

## КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА

**И.С. Силина<sup>1,2,@</sup>, Е.А. Кацман<sup>1</sup>, Ю.А. Трегер<sup>2</sup>, В.Н. Розанов<sup>2</sup>,  
Л.Д. Исхакова<sup>3</sup>, Р.П. Ермаков<sup>3</sup>, В.В. Колташев<sup>3</sup>, Л.Г. Брук<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва, 119571 Россия

<sup>3</sup>Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, 119333 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: [irina.s.silina@gmail.com](mailto:irina.s.silina@gmail.com)

Гетерогенно-каталитическая реакция окислительного хлорирования метана, целевым продуктом которой является хлористый метил, изучена при температуре 400°C и варьировании давления в диапазоне 0.1–0.9 МПа. Методами дифрактометрии и электронной микроскопии показано, что активные компоненты катализатора ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LaCl}_3$ ) распределяются неравномерно на поверхности носителя ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ), образуя агломераты с повышенным содержанием солей, в том числе двойных хлоридов, таких как  $\text{KCuCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  или  $\text{K}_2\text{CuCl}_4$ , гидрата  $\text{K}_2\text{CuCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и гидроксихлоридов состава  $\text{Cu}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$  и  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ .

Кинетические закономерности изучены в проточном безградиентном по парциальным давлениям реакторе при 400°C методом однофакторного эксперимента при варьировании парциальных давлений реагентов. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии. Обработкой кинетических данных степенными уравнениями показано, что адекватное описание скорости образования хлористого метила обеспечивает уравнение, в которое входят парциальные давления метана, хлористого водорода и воды в степенях 0.77, 0.01 и 0.64, соответственно, при нулевых порядках по кислороду и хлору.

**Ключевые слова:** окислительное хлорирование, метан, хлористый метил, хлорметаны, селективность, кинетика, катализатор, гетерогенный катализ, хлориды меди, хлорид лантана, хлорид калия.

## KINETICS OF OXIDATIVE CHLORINATION OF METHANE

**I.S. Silina<sup>1,2,@</sup>, E.A. Katsman<sup>1</sup>, Yu.A. Treger<sup>2</sup>, V.N. Rozanov<sup>2</sup>,  
L.D. Iskhakova<sup>3</sup>, R.P. Ermakov<sup>3</sup>, V.V. Koltashev<sup>3</sup>, L.G. Bruk<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>LLC Research and Development Engineering Centre “Syntez” (R&D Centre “Syntez”), Moscow, 119571 Russia

<sup>3</sup>Fiber Optics Research Center of RAS, Moscow, 119333 Russia

@ Corresponding author e-mail: [irina.s.silina@gmail.com](mailto:irina.s.silina@gmail.com)

Heterogeneous oxidative chlorination of methane was investigated. The target product is methyl chloride. The investigated terms and conditions of oxychlorination of methane: process temperature 400°C, pressure 0.1–0.9 MPa, catalyst (% weight.): copper chloride (II) 1–8%; potassium chloride 2.5%; lanthanum chloride 1%; carrier – aluminosilicate.

Powder X-ray diffractometry and electron microscopy showed that the active catalyst components ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LaCl}_3$ ) are unevenly distributed on the support surface ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) and form agglomerates with a high salt content, including binary chlorides such as  $\text{KCuCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  or  $\text{K}_2\text{CuCl}_4$ , hydrates  $\text{K}_2\text{CuCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and hydroxychlorides  $\text{Cu}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$  and  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ .

The kinetics of methane oxychlorination was studied in a gradientless reactor at 400°C and pressure 0.1 – 0.9 MPa by varying the partial pressures of the reactants. Analysis of the products

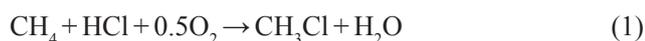
was carried out by GC. An equation of the reaction rate including partial pressures of methane, hydrogen chloride and water to the 0.77, 0.01 and 0.64 power, respectively, but of zero order by oxygen and chlorine provides an adequate description of methyl chloride formation rate. Significant influence of water partial pressure is proved for the reaction under consideration.

**Keywords:** oxidative chlorination, methane, methyl chloride, chloromethanes, selectivity, kinetics, catalyst, heterogeneous catalysis, copper chloride, lanthanum chloride, potassium chloride

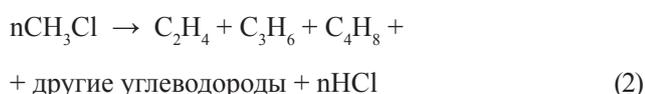
## Введение

Получение низших олефинов – этилена и пропилена – является перспективным направлением переработки природного газа. Пиролиз хлористого метила, полученного оксихлорированием метана (ОХМ), является конкурентоспособным методом получения этилена и пропилена. Во-первых, используется дешевое и доступное сырье, во-вторых, достигается высокая селективность по целевому продукту и, в-третьих, процесс является сбалансированным по хлору: образующийся на стадии пиролиза хлористого метила (ХМ) хлористый водород возвращается на стадию окислительного хлорирования метана [1]. Процесс в целом можно описать реакциями:

1. Оксихлорирование метана:



2. Пиролиз ХМ:

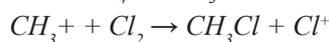
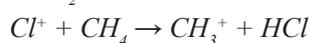
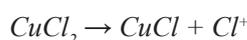
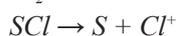
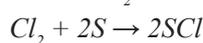
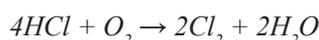


Реакция (1) протекает при температуре 300–450°C в присутствии катализатора, представляющего собой хлориды меди(II), калия и лантана, нанесенные на алюмосиликатный носитель, содержащий ~70% масс.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ~30% масс.  $\text{SiO}_2$ , с удельной поверхностью 10–27 м<sup>2</sup>/г.

Процесс ОХМ известен довольно давно [2] и исследован в реакторах различного типа: с псевдоожиженным слоем контакта, в трубчатом и адиабатическом реакторах [3] с неподвижным катализатором, отработан на опытно-промышленной установке [4], имеются патенты на катализаторы оксихлорирования метана и реакции Дикона [1, 5–9] – реакции взаимодействия хлористого водорода с кислородом с получением хлора, и на процесс получения олефинов из метана через ХМ [10]. Тем не менее, кинетика данного процесса остается недостаточно изученной. Не ясным до конца остается поведение каталитической системы в ходе реакций, распределение солей на поверхности свежего катализатора и после его использования, механизм протекания целевой и побочных реакций.

В работе [11] исследована кинетика реакции ОХМ в безградиентном реакторе с взвешенным

слоем катализатора при 603–693 К и атмосферном давлении. Был использован нанесенный металлокомплексный катализатор на инертном алюмосиликатном носителе с мольным соотношением  $\text{CuCl}_2:\text{KCl}:\text{LaCl}_3$ , равным 1:1:0.3. Носитель представлял собой силикагель марки «КСК» с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г. Содержание меди в готовом катализаторе – 8% масс. Весь обогреваемый объем реактора был занят катализатором, так как, по мнению авторов, наличие свободного объема над слоем катализатора приводит к дополнительному превращению метана за счет гомогенного хлорирования. Гетерогенно-гомогенный механизм процесса оксихлорирования метана, предложенный в работе [11], следующий:



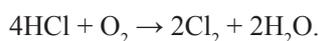
где S – поверхность катализатора, на которой при адсорбции молекул хлора происходит их расщепление на атомы хлора.

Скорость расходования метана в процессе ОХМ описывали уравнением:

$$W_{\text{CH}_4} = 0.9 \times P_{\text{CH}_4}^{0.75} \times P_{\text{Cl}_2}^{0.45} \times P_{\text{O}_2}^{-0.2}, \text{ моль/л Кт} \cdot \text{ч}$$

Кинетика ОХМ подробно изучена Аглулиным в диссертации [12] на проточноциркуляционной установке, недостатком которой является наличие свободного объема, где также протекает хлорирование.

В последние годы в работах Аглулина [13, 14] уделено большое внимание исследованию кинетики первой стадии ОХМ – реакции Дикона:



Закономерности окисления HCl, полученные в этих кинетических исследованиях, отличаются от ранее установленных в работах [15–17], в которых было определено, что торможение реакции хлором характеризуется отрицательным кинетическим по-

рядком, близким к  $-65$ , независимо от температуры и величин  $P_{\text{HCl}}$  и  $P_{\text{O}_2}$  в реакционной смеси. С учетом этого порядок по кислороду оказался не первым, а равным  $0.75$ , независимо от температуры и давления  $P_{\text{HCl}}$ :

$$r = k \times P_{\text{O}_2}^{0.75} \times P_{\text{Cl}_2}^{-0.65}$$

при наблюдаемой энергии активации  $\sim 32$  ккал/моль.

В связи с вышесказанным целью нашей работы являлось исследование состояния активных компонентов на поверхности катализатора ОХМ, уточнение кинетических закономерностей процесса с учетом влияния воды, образующейся в процессе, в широком диапазоне изменения давления.

### Экспериментальная часть

#### Методика приготовления катализатора

Первоначально влагоемкость носителя катализатора оксихлорирования метана определяли по методике [18]. Затем методику упростили, так как влагоемкость инертного носителя была незначительной. Для определения влагоемкости носителя серии АПК (состав:  $\sim 70\%$  масс.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 30\%$  масс.  $\text{SiO}_2$ , размер гранул  $1\text{--}2$  мм, удельная поверхность  $10\text{--}27$  м<sup>2</sup>/г) отмеряли определенный объем гранул носителя, помещали его в фарфоровую чашку и заливали водой. Когда из носителя переставали выделяться пузыри воздуха, носитель перемешивали и сливали воду. Разницу начального объема воды и воды, слитой после процедуры, приводили к единице объема носителя. Рассчитанное количество каталитически активных солей растворяли в определенном количестве воды с  $\sim 10\%$  избытком, чтобы полностью смочить все гранулы. Затем удаляли воду при нагревании, оставляя в порах носителя рассчитанное количество солей.

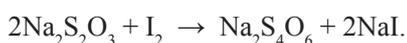
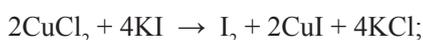
Например,  $100$  см<sup>3</sup> носителя впитывало  $60$  мл воды, тогда необходимое количество солей растворяли в  $\sim 65$  мл воды и этим раствором заливали  $100$  см<sup>3</sup> высушенного носителя. Избыток влаги удаляли нагреванием в фарфоровой чашке на электроплитке при постоянном перемешивании катализатора, а завершали сушку в сушильном шкафу при  $110\text{--}130^\circ\text{C}$ .

Состав свежеприготовленного катализатора, % масс.:  $\text{CuCl}_2 - 3.17$ ,  $\text{KCl} - 2.52$ ,  $\text{LaCl}_3 - 1.0$ , остальное – носитель.

#### Определение содержания меди

Для контроля состава полученного катализатора проводили его анализ на содержание меди йодометрическим титрованием.

В ходе анализа протекают следующие реакции:



#### Методика проведения эксперимента [19]

Эксперименты по ОХМ под давлением проводили в проточном реакторе с внутренним диаметром  $20$  мм, изготовленном из хромоникелевого сплава. Катализатор загружали в реактор на слой фарфоровой насадки высотой  $10$  мм. Высота слоя катализатора  $\sim 2$  мм. На катализатор загружали слой фарфоровой насадки высотой до  $50$  мм для перемешивания и нагрева исходной газовой смеси до температуры реакции. Нагрев проводили при подаче азота. Газы – азот, хлористый водород, кислород и метан – подавали в реактор с помощью регуляторов расхода РРГ. Выходящий из реактора реакционный газ проходил через склянку Дрекселя, заполненную  $5\%$ -ным раствором  $\text{KI}$ , для поглощения образующегося хлора и непрореагировавшего хлористого водорода, которые анализировали титрованием. Состав реакционных газов после поглощения хлора и хлористого водорода определяли методом ГХ.

#### Методика исследования катализатора методами дифрактометрии и электронной микроскопии

Методы дифрактометрии и электронной микроскопии были привлечены к исследованию катализатора для выяснения особенностей распределения его хлоридных компонентов на алюмосиликатной основе и их превращений в процессе катализа. Было проведено сравнительное исследование основы «Ground» (алюмосиликат), свежеприготовленного катализатора (образец № 1-1) и образцов после  $5$  ч (№ 1-2) и  $30$  ч (№ 2) использования.

Особенности микроструктуры образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (JSM-5910LV, JEOL) в отраженных электронах в режиме Z-контраста. В данном режиме яркость участка изображения на микрофотографии зависит от величины атомного номера  $Z$  элементов: чем выше величина  $Z$ , тем ярче изображение.

Анализ распределения элементов проводили методом рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа с использованием аналитической системы AZtecENERGY, Oxford Instruments, как в процессе анализа выбранных участков, так и с помощью построения карт распределения элементов по поверхности катализатора. Поскольку исследовали неполированные образцы с неровной поверхностью, полученные результаты анализа носят качественный характер.

Рентгенографическое исследование образцов проводили с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Уточнение параметров элементарных ячеек, микронапряжений в образцах и количественный фазовый анализ проводились с использованием программного комплекса TOPAS 4.2.0.2.

**Оценка кинетических параметров  
(констант скоростей, порядков по веществам)  
для степенных уравнений**

Оценивание параметров степенных уравнений проводили с использованием пакета программ «Кинетика» [20], предназначенного для построения и анализа математических моделей химической кинетики.

**Результаты и их обсуждение**

**Результаты изучения катализатора до и после использования в процессе ОХМ**

Носитель катализатора АПК (на рис. 1 обозначение «Ground»), на который наносили компоненты катализатора, представлял собой мелкодисперсный порошок из смеси двух фаз – кварца и корунда – с удельной площадью поверхности  $10\div 27$  м<sup>2</sup>/г. Дифрактограммы этого носителя содержат несколько слабых, не принадлежащих к этим двум фазам ли-

ний, которые можно отнести либо к кианиту  $Al_2SiO_5$ , образующемуся в результате взаимодействия оксидов алюминия и кремния, либо к фазе диоксида кремния с цеолитной структурой. Однозначная идентификация примесных фаз затруднена из-за их небольшого количества. В образцах «Ground» преобладающие размеры кристаллитов фаз кварца и корунда составляют 50 и 70 нм соответственно. Для трех образцов – свежеприготовленного катализатора (образец 1-1:  $Cu^{2+}$  – 1.5% масс.,  $KCl$  – 2.5% масс.,  $LaCl_3$  – 1.0% масс.) и отработанного катализатора того же состава после 5 ч работы (образец 1-2) и после 30 ч работы (образец 2) эти величины составляют 30 и 40 нм (для образца 1-1), 20 нм (для образца 1-2), 100 и 200 нм (для образца 2) (рис. 2). Таким образом, при длительном использовании катализатора дисперсность его основы уменьшается, и основа становится более «спеченной». Катализаторы, используемые для аналогичных процессов [21, 22], имели меньшие размеры кристаллитов.

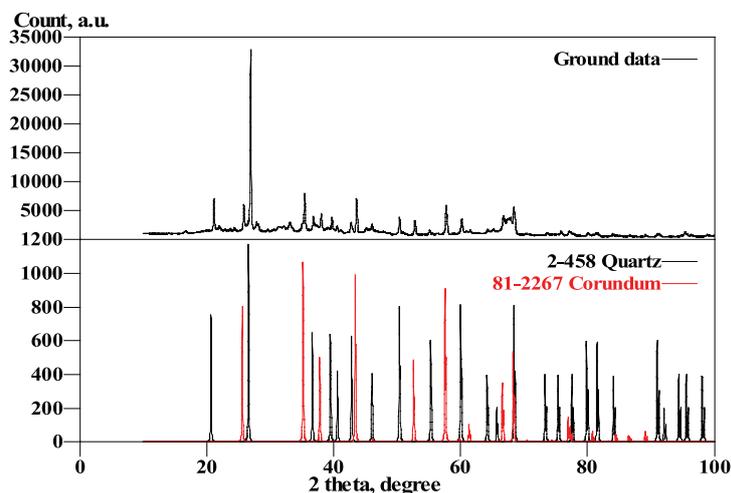


Рис. 1. Фазовый состав основы «Ground».

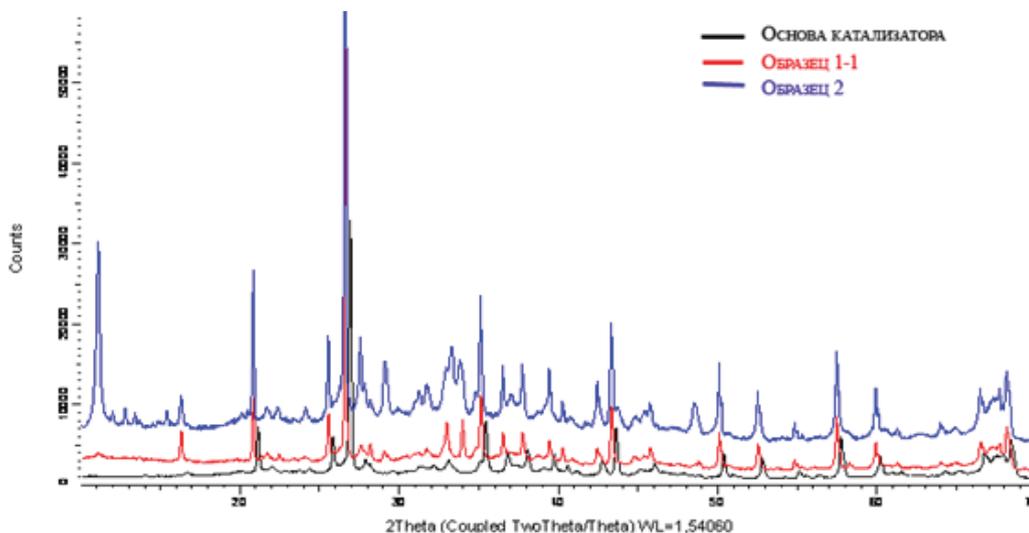


Рис. 2. Сопоставление рентгенограмм образцов 1-1 и 2 с рентгенограммой основы катализатора.

При сравнении микрофотографий всех образцов в Z-контрасте видно, что хлориды распределяются неравномерно по поверхности основы катализатора, образуя агломераты с повышенным содержанием хлоридов (рис. 3, светлые участки). Из сравнения изображений образцов 1-2 и 2 можно сделать вывод, что количество агломератов возрастает с увеличением времени работы катализатора. В агломератах атомная концентрация

меди и калия может достигать 10–20%. Элементный анализ показывает, что основным компонентом большинства агломератов является хлорид меди. Агломераты, обогащенные  $\text{LaCl}_3$ , встречаются редко. Этот компонент более равномерно распределен в катализаторе, что согласуется с выводом работы [21] о том, что в катализаторе  $\text{CuCl}_2\text{-KCl-LaCl}_3$  наиболее подвижным компонентом является хлорид меди.

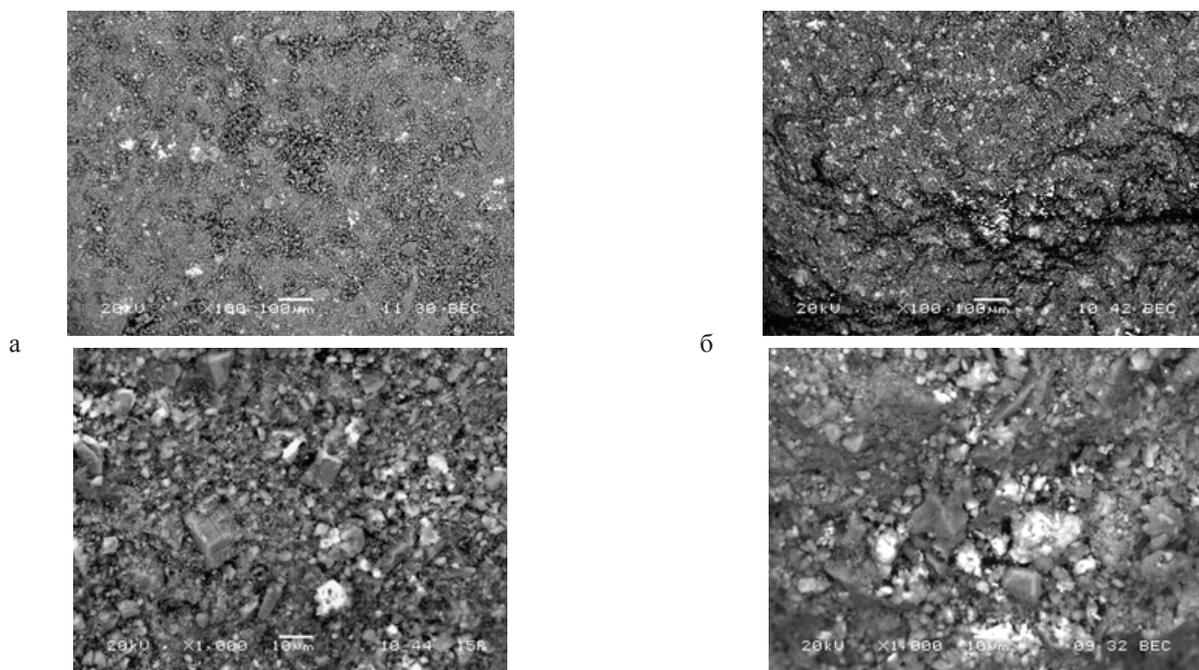


Рис. 3. Микрофотографии участков образцов 1-1 (а) и 2 (б) в Z-контрасте.

Хлоридные компоненты распределены по поверхности катализатора очень тонким слоем, а их микроструктура позволяет предположить, что среди образующих их частиц присутствуют рентгеноаморфные фазы.

Карты распределения элементов для всех трех образцов имеют сходный характер, который показан на примере образца 1-2 (рис. 4). При сравнении карт распределения элементов K, Cu, La и Cl видно, что калий концентрируется в тех же микрообластях, что и медь. Это может быть связано с образованием двойных хлоридов, таких как  $\text{KCuCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  или  $\text{K}_2\text{CuCl}_4$ . О возможности образования фаз состава  $\text{Cu}_x\text{K}_{2-x}\text{Cl}_{2+x}$  сообщалось в работе [23].

Следует отметить, что элементный анализ проводился не на полированных образцах, что необходимо для точного количественного определения, а на порошках с неровной поверхностью. Кроме того, размер пятна, с которого производится анализ, составляет около микрона при глубине проникновения пучка в несколько микронов. Из-за этого на исследуемых образцах с малым размером кристаллитов в анализируемую область могут попадать несколько фаз.

Выборочные результаты элементного анализа об-

ластей с максимальной концентрацией хлоридных фаз представлены на рис. 5 и в табл. 1. Как видно из табл. 1, в соответствии с соотношениями  $[\text{Cu}]/[\text{K}]$  в образцах присутствуют как двойные хлориды ( $\text{KCuCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  или  $\text{K}_2\text{CuCl}_4$ ), так и индивидуальные соединения меди. В соответствии с соотношением  $[\text{Cl}]/[\text{La}]$  вероятной формой нахождения лантана на поверхности является его хлорид или оксохлорид.

Поскольку выделить из образцов медь- и лантансодержащие фазы в индивидуальном состоянии не удалось, для выводов об их составе был привлечен рентгенофазовый анализ.

Идентификация фаз на поверхности катализатора методом РФА представляет собой трудную задачу из-за их малого содержания, возможного выделения в виде рентгеноаморфных фаз или наночастиц с размерами порядка 2 нм, а также из-за образования на поверхности новых фаз, для которых отсутствуют рентгеновские данные. Рентгенограммы исследованных образцов в сравнении с рентгенограммой основы катализатора показаны на рис. 2. Из сопоставления рентгенограмм видно, что в образцах основными фазами являются фазы основы – корунд и кварц. Состав примесных фаз, которыми являются хлориды, различен.

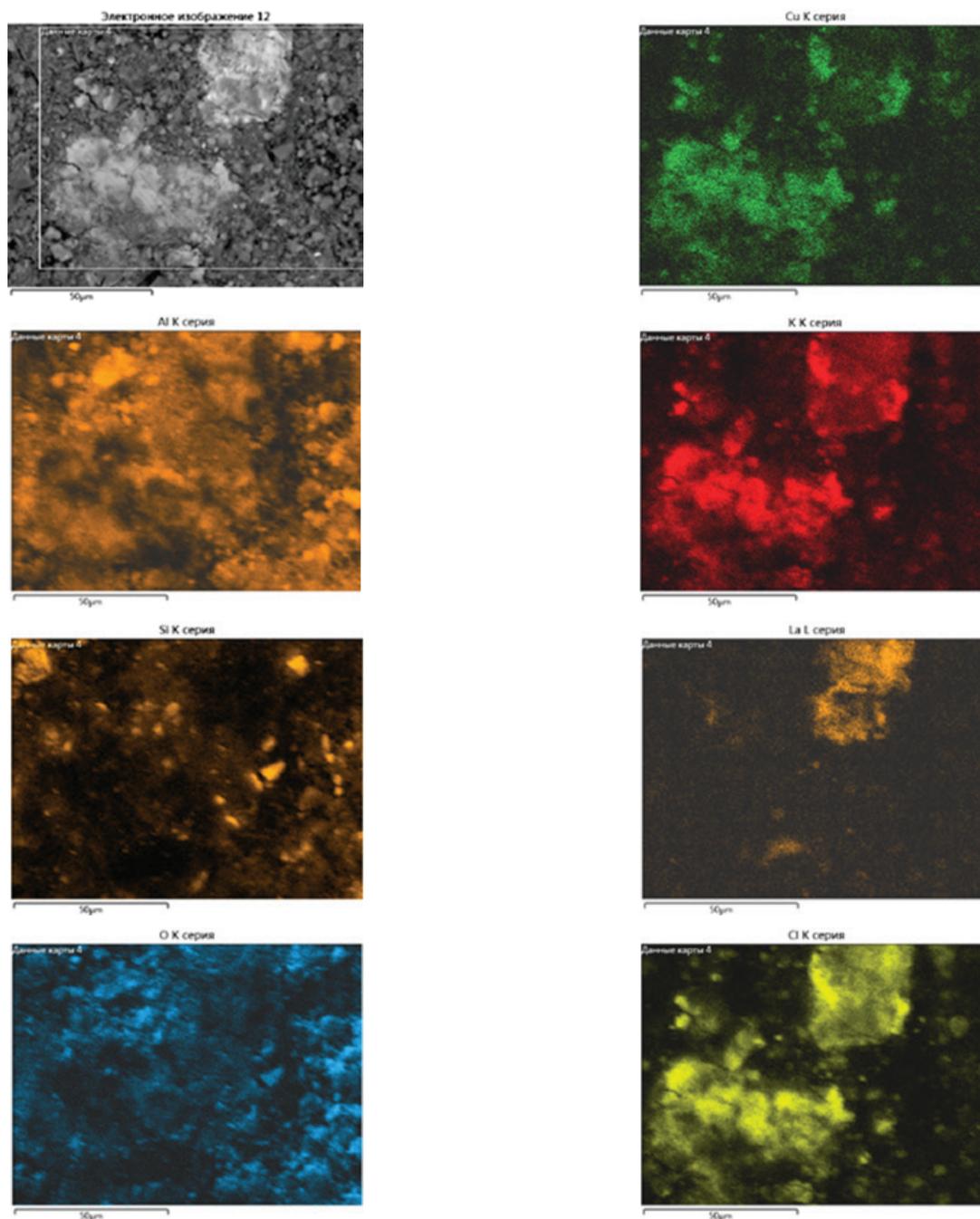


Рис. 4. Карты распределения элементов на участке образца 1-2.

Поскольку содержание хлоридов в катализаторе мало, однозначная идентификация кристаллических фаз не всегда возможна. В частности, из-за малого содержания хлорида лантана ни в одном из образцов не зафиксированы рефлексы, соответствующие лантансодержащим фазам. По данным [24], в катализаторе  $\text{CuCl}_2\text{-KCl-LaCl}_3$  помимо  $\text{LaCl}_3$  образуются оксихлориды лантана.

В исходном катализаторе (образец 1-1) помимо кварца, корунда и незначительного количества кристаллического хлорида калия присутствует фаза, наиболее сильный рефлекс которой проявляется при

$d = 5.45 \text{ \AA}$ . В этой области наиболее сильный рефлекс на рентгенограмме проявляется у двух содержащих медь фаз. Ими являются  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Наиболее вероятным является присутствие обеих этих фаз.

В пользу этого вывода свидетельствуют как результаты элементного анализа образца, так и сравнительные расчеты фазового состава образца в программе TOPAS.

В образце 1-2 помимо корунда, кварца наиболее вероятными примесными фазами являются  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и паратакамит  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ .

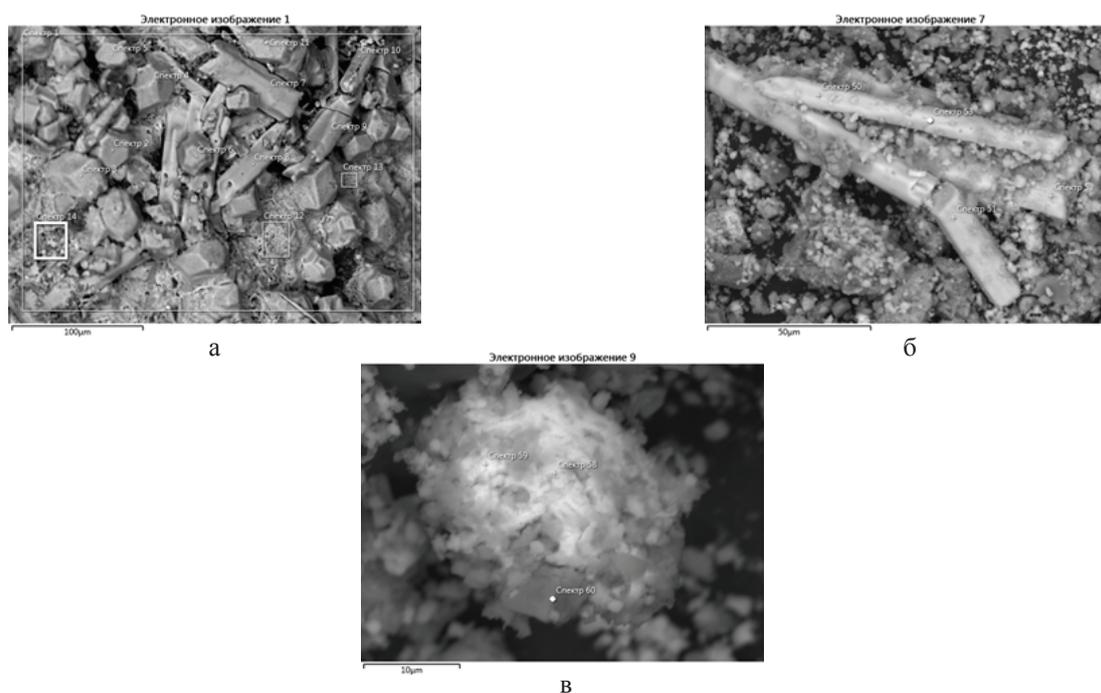


Рис. 5. Микрофотографии участков образца 1-2 с обозначением областей, в которых производился элементный анализ состава.

Таблица 1. Результаты элементного анализа участков образца 1-2 (рис. 5а-в)

Название спектра на рис. 5а-в	Содержание элемента, ат.%						
	O	Al	Si	Cl	K	Cu	La
<b>Соотношение [Cu]/[K] 0.8–1.3</b>							
Спектр 1	24.28	5.2	1.67	38.69	14.7	15.32	0.14
Спектр 8	4.01	-	0.93	57.09	19.84	18.13	-
Спектр 14	37.85	15.17	4.29	24.62	9.35	8.36	0.36
Спектр 50	6.35	0.77	0.23	56	19.28	17.33	0.05
Спектр 51	24.29	3.78	0.9	40.95	12.99	16.97	0.12
Спектр 52	50.77	5.66	3.41	25.02	8.35	6.69	0.09
Спектр 53	7.99	0.96	0.33	54.88	18.84	16.95	0.06
<b>Соотношение [Cu]/[K] 0.47–0.57</b>							
Спектр 3	5.05	0.31	-	54.21	26.7	13.72	-
Спектр 4	8.26	0.31	-	50.59	27.68	13.16	-
Спектр 5	16.08	1.36	0.11	45.75	24.01	12.56	0.12
Спектр 6	6.48	0.22	0.14	52.98	25.45	14.64	0.09
Спектр 11	5.6	0.45	0.31	53.37	25.51	14.77	-
<b>Соотношение [Cu]/[K] 1.5–2.9</b>							
Спектр 2	7.17	1.23	0.34	52.04	15.05	24.17	
Спектр 7	6.01	0.8	0.23	54.3	15.51	23.17	
Спектр 9	9.67	1.59	0.44	49.72	15.04	23.54	
Спектр 10	8.27	1.95	0.56	43.18	11.87	34.18	
Спектр 12	9.7	5.4	3.33	38.94	11.65	30.8	0.19
<b>Соотношение [Cu]/[K] 13.5</b>							
Спектр 13	18.66	11.49	2.25	13.42	3.74	50.45	
<b>Соотношение [Cl]/[La] =2.4–2.8</b>							
Спектр 58	25.4	11.63	2.5	40.72	1.27	1.51	16.98
Спектр 59	35.02	7.62	1.9	39.69	0.88	0.53	14.35

В образце 2 медьсодержащие фазы представляют собой в основном гидрохлорид состава  $\text{Cu}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$  (рис. 6). Возможно также присутствие паратакамита  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , образование которого в процессе катализа отмечалось ранее Роуко в [21], а также безводного двойного хлорида  $\text{K}_2\text{CuCl}_4$ .

Содержащие лантан фазы методом рентгенофазового анализа идентифицировать не удалось.

### Кинетические закономерности

Эксперименты проведены в условиях, максимально приближенных к условиям безградиентного реактора: конверсии реагентов оставались минимальными (менее 20%). Это было достигнуто уменьшением времени контакта реагентов с катализатором до 0.03 с во всех проведенных опытах. Дальнейшее уменьшение времени контакта было нецелесообразно ввиду возрастания объемной скорости реагентов, уменьшения содержания продуктов в реакционном газе и, следовательно, увеличения погрешностей анализа и расчета результатов эксперимента. Условия кинетических экспериментов: температура 400°C, давление 0.1–0.9 МПа, объемная скорость газов 16.1 л/ч, начальное соотношение реагентов варьировалось (табл. 2).

На основе полученных данных (табл. 2) были оценены 5 степенных уравнений скорости образования ХМ: без учета влияния воды и хлора, с учетом влияния воды, с учетом влияния хлора, с учетом влияния и воды, и хлора при атмосферном и повышенном давлении.

Поскольку азот не принимает участия в реакции, а вводился только для поддержания заданного значения объемной скорости при варьировании парциальных давлений реагентов, то в кинетических уравнениях азот не принимали в расчет.

Константы для 5 вариантов степенных уравнений (табл. 3) были рассчитаны для модели безградиентного реактора. Для лучшего из уравнений оценены порядки по парциальным давлениям реагентов при повышенном давлении.

Первая модель учитывает влияние концентрации исходных реагентов: метана, кислорода и хлористого водорода. Среднестатистическая ошибка этого уравнения составила 13.0%. При добавлении в уравнение концентрации хлора (модель 2) – компонента, являющегося, как известно из литературы [14], непосредственным участником процесса хлорирования метана, – ошибка уменьшилась незначительно (до 12.35%). При использовании уравнения, учитывающего концентрации исходных реагентов и воды (модель 3) погрешность уменьшилась до 7.6%. Последней рассмотренной моделью было уравнение, включающее концентрации всех компонентов (модель 4). Погрешность для него оказалась равна погрешности для модели 3, что указывает на нулевой порядок по хлору и относительно высокий порядок по воде, который сравним с порядком по метану. Поскольку погрешность для данной модели наименьшая среди рассмотренных, а коэффициент корреляции наибольший, то данную модель было решено использовать для проверки кинетических закономерностей процесса ОХМ в более широком диапазоне изменения давления (модель 4Р). Увеличение погрешности при добавлении в модель опытов при повышенном давлении можно объяснить недостаточностью степенной функции для описания процесса ОХМ в большем диапазоне изменения условий.

На рис. 7 и 8 представлены графики, связывающие экспериментальные и расчетные значения скорости образования ХМ для моделей 4 и 4Р.

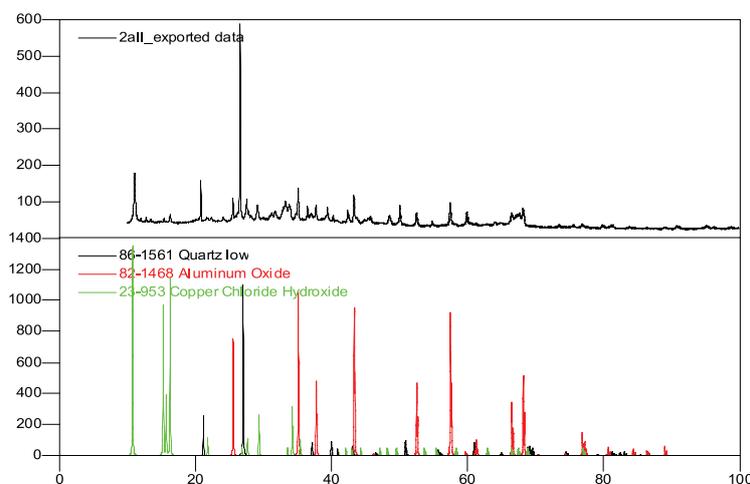


Рис. 6. Фазовый состав образца 2.

Таблица 2. Экспериментальные кинетические данные процесса ОХМ

№ п/п	Мольные концентрации исходных реагентов, · 10 <sup>-3</sup> моль/л				Селективность образования ХМ, %	Скорость образования ХМ на 1 мл катализатора, г/(мл·ч)
	Азот	Метан	Хлористый водород	Кислород		
1	4.53	12.22	0.91	0.45	98.70	0.50
2	0.91	15.85	0.91	0.45	98.22	0.70
3	10.41	6.34	0.91	0.45	98.27	0.24
4	14.03	2.72	0.91	0.45	98.13	0.14
5	10.41	6.34	0.91	0.45	99.00	0.23
6	7.70	9.05	0.91	0.45	98.47	0.31
7	4.98	12.22	0.45	0.45	98.29	0.43
8	3.62	12.22	1.81	0.45	97.54	0.60
9	2.72	12.22	2.72	0.45	97.41	0.47
10	1.81	12.22	3.62	0.45	97.00	0.44
11	0.91	12.22	4.53	0.45	97.57	0.34
12	0.91	12.22	4.53	0.45	98.97	0.48
13	4.71	12.22	0.91	0.27	99.00	0.32
14	4.98	12.22	0.45	0.45	99.18	0.30
15	4.07	12.22	0.91	0.91	98.93	0.45
16	3.17	12.22	0.91	1.81	98.49	0.57
17	3.17	12.22	0.91	1.81	98.18	0.65
18	4.98	12.22	0.91	0	99.62	0.08
19	2.27	12.22	0.91	2.72	98.63	0.41
20	4.53	12.22	0.91	0.45	98.96	0.27
21	4.98	12.22	0.91	0	99.82	0.08
22	4.53	12.22	0.91	0.45	97.25	0.60
23	4.53	12.22	0.91	0.45	97.03	0.62
24	27.16	73.34	5.43	2.72	95.07	5.05
25	40.75	110.01	8.15	4.07	95.55	7.33
26	13.58	36.67	2.72	1.36	96.64	1.73
27	13.58	36.67	2.72	1.36	96.97	2.35
28	27.16	73.34	5.43	2.72	95.77	5.02

Таблица 3. Кинетические степенные модели процесса ОХМ в безградиентном реакторе

№ п/п	Описание	Степенное кинетическое уравнение скорости образования хлористого метила	Наблюдаемая константа скорости	Среднестатистическая погрешность, %	Коэффициент корреляции
1	Влияние метана, кислорода и хлористого водорода	$r = \underline{k} \times P_{O_2}^{0.14} \times P_{CH_4}^{1.07} \times P_{HCl}^{0.01}$	1.54 л <sup>0.2</sup> /(ч·моль <sup>0.2</sup> )	12.97	0.865
2	Влияние метана, кислорода, хлористого водорода и хлора*	$r = \underline{k} \times P_{CH_4}^{1.07} \times P_{HCl}^{0.06} \times P_{Cl_2}^{0.24}$	6.25 л <sup>0.4</sup> /(ч·моль <sup>0.4</sup> )	12.35	0.878
3	Влияние метана, кислорода, хлористого водорода и воды*	$r = \underline{k} \times P_{CH_4}^{0.69} \times P_{HCl}^{0.04} \times P_{H_2O}^{0.68}$	55.75 л <sup>0.4</sup> /(ч·моль <sup>0.4</sup> )	7.64	0.960
4	Влияние метана, кислорода, хлористого водорода, воды и хлора*	$r = \underline{k} \times P_{CH_4}^{0.69} \times P_{HCl}^{0.04} \times P_{H_2O}^{0.68}$	55.52 л <sup>0.4</sup> /(ч·моль <sup>0.4</sup> )	7.64	0.960
4P	Влияние метана, кислорода, хлористого водорода, воды и хлора при повышенном давлении*	$r = \underline{k} \times P_{CH_4}^{0.70} \times P_{HCl}^{0.01} \times P_{H_2O}^{0.44}$	4.72 л <sup>0.15</sup> /(ч·моль <sup>0.15</sup> )	11.17	0.925

\*для веществ, не приведенных в уравнении, степень равна нулю.

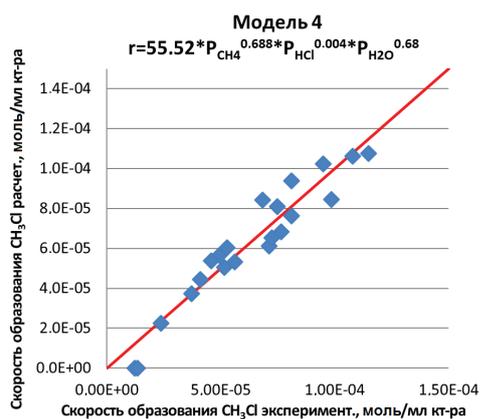


Рис. 7. Качество описания моделью 4

$r = k \times P_{CH_4}^{0.69} \times P_{HCl}^{0.04} \times P_{H_2O}^{0.68}$  скорости образования  $CH_3Cl$  при варьировании парциальных давлений метана, кислорода и хлористого водорода.

### Заключение

При сравнении пяти кинетических уравнений видно, что вода довольно существенно ускоряет реакцию окислительного хлорирования метана (порядок по концентрации воды изменяется в диапазоне от 0.44 до 0.68, в зависимости от гипотезы), что сравнимо со степенью влияния метана (в диапазоне от 0.69 до 1.07, в зависимости от гипотезы), тогда как концентрации кислорода и хлора не влияют на скорость образования ХМ практически для всех приведенных степенных уравнений, а порядок по концентрации хлористого водорода близок к нулю. Таким образом, нецелесообразно исключать влияние воды и метана из степенных моделей [13, 14]. Это также подтверждается результатами расчетов с использованием модели 3, в которой отсутствует концентрация воды. Насколько нам известно, ранее влияние воды в процессе ОХМ исследовалось только в работе Ро-

### Список литературы:

1. Треггер Ю.А., Розанов В.Н., Флид М.Р. Каталитический способ переработки метана: пат. 2394805 Рос. Федерация. № 2008115140/04; заявл. 24.04.2008; опубл. 27.10.2010. Бюл. № 20.
2. Roka K. Пат. № 186270 Англия (1921); Пат. № 478083 Германии (1923).
3. Розанов В.Н. Опытная проверка процесса окислительного хлорирования метана в действующем производстве хлорметанов // Химическая промышленность. 1996. № 6. С. 351–356.
4. Треггер Ю.А., Розанов В.Н., Трусов Л.И., Мурашова О.П., Яськова В.Я., Силина И.С. Способ каталитического пиролиза хлористого метила: пат. 2522575 Рос. Федерация. № 2013111924/04; заявл. 18.03.2013; опубл. 20.07.2014. Бюл. № 20.

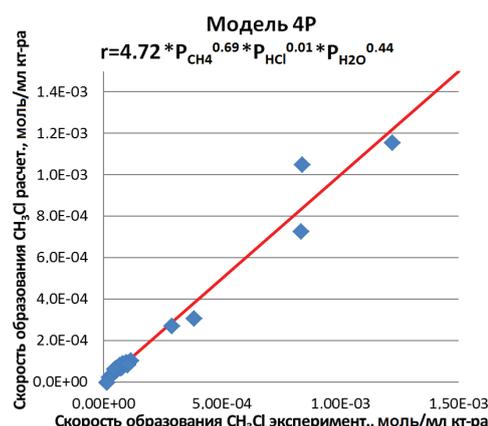


Рис. 8. Качество описания моделью 4P

$r = k \times P_{CH_4}^{0.70} \times P_{HCl}^{0.01} \times P_{H_2O}^{0.44}$  скорости образования  $CH_3Cl$  при варьировании парциальных давлений метана, кислорода и хлористого водорода при повышенном давлении.

занова и Аглулина [25]. Но авторами были рассмотрены побочные реакции воды с образующимися хлорметанами, приводящие к образованию оксидов углерода, а не с реагентами.

Влияние побочных продуктов (метилхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод и продукты глубокого окисления метана) не принималось нами в расчет, поскольку в кинетических условиях селективность данного процесса по ХМ была свыше 95% (а в некинетических свыше 90%) и, следовательно, концентрации побочных продуктов, за исключением воды, образующейся в первую очередь в реакции Дикона, в системе были незначительными.

Для выяснения причин относительно высокой погрешности расчета, полученной для расширенного набора данных, и для выявления механизма влияния воды на процесс ОХМ планируется дальнейшая обработка данных с учетом широкого круга содержательных моделей.

### References:

1. Treger Yu.A., Rozanov V.N., Flid M.R. Catalytic methane processing: pat. RU № 2394805. 2010. (in Russ.).
2. Roka K. Patent № 186270 England (1921); Patent № 478083 Germany (1923).
3. Rozanov V.N. Experimental testing of the process of oxidative chlorination of methane in the current production of chloromethanes // Khimicheskaya promyshlennost' (Chemical Industry). 1996. № 6. P. 351–356. (in Russ.).
4. Treger Yu.A., Rozanov V.N., Trusov L.I., Murashova O.P., Yas'kova V.Ya., Silina I.S. Method of the catalytic pyrolysis of methyl chloride.: pat. RU 2522575. 2014. (in Russ.).
5. Taraban'ko V.E., Taraban'ko N.V., Koropachinskaya N.V. Method of the production of

5. Тарабанько В.Е., Тарабанько Н.В., Коропачинская Н.В. Способ получения хлора каталитическим окислением хлористого водорода: пат. 2409516 Рос. Федерация. № 2009115089/05; заявл. 20.04.2009; опубл. 20.01.2011. Бюл. № 2.
6. Тарабанько В.Е., Тарабанько Н.В. Ванадиевый катализатор окисления хлористого водорода в хлор молекулярным кислородом: пат. 2440927 Рос. Федерация; № 2010135118/05; заявл. 20.08.2010; опубл. 27.01.2012.
7. Mleczko L., Schlüter O., Schubert S., Wolf A. Verfahren zur Erhöhung der Langzeitstabilität und Aktivität von Ruthenium-Katalysatoren: pat. DE 102007020143 A1. № DE200710020143; заявл. 26.04.2007; опубл. 30.10.2008.
8. Iwanaga K., Suzuta T., Mori Ya., Yoshii M. Method for producing chlorine: pat. US 6977066 B1. № US 09/889,625; заявл. 19.01.2000; опубл. 20.12.2005.
9. Brettschneider O., Glaeser A., Klatt K.-U., Wang J., Welz C., Werner K. Prozess zur Herstellung von Chlor aus HCl: pat. DE 102007020148 A1. 2008.
10. Розанов В.Н., Тререр Ю.А. Одноступенчатый адиабатический каталитический реактор для процесса оксихлорирования метана // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 3. С. 49–53.
11. Розанов В.Н., Гвозд Е.В., Кернерман В.А., Светланов Е.Б., Трушечкина М.А., Тререр Ю.А. Исследование кинетики реакции оксихлорирования метана в реакторе с виброзвешенным слоем катализатора // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 1. С. 148–154.
12. Аглулин А.Г. Кинетические закономерности и некоторые вопросы механизма реакции окислительного хлорирования метана на трегерных медьсодержащих солевых катализаторах: дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1979.
13. Аглулин А.Г. Кинетика и возможный механизм окисления хлористого водорода на нанесенных медьсодержащих солевых катализаторах. I. Кинетические закономерности окисления HCl в реакциях Дикона и оксихлорирования метана на медькалиевом солевом катализаторе // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 5. С. 599–609.
14. Аглулин А.Г. Кинетика и возможный механизм окисления хлористого водорода на нанесенных медьсодержащих солевых катализаторах. II. Кинетические закономерности окисления HCl в реакциях Дикона и оксихлорирования метана на катализаторе  $\text{CuCl}_2\text{-KCl-LaCl}_3$  // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 5. С. 610–620.
15. Slama I., Kodejš Z. Oxidation of hydrogen chloride with oxygen, catalysed by copper chlorides deposited on a carrier // Collect. Czech. Chem. Commun. 1970. V. 36. P. 2691–2697.
16. Ruthven D.M., Kenney C.N. The kinetics of oxygen absorption in molten salts containing cuprous chloride // Chem. Eng. Sci. 1967. V. 22. № 12. P. 1561–1576.
17. Shahovceva G.A., Vasil'eva I.B., Avetisov A.K., Gel'bshtejn A.I. Kinetics and mechanism of catalytic oxidation of hydrogen chloride. // Кинетика и катализ (Kinetics and Catalysis). 1970. V. 11. P. 1469–1478. (in Russ.).
18. Duderov G.N. Praktikum on ceramics and refractory technology. Moscow, 1953. (in Russ.).
- chlorine by catalytic oxidation of hydrogen chloride: pat. RU 2409516 C1. 2011. (in Russ.).
6. Taraban'ko V.E., Taraban'ko N.V. Vanadium catalyst for the oxidation of hydrogen chloride to chlorine by molecular oxygen: pat. RU 2 440 927 C1. 2012. (in Russ.).
7. Mleczko L., Schlüter O., Schubert S., Wolf A. Verfahren zur Erhöhung der Langzeitstabilität und Aktivität von Ruthenium-Katalysatoren: pat. DE 102007020143 A1. 2008.
8. Iwanaga K., Suzuta T., Mori Ya., Yoshii M. Method for producing chlorine: pat. US 6977066 B1. 2005.
9. Brettschneider O., Glaeser A., Klatt K.-U., Wang J., Welz C., Werner K. Prozess zur Herstellung von Chlor aus HCl: pat. DE 102007020148 A1. 2008.
10. Rozanov V.N., Treger Yu.A. One-stage adiabatic catalytic reactor for the process of oxychlorination of methane // Kataliz v promyshlennosti (Catalysis in Industry). 2015. V. 15, № 3. P. 49–53. (in Russ.).
11. Rozanov V.N., Gvozd E.V., Kernerman V.A., Svetlanov E.B., Trushechkina M.A., Treger Yu.A. Kinetic investigation of the reaction of oxychlorination of methane in a reactor with a vibrating suspended catalyst bed// Кинетика и катализ (Kinetics and Catalysis). 1989. V. 30, № 1. P. 148–154. (in Russ.).
12. Aglulin A.G. Kinetics and some questions of the mechanism of the reaction of oxidative chlorination of methane on trehgerous copper-containing salt.: PhD dissertation. Moskva: NIFHI im. L.Ya. Karpova, 1979. (in Russ.).
13. Aglulin A.G. Kinetics and mechanism of hydrogen chloride oxidation on copper-containing salt catalysts. I. Kinetics of HCl oxidation in Deacon reaction and reaction of oxychlorination of methane on a copper-catalyzed salt catalyst// Кинетика и катализ (Kinetics and Catalysis). 2014. V. 55, № 5. P. 599–609. (in Russ.).
14. Aglulin A.G. Kinetics and mechanism of hydrogen chloride oxidation on copper-containing salt catalysts. Kinetics of HCl oxidation in Deacon reaction and reaction of oxychlorination of methane on a catalyst  $\text{CuCl}_2\text{-KCl-LaCl}_3$ // Кинетика и катализ (Kinetics and Catalysis). 2014. V. 55, № 5. P. 610–620. (in Russ.).
15. Slama I., Kodejš Z. Oxidation of hydrogen chloride with oxygen, catalysed by copper chlorides deposited on a carrier // Collect. Czech. Chem. Commun. 1970. V. 36. P. 2691–2697.
16. Ruthven D.M., Kenney C.N. The kinetics of oxygen absorption in molten salts containing cuprous chloride // Chem. Eng. Sci. 1967. V. 22, № 12. P. 1561–1576.
17. Shahovceva G.A., Vasil'eva I.B., Avetisov A.K., Gel'bshtejn A.I. Kinetics and mechanism of catalytic oxidation of hydrogen chloride. // Кинетика и катализ (Kinetics and Catalysis). 1970. V. 11. P. 1469–1478. (in Russ.).
18. Duderov G.N. Praktikum on ceramics and refractory technology. Moscow, 1953. (in Russ.).

17. Шаховцева Г.А., Васильева И.Б., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И. Кинетика и механизм каталитического окисления хлористого водорода // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 1469–1478.
18. Дудеров Г.Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. М.: Стройиздат, 1953. 383 с.
19. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Силина И.С., Мурашова О.П., Яськова В.Я., Брук Л.Г. Исследование процесса окислительного хлорирования метана при повышенных давлениях // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 3. С. 95–98.
20. Кацман Е.А., Беренблум А.С. Пакет программ для построения и анализа кинетических моделей и его применение: учебно-метод. пособие. М.: ИПЦ МИТХТ, 2010. 48 с.
21. Rouco A.J. Low-temperature ethylene oxyhydrochlorination: effects of supports and promoters on the mobilities of active species in  $\text{CuCl}_2$  catalysts // *J. Catalysis*. 1995. V. 157. № 2. P. 380–387.
22. Xueju L.D., Jie L.D., Guangdong Z.D., Kaiji Z.D., Wenxing L., Tiexin C. Ethane oxychlorination over  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  supported  $\text{CuCl}_2\text{-KCl-LaCl}_3$  // *Catalysis Lett.* 2005. V. 100. № 3-4. P. 153–159.
23. Muddada N.B., Olsbye U., Leofanti G., Gianolio D., Bonino F., Bordiga S., Fuglerud T., Vidotto S., Marsella A., Lamberti C. Quantification of copper phases, their reducibility and dispersion in doped- $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for ethylene oxychlorination // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 8437–8449.
24. Podkolzin S., Stangland E., Jones M., Peringer E., Lercher J.A. Methyl chloride production from methane over lanthanum-based catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 9. P. 2569–2576.
25. Розанов В.Н., Аглулин А.Г. Кинетика и возможный механизм окислительного гидролиза хлорметанов в реакции оксихлорирования метана // Тезисы докл. V Всес. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов». Баку, 1991. С. 116–117.
19. Treger Yu.A., Rozanov V.N., Silina I.S., Murashova O.P., Yas'kova V.Ya., Bruk L.G. Study of the process of oxidative chlorination of methane at the elevated pressure // *Vestnik MITHT (Fine Chem. Technol.)*. 2013. V. 8, № 3. P. 95–98. (in Russ.).
20. Katsman E.A., Berenblyum A.S. Programs for the modeling and analysis of kinetic models and its application. Moscow: MITHT, 2010. 48 p. (in Russ.).
21. Rouco A.J. Low-temperature ethylene oxyhydrochlorination: effects of supports and promoters on the mobilities of active species in  $\text{CuCl}_2$  catalysts // *J. Catalysis*. 1995. V. 157, № 2. P. 380–387.
22. Xueju L.D., Jie L.D., Guangdong Z.D., Kaiji Z.D., Wenxing L., Tiexin C. Ethane oxychlorination over  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  supported  $\text{CuCl}_2\text{-KCl-LaCl}_3$  // *Catalysis Lett.* 2005. V. 100, № 3-4. P. 153–159.
23. Muddada N.B., Olsbye U., Leofanti G., Gianolio D., Bonino F., Bordiga S., Fuglerud T., Vidotto S., Marsella A., Lamberti C. Quantification of copper phases, their reducibility and dispersion in doped- $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for ethylene oxychlorination // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 8437–8449.
24. Podkolzin S., Stangland E., Jones M., Peringer E., Lercher J.A. Methyl chloride production from methane over lanthanum-based catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129, № 9. P. 2569–2576.
25. Rozanov V.N., Aglulin A.G. Kinetics and mechanism of oxidative hydrolysis of chloromethanes in the reaction of methane oxychlorination // Abstracts of V All-Union Conference "Current state and prospects of development of theoretical bases of organochlorine products' production". Baku, 1991. P. 116–117. (in Russ.).

### Об авторах:

**Силина Ирина Сергеевна**, аспирант кафедры общей химической технологии Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); младший научный сотрудник ООО «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Кацман Евгений Александрович**, доктор химических наук, профессор кафедры общей химической технологии Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Трегер Юрий Анисимович**, доктор химических наук, профессор, советник генерального директора ООО «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Розанов Вячеслав Николаевич**, кандидат химических наук, эксперт ООО «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Исхакова Людмила Дмитриевна**, кандидат химических наук, заведующий Аналитическим центром ФГБОН Научного центра волоконной оптики РАН (119333, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 38).

**Ермаков Роман Павлович**, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Аналитического центра ФГБОН Научного центра волоконной оптики РАН (119333, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 38).

**Колташев Василий Васильевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Аналитического центра ФГБОН Научного центра волоконной оптики РАН (Россия, 119333, Москва, ул. Вавилова, д. 38)

**Брук Лев Григорьевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химической технологии Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).