

Н. К. МАЛИНИН, член-корреспондент АН СССР М. Г. СЛИНЬКО,
Ю. Ш. МАТРОС, В. Г. ГОРСКИЙ

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТРИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРЦИАНА
НА АКТИВНОМ УГЛЕ**

Реакция тримеризации хлорциана $3\text{ClCN} \rightleftharpoons (\text{ClCN})_3$ протекает в температурной области $280\text{--}520^\circ\text{C}$ на катализаторе — активном угле. Каталитическая активность угля не остается постоянной и заметно снижается. При температуре выше 430° заметна обратная реакция. Экспериментальные исследования равновесия в системе хлорциан-цианурхлорид позволили определить константу равновесия реакции тримеризации

$$\lg K_p = 18400/T - 22,48. \quad (1)$$

Исследования скорости реакции проводились в проточном реакторе полного перемешивания в отсутствие искажающего влияния процессов переноса вещества и тепла к наружной и внутренней поверхности катализатора. Концентрация хлорциана в смеси с цианурхлоридом изменялась от 0,08 до 0,94 м. д. Крупность зерна активного угля варьировалась от 0,2 до 1 мм. В качестве примера на рис. 1 точками представлены некоторые экспериментальные данные о скорости реакции в зависимости от концентрации хлорциана для различных моментов времени.

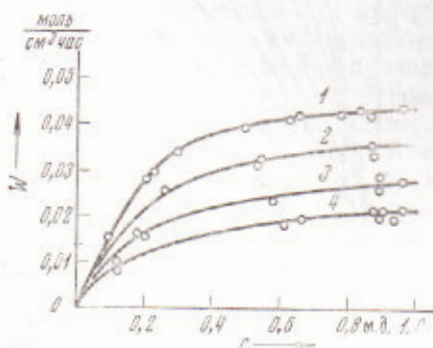


Рис. 1. Зависимость скорости реакции тримеризации от концентрации для температуры 360° . Кривые рассчитаны на основе найденных кинетических констант, точки — экспериментальные данные. 1, 2, 3, 4 — скорости реакции для 1, 2, 3, 4 часа соответственно

Для построения кинетической модели с учетом обратной реакции были использованы результаты опытов, проведенных при температурах выше 430° . Экспериментальные данные описываются выражением

$$W_0 = \frac{KC_1}{1 + KC_1} \left\{ 1 - \left[\frac{(C_2/C_1)}{K_p} \right]^{0,33} \right\}, \quad (3)$$

где C_2 — концентрация цианурхлорида.

Как видно из приведенных результатов (рис. 1), скорость тримеризации хлорциана уменьшается во времени. Падение активности катализатора связано с блокировкой его внутренней поверхности побочными продуктами реакции. Поверхность отработанного катализатора в ~ 30 раз меньше поверхности свежего. Скорость тримеризации с учетом изменения активности катализатора во времени можно представить в виде

$$W = W_0(1 - \eta), \quad (4)$$

$$d\eta/d\tau = f_{\text{отр}}(T_1, C_1)(1 - \eta),$$

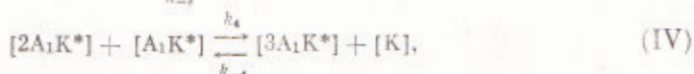
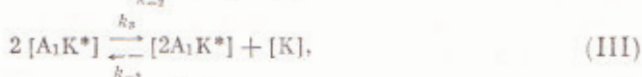
где W — значение скорости реакции в момент времени τ , $f_{\text{отр}}$ — функция отравления, зависящая от температуры и концентрации хлорциана, η — доля отравленной поверхности катализатора. Функция отравления может быть также представлена в виде:

$$f_{\text{отр}} = K_{\text{отр}} C_1 / (1 + BC_1), \quad (5)$$

где $K_{\text{отр}} = 521e^{-7000/RT}$. Значения коэффициента B и его температурная зависимость практически совпадают с найденными ранее для реакции тримеризации. Полная кинетическая модель тримеризации хлорциана с учетом отравления катализатора может быть представлена:

$$W = \frac{KC_1}{1 + BC_1} \left\{ 1 - \left[\frac{(C_2/C_1^3)}{K_p} \right]^{0.33} \right\} (1 - \eta), \quad \frac{d\eta}{d\tau} = \frac{K_{\text{отр}} C_1}{1 + BC_1} (1 - \eta). \quad (6)$$

Полученные кинетические закономерности позволяют предположить следующий механизм реакции тримеризации:



где A_1 — обозначение хлорциана, B_1 — обозначение цианурхлорида, $[K]$ — активный центр катализатора, k_i, k_{-i} ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) — константы соответствующих стадий. По предлагаемому механизму вначале адсорбируется хлорциан и из этого состояния он может переходить либо в реакционное состояние по стадии (II), либо в прочно адсорбируемое соединение, отравляющее катализатор по стадии (VI).

Из предположения, что лимитирующими в этом процессе являются стадии (II) и (VI), вытекают кинетические уравнения:

$$W = K_1 k_2 C_1 \left(1 - \sqrt[3]{\frac{1}{K_1^3 K_2^3 K_3 K_4 K_5} \frac{C_2}{C_1^3}} \right) (1 - \eta) \times \\ \times \left(1 + K_1 C_1 + \sqrt[3]{\frac{K_2 C_2}{K_3 K_4 K_5}} + \sqrt[3]{\frac{K_3 C_2^2}{K_4^2 K_5^2}} + \frac{C_2}{K_5} \right)^{-1}, \quad (7)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = K_1 k_6 C_1 (1 - \eta) / \left(1 + K_1 C_1 + \sqrt[3]{\frac{K_2 C_2}{K_3 K_4 K_5}} + \sqrt[3]{\frac{K_3 C_2^2}{K_4^2 K_5^2}} + \frac{C_2}{K_5} \right),$$

где K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 — константы равновесия соответствующих стадий. Эти уравнения (7) согласуются с построенной выше моделью, если соотношение констант равновесия стадий таково, что можно пренебречь членами, содержащими C_2 в дробных степенях, и учесть, что $C_1 + C_2 = 1$.