

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7+542.944.03+66.040.27

СИНТЕЗ ХЛОРИДОВ ЖЕЛЕЗА ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАЗОФАЗНОЙ
ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА
НА ОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)

А. А. МАНТАШЯН, В. А. МАРТИРОСЯН, Н. З. ЕДИГАРЯН и
Г. Ц. ВАРДЕРЕСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступила 25 X 1984

Изучен процесс хлорирования оксида железа (III) в условиях воздействия цепной газофазной реакции хлорирования метана. Установлено, что образование хлоридов железа наблюдается начиная с ~ 650 К. При соотношении в смеси хлор-метан 1:1 Fe_2O_3 направленно превращается в $FeCl_3$. Увеличение содержания метана в четыре раза приводит к тому, что наряду с $FeCl_3$ образуется также $FeCl_2$. Изучены кинетические закономерности процесса в интервале 600—1200 К для двух указанных составов хлор-метан.

Рис. 5, библиографические ссылки 8.

В последнее время было показано, что цепные газофазные реакции при контактировании с твердыми неорганическими веществами могут вызвать интенсивные превращения в твердой фазе [1—4]. Так, проведение реакции окисления водорода и углеводородов в контакте с сульфидными металлами приводит к десульфуризации сульфидов с образованием сероводорода и других серосодержащих продуктов при сравнительно низких температурах [1, 3, 4]. Эффективным оказалось также воздействие газофазной реакцией хлорирования водорода на оксид железа (III), приводящее к образованию хлорида железа (III) [2]. В ходе этих процессов возникают высокие концентрации атомов и радикалов, обладающих исключительно высокой реакционной способностью [5], которые, естественно, могут реагировать также с твердыми веществами.

При хлорировании водорода в контакте с Fe_2O_3 образующиеся в цепной реакции атомы водорода являются активными восстановителями, а атомы хлора соответственно участвуют в процессе хлорирования. В результате процесс протекает с малой эффективной энергией активации ($E = 10,7 \pm 1,6$ кДж/моль) и при более низких температурах (673—973 К) по сравнению с процессом, в котором восстановление и последующее хлорирование оксида железа осуществляются в условиях воздействия молекулярным хлористым водородом ($E = 39,5 \pm 2,8$ кДж/моль) [2].

Очевидно, восстановительный процесс могут вести не только атомы водорода, но и другие свободные радикалы. Исходя из этого процессы восстановления оксида и хлорирования железа, по-видимому, можно осуществлять также путем воздействия другими цепными газофазными реакциями.

С этой целью в настоящей работе изучался процесс превращения Fe_2O_3 под воздействием цепной газовой реакции хлорирования природного газа. Процесс хлорирования железа и его оксидов представляет также практический интерес и может быть использован как для получения хлоридов железа, так и для очистки концентратов и руд от нежелательных примесей железа путем осуществления транспортной реакции.

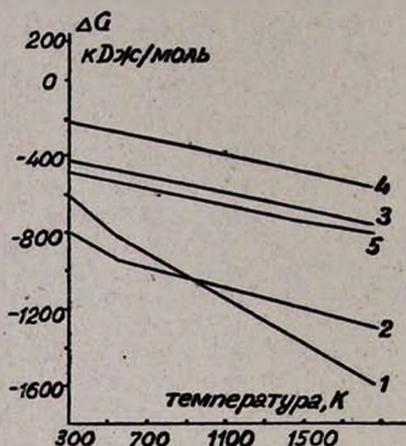
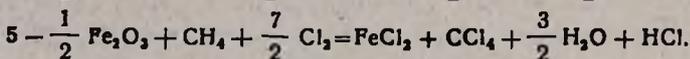
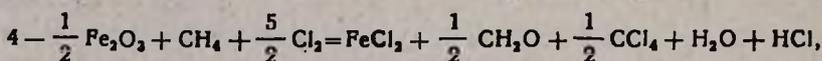
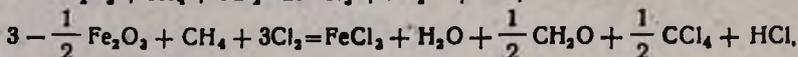
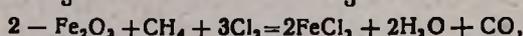
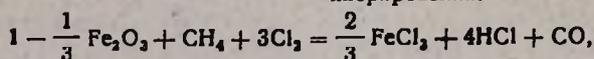


Рис. 1. Зависимость значения энергии Гиббса от температуры для реакции хлорирования:



Для оценки вероятности протекания превращений в системе $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ были рассчитаны изменения значений свободной энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ в широком интервале температур (300—1500 K) с использованием табличных термодинамических данных [6, 7]. Рассмотрены различные варианты брутто-уравнений, отражающих начальные и конечные состояния системы. Эти данные представлены на рис. 1. Полученные значения ΔG для различных случаев лежат в интервале $-100 \div (-1500)$ кДж/моль и свидетельствуют о возможности эффективного превращения в изученной системе. Изломы на кривых температурной зависимости ΔG связаны с фазовыми переходами FeCl_3 при $T = 576-592$ K, FeCl_2 при $T = 1285$ K.

Методика эксперимента

Опыты проводились на струевой установке, подробно описанной в работе [2]. Реактор—кварцевая цилиндрическая трубка с $d = 23$ мм и

$l=70$ см, обогревался в электрической печи, снабженной терморегулятором. Измерялась также температура непосредственно внутри реактора в зоне реакции с помощью платино-платинородиевой термопары в кварцевом чехле. В зону реакции через торец реактора помещалась кварцевая лодочка длиной 15 см с оксидом железа Fe_2O_3 марки «х. ч.» с размерами зерен 125—100 мкм. Образец взвешивался до и после опыта. В качестве углеводорода использовался природный газ, в котором содержание метана составляло 95—97% (остальные ~3% составляют этан, пропан и этилен). Хлор подавался из баллона. Расходы газов контролировались реометрами. Газы предварительно смешивались в шарообразном стеклянном смесителе и поступали в реактор. На выходе из реактора помещались две стеклянные ловушки—пустая и с раствором NaOH для улавливания хлоридов железа и HCl. Отходящие газы выбрасывались в атмосферу. Соотношения концентраций подаваемых в реактор газов— Cl_2 и углеводорода—варьировались в различных опытах. Опыты проводились в температурном интервале 673—1173 К, при атмосферном давлении с двумя смесями— $Cl_2:CH_4=4:1$ и 1:1. Варьировались также скорости газового потока. Образующиеся в реакции хлориды железа, оседавшие в коммуникациях в ловушке, на стенках реактора и оставшиеся в лодочке, в которой находился исходный оксид железа (III), отмывались и анализировались на содержание хлоридов железа. Хлорид железа (III) определялся трилонометрическим методом, хлорид железа (II)—перманганатометрическим, свободный хлор—методом вытеснения, а образовавшийся хлористый водород—нейтрализацией [8].

Результаты опытов и их обсуждение

Как показали опыты, при использовании смеси $Cl_2:CH_4=4:1$ наблюдается достаточно интенсивное, направленное превращение Fe_2O_3 в $FeCl_3$. В продуктах реакции в этих условиях $FeCl_2$ не обнаруживается.

Изучалась зависимость степени превращения оксида железа от продолжительности опыта при 673, 973 и 1173 К и постоянном расходе реагирующей смеси $V=0,05$ л/мин (рис. 2). Как видно, при прочих постоянных параметрах (скорость струи, температура и состав) превращение Fe_2O_3 в $FeCl_3$ на протяжении достаточно длительного времени и больших степеней превращения линейно зависит от продолжительности опыта. Отклонения от линейного роста наблюдаются лишь при больших продолжительностях опыта. При наивысшей температуре (1173 К) замедление наблюдается при продолжительности опыта 30 мин. Превращение при этом превышает 80%.

Исходя из этих результатов температурная зависимость степени превращения Fe_2O_3 в $FeCl_3$ изучалась при постоянной скорости подачи реагентов и продолжительности опыта $\tau=30$ мин. В области линейного роста превращения эти данные приводятся на рис. 3. Как видим, повышение температуры приводит к интенсификации процесса и увеличению степени превращения оксида железа в хлорид. Это следует также из данных, представленных на рис. 2. При температурах выше ~970 К

наблюдается сажевыделение в результате крекинга, которое становится все заметнее с повышением температуры. При низких температурах, особенно при 673 К, процесс сопровождается явно выраженными осцилляциями по температуре. Частота колебаний при этой температуре достигает ≈ 13 с, а амплитуда $20 \div 25$ К. С повышением температуры осцилляции затухают. Обработка данных по температурной зависимости изменения степени превращения Fe_2O_3 в FeCl_3 в координатах Аррениуса (рис. 3) показывает, что точки ложатся на две прямые с различными значениями энергий активации. При низких температурах (до 870 К) $E = 9,2 \pm 1,6$, а при более высоких $20,5 \pm 2,0$ кДж/моль. Эти результаты свидетельствуют, вероятно, о том, что с повышением температуры происходит смена лимитирующих стадий в сложном сопряженном процессе превращения Fe_2O_3 в условиях цепной газофазной реакции хлорирования. Это может быть связано, в частности, с диффузионными процессами. Однако низкие значения энергий активации говорят в пользу цепной природы процесса.



Рис. 2. Зависимость степени хлорирования Fe_2O_3 от продолжительности опыта при различных температурах для смеси состава $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 4 : 1$ при общем расходе $V = 0,05$ л/мин: 1 — 673, 2 — 973, 3 — 1173 К.

С повышением температуры усиливаются также превращения в самой газовой фазе, интенсифицируется образование HCl , падает содержание непревращенного хлора и растет содержание CO в отходящих газах (рис. 4).

Процесс хлорирования с использованием исходной смеси реагентов, более богатой углеводородом ($\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 1 : 1$), изучался при температурах 673, 783, 973 К также при продолжительности опыта 30 мин.

В этом случае изучалось и влияние скорости газового потока на процесс. Расход газовой смеси, подаваемой в реактор, изменяли в пределах от 0,0125 до 0,1000 л/мин. Установлено, что в этом случае в продуктах реакции обнаруживаются два хлорида железа— FeCl_3 и FeCl_2 . Дихлорид при этих температурах плохо возгоняется и в основном остается

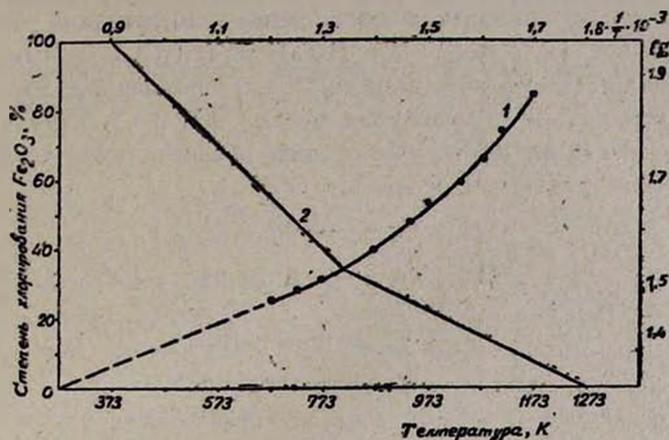


Рис. 3. 1 — Зависимость степени превращения Fe_2O_3 от температуры при соотношении $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 4 : 1$, продолжительности $\tau = 30$ мин и скорости струи $V = 0,05$ л/мин; 2 — зависимость $\lg C$ от $\frac{1}{T}$.

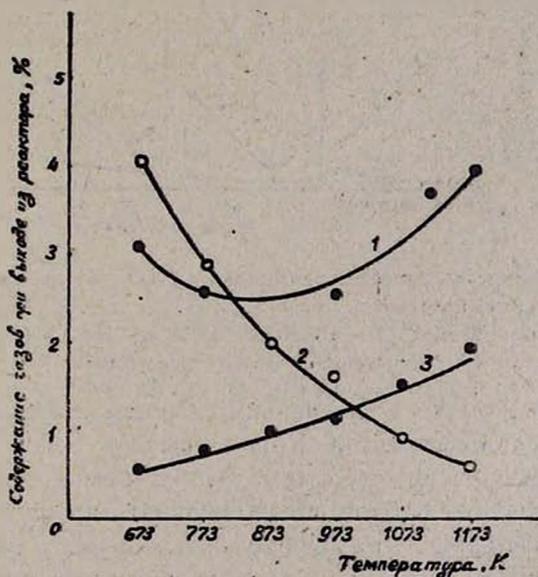


Рис. 4. Зависимость содержания компонентов в газовой смеси от температуры при выходе из реактора: 1 — HCl , 2 — Cl_2 , 3 — CO .

в лодочке, а FeCl_3 хорошо возгоняется и переходит в ловушки и коммуникации. Как показывают данные анализа, при трех изученных температурах относительное превращение в FeCl_2 намного превосходит превращение в FeCl_3 (рис. 5). В экспериментах со смесью $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 1 : 1$ в остатке Fe_2O_3 либо практически не обнаруживается, либо остается в

малых количествах (красная окраска практически исчезает). В лодочке обнаруживаются также Fe_3O_4 , FeO и полностью восстановленное железо. Эти результаты показывают, что восстановительная способность системы для данной газовой смеси более высокая. Она возрастает с увеличением содержания углеводорода в реагирующей смеси. С увеличением содержания углеводорода и уменьшением содержания хлора, естественно, может измениться соотношение концентраций углеводородных радикалов типа $\text{R}(\text{CH}_3)$, $\text{R}'(\text{CH}_2\text{Cl})$, $\text{R}''(\text{CHCl}_2)$ и атомов хлора, ведущих соответственно восстановление и хлорирование. Это связано с тем, что с изменением соотношения между CH_4 и Cl_2 изменяется соотношение скоростей элементарных стадий, обеспечивающих образование вышеуказанных радикалов и атомов Cl .

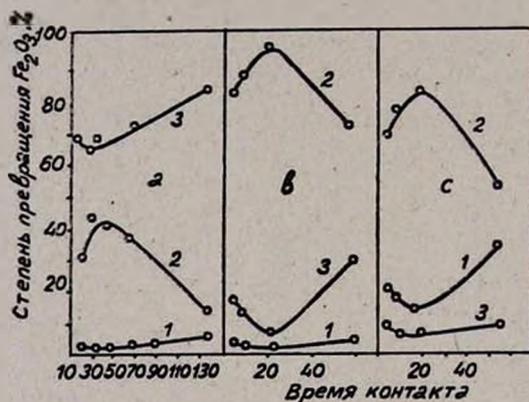
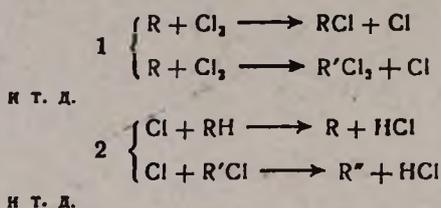


Рис. 5. Зависимость степени превращения Fe_2O_3 от времени контакта при различных температурах: а — 673, б — 873, с — 973 К и продолжительности опыта 30 мин. 1 — содержание FeCl_3 , 2 — содержание FeCl_2 , 3 — содержание лодочки после опыта.

Из рис. 5 видно, что с изменением скорости газового потока выходы хлоридов железа меняются. Кривые выхода FeCl_2 проходят через максимум, а FeCl_3 — через минимум. Это особенно четко проявляется при 973 К. Результаты опытов показывают, что время контакта оказывает существенное влияние на глубину превращения и соотношение концентраций продуктов. Совокупность полученных результатов свидетельствует о взаимосвязи превращений в твердой и газовой фазах. По ходу развития цепного процесса, в зависимости от времени пребывания реагирующей газовой смеси в реакторе, меняются глубина превращения различных радикалов и их соотношения. Это обстоятельство и может приводить к изменению соотношений выходов FeCl_2 и FeCl_3 .

Таким образом, полученные результаты и наблюдаемые закономерности показывают, что газофазные цепные реакции хлорирования

углеводородов, как и целная реакция хлорирования водорода [2], приводят к интенсифицируемому превращению Fe_2O_3 в хлориды $FeCl_3$ и $FeCl_2$. Изменением состава реагирующей смеси можно повлиять на соотношение этих продуктов. При определенных составах процесс протекает с образованием только $FeCl_3$.

ԼՐԿԱԹԻ ՔԼՈՐԻՆԵՆՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՐԿԱԹԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՄԵԹԱՆԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԳԱԶԱՑԱԶ ՀՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻՎԱՑԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ե. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ, Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ն. Զ. ԵԴԻԳԱՐՅԱՆ Ե Գ. Յ. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է երկաթի օքսիդի (III) քլորացման պրոցեսը քլոր-մեթանի գաղափար շղթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ: Ցույց է տրված, որ երկաթի քլորիդների առաջացումն սկսվում է մոտ 650 K-ից: Քլոր-մեթանի խառնուրդի 4 : 1 հարաբերության դեպքում Fe_2O_3 -ը հիմնականում փոխարկվում է $FeCl_3$ -ի: Մեթանի բանակության մեծացումը ($Cl_2 : CH_4 = 1 : 1$) բերում է այն բանին, որ $FeCl_3$ -ի հետ միասին առաջանում է և $FeCl_2$: Ուսումնասիրված են այդ պրոցեսների կինետիկական օրինաչափությունները 600—1200 K շրջանատիճանային ինտերվալում քլոր-մեթան նշված երկու հարաբերությունների պայմաններում:

SYNTHESIS OF FERRUM CHLORIDES FROM FERRUM OXIDE BY THE ACTION OF THE CHLORINE—METHANE CHAIN REACTION

A. H. MANTASHIAN, V. H. MARTIROSSIAN, N. Z. EDIGARIAN
and G. Ts. VARDERESSIAN

The chlorination process of ferrum oxide (III) has been investigated by the action of chlorine-methane gasphase chain reaction. It has been shown that the formation of ferrum chlorides begins at about 650 K. In the case of a chlorine-methane mixture ratio of 4 : 1 Fe_2O_3 is transformed principally into $FeCl_3$.

An increase in the amount of methane ($Cl_2 : CH_4 = 1 : 1$) leads to the fact that $FeCl_2$ is also formed together with $FeCl_3$. The kinetic regularities of these processes have been investigated at a temperature interval of 600—1200 K under conditions of two ratios of chlorine-methane mixtures mentioned above.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манташян А. А., Ниазян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, с. 523.
2. Мартиросян В. А., Манташян А. А., Гюльзадян А. А., Арсентьев С. Д. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, с. 751.
3. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, с. 3.
4. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, с. 73.
5. Семенов Н. Н. — О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.
6. Булак Л. Г. — Методы термодинамики в металлургии. Л., Недра, 1974.
7. Карапетянц М. Х., Карапетянц М. Л. — Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Труды Московского химико-технологического института. М., 1961, т. 34.
8. Савинкова Е. И., Вильямский Я. Е., Цыганков Ю. М., Малышева Л. Н. — Сборник трудов Уральского политехнического института, 1966, с. 46.