

УДК 547.412.133

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ В СРЕДЕ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Часть 1. Превращения четыреххлористого углерода

© 2012 г. **А.В. Терехов**¹,
Л.Н. Занавескин¹,
К.Л. Занавескин¹,
О.А. Конорев²

¹ ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва

² ООО «Усольехимпром», г. Усолье-Сибирское

Введение

До недавнего времени четыреххлористый углерод являлся одним из крупнотоннажных хлорорганических продуктов [1, 2]. Но в 1987 г. четыреххлористый углерод и получаемые из него хладоны были отнесены к озоноразрушающим веществам¹ и как коммерческий продукт в настоящее время не производится. Однако четыреххлористый углерод образуется в качестве побочного продукта в некоторых хлорорганических производствах, например при получении хлорметанов (хлороформа и метилхлорида), в производстве перхлорэтилена исчерпывающим хлорированием углеводородов или хлоруглеводородов и др. В тех случаях, когда не удастся избежать образования CCl_4 , приходится решать проблему его переработки или утилизации.

Сегодня в России хлорметаны выпускаются двумя предприятиями — Чебоксарским и Волгоградским ОАО «Химпром». Суммарный объем кубовых продуктов этих производств составляет 3500—4000 т в год. Они содержат 82—90 % четыреххлористого углерода, 1—2 % хлороформа, 10—15 % хлоруглеводородов C_2 и небольшое количество дихлорпропана.

Состав отходов в значительной мере определяет выбор того или иного способа их утилизации. Среди методов переработки хлорорганических отходов [3, 4] доминирующее положение занимает метод сжигания. Он универсален по отношению к составу перерабатываемых отходов, характеризуется высокой санитарно-гигиенической эффективностью,

позволяет утилизировать тепло процесса. Однако практическая реализация этого метода сопряжена с такими проблемами, как ограниченные мощности по печам сжигания, повышенный расход топлива при переработке четыреххлористого углерода, трудности со сбытом абгазной соляной кислоты, возможность образования полихлордибензодиоксинов и полихлордибензофуранов. Кроме того, сжигание отходов приводит к образованию и выбросу в атмосферу значительных количеств диоксида углерода, что не способствует выполнению требований Рамочной конвенции ООН об изменении климата (United Nations Framework Convention on Climate Change, UN FCCC) от 9 мая 1992 г. по сокращению и ограничению выбросов парниковых газов.

Поэтому, оставаясь наиболее доступным, сжигание не может быть отнесено к рациональным методам утилизации кубовых продуктов производства хлорметанов и в больших объемах не используется ни на одном из предприятий.

Процессы каталитического гидродехлорирования хлоруглеводородов могут быть весьма перспективными при их использовании в технологии переработки хлорорганических отходов. Одним из

Терехов А.В. — мл. науч. сотрудник ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

Занавескин Л.Н. — канд. хим. наук, начальник НТЦ промышленных технологий, зав. химико-технологической лабораторией того же института. Тел.: (495) 735-65-39. E-mail: zanaveskin@list.ru

Занавескин К.Л. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института

Конорев О.А. — канд. техн. наук, директор по развитию ООО «Усольехимпром»

¹ Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой, от 16 сентября 1987 г.

очевидных достоинств этих процессов является возможность регенерации углеводородного сырья или получения других коммерчески востребованных продуктов. В отличие от сжигания, процессы гидродехлорирования протекают в восстановительной среде, что исключает возможность образования полихлордибензодиоксинов и полихлордibenзофуранов.

В работе [5] описан процесс жидкофазного гидродехлорирования CCl_4 в присутствии растворителей (спиртов) с использованием палладиевого катализатора на сибуните. Авторы подобрали условия, обеспечивающие селективное получение хлороформа, однако им не удалось решить проблему стабильности катализатора: он полностью дезактивируется уже через несколько часов работы и не поддается регенерации.

Процесс гидродехлорирования CCl_4 на палладиевом катализаторе без использования растворителей рассмотрен в статье [6]. Реакцию проводили в жидкой фазе при температуре 80–140 °С и давлении водорода 3 МПа. Продуктами реакции гидродехлорирования CCl_4 были гексахлорэтан, перхлорэтилен, а также хлороформ, хлористый метилен, хлористый метил и метан. Сведений о стабильности палладиевого катализатора в работе [6] нет. В любом случае использование очень высокого давления и необходимость разделения или дальнейшей переработки сразу шести продуктов реакции существенно усложняют технологическую схему и снижают ее экономическую и экологическую привлекательность, тем более что реальные отходы кроме CCl_4 содержат достаточно большие количества других хлорорганических веществ и образуются не только в производствах хлорметанов.

В настоящей работе представлены результаты исследований процесса жидкофазного гидродехлорирования CCl_4 на палладиевом катализаторе в присутствии водных растворов гидроксида натрия. Основными продуктами реакции являются формиат натрия, гексахлорэтан и перхлорэтилен. При этом переработке подвергается не только CCl_4 , но и другие хлоруглеводороды, содержащиеся в отходах. Таким образом, предлагаемый процесс не только позволяет решить вопрос утилизации отходов, содержащих CCl_4 , но и обеспечивает получение трех коммерчески востребованных продуктов.

Перхлорэтилен — универсальный растворитель, применяемый для обезжиривания металлов в машиностроении, приборостроении, при обработке

фотополимерных печатных плат, а также в производстве хладонов и активных красителей. Перхлорэтилен является эффективным средством для сухой химической чистки одежды. В настоящее время в России не производится.

Гексахлорэтан используется в производстве хладона 113, таблеток для дегазации при отливке алюминиевых деталей, для получения дымообразующих смесей. Он является эффективным антигельминтным препаратом. В настоящее время в России не производится.

Получаемый в процессе гидродехлорирования четыреххлористого углерода формиат натрия применяется как противоморозная добавка при изготовлении бетонных и железобетонных изделий, а также служит сырьем в производстве муравьиной кислоты [7].

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили методом пропитки сибунита солянокислыми растворами хлористого палладия с последующей сушкой (не выше 95 °С) и восстановлением (100–300 °С) в токе водорода, разбавленного аргоном. Доля палладия в готовых образцах катализаторов составляла 0,5–3 мас. %.

Углеродный носитель сибунит (фракций от 0,1 до 1,6 мм), использованный для приготовления катализаторов, имел следующие характеристики:

удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	400
суммарный объем пор (по воде), см ³ /г.....	0,63
насыпная плотность, кг/м ³	530
прочность при раздавливании, кг/см ²	140

Эксперименты по гидродехлорированию CCl_4 проводили в стальном реакторе (автоклаве) объемом 300 мл, снабженном лопастной мешалкой, гильзой для термодпары, рубашкой для обогрева, а также устройствами для подачи и вывода газообразных реагентов. Необходимое давление в аппарате поддерживалось клапаном автоматически.

В реактор загружали заданные количества четыреххлористого углерода, катализатора и водного раствора гидроксида натрия, с помощью инертного газа создавали избыточное давление 0,3 МПа, а затем включали нагрев реактора. Давление $\geq 0,3$ МПа исключает кипение реакционной массы во всем изученном интервале температур (80–120 °С). Варьирование начальной концентрации CCl_4 осуществляли путем разбавления гексаном.

После достижения в реакторе заданной температуры включали мешалку и, подавая водород, устанавливали необходимое избыточное давление (в диапазоне 0,3—1,5 МПа), которое далее поддерживалось постоянным до окончания опыта. Во всех опытах частота вращения мешалки составляла 1500—2000 об/мин, что гарантировало получение устойчивой эмульсии органических продуктов в растворе гидроксида натрия, а также равномерное распределение катализатора в реакционном объеме. При этом измельчение катализатора в ходе реакции было минимальным и практически не сказывалось на скорости процесса гидрохлорирования CCl_4 .

Закончив опыт, прекращали подачу водорода, выключали мешалку, а в рубашку реактора пускали воду для быстрого охлаждения реакционной массы. Затем давление в реакторе сбрасывали до атмосферного, с помощью расходомера измеряли объем реакционных газов и определяли их состав хроматографическим методом. Реакционную массу выгружали из автоклава, отделяли катализатор путем фильтрации. Водную и органическую фазы разделяли на делительной воронке. В водной определяли концентрацию гидроксида натрия, хлор-иона, формиата натрия, а также содержание и состав органических примесей. Органическую анализовали на хроматографе «Цвет-800» с колонкой, заполненной фазой: метилсиликоновый эластомер SE-30 на Chromaton N-AW-DMCS.

Если предполагалось повторное использование катализатора, то его выделение из реакционной массы проводили на лабораторной отстойной центрифуге. После декантирования жидких продуктов реакции осадок катализатора из центрифуги перегружали в реактор и на нем проводили очередной эксперимент.

В расчет принимались опыты, в ходе которых изменение температуры не превышало $\pm 1^\circ\text{C}$, а материальный баланс по хлору сходил с точностью не хуже $\pm 5\%$.

Обсуждение результатов

Гидрохлорирование CCl_4 проводили с использованием палладиевых катализаторов, показавших высокую активность в процессах каталитического восстановления хлорорганических веществ [8].

Что касается носителя катализатора, то его природа предопределена применением в процессе гидрохлорирования концентрированных растворов

гидроксида натрия: большинство носителей на основе оксидов алюминия и кремния разрушаются в этих условиях и только углеродные носители являются химически стойкими.

Выбор палладиевых катализаторов на сибуните для процесса гидрохлорирования объясняется тем, что по активности они не уступают катализаторам на активированных углях, имеют высокую механическую прочность и устойчивость к истиранию.

Экспериментально было показано, что каталитическое гидрохлорирование CCl_4 в изученном интервале температур (80—120 $^\circ\text{C}$) и парциальных давлений водорода (50—810 кПа) в отсутствие катализатора не происходит, хотя имеет место щелочной гидролиз CCl_4 с образованием незначительных количеств CO_2 . При проведении процесса гидрохлорирования CCl_4 на палладиевом катализаторе диоксид углерода не образуется, следовательно, реакция гидролиза CCl_4 не идет или ее доля крайне незначительна.

Каталитическое гидрохлорирование CCl_4 в присутствии растворов гидроксида натрия является гетерофазным процессом, в котором участвуют частицы гетерогенного катализатора, газообразный водород и две несмешивающиеся жидкие фазы — хлорорганические продукты и водный раствор (NaOH и NaCl), имеющие низкую взаимную растворимость. Анализ катализатора, извлеченного с реакционной массой из реактора, показал, что его частицы содержат главным образом воду с незначительными примесями хлорорганических веществ. Этот факт позволил предположить, что основная масса катализатора находится в водной фазе, а CCl_4 и другие органические продукты подводятся к частицам катализатора в виде водных растворов. Иными словами, процесс гидрохлорирования CCl_4 протекает по следующей схеме: CCl_4 и раствор щелочи под действием интенсивно работающей мешалки образуют эмульсию, в которой объем водной фазы значительно (в 8—30 раз) превышает объем органической фазы. Учитывая объемное соотношение фаз и приведенные выше результаты анализа, можно утверждать, что основная масса катализатора находится в водной фазе, а четыреххлористый углерод и водород поступают на его поверхность в растворенном виде.

Эксперименты, результаты которых представлены на рис. 1, показали, что двукратное изменение начальной концентрации четыреххлористого угле-

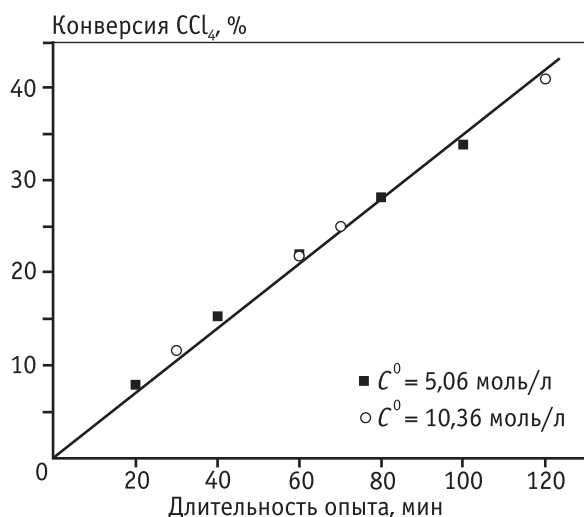


Рис. 1. Зависимость конверсии четыреххлористого углерода от длительности его гидродеchlorирования при различных значениях начальной концентрации (C^0)

$t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 507\text{ кПа}$; $C_{\text{кат}} = 9,5\text{ г/л}$

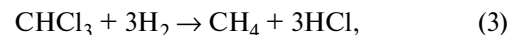
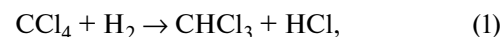
рода не оказало влияния на его конверсию. В изучаемой реакционной системе это может наблюдаться только тогда, когда скорость процесса зависит от концентрации растворенного в водной фазе CCl_4 , а не от его содержания в органической фазе. Растворимость четыреххлористого углерода в водной реакционной массе определяется количеством растворенных в ней минеральных соединений, температурой и (в известных пределах) практически не зависит от начальной концентрации CCl_4 . При очень высокой конверсии четыреххлористого углерода его содержание в органической фазе может снизиться во много раз, в том числе за счет экстракции образующихся перхлорэтилена и гексахлорэтана. В этом случае может наблюдаться некоторое снижение концентрации растворенного в водной фазе CCl_4 и скорости процесса гидродеchlorирования.

В условиях проведения экспериментов концентрация растворенных CCl_4 и H_2 не зависит от количества растворителя, а определяется условиями растворения: температурой, давлением в системе, концентрацией растворов и пр. Именно этим можно объяснить результаты экспериментов, которые показали независимость скорости процесса гидродеchlorирования CCl_4 от объема раствора гидроксида натрия при прочих равных условиях.

Основными продуктами реакции гидродеchlorирования CCl_4 на палладиевом катализаторе являются формиат натрия и гексахлорэтан. Вероятным путем образования формиата натрия может быть

щелочной гидролиз хлороформа, присутствующего в продуктах реакции в небольших количествах.

Для проверки этого предположения были проведены два параллельных эксперимента по гидродеchlorированию CCl_4 при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении водорода 730 кПа . В первом опыте реакция проходила в присутствии воды, а во втором — в присутствии 17 % раствора гидроксида натрия. В эксперименте с водой продукты реакции содержали хлороформ, селективность образования которого (далее F) составляла 11,9 %, а также муравьиную кислоту ($F = 18,4\text{ }%$), метан ($F = 16,9\text{ }%$) и оксид углерода ($F = 1,6\text{ }%$). Селективность образования гексахлорэтана — около 50 %. Следовательно, при гидродеchlorировании в присутствии воды почти половина вступившего в реакцию CCl_4 превращается в хлороформ или продукты, образовавшиеся из хлороформа, в том числе в муравьиную кислоту, метан и оксид углерода по реакциям:



Образование метана идет через последовательные стадии $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_4$, но, вследствие кинетических особенностей реакций гидрогенолиза метилхлорида и хлористого метила, эти соединения в продуктах реакции отсутствуют.

Известно [9], что в присутствии щелочи скорость реакции гидролиза хлороформа:



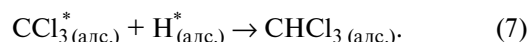
почти на два порядка выше, чем в воде (2), и именно этим можно объяснить очень низкую концентрацию хлороформа при гидродеchlorировании CCl_4 во втором эксперименте. Скорость щелочного гидролиза хлороформа намного превышает скорость его образования из CCl_4 .

Кроме того, в эксперименте с раствором щелочи селективность образования формиата натрия (48 %) очень близка к суммарной селективности образования хлороформа и продуктов его превращения в опыте с водой (44 %). Приведенные данные подтверждают схему получения формиата натрия через щелочной гидролиз хлороформа.

Таким образом, в процессе гидрохлорирования CCl_4 протекают две параллельные реакции образования гексахлорэтана и хлороформа, и обе реакции имеют общую первую стадию диссоциативной адсорбции CCl_4 на активной поверхности металла с образованием трихлорметильного фрагмента:

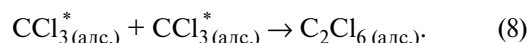


Далее адсорбированные трихлорметильные частицы взаимодействуют с водородом и превращаются в хлороформ:

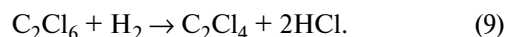


Десорбированный с поверхности катализатора хлороформ в щелочной среде с большой скоростью превращается в формиат натрия по реакции (5).

Приблизительно половина адсорбированных трихлорметильных частиц рекомбинирует на поверхности палладия в гексахлорэтан:



При этом, в зависимости от условий, до 20 % гексахлорэтана превращается в перхлорэтилен:



Особенностям реакций каталитического гидрохлорирования гексахлорэтана и других полихлорэтанов будет посвящена подготовленная к публикации часть 2 настоящей статьи.

Соотношение продуктов реакции гидрохлорирования CCl_4 определяется условиями проведения процесса (температурой, давлением, концентрациями реагирующих веществ), а также содержанием активного металла в катализаторе и размерами его частиц.

Для определения оптимального размера частиц катализатора была приготовлена серия из пяти образцов с размерами зерен (мм): 0,1—0,25; 0,25—0,315; 0,315—0,63; 0,63—1,0 и 1,0—1,6 (содержание Pd — 2 мас.%). Зависимости конверсии CCl_4 и селективностей по продуктам реакции его гидрохлорирования от среднего размера частиц катализатора представлены на рис. 2, в подписи к которому приведены концентрации всех компонентов (С)¹.

Вид зависимости конверсии CCl_4 от размера зерен катализатора (рис. 2, а) свидетельствует о том, что на сравнительно крупных образцах процесс,

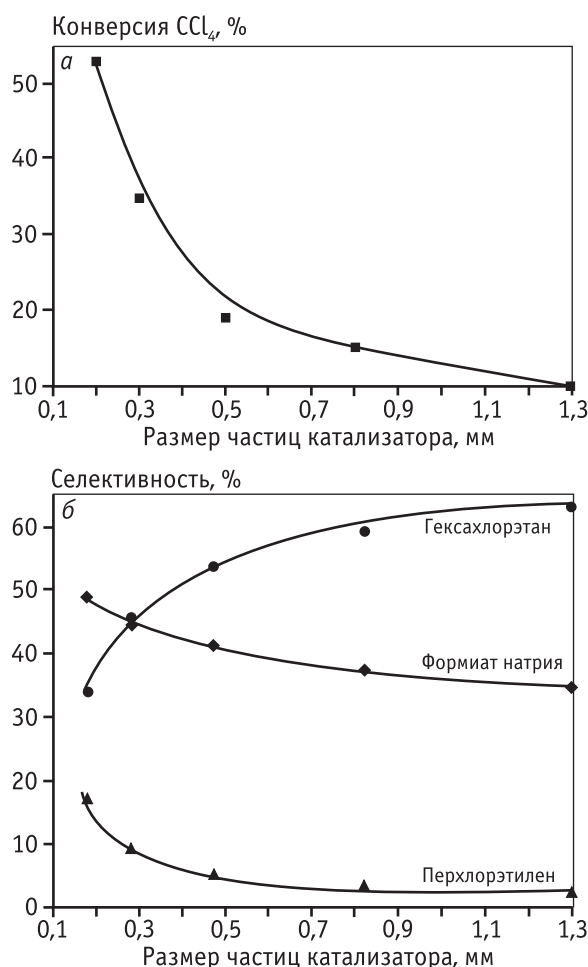


Рис. 2. Зависимость конверсии (а) и селективностей по продуктам реакции гидрохлорирования (б) CCl_4 от размера частиц катализатора

$t = 115^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 507$ кПа; $C_{\text{кат}} = 9,5$ г/л; $C_{\text{CCl}_4}^0 = 1,23$ моль/л; $C_{\text{NaOH}} = 3,41$ моль/л; $\tau = 60$ мин; $C_{\text{Pd}} = 2$ мас.%

вероятнее всего, протекает в области внутренней диффузии. При размере частиц менее 0,5 мм внутридиффузионное торможение начинает ослабевать, так как увеличивается доля использования внутренней поверхности пор катализатора, и процесс смещается во внутреннюю переходную область.

С увеличением размера частиц влияние внутридиффузионного торможения в большей мере проявляется при протекании той реакции, молекулярность которой выше. В случае гидрохлорирования CCl_4 увеличение размера частиц катализатора должно привести к снижению селективности по формиату натрия (хлороформу) и увеличению селективности по гексахлорэтану, что и наблюдалось в экспериментах (рис. 2, б).

¹ Здесь и далее указаны концентрации, рассчитанные на реакционный объем.

Для проведения дальнейших исследований был выбран катализатор с размером частиц 0,315—0,63 мм. Использование более мелкой фракции увеличивает скорость процесса гидрохлорирования CCl_4 , но создает трудности с выделением катализатора из реакционной массы. Используемый носитель является микросферическим, что существенно снижает скорость его измельчения в условиях реакции.

Полная конверсия четыреххлористого углерода на выбранном катализаторе достигается через 3,5—4 ч. После проведения пяти последовательных операций гидрохлорирования с перезагрузкой катализатора (по методике, описанной в экспериментальной части) активность катализатора оставалась на первоначальном уровне, что свидетельствует о его высокой стабильности. В данном случае она обусловлена низкой концентрацией CCl_4 в реакционной массе: CCl_4 попадает на катализатор из раствора в воде. Мягкие условия и низкая действующая концентрация четыреххлористого углерода сводят к минимуму возможность отравления катализатора за счет образования высокомолекулярных соединений.

Анализ данных, представленных на рис. 3, показывает слабую зависимость конверсии CCl_4 от количества нанесенного на носитель палладия: при увеличении массовой доли Pd в 3 раза она выросла только на 7 %. При концентрации Pd ≥ 2 мас.% конверсия CCl_4 перестает зависеть от его содержания в катализаторе.

Наблюдаемая зависимость может быть объяснена особенностью текстуры носителя и методикой приготовления катализатора. Сибунит имеет мезопористую структуру с характерными размерами и распределением пор в диапазоне 4—400 нм. При небольшом содержании активного компонента

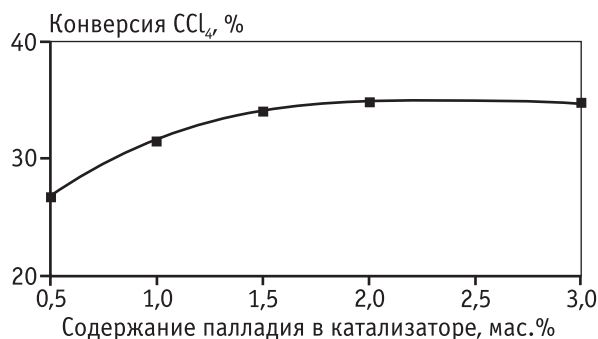


Рис. 3. Зависимость конверсии CCl_4 от содержания палладия в катализаторе

$t = 115^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 507$ кПа; $C_{\text{кат}} = 9,5$ г/л; $C_{\text{CCl}_4}^0 = 1,23$ моль/л; $C_{\text{NaOH}} = 3,41$ моль/л; $\tau = 60$ мин

(0,05—0,10 мас.%) пористая структура нанесенного катализатора очень мало отличается от структуры носителя, а палладий более или менее равномерно распределен по всей поверхности мезопор. С увеличением концентрации металла имеет место неравномерное распределение активного компонента по сечению гранул, основное количество палладия сосредотачивается на их периферии. В результате рост концентрации палладия свыше определенной величины не приводит к увеличению поверхности частиц палладия в мезопорах гранул катализатора, а наблюдается его отложение на поверхности ранее образовавшихся частиц металла на участках в устье мезопор. Укрупнение частиц палладия, естественно, не увеличивает поверхность металла и, как следствие, не приводит к увеличению активности катализатора. Такое распределение палладия на частицах катализатора характерно для методики нанесения металла из растворов его солей методом пропитки носителя. Получаемые при этом катализаторы были названы корочковыми.

Кроме того, эксперименты показали, что изменение состава катализатора в изученном интервале содержания палладия практически не оказывает влияния на селективность образования продуктов реакции.

На основании результатов проведенных исследований для процесса гидрохлорирования CCl_4 выбран катализатор, содержащий 1,5 мас.% Pd на сибуните фракции 0,315—0,63 мм. Часовая производительность 1 г этого катализатора составляла 4,5—9,7 г CCl_4 , в зависимости от условий проведения процесса.

Следующим шагом исследования было выявление влияния концентрации раствора NaOH на конверсию CCl_4 и селективность образования продуктов реакции. Условия проведения экспериментов и полученные результаты представлены на рис. 4.

Изменение концентрации щелочи при сохранении постоянного мольного соотношения реагирующих веществ приводит к изменению объема водной фазы. Выше было отмечено, что, независимо от объема водной фазы, при одной и той же концентрации гидроксида натрия конверсия реагентов и состав продуктов реакции остаются постоянными. Следовательно, объем водной фазы не влияет на процесс гидрохлорирования CCl_4 , а снижение его конверсии почти в полтора раза (рис. 4, а) происходит только за счет увеличения концентрации гидроксида натрия с 6 до 22 мас.%.

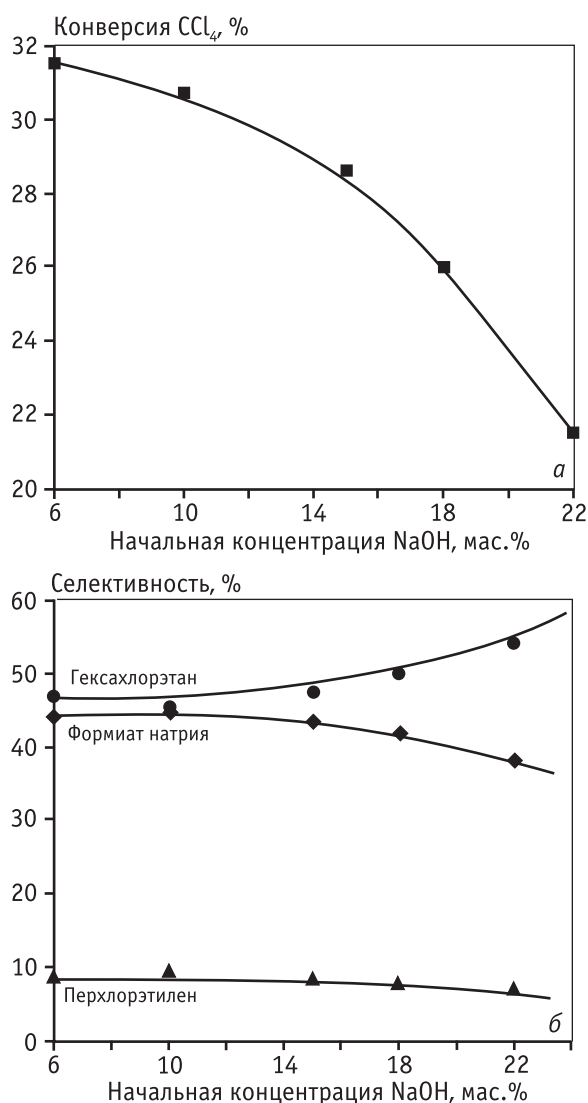


Рис. 4. Зависимость конверсии (а) и селективностей по продуктам реакции гидрохлорирования (б) CCl_4 от концентрации NaOH

$t = 110^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 507$ кПа; $C_{\text{кат}} = 9,5$ г/л; $C_{\text{CCl}_4}^0 = 1,23$ моль/л; $\tau = 60$ мин

Увеличение концентрации гидроксида натрия в растворе снижает растворимость в нем и CCl_4 , и водорода. Результатом этого является уменьшение скорости гидрохлорирования CCl_4 и его конверсии.

Уменьшение концентрации растворенного водорода приводит к тому, что скорость реакции образования формиата натрия снижается, поскольку для ее протекания требуется большее количество водорода, чем для реакции образования гексахлорэтана. В результате с ростом концентрации щелочи снижается селективность по формиату натрия (рис. 4, б).

Экспериментальные данные показали, что процесс гидрохлорирования CCl_4 в присутствии разбавленных растворов гидроксида натрия идет с большей скоростью, однако количество сточных вод при этом увеличивается пропорционально снижению концентрации щелочи. В результате резко уменьшается производительность единицы объема технологического оборудования, что приводит к росту капитальных затрат. Кроме того, значительно увеличиваются расходы на очистку сточных вод от органических примесей. С учетом этих фактов для реализации процесса гидрохлорирования CCl_4 целесообразно использовать концентрированные растворы гидроксида натрия.

Однако содержание NaOH не должно превышать 21 мас.%. При более высоких концентрациях щелочи имеет место процесс кристаллизации образующегося хлористого натрия, и прежде всего на поверхности катализатора. В результате происходит дезактивация катализатора с последующим его измельчением: образующиеся в порах кристаллы соли «разрывают» катализатор изнутри.

Одним из важнейших параметров процесса гидрохлорирования CCl_4 является общее давление в реакторе. На рис. 5 приведены экспериментальные данные по влиянию парциального давления водорода на конверсию CCl_4 и селективность образования продуктов реакции.

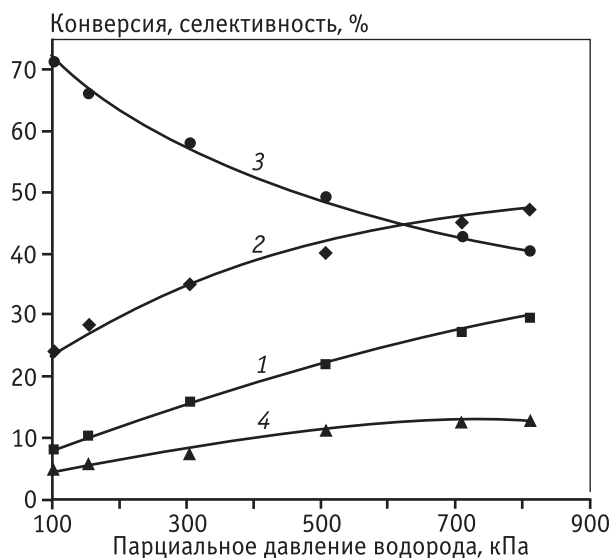


Рис. 5. Зависимость конверсии четыреххлористого углерода (1) и селективности по формиату натрия (2), гексахлорэтану (3) и перхлорэтилену (4) от парциального давления водорода

$t = 110^\circ\text{C}$; $C_{\text{кат}} = 9,5$ г/л; $C_{\text{CCl}_4}^0 = 1,25$ моль/л; $\tau = 60$ мин

Разница между парциальным давлением водорода и общим давлением в системе составляла 304 кПа. Увеличение парциального давления водорода от 101 до 810 кПа приводит к увеличению селективности по формиату натрия в 2 раза при соответствующем снижении скорости образования гексахлорэтана. Наблюдаемый эффект согласуется с ранее высказанным предположением, что молекулярность реакции образования формиата натрия из CCl_4 (стадии 1, 5) выше молекулярности реакции образования гексахлорэтана (стадии 6, 8). В результате доля первой из этих двух реакций возрастает за счет снижения доли второй — параллельной конкурирующей реакции образования гексахлорэтана.

Полученные данные позволяют рекомендовать следующее.

Если при утилизации четыреххлористого углерода поставлена задача преимущественного получения формиата натрия, то парциальное давление водорода в системе должно быть максимальным. Обычно давление в системе не превышает 1,4–1,5 МПа, что позволяет использовать в технологическом процессе стандартные автоклавы.

Если же необходимо обеспечить максимальный выход гексахлорэтана и перхлорэтилена, то давление должно быть сравнительно небольшим (0,1–0,3 МПа).

Повышенному выходу хлоруглеводородов C_2 способствует увеличение температуры процесса гидродеchlorирования CCl_4 (рис. 6). При прочих равных условиях высокая температура приводит к уменьшению концентрации растворенного водорода и, как следствие, к снижению скорости реакции получения HCOONa . Скорость гидродеchlorирования CCl_4 при этом увеличивается.

Заключение

Изучен процесс каталитического гидродеchlorирования четыреххлористого углерода в присутствии водных растворов гидроксида натрия при давлениях от 0,3 до 1,5 МПа в температурном интервале 80–120 °С на палладиевом катализаторе, нанесенном на сибунит.

Обоснован выбор оптимального катализатора для технологического процесса: 1,5 мас.% Pd на сибуните с размером зерен 0,315–0,63 мм.

Показано, что в процессе гидродеchlorирования CCl_4 :

— катализатор находится в водной фазе реак-

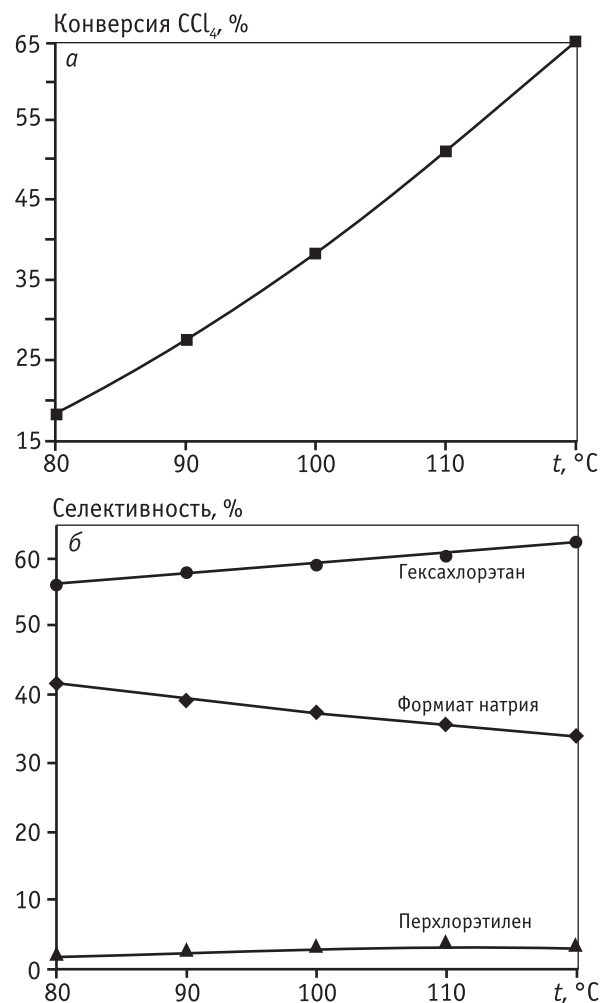


Рис. 6. Зависимость конверсии CCl_4 (а) и селективностей по продуктам реакции (б) от температуры

$P_{\text{H}_2} = 304$ кПа; $C_{\text{кат}} = 9,5$ г/л; $C_{\text{CCl}_4}^0 = 1,25$ моль/л; $\tau = 60$ мин

ционной массы, а скорость процесса определяется концентрацией растворенных в ней реагентов;

— объем водной фазы не влияет на конверсию реагентов и селективность по продуктам реакции, а увеличение концентрации гидроксида натрия в растворе приводит к снижению скорости процесса;

— основными продуктами реакции являются формиат натрия, гексахлорэтан и перхлорэтилен; при этом повышение общего давления приводит к увеличению выхода формиата натрия, а увеличение температуры процесса и минимальное (100–300 кПа) парциальное давление водорода способствуют максимальному выходу гексахлорэтана и перхлорэтилена.

Разрабатываемый процесс не только позволяет решить вопрос утилизации отходов, содержащих

CCl₄, но и обеспечивает получение трех коммерчески востребованных продуктов.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг. ГК 16.740.11.0475.

Литература

1. Муганлинский Ф.Ф., Трегер Ю.А., Люшин М.М. Химия и технология галогенорганических соединений. М.: Химия, 1991. 272 с.
2. Hasham S.A., Scholze R., Freedman D.L. Cobalamin-Enhanced Anaerobic Biotransformation of Carbon Tetrachloride // Environ. Sci. Technol. 1995. Vol. 29, № 11. P. 2856—2863.
3. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. Четыреххлористый углерод. Методы переработки в экологически безопасные продукты и перспективы их развития (обзор) // Химическая промышленность. 2002. № 9. С. 4—21.
4. Бернардинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. М.: Химия, 1990. 304 с.
5. Дасаева Г.С., Трегер Ю.А., Моисеев И.И., Занавескин Л.Н. Жидкофазное каталитическое гидродегидрохлорирование четыреххлористого углерода // Химическая промышленность. 1996. № 6. С. 16—20 (346—350).
6. Gyme-Sainero L.Ma., Seoane X.L., Arcoya A. Hydrodechlorination of carbon tetrachloride in the liquid phase on a Pd/carbon catalyst: kinetic and mechanistic studies // Applied Catalysis B: Environmental. 2004. Vol. 53, № 2. P. 101—110.
7. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 592 с.
8. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Трегер Ю.А. Перспективы развития методов переработки галогенорганических отходов. Закономерности каталитического гидрогенолиза галогенсодержащих соединений // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 7. С. 667—675.
9. Скорость — щелочной гидролиз [Электронный ресурс] // Большая энциклопедия нефти и газа : [сайт]. URL: www.ngpedia.ru/id435186p1.html

УДК 541.128

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ДВУХСТУПЕНЧАТЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

© 2012 г. **Е.А. Бруштейн**^{1,2},
В.И. Ванчурин¹,
А.В. Ященко^{1,2}

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

² ОАО «ГИАП», г. Москва

Введение

В течение длительного времени окисление аммиака в агрегатах производства разбавленной азотной кислоты УКЛ-7 осуществляли на платиноид-

ном катализаторе в виде пакета из 12 тканых сеток с диаметром проволоки 0,092 мм. Общий вес пакета достигал 24 кг, при этом вложения на катализатор и потери драгметаллов за период пробега достигали 0,725 и 0,145 г/т моногидрата (МНГ) азотной кислоты, соответственно [1]. Во второй половине 1970-х гг. с целью улучшения технико-экономических показателей на ряде агрегатов был осуществлен переход на двухступенчатое окисление аммиака. Для экс-

Бруштейн Е.А. — пенсионер, в н.в. не работает.
E-mail: svetlavasina@yandex.ru

Ванчурин В.И. — д-р техн. наук, проф. РХТУ им. Д.И. Менделеева.
E-mail: vanchourin@mail.ru

Ященко А.В. — зам. начальника коммерческого отдела ОАО «ГИАП».
E-mail: yasher78@mail.ru