

УДК 547.412.721.2

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ В СРЕДЕ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Часть 2. Превращения гексахлорэтана и других полихлорэтанов

© 2013 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

В части 1 статьи [1], посвященной результатам исследования процесса каталитического гидродехлорирования четыреххлористого углерода в среде растворов гидроксида натрия, было показано, что основными продуктами реакции, кроме формиата натрия, являются гексахлорэтан (ГХЭ) и перхлорэтилен. Оба эти продукта коммерчески привлекательны, тем более что в качестве сырья для их производства могут использоваться отходы хлорорганических производств, содержащие четыреххлористый углерод. Однако потребность промышленности в перхлорэтилене более чем на порядок превышает потребность в гексахлорэтано, в связи с чем процесс гидродехлорирования гексахлорэтана в перхлорэтилен представляет практический интерес.

Закономерностям реакций каталитического гидродехлорирования гексахлорэтана и других полихлорэтанов: пентахлорэтана, 1,1,2,2-тетрахлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана и 1,2-дихлорэтана посвящена настоящая статья.

Экспериментальная часть

Эксперименты по гидродехлорированию гексахлорэтана, других полихлорэтанов проводили в стальном реакторе (автоклаве) объемом 300 мл, снабженном лопастной мешалкой (частота вращения до 3000 об./мин), гильзой для термопары и рубашкой для обогрева, а также устройствами для подачи и вывода газообразных реагентов. В реактор загружали заданные количества ГХЭ или других органических продуктов, катализатора и водного раствора гидроксида натрия и с помощью инертного газа создавали избыточное давление 0,3 МПа, после чего включали нагрев реактора. При давлении $\geq 0,3$ МПа реакционная масса находилась в жидкой фазе во всем изученном интервале температур от 80 до 120 °С.

В случае необходимости начальную концентрацию гексахлорэтана изменяли путем разбавления гексаном.

После достижения в реакторе заданной температуры включали мешалку и начинали подавать водород, создавая необходимое избыточное давление, которое поддерживалось постоянным в течение всего опыта автоматически клапаном. 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 во время проведения реакции было минимальным и практически не сказывалось на скорости процесса гидродехлорирования хлоруглеводородов.

Терехов А.В. – мл. науч. сотрудник ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». E-mail: dhe@bk.ru

Занавескин Л.Н. – канд. хим. наук, начальник НТЦ промышленных технологий – зав. химико-технологической лабораторией того же института. E-mail: zनावескин@list.ru

Занавескин К.Л. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. E-mail: zakon82@mail.ru

Конорев О.А. – канд. техн. наук, директор по развитию, ООО «Усольехимпром». E-mail: okonorev@gmail.com

По окончании опыта прекращали подачу водорода, выключали мешалку, а в рубашку реактора подавали воду для быстрого охлаждения реакционной массы. Затем давление в реакторе уменьшали до атмосферного, замеряли объем реакционных газов и определяли их состав хроматографическим методом.

Реакционную массу выгружали из реактора и от нее путем фильтрации отделяли катализатор. Водную и органическую фазы разделяли на делительной воронке. В водной фазе определяли содержание гидроксида натрия, хлор-иона, а также содержание и состав органических примесей. Органическую фазу анализировали с помощью хроматографа Цвет-800.

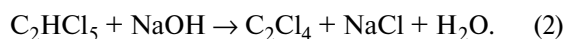
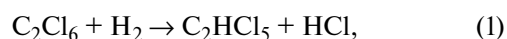
В расчет принимались опыты, в которых изменение температуры не превышало $\pm 1^\circ\text{C}$, а материальный баланс сходил с точностью не хуже $\pm 5\%$.

Катализаторы готовили методом пропитки сибунита солянокислыми растворами хлористого палладия с последующей сушкой и восстановлением полученного катализатора при температуре $100\text{--}300^\circ\text{C}$ в токе водорода, разбавленного инертным газом.

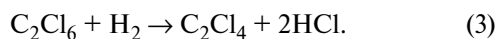
Все эксперименты проводились на катализаторе, содержащем $1,5\text{ мас.}\%$ Pd на сибуните с размером зерен $0,315\text{--}0,63\text{ мм}$.

Обсуждение результатов

При каталитическом гидродеchlorировании гексахлорэтана возможны два пути образования перхлорэтилена. Первый — это щелочное дегидроchlorирование пентахлорэтана, образующегося при каталитическом гидрогенолизе ГХЭ:



Второй путь — каталитическое дехлорирование гексахлорэтана:



С целью определения маршрута образования перхлорэтилена были проведены два эксперимента по гидродеchlorированию гексахлорэтана (при 100°C и парциальном давлении водорода 507 кПа): первый — в присутствии раствора гидроксида натрия ($5,72\text{ моль/л}$), второй — в присутствии воды. Исходили из того, что если на палладиевом катализаторе протекает реакция гидрогенолиза гекса-

хлорэтана до пентахлорэтана, то в присутствии воды практически весь пентахлорэтан должен содержаться в органических продуктах реакции. В присутствии щелочи образовавшийся пентахлорэтан должен продегидроchlorироваться в перхлорэтилен, а в присутствии воды — нет. Пентахлорэтана не было в обоих экспериментах, из чего следует, что механизм образования перхлорэтилена один и тот же. Результаты показали, что в обоих случаях единственным продуктом реакции превращения ГХЭ был перхлорэтилен.

Следовательно, от гексахлорэтана на палладиевом катализаторе при воздействии водорода одновременно отщепляются два атома хлора как в присутствии воды, так и в присутствии раствора гидроксида натрия, т.е. процесс гидродеchlorирования ГХЭ идет по уравнению (3).

Мы предполагаем, что причиной наблюдаемых закономерностей является следующее. При проведении реакций на палладиевом нанесенном катализаторе имеет место активация водорода, т.е. хемосорбция водорода приводит к образованию поверхностных гидридных форм [2]. Одновременно с этим происходит адсорбция гексахлорэтана, активирующая его молекулу. Особенностью молекулы гексахлорэтана является ее симметричность: каждый атом углерода молекулы связан с тремя атомами хлора. Такое строение молекулы предопределяет адсорбцию ГХЭ с разрывом сразу двух равноценных связей C—Cl , принадлежащих разным атомам углерода. При этом образуются новые связи палладий — хлор и палладий — тетрахлорэтановая частица ($^*\text{CCl}_2\text{—Cl}_2\text{C}^*$). По сути, это реакция окислительно-присоединения молекулы гексахлорэтана к поверхностным атомам металла, находящимся в степени окисления, равной нулю. После присоединения гексахлорэтана степень окисления атомов палладия формально увеличивается на четыре единицы. Диссоциативная адсорбция гексахлорэтана на палладии завершается взаимодействием адсорбированных атомов хлора и водорода с образованием хлористого водорода. Учитывая стерические факторы, тетрахлорэтановая частица $^*\text{CCl}_2\text{—Cl}_2\text{C}^*$, видимо, образует достаточно слабые связи углерод — палладий. После взаимодействия адсорбированных атомов хлора и водорода эти слабые связи углерод — палладий разрываются, и образуется достаточно прочная двойная связь между атомами углерода. Кроме того, адсорбированные тетрахлорэтановые частицы затрудняют доступ водороду к поверхности палладия на ката-

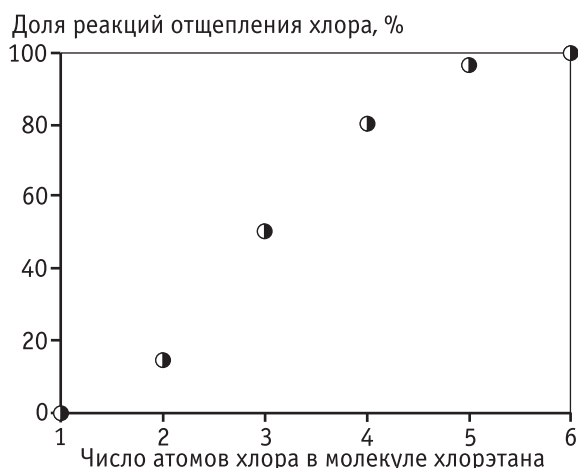


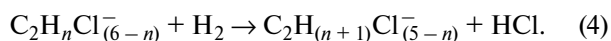
Рис. 1. Зависимость доли реакций отщепления при гидродехлорировании хлорэтаноов от числа атомов хлора в их молекуле ($C_{\text{кат}} = 9$ г/л; $T = 373$ К; $t = 60$ мин)

лизаторе, а ранее адсорбированные атомы водорода взаимодействуют с более активными атомами хлора. В результате продукты реакции гидродехлорирования ГХЭ содержат только перхлорэтилен.

Однако при гидродехлорировании полихлорэтаноов, в молекуле которых содержится водород, в присутствии воды имеют место не только реакции отщепления хлора с образованием олефинов, но и реакции заместительного гидрирования (гидрогенолиза).

На рис. 1 представлены данные о доле реакций отщепления в процессе гидродехлорирования хлорэтаноов в зависимости от содержания атомов хлора в их молекуле. Эксперименты проводились в присутствии воды, гидродехлорированию подвергались пентахлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, 1,1,2-трихлорэтан, 1,2-дихлорэтан и хлористый этил.

Снижение количества атомов хлора в молекуле хлорэтана приводит к существенному росту доли реакций гидрогенолиза



Если при гидродехлорировании пентахлорэтана доля этих реакций не превышает 3,2 %, то 1,2-дихлорэтан почти на 86 % превращается в хлористый этил. Имея всего один атом хлора в своей молекуле, хлористый этил может вступать только в реакцию заместительного гидрирования.

Наряду с параллельными реакциями замещения одного и отщепления двух атомов хлора в условиях каталитического гидродехлорирования хлорэтаноов протекают последовательные реакции гидрогенолиза полученных продуктов. Так, при гидродехло-

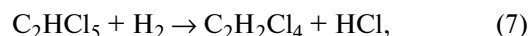
рировании пентахлорэтана основным продуктом реакции является трихлорэтилен:



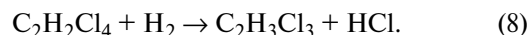
часть которого (0,5 %) превращается в 1,2-дихлорэтилен:



1,1,2,2-Тетрахлорэтан, образовавшийся в результате реакции заместительного гидрирования пентахлорэтана



также вступает в последовательную реакцию гидрогенолиза до 1,1,2-трихлорэтана



При достаточном времени контакта конечными продуктами реакции гидродехлорирования хлоруглеводородов являются этан и этилен.

В зависимости от количества атомов хлора в молекуле хлорэтана изменяется не только соотношение скоростей реакций замещения и отщепления хлора, но и суммарная скорость процесса гидродехлорирования. На рис. 2 показана зависимость конверсии различных хлорэтаноов от числа атомов хлора в их молекуле.

Полная конверсия и, следовательно, максимальная скорость процесса гидродехлорирования наблюдается в случае гексахлорэтана и пентахлорэтана. Конверсия 1,1,2,2-тетрахлорэтана не превышает 43 %, а для менее хлорированных продуктов она еще ниже. Уменьшение количества атомов хлора в молекуле

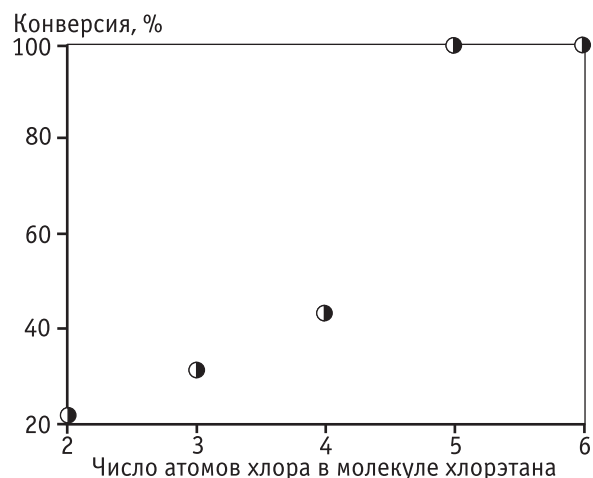


Рис. 2. Зависимость конверсии хлорэтаноов от числа атомов хлора в их молекуле ($C_{\text{кат}} = 9$ г/л; $T = 373$ К; $t = 60$ мин)

куле хлорэтана приводит к снижению адсорбционной способности этих веществ на палладиевом катализаторе. Вероятней всего, именно это является основной причиной снижения скорости процесса гидродехлорирования хлорэтано́в по мере уменьшения их молекулярной массы.

Следует отметить, что с уменьшением количества хлора в молекулах хлорэтанов увеличивается их растворимость в воде. Так, если при 60 °С в 100 г воды растворяется 0,125 г пентахлорэтана, то при этих же условиях растворимость 1,2-дихлорэтана составляет уже 1,3 г. И все же увеличение концентрации органического субстрата в водной фазе не приводит к увеличению скорости реакции. Снижение адсорбционной способности продуктов превалирует над увеличением их концентрации в реакционной массе.

Иная картина наблюдается при гидродехлорировании этих же хлорэтанов в присутствии водных растворов гидроксида натрия. При прочих равных условиях наблюдается полная конверсия хлорэтанов, что достигается за счет параллельной реакции их щелочного дегидрохлорирования. Анализ состава продуктов реакции показывает, что при проведении реакции гидродехлорирования хлорэтанов в присутствии раствора гидроксида натрия (5,72 моль/л) доля собственно реакций каталитического гидрирования крайне низка и не превышает нескольких процентов. Исключением является 1,2-дихлорэтан: четверть от его исходного количества вступает в реакцию гидрогенолиза с образованием хлорэтила и этана. Остальной дихлорэтан подвергается щелочному дегидрохлорированию до винилхлорида, половина которого затем превращается в этан.

Таким образом, экспериментально показано, что в условиях гидродехлорирования четыреххлористого углерода на палладиевом катализаторе в присутствии растворов гидроксида натрия примеси хлорпроизводных этана полностью превращаются в продукты, не содержащие хлор. Следовательно, процесс гидродехлорирования может быть использован для переработки хлорорганических отходов, содержащих четыреххлористый углерод, при этом обеспечивается не только получение формиата натрия и перхлорэтилена, но и утилизация полихлорэтанов.

Основной задачей нашего исследования являлось определение оптимальных условий процесса каталитического гидродехлорирования гексахлорэтана. Такие условия могут быть предсказаны на основании кинетических данных и достигнуты при

определенных значениях температуры, давления и времени контакта.

Кинетику реакции превращения гексахлорэтана изучали в интервале температур 353—393 К и парциальных давлений водорода 50—810 кПа. Для исследования использовали статический метод: реакцию осуществляли в замкнутом объеме автоклава с определенным количеством исходного вещества. При этом определяли зависимость изменений концентраций реагентов от времени, общего давления, исходного состава и температуры.

Парциальное давление водорода в каждом эксперименте определяли как разницу начального и рабочего давлений в реакционной системе: в автоклаве с помощью азота создавали некоторое начальное давление, превышающее сумму парциальных давлений всех продуктов реакции. Затем путем подачи водорода устанавливали необходимое для опыта рабочее давление, которое далее поддерживалось автоматически.

Так как исследование процесса проводилось в достаточно узком интервале температур и давлений, то было сделано допущение, что скорость реакции гидродехлорирования гексахлорэтана может быть описана степенным уравнением

$$w_{\text{ГХЭ}} = k_{\text{ГХЭ}} C_{\text{ГХЭ}}^m P_{\text{H}_2}^n C_{\text{кат}} \quad (9)$$

С целью определения порядка реакции по гексахлорэтану (m) были проведены серии экспериментов при постоянной концентрации катализатора ($C_{\text{кат}}$) и постоянном парциальном давлении водорода ($P_{\text{H}_2}^n$). В этом случае было правомерным ввести концентрации этих реагентов в константу скорости (k_1). Тогда кинетическое уравнение (9) приняло вид

$$w_{\text{ГХЭ}} = k_1 C_{\text{ГХЭ}}^m, \quad (10)$$

где

$$k_1 = k_{\text{ГХЭ}} P_{\text{H}_2}^n C_{\text{кат}} \quad (11)$$

Интегральный вид уравнения (10):

$$k_1 t = \frac{C_{\text{ГХЭ},0}^{1-m} - C_{\text{ГХЭ}}^{1-m}}{1-m} \quad \text{при } m \neq 1, \quad (12)$$

$$k_1 t = \ln \frac{C_{\text{ГХЭ},0}}{C_{\text{ГХЭ}}} \quad \text{при } m = 1, \quad (13)$$

где $C_{\text{ГХЭ},0}$ и $C_{\text{ГХЭ}}$ — начальная и текущая концентрации ГХЭ соответственно.

Математическая обработка экспериментальных данных по уравнениям (12) и (13) показала, что наилучшая сходимость значений константы скорости k_1

имеет место при $m = 1$. Графическая интерпретация полученных результатов представлена на рис. 3.

Затем из уравнения (11) при различных парциальных давлениях водорода был определен порядок по водороду $n = 0,5$. Графическая интерпретация полученных результатов представлена на рис. 4.

При подстановке значений парциального давления водорода и концентрации катализатора при различных температурах (353–393 К) в уравнение (11) были рассчитаны константы скорости реакции гидродеchlorирования гексахлорэтана. Полученные данные представлены на рис. 5 в координатах линеаризации уравнения Аррениуса. Из них определены наблюдаемая энергии активации $16200 \pm \pm 400$ Дж/моль и предэкспоненциальный множитель

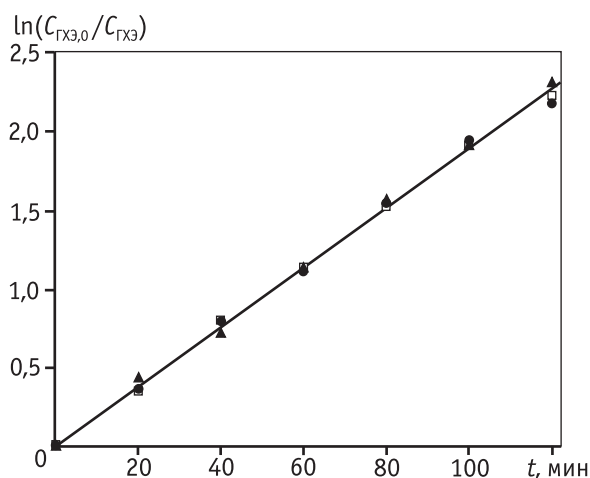


Рис. 3. Линеаризация кинетических данных для реакции первого порядка, полученных в периодических условиях при начальных концентрациях ГХЭ ($C_{ГХЭ,0}$), моль/л: 0,494 (□), 0,821 (●), 1,140 (▲). ($T = 393$ К, $P_{H_2} = 507$ кПа, $C_{кат} = 9$ г/л, $C_{NaOH} = 6,25$ моль/л)

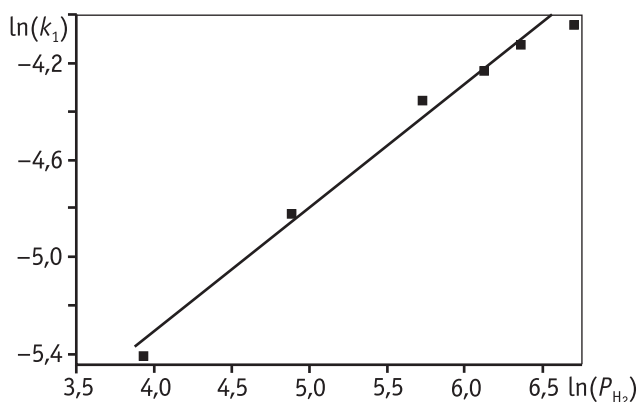


Рис. 4. Линеаризация зависимости k_1 от парциального давления водорода ($t = 60$ мин, $T = 373$ К, $C_{кат} = 9$ г/л, $C_{NaOH} = 6,25$ моль/л)

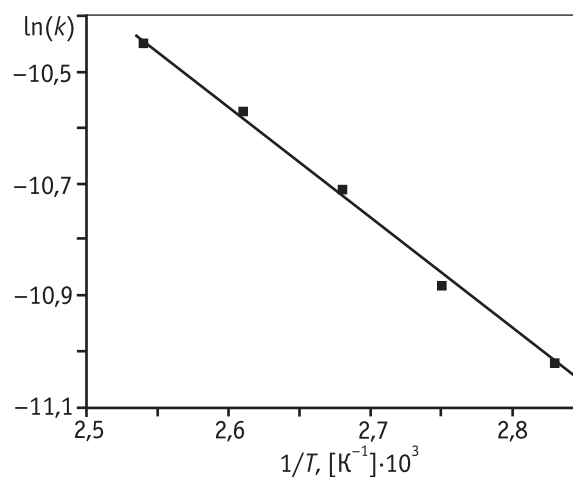


Рис. 5. Линеаризация уравнения Аррениуса для реакции гидродеchlorирования гексахлорэтана в среде водного раствора гидроксида натрия ($P_{H_2} = 507$ кПа, $C_{кат} = 9$ г/л, $C_{NaOH} = 6,25$ моль/л)

$k_0 = 2,1 \cdot 10^{-6}$ [л/(г_{кат}·с·Па^{0,5})]. Таким образом, кинетическое уравнение реакции гидродеchlorирования гексахлорэтана на палладиевом катализаторе имеет вид

$$w = 2,1 \cdot 10^{-6} \exp[-(16200 \pm 400)/RT] \times C_{ГХЭ} C_{кат} P_{H_2}^{0,5}, \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}). \quad (14)$$

Низкое значение наблюдаемой энергии активации вряд ли может характеризовать реакции, протекающие в кинетической или внутренне-диффузионной области, но в то же время соизмеримо с теплотой растворения органических веществ в воде. Вероятней всего, именно растворимость гексахлорэтана в реакционной массе является лимитирующей стадией процесса его гидродеchlorирования.

Заключение

Изучены закономерности протекания реакции гидродеchlorирования гексахлорэтана на палладиевом катализаторе. Показано, что единственным продуктом реакции является перхлорэтилен, т.е. превращение гексахлорэтана идет за счет реакции отщепления двух атомов хлора.

Изучена кинетика реакции каталитического гидродеchlorирования гексахлорэтана в присутствии водного раствора гидроксида натрия. Показано, что лимитирующей стадией процесса является растворимость продукта в водно-щелочной реакционной массе.

Исследованы закономерности реакций гидродеchlorирования пентахлорэтана, 1,1,2,2-тетрахлорэ-

на, 1,1,2-трихлорэтана и 1,2-дихлорэтана. Установлено, что с уменьшением содержания числа атомов хлора в молекуле полихлорэтана увеличивается доля реакций замещения хлора на водород; реакционная способность продуктов при этом уменьшается.

При проведении гидродехлорирования полихлорэтанов в присутствии водного раствора гидроксида натрия преимущественно протекают реакции щелочного дегидрохлорирования с дальнейшим гидрированием продуктов до этана и этилена.

Экспериментально доказана возможность использования метода каталитического гидродехлорирования хлоруглеводородов в присутствии рас-

творов гидроксида натрия для переработки хлорорганических отходов, содержащих четыреххлористый водород и полихлорэтаны.

Литература

1. Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Занавескин К.Л., Конорев О.А. Каталитическое гидродехлорирование хлоруглеводородов в среде растворов гидроксида натрия. Часть 1. Превращения четыреххлористого углерода // Катализ в промышленности. 2012. № 6. С. 39—47.
2. Промышленный катализ в лекциях № 2. 2005 / Под ред. проф. А.С. Носкова. М.: Калвис, 2005. С. 87—91.

УДК 541.128.3 + 66.048.6

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ SiMoO_4 /БАЗАЛЬТОВОЕ ВОЛОКНО ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДОЖИГА САЖИ

© 2013 г. **К.С. Макаревич,
Е.А. Кириченко,
Н.В. Лебухова,
Н.Ф. Карпович**

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН

Введение

Потребность в активных катализаторах комплексной очистки выбросов дизельных двигателей автомобильного транспорта обусловила наблюдающийся в последние годы значительный рост числа исследований, направленных на разработку катализаторов окисления углеводородов, СО и сажевых частиц. Известно большое число простых и сложных оксидов переходных металлов, катализирующих горение сажи [1—7]. В наших работах [8, 9] показана перспективность использования медно-молибдат-

ных систем различного состава для снижения температуры окисления сажи.

Для очистки выбросов дизельных двигателей разработаны и введены в эксплуатацию сажевые фильтры, способные обеспечить улавливание и каталитический дожиг сажевых частиц. На поверхности или в объеме сажевых фильтров, конструкция которых, как правило, имеет сложную многоканальную форму, размещают катализатор, нанесенный на керамический материал. Носитель катализатора должен обладать необходимыми химическими свойствами и адгезией, позволяющей удерживать на своей поверхности активный компонент, обеспечивать доступ реагирующего вещества к его поверхности, быть термически и химически устойчивым в условиях катализа. Для широкомасштабного применения катализаторы дожиги дизельной сажи должны иметь низкую себестоимость,

Макаревич К.С. – канд. техн. наук, науч. сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН. Тел.: (421) 222-69-56.
E-mail: makarevich7@mail.ru

Кириченко Е.А. – аспирант того же института. E-mail: himicc@mail.ru

Лебухова Н.В. – канд. хим. наук, ведущий науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: lnv1@yandex.ru

Карпович Н.Ф. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: _knf@mail.ru