



УДК 541.128.13; 542.943.7; 541.183

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ

### KINETIC REGULARITIES OF CATALYTIC OXIDATION OF AROMATIC HYDROCARBONS

**Меликова И.Г.**

Институт катализа и неорганической химии  
имени академика М. Нагиева  
Национальная Академия Наук Азербайджана  
iradam@rambler.ru

**Айкан Н.Ф.**

Институт катализа и неорганической химии  
имени академика М. Нагиева  
Национальная Академия Наук Азербайджана

**Эфенди А.Дж.**

Институт катализа и неорганической химии  
имени академика М. Нагиева  
Национальная Академия Наук Азербайджана

**Бабаев Э.М.**

Институт катализа и неорганической химии  
имени академика М. Нагиева  
Национальная Академия Наук Азербайджана

**Фараджев Г.М.**

Институт катализа и неорганической химии  
имени академика М. Нагиева  
Национальная Академия Наук Азербайджана

**Юнусова Ф.А.**

Институт катализа и неорганической химии  
имени академика М. Нагиева  
Национальная Академия Наук Азербайджана

**Набиева М.Ф.**

Институт катализа и неорганической химии  
имени академика М. Нагиева  
Национальная Академия Наук Азербайджана

**Аннотация.** Изучены кинетические закономерности реакции окисления хлоруглеводородов на ванадийсодержащих катализаторах. На этой основе разработаны методы, управляющие активностью и селективностью процессов окисления хлоруглеводородов. Установлено, что для протекания парциального окисления хлоруглеводородов необходимы высокие концентрации кислорода на поверхности катализатора.

**Ключевые слова:** хлоруглеводороды, каталитическое окисление, селективность, катализатор.

**Melikova I.H.**

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
named after academician M. Nagiyev  
National Academy of Sciences Azerbaijan  
iradam@rambler.ru

**Aykan N.F.**

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
named after academician M. Nagiyev  
National Academy of Sciences Azerbaijan

**Efendi A.J.**

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
named after academician M. Nagiyev  
National Academy of Sciences Azerbaijan

**Babayev E.M.**

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
named after academician M. Nagiyev  
National Academy of Sciences Azerbaijan

**Farajev H.M.**

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
named after academician M. Nagiyev  
National Academy of Sciences Azerbaijan

**Yunusova F.A.**

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
named after academician M. Nagiyev  
National Academy of Sciences Azerbaijan

**Nabiyeva M.F.**

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
named after academician M. Nagiyev  
National Academy of Sciences Azerbaijan

**Annotation.** The kinetic regularities of the oxidation reaction of chlorohydrocarbons on the surface of vanadium-containing catalysts have been studied. The methods have been developed on this basis, which direct the activity and selectivity of the oxidation processes of chlorohydrocarbons. It has been established that the occurring the partial oxidation of chlorohydrocarbons requires high oxygen concentrations on the surface of the catalyst.

**Keywords:** chlorohydrocarbons, catalytic oxidation, selectivity, catalyst.

Изучение кинетических закономерностей и механизма каталитических реакций позволило накопить множество экспериментального материала для теоретических обобщений, что способствует созданию общих концепций и теорий катализа. Интерес к проникновению в сущность механизма каталитического окисления углеводородов обусловлен и перспективой создания высокоэффективных технологических процессов получения ценных нефтехимических продуктов, обладающих гаммой специфических свойств.



Несмотря на высокий уровень развития окислительного катализа, ряд классов соединений и производных углеводородов, которые могли бы представить интерес для катализа, до сих пор не были объектами исследований. Одним из таких объектов являются широко распространенные хлорсодержащие углеводороды, получаемые на основе нефтяного углеводородного сырья.

Существуют крупнотоннажные производства получения и переработки хлоруглеводородов  $C_1-C_4$ , хлорбензолов, хлортолуолов при осуществлении которых, в окружающую среду выбрасываются тысячи тонн хлорсодержащих отходов, например: моно-, ди-, три-, хлорбензолов, хлортолуолов и т.д.

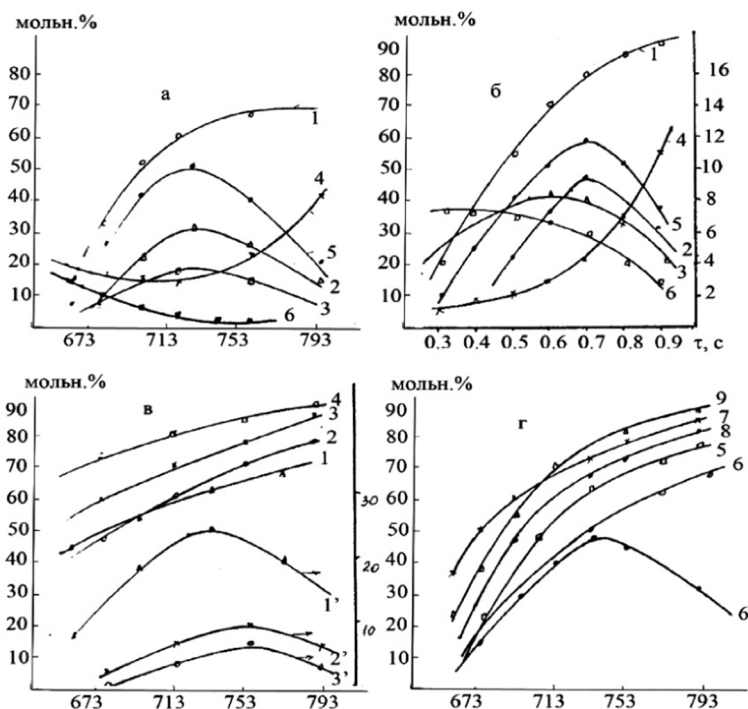
При исследовании реакции гетерогенно-каталитического окисления хлоруглеводородов указывалась целесообразность изучения кинетических закономерностей реакции окисления на примере различных хлорсодержащих углеводородов  $C_4$ , как наиболее ярко выраженных представителей ХУ, на V-P-O/SiO<sub>2</sub> катализаторе, проявляющего высокую активность и селективность.

Полученные результаты показали, что при высоких концентрациях кислорода можно выходить к большим селективностям. Это имеет огромное значение при окислении хлоруглеводородов особенно при их утилизации.

Проведение гетерогенно-каталитического окисления хлоруглеводородов в псевдооживленном слое катализаторов характеризуется рядом преимуществ: высокая теплоотдача, низкое внутридиффузионное сопротивление из-за использования мелких зерен (0,4–0,8 мм) катализатора, простота конструкции реактора, легкость ввода и вывода частиц и продуктов, проведение регенерации и т.д. Особенностью протекания химических реакций в псевдооживленном слое является учёт влияния связанного с гидродинамикой процесса. Специальными опытами установлены необходимые скорости для псевдооживления, достигнуты выбор гранул катализатора определенных размеров и линейная скорость газового потока.

С целью выявления кинетических закономерностей реакций окисления хлорсодержащих углеводородов  $C_4$  и кинетической модели, дающей возможность управлять процессами окисления, изучено влияние различных параметров в широком диапазоне их изменения  $T = 723-773$  К,  $CO_2 = 1 \cdot 10^{-4} - 20 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_{ХУ} = 0,1 \cdot 10^{-4} - 20 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\tau = 0,1 - 1,0$  с на примерах реакции окисления ХТ, моно-, ди-, трихлортолуолов. Полученные при этом результаты анализировались совместно с данными, особенно по селективностям, по окислению этих же ХУ (рис. 1).

Результаты кинетических исследований реакции окисления 1-ХТ показывают, что зависимость скорости накопления ХПК от времени контакта проходит через максимум при увеличении скорости превращения исходного 1-ХТ и скорости глубокого окисления. Зависимость скорости суммарного превращения 1-ХТ от ее концентрации (ХТ) носит линейный характер, как и скорость накопления ХПК ( $W_{ХПК}$ ) от  $C_{ХПК}$  (в) и  $W_{CO_2}$  от  $C_{CO_2}$  (г).



**Рисунок 1** – Влияние температуры реакции (а) и времени контакта (б) на реакцию окисления 1-Т на V-P-O/SiO<sub>2</sub> + Mg (а) и ХТ на Co-Mo (б) катализаторе:

1 – степень превращения; 2 – выход целевых продуктов; 3 – выхода суммы хлоркислот; 4 – выход CO + CO<sub>2</sub>; 5 – селективность процесса; 6 – выход побочных хлорпроизводных



При окислении как ХТ, так ДХТ целевые продукты не получались с высокими выходами и селективностью, хотя для выявления общих кинетических закономерностей окисления хлоруглеводородов С<sub>4</sub> они представляли интерес. Так же было интересно изучение кинетических закономерностей трихлортолуолов. Объектами исследования были 4-ХТ, ДХТ и ТХТ, с точки зрения выяснения роли двойной связи и хлора при образовании МХМА и ДХМА. Кроме того, выяснение условия протекания реакции глубокого окисления и сопоставления скорости этой реакции со скоростью реакции образования целевого продукта также представляло интерес. Было установлено, что скорость расходования исходного 4-ХТ постепенно увеличивается, при этом одновременно увеличиваются скорости образования МХМА, СО и свободно отщепляющегося хлора.

Сравнение степеней превращения и селективность реакции окисления хлоруглеводородов в стационарном (в) и псевдооживленном (г) слое катализаторов.

Скорость реакции глубокого окисления превышает скорость основной реакции образования МХМА более, чем на порядок, однако, наблюдается некоторая параллельность этих скоростей до t = 0,6 с, в дальнейшем же W<sub>CO<sub>2</sub></sub>, резко возрастает. Описание результатов в координатах Wi-Ci для соответствующих веществ показывает соблюдение ими линейной зависимости. Сопоставление скоростей реакции глубокого и парциального окисления показывает, что СО<sub>2</sub> образуется в основном, из исходного ХТ. Соотношение W<sub>CO<sub>2</sub></sub>/W<sub>МХМА</sub> уменьшается до t = 0,7 с, а затем начинает увеличиваться, а при малых временах контакта это соотношение имеет значение.

По данным таблицы 1 видно влияние изменения времени контакта посредством изменения количества катализатора при разных температурах на кинетику реакции окисления ХТ. Следует отметить, что с увеличением t от 0,15 с до 1,1 с, хотя и общая степень превращения ХТ увеличивается, однако, скорость реакции ее окисления несколько падает (табл. 1). При этом также падает скорость накопления ДХМА от W<sub>ДХМА</sub> = 44,78 моль/г.с. до 8,0 • 10<sup>-8</sup> моль/г.с. Скорость реакции глубокого окисления проходит через минимум соответственно t = 0,75 с. Исследование кинетики реакции окисления ХТ при относительно низкой температуре T = 713 К не выявило изменений.

**Таблица 1** – Результаты влияния времени контакта на кинетику реакции окисления хлортолуолов (ХТ) T = 753 К, v<sub>0</sub> = 350 л/ч, ГХБД:O<sub>2</sub> = 1:25, C<sub>ГХБД</sub> = 1,83 • 10<sup>-4</sup> моль/л, CO<sub>2</sub> = 4,67 • 10<sup>-3</sup> моль/л

Получено, моль/л						CO-C <sub>ХТ</sub> • 10 <sup>-4</sup>	W <sub>ХТ</sub> • 10 <sup>-8</sup>	W <sub>ДХМА</sub> • 10 <sup>-8</sup>	W <sub>CO<sub>2</sub></sub> • 10 <sup>-7</sup>	W <sub>Cl<sub>2</sub></sub> • 10 <sup>-7</sup>
τ, с	C <sub>ХТ</sub> • 10 <sup>-4</sup>	CO <sub>2</sub> • 10 <sup>-3</sup>	C <sub>ДХМА</sub> • 10 <sup>-5</sup>	CCO <sub>2</sub> • 10 <sup>-4</sup>	CCl <sub>2</sub> • 10 <sup>-4</sup>	моль/л	моль/с*г	кат.	моль/с*г	моль/с*г
0,15	1,05	4,40	6,00	1,75	2,60	0,74	5,30	44,80	13,11	19,2
0,31	0,62	4,38	7,87	1,69	2,94	1,19	3,51	29,43	6,31	10,9
0,45	0,43	4,36	,92	1,62	3,22	1,40	3,48	24,74	3,04	8,04
0,63	0,26	4,34	11,80	1,56	3,34	1,57	2,93	22,07	2,33	6,24
0,73	0,18	4,32	13,00	1,49	3,62	1,65	2,46	19,44	1,86	5,42
0,80	0,16	4,32	12,49	1,62	3,86	1,67	2,08	15,57	1,73	4,82
0,95	0,15	4,29	11,12	2,14	4,27	1,68	1,80	11,88	2,29	4,56
1,10	0,11	4,20	8,55	3,44	4,42	1,72	1,61	8,00	3,22	4,14

Таким образом, изучив кинетику окисления хлорсодержащих углеводородов С<sub>4</sub>, можно прийти к выводу, что они имеют общие кинетические закономерности в реакции гетерогенно-каталитического окисления в псевдооживленном слое V-P-O/SiO<sub>2</sub> катализатора. Установлено наличие параллельно-последовательной реакции окисления хлоруглеводородов с образованием хлорорганических соединений и продуктов глубокого окисления, что имеет огромное значение при установлении механизма протекания реакции окисления. Следует отметить, что полученные данные согласуются с результатами, установленными авторами работ [4]. Кроме того, как видно из полученных результатов, скорость реакции окисления не тормозится продуктами реакции. Выявлены кинетические закономерности влияния времени контакта, концентрации исходных соединений кислорода. Полученные результаты совместно с предыдущими исследованиями будут лежать в основе составления механизма протекания реакции окисления, выведения кинетических уравнений скорости, математических моделей процессов.

**Литература:**

1. Catakytic Selective oxidation of 4-chlorotoluene by Bi-MCM-14 / Zhao Junli [et al.] // Chenwsw journal of catalysis. – 2012. – V. 33. – P. 771–7776.
2. Каталитическое окисление СО на поверхности окисных катализаторов / А.Д. Эфенди [и др.] // Азерб. хим. журн. – 2004. – № 2. – С. 89.
3. Liu Yan, Wei Fhaobin, Ferq Z. Oxidative destruction of chlorobenzol and o-dichlorobenzine a highly active catalysts // J. Catal. – 2001. – № 1. – P. 200–204.
4. Машкин В.Ю., Иванов А.А. Исследование кинетики окисления бутана до малеинового ангидрида // Материалы IV Всесоюз. симпозиума «Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений». – Рига, 1987. – С. 90.

**References:**

1. Catakytic Selective oxidation of 4-chlorotoluene by Bi-MCM-14 / Zhao Junli [et al.] // Chenwsw journal of catalysis. – 2012. – V. 33. – P. 771–7776.
2. Catalytic oxidation of CO on the surface of oxide catalysts / A.J. Efendi [et al.] // Azerb.khim.zhurn. – 2004. – № 2. – P. 89.
3. Liu Yan, Wei Fhaobin, Ferq Z. Oxidative destruction of chlorobenzol and o-dichlorobenzine a highly active catalysts // J. Catal. – 2001. – № 1. – P. 200–204.
4. Mashkin V.Yu., Ivanov A.A. Study of the kinetics of butane oxidation to maleic anhydride // Materials of the IV All-Union simposium «Heterogeneous catalysis in the chemistry of heterocyclic compounds». – Riga, 1987. – P. 90.