

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska



MONIKA MARIA JAROSIŃSKA

**FUNKCJONALIZACJA METANU W OLEUM PRZY ZASTOSOWANIU
PIERWIASTKÓW GRUPY 17 JAKO KATALIZATORÓW**

Promotor:
dr hab. inż. Beata Michalkiewicz prof. ZUT

Szczecin, 2010

Spis treści

1. Piśmiennictwo	4
1.1. Wstęp	4
1.2. Problemy selektywnego utleniania metanu	5
1.3. Utlenianie metanu w środowisku wodnym	8
1.4. Utlenianie metanu w środowisku mocnych kwasów	9
1.4.1. Związki rtęci jako katalizatory	11
1.4.2. Związki palladu jako katalizatory	13
1.4.3. Związki platyny jako katalizatory	15
1.4.4. Związki jodu jako katalizatory	19
1.4.5. Związki innych pierwiastków jako katalizatory	19
1.5. Utlenianie metanu w innych rozpuszczalnikach organicznych	20
2. Cel pracy	23
3. Aparatura i metodyka pomiarów	23
3.1. Metody analityczne stosowane w badaniach	23
3.2. Wzory stosowane do obliczeń	24
3.3. Proces utleniania metanu prowadzony w warunkach podwyższonego ciśnienia	25
3.4. Proces utleniania metanu prowadzony w warunkach ciśnienia atmosferycznego	26
4. Wyniki badań i dyskusja	27
4.1. Badanie aktywności pierwiastków z grupy 17 i ich związków	27
4.1.1. Wnioski	36
4.2. Badanie procesu utleniania metanu zachodzącego pod ciśnieniem atmosferycznym	37
4.2.1. Wnioski	42
4.3. Badanie procesu utleniania metanu w warunkach podwyższonego ciśnienia	42
4.4. Sformułowanie równania kinetycznego dla procesu utleniania metanu w oleum w warunkach podwyższonego ciśnienia	47
4.5. Wnioski	61

Streszczenie

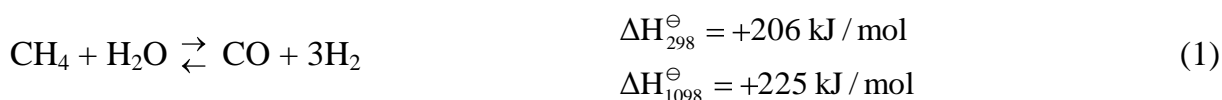
Praca dotyczy utleniania metanu w oleum do wodorosiarczynu metylu, który może być następnie surowcem do otrzymania metanolu. Badano możliwość zastosowania jako katalizatorów procesu związków pierwiastków grupy 17 układu okresowego. Stwierdzono, że najbardziej efektywnym katalizatorem bezpośredniego utleniania metanu do wodorosiarczynu metylu jest I_2 . Badania prowadzono w autoklawie – w warunkach podwyższonego ciśnienia oraz w reaktorze wieżowym z wypełnieniem – pod ciśnieniem atmosferycznym. Obserwowano wpływ różnych parametrów procesu (np. stężenie katalizatora, ciśnienie metanu, stężenie tritlenku siarki, temperatura, czas prowadzonego procesu) na stopień przemiany metanu w produkty. Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano równanie kinetyczne oraz wyznaczono wartość pozornej energii aktywacji.

1. PIŚMIENNICTWO

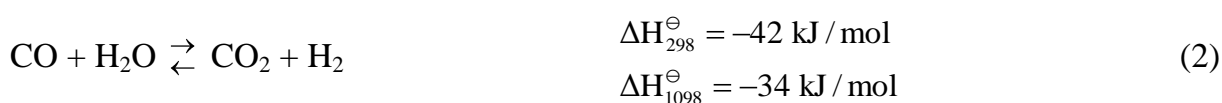
1.1. Wstęp

Metan jest tanim i najbardziej rozpowszechnionym węglowodorem. Mógłby być jednym z ważniejszych surowców dla przemysłu chemicznego. Niestety najpowszechniejszym sposobem wykorzystania tego gazu jest spalanie w celu uzyskania energii [1]. Istnieje niewiele metod, które pozwalają na przetworzenie go w wartościowe produkty, a te które istnieją wymagają często zbyt dużych nakładów finansowych i są wypierane przez konkurencyjne metody otrzymywania danego produktu z innych surowców.

Najważniejszym przemysłowym procesem chemicznej przeróbki CH_4 jest produkcja gazu syntezowego. Ocenia się, że obecnie około 80% [1] produkowanego w świecie gazu syntezowego wytwarza się z gazu ziemnego. Reakcja metanu z parą wodną jest procesem silnie endotermicznym:



Obok niej zachodzi również konwersja powstającego tlenku węgla, która mimo swojej egzotermiczności nie jest w stanie zapobiec konieczności dostarczania znacznych ilości ciepła.



Proces otrzymywania gazu syntezowego jest prowadzony zwykle w temperaturze 750–900°C, pod ciśnieniem 3–4 MPa przy wykorzystaniu katalizatora niklowego, zawierającego promotory, osadzonego na nośniku ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Jego energochłonność wpływa na koszt gazu oraz produktów otrzymywanych z CO i H_2 .

Inne ważniejsze związki jakie otrzymuje się z metanu to C_2H_2 , $\text{CH}_x\text{Cl}_{4-x}$, HCN, CS_2 . Ich znaczenie jest mniejsze, niż produkcji gazu syntezowego i wydzielanego z niego wodoru. Wynika to zarówno z mniejszego popytu na te produkty, jak i z istnienia

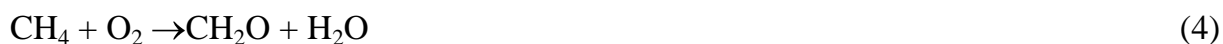
konkurencyjnych surowców. Wytwarzanie acetylenu (i całą chemię acetylenu) od lat ogranicza konkurencyjność produkcji etylenu, a także propylenu i 1,3 - butadienu. Produkcję chlorometanów z CH_4 , ogranicza rozwój procesów chlorolizy polichloroorganicznych odpadów z produkcji chlorku winylu, epichlorohydryny i innych. Utleniająca amonoliza CH_4 do HCN utraciła częściowo swoje znaczenie, zwłaszcza jako źródło HCN do produkcji akrylonitrylu z C_2H_2 i HCN, na rzecz utleniającej amonolizy propylenu do akrylonitrylu, która nie tylko nie zużywa, ale ubocznie wytwarza HCN [1].

Ponad 60% zasobów gazu ziemnego znajduje się w odległych od rynków zbytu rejonach [2]. Przesyłanie na duże odległości związane jest z systemem rurociągów lub z rzadziej stosowanym i bardziej ryzykownym transportem w fazie ciekłej. Obie metody wymagają nakładów inwestycyjnych co sprawia, że światowe rezerwy gazu ziemnego są w przeważającej części niewykorzystywane. Tylko 20% światowego wydobycia gazu w 2009 roku przeznaczone było na eksport [3].

Powyższe rozważania uzasadniają podjęcie badań nad koncepcją przerobu metanu w łatwe do transportowania produkty jeszcze w miejscu jego wydobycia z ominięciem etapu wytwarzania gazu syntezowego, który jest energochłonny, a więc kosztowny.

1.2. Problemy selektywnego utleniania metanu

Proces selektywnego utleniania metanu jest badany od ponad stu lat. Pożądanymi produktami są metanol lub formaldehyd powstające wg stechiometrii:



Badania prowadzono w warunkach podwyższonego ciśnienia, w fazie gazowej lub pod ciśnieniem atmosferycznym z wykorzystaniem katalizatorów. Zestawienie literatury związanej z tym zagadnieniem można znaleźć w wielu publikacjach przeglądowych [4 – 6].

W tabeli 1 przedstawiono najlepsze uzyskane rezultaty homogenicznej reakcji w fazie gazowej. Wartości podawane zazwyczaj przez autorów były znacznie niższe. Proces prowadzono zwykle w zakresie temperatur 450 – 500°C, pod ciśnieniem 3 – 6 MPa. Konwersja metanu wynosiła 5 – 10%, a selektywność jego utleniania do metanolu 30 – 40%

[7 – 10]. Zarówno doświadczalne jak i teoretyczne rozważania prowadzą niestety do wniosku, że możliwości otrzymywania metanolu z metanu z dużą wydajnością w fazie gazowej są ograniczone [11].

Tabela 1. Najlepsze wyniki uzyskane podczas konwersji metanu do metanolu w fazie gazowej bez użycia katalizatora.

Konwersja metanu [%]	Selektywność utleniania do metanolu [%]	Temperatura [°C]	Ciśnienie [MPa]	Lit.
12	83	330	5	[12]
7	78	409	6,5	[13]
7	78	450	5	[14]

Gdy proces prowadzony był pod ciśnieniem atmosferycznym konieczne okazało się stosowanie katalizatora, a produktem utleniania obok tlenków węgla był formaldehyd. Kilka przykładowych wyników eksperymentów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Typowe katalizatory stosowane podczas utleniania metanu do formaldehydu pod ciśnieniem 0,1 MPa

Katalizator	Temperatura [°C]	Konwersja metanu [%]	Selektywność utleniania do metanolu [%]	Lit.
SiO ₂	620	4,8	24,0	[15]
MoO ₃ / SiO ₂	650	5,2	32,0	[16]
V ₂ O ₅ / SiO ₂	650	13,5	25,3	[17]
MoSn/SiO ₂	700	7,2	64,8	[18]

Przedstawione w tabeli 2 wyniki dotyczą wartości uzyskanych tylko w jednym przejściu. W reaktorze recyrkulacyjnym Parmaliana i wsp. [19] otrzymali HCHO z wydajnością 17% przy 50 przejściach w temperaturze 650°C. Katalizatorem był SiO₂.

Można znaleźć publikacje opisujące otrzymywanie formaldehydu ze znacznie wyższą wydajnością niż przedstawione w tabeli 2. Niestety innym badaczom nie udało się ich powtórzyć. Zdaniem Amir-Ebrahimi i Rooney dzięki katalizatorowi MoSnP/SiO₂ w

temperaturze 700°C formaldehyd można otrzymać z wydajnością 16 % [20]. Weng i Wolf uzyskali na tym samym katalizatorze formaldehyd z wydajnością 4,66 % [18]. Stosując jako katalizator niestechiometryczny molibdenian żelaza: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{MoO}_3)_{2,25}$ jedni autorzy otrzymali HCHO z wydajnością 23 % [18], ale drudzy z wydajnością 4,0 % [21]. Przy zastosowaniu $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ otrzymywanym metodą sol-żel [22], w temperaturze 600°C i dodatku pary wodnej do mieszaniny reakcyjnej otrzymywano zarówno metanol jak i formaldehyd z sumaryczną wydajnością ok. 20 %. Inna grupa badaczy, która pracowała w tych samych warunkach, z tym samym katalizatorem otrzymała oksygenaty z wydajnością 4% [21].

Istnieje kilka doniesień o możliwości powstawania metanolu pod ciśnieniem atmosferycznym. Na uzyskanie alkoholu pozwoliło zastosowanie: sodalitu zawierającego żelazo [23], ZSM-5 [24], Fe-ZSM-5 [25]. Niestety, podobnie jak w przypadku formaldehydu, metanol otrzymywano z wydajnością nie przekraczającą kilku procent. Kaleńczuk i wsp. [26] oraz Sugimo [22] stwierdzili, że metanol można otrzymać jeśli katalizator w postaci tlenku molibdenu osadzonego na krzemionce będzie modyfikowany parą wodną. Generowane były wtedy centra aktywne odpowiedzialne za łagodne utlenianie.

Wszyscy badacze zajmujący się procesem utleniania metanu w warunkach podwyższonego ciśnienia lub przy zastosowaniu kontaktów przy wysokiej selektywności utleniania metanu do tlenowych pochodnych uzyskiwali niską konwersję metanu. Wysokiej konwersji towarzyszyła niska selektywność utleniania metanu do pożądaných produktów. Oksygenaty uzyskiwano z bardzo niską wydajnością. Warunki, w których zachodziła aktywacja metanu powodowały również aktywację oksygenatów i ich spalanie do tlenków węgla. W warunkach łagodniejszych, w których spalanie metanolu i formaldehydu zachodziło powoli bardzo słaba była też aktywacja metanu.

Cząsteczka metanu jest symetryczna i wszystkie cztery wiązania C–H są równocenne. Z tego powodu jest to najbardziej stabilny węglowodór. Energia dysocjacji pierwszego wiązania C–H w metanie wynosi $440 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dlatego też aktywacja metanu wymaga specjalnych warunków np. wysokiej temperatury. Nie to jednak stanowi zasadniczy problem. Trudność polega na tym, że energia dysocjacji wiązania C–H w metanolu jest o $47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, a formaldehydzie o $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ niższa niż w metanie. Tak więc produkty utleniania są bardziej reaktywne niż sam metan. W tych samych warunkach

aktywacja i utlenienie metanolu zajdzie szybciej niż aktywacja metanu, a więc głównymi produktami będą tlenki węgla. Poza tym cząsteczka metanolu zawierając atom tlenu jest w przeciwieństwie do metanu polarna (moment dipolowy 1,70 D). Łatwiej więc adsorbuje się na powierzchni katalizatora, czy ścianach reaktora co prowadzi do jej aktywacji i utlenienia.

Stosunek reaktywności metanu do reaktywności metanolu lub formaldehydu w podwyższonej temperaturze wynosi co najmniej 1:20. Limituje to wydajność oksygenatów do kilku procent [27]. Można próbować obejść ten problem w dwojaki sposób. W pierwszym przypadku będzie to poszukiwanie nowych rozwiązań konstrukcyjnych reaktora. Rozwiązaniem mógłby być reaktor, w którym nastąpi natychmiastowe oddzielenie produktu od mieszaniny reakcyjnej. Drugi sposób polega na opracowaniu zupełnie nowej technologii opartej na reakcjach przebiegających w niższych temperaturach, a nawet według innego niż dotychczas mechanizmu, zapewniającego wzrost stosunku reaktywności metanu do reaktywności produktów.

Do niedawna aktywacja wiązania C–H w alkanach przez metal w niskich temperaturach uważana była za niemożliwą do zrealizowania. Okazało się jednak, że alifatyczne wiązania C–H mogą być aktywowane przez kompleksy organometaliczne [28]. Aktywacja wiązań w alkanach polega na oddziaływaniu układu metaloorganicznego i pary elektronów wiązania σ , które tworzą wiązanie C–H w alkanie. Związek przejściowy jaki wtedy powstaje nazywa się zwykle „kompleksem sigma” [27]. Przy takim rozwiązaniu stosunek aktywności metanu do aktywności metanolu nie jest tak niekorzystny jak w przypadku mechanizmu rodnikowego zachodzącego w wysokiej temperaturze.

Utlenianie metanu w niskich temperaturach, w których aktywacja wiązania C–H zachodzi poprzez „kompleks σ ” stało się przedmiotem badań na całym świecie.

1.3. Utlenianie metanu w środowisku wodnym

W 1972 roku grupie Shilova [29] udało się utlenić metan w temperaturze 120°C, pod ciśnieniem 4,3 – 3,7 MPa. Reakcja zachodziła w wodnym roztworze H_2PtCl_6 i Na_2PtCl_4 . Produktami były metanol i chlorowcopochodne metanu - głównie chlorek metylu. Stwierdzono, że szybkości utleniania metanu i metanolu były podobne [30, 31]. Reaktywność obu związków była więc taka sama co stanowiło znaczny postęp w porównaniu z aktywacją wysokotemperaturową.

Metodę utleniania niższych alkanów z użyciem tlenu i tlenku węgla do kwasów w wodnym roztworze 0,1 N HCl, w temperaturze 70 – 200°C opracowali Sen i Lin [32]. Gdy substratem był metan, autorzy polecali jako katalizator pallad metaliczny [33, 34] lub RhCl_3 [35, 36].

Stosując metaliczny pallad osadzony na węglu [34] otrzymywano kwas mrówkowy i metanol. Metan (6,5 MPa), reagował z tlenkiem węgla (1,4 MPa) i tlenem (0,7 MPa) w temperaturze 70 – 100°C. Stwierdzono, że dodawanie miedzi na pierwszym lub drugim stopniu utlenienia pozwalało na wyeliminowanie z produktów kwasu mrówkowego. Zastąpienie wody mieszaniną wody i kwasu perfluoromasłowego zwiększyło wydajność.

Również Park i wsp. [37] utleniali metan w wodnym roztworze kwasu trifluorooctowego stosując pallad metaliczny osadzony na węglu. Głównym produktem był trifluorooctan metylu, a ubocznym kwas mrówkowy.

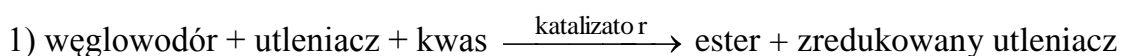
Użycie chlorku rodu(III) jako katalizatora [35, 36] pozwoliło na konwersję metanu w temperaturze 100°C. Ciśnienie parcjale metanu wynosiło 5,52 MPa, tlenku węgla – 1,38 MPa, tlenu – 0,69 MPa. Produktem głównym był kwas octowy. Powstawały także formaldehyd i metanol. Wydajność oxygenatów udało się podwyższyć przez dodatek jonów I^- [38]. Zastąpienie wody roztworem kwasu perfluoromasłowego i wody w stosunku 6:1 było najkorzystniejsze [36]. Proces można było prowadzić temperaturze 80 – 85°C. Stwierdzono, że w tym układzie katalitycznym metan był bardziej reaktywny niż kwas octowy i metanol.

W wyniku utleniania metanu w roztworach wodnych otrzymywano alkohole i kwasy, które jednak utleniały się dalej do tlenków węgla. Wydajność z jaką otrzymywano pożądane produkty była wyższa niż podczas utleniania w fazie gazowej, lecz zbyt niska żeby można było zastosować taki proces w produkcji przemysłowej.

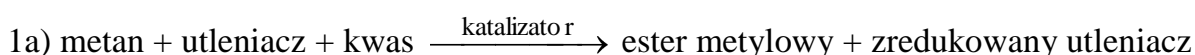
1.4. Utlenianie metanu w środowisku mocnych kwasów

Periana i wsp. [39] opatentowali metodę konwersji węglowodorów do alkoholi, tioli, estrów, halogenopochodnych oraz wyższych węglowodorów. Koncepcja ta była podobna do opisanej w poprzednim rozdziale. Zamiast wody stosowano kwas. Produktem reakcji był ester, stabilny w środowisku reakcji, nie ulegający dalszemu utlenianiu.

Pożądany produkt otrzymywano w wyniku reakcji ze związkiem o charakterze nukleofilowym. Można to przedstawić schematycznie:



Dla konwersji metanu do metanolu można napisać:



Zdaniem autorów patentu możliwe jest stosowanie zarówno kwasu organicznego jak i nieorganicznego (np. HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, H_3PO_4 , H_2SeO_4 , HBr , HCl , heteropolikwasy (HPA), $\text{Ba}(\text{OH})_3$), a także bezwodników i soli takich kwasów jak $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ oraz mieszaniny dwóch lub więcej kwasów, albo kwasów i bezwodników.

Zalecane były szczególnie mocne kwasy nieorganiczne, których pKa jest mniejsze od 3, a zwłaszcza: H_2SO_4 , H_3PO_4 i $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Kwas był niezbędny, aby otrzymać ester, ale mógł on też pełnić rolę rozpuszczalnika i w niektórych przypadkach również utleniacza. Proponowane przez autorów patentu utleniacze to: O_2 , H_2SO_4 , SO_3 , HNO_3 , H_2SeO_4 . Z powodu dostępności i niskiego kosztu preferowano tlen. Ponieważ technologia regeneracji SO_2 jest dobrze znana polecano stosowanie H_2SO_4 , SO_3 .

Katalizatorem pierwszego etapu mogły być metale z grup 3 – 12 układu okresowego pierwiastków, które ulegają łatwo redukcji dwuelektronowej, a trudno jednoelektronowej np. Cu , Zn , Pd , Ag , Cd , In , Sn , Sb , Te , Pt , Au , Hg , Tl , Pb , Bi , Ga , Ge , As , Po , Rh , Ir , Os i Ru .

Mocne kwasy i związane z nimi aniony są dość odporne na utlenianie i łatwiej ulegają procesom utleniania jedno- niż dwuelektronowego. Metale grup 3 – 12 i jony tych metali nie utleniają gwałtownie roztworów mocnych kwasów lub związanych z nimi anionów. Reagują natomiast z metanem w dwuelektronowym procesie heterolitycznym.

Postać, w jakiej katalizator był wprowadzony do reakcji nie była szczególnie ważna. Wymagano jedynie, żeby była to forma pozwalająca utleniaczowi, kwasowi i reagentowi na dostęp do metalu i nie ograniczająca zachodzenia procesów

ulatniania - redukcji podczas reakcji. Metal mógł być wprowadzony w środowisko ciekłe reakcji w postaci metalicznej, jako sól lub kompleks. Mógł też być umieszczony na zwykłych nośnikach (węgiel, tlenki cyrkonu, krzemu, glinu itd.). Autorzy stwierdzili, że najbardziej korzystne było wprowadzenie metalu w formie pozwalającej uzyskać katalizator homogeniczny np. jako sól kwasu tworzącego środowisko reakcji.

W patencie zalecano następujące warunki reakcji: temperatura 50 – 300°C, ciśnienie 0,4 – 3,2 MPa jeżeli węglowodór występował w fazie gazowej, ilość utleniacza powinna być wystarczająca do podtrzymania reakcji.

Szczególnie polecano przeprowadzenie reakcji w kwasie siarkowym, który działa jako substrat, rozpuszczalnik i utleniacz. Reakcja zachodziła w kwasie siarkowym o stężeniu 90% wag., ale zdaniem autorów mogłaby też zajść w roztworach o tak niskich stężeniach kwasu jak 50% wag. Przy zastosowaniu kwasu siarkowego o stężeniu 100% wag. zaobserwowano najwyższą wartość szybkości reakcji i wydajności. Proces można również prowadzić w kwasie zawierającym nadmiar SO_3 , czyli w oleum.

Autorzy patentu stwierdzili, że ponieważ woda powstająca podczas reakcji musi być usunięta (aby zapobiec hydrolizie $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ i rozcieńczeniu kwasu) najlepiej zastosować kwas siarkowy o stężeniu około 96%, ponieważ takie stężenie może być łatwo utrzymane przez usunięcie wody na drodze zwykłej destylacji. Pożądane stężenie kwasu siarkowego może być utrzymane przez ciągłe, kontrolowane dodawanie SO_3 do mieszaniny reakcyjnej. Zapobiega to wzrostowi ilości wody, pozwala na regenerację katalizatora i otrzymanie wysokiej konwersji substratów.

W etapie drugim (2a) ester był konwertowany do metanolu, a kwas użyty w etapie pierwszym ulegał regeneracji.

Aby otrzymać metanol z metanu zalecano zastosowanie w pierwszym etapie rtęci i kwasu siarkowego, a w drugim etapie wody.

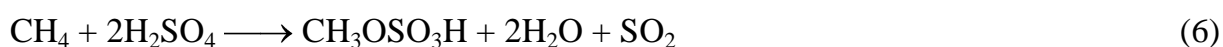
1.4.1. Związki rtęci jako katalizatory

Prowadzono badania z zastosowaniem tlenku rtęci rozpuszczonego w kwasie trifluorometylosulfonowym w temperaturze 180°C [40, 41]. W takim roztworze powstawał trifluorosulfonian rtęci(II), z którym reagował metan pod ciśnieniem 3,45 MPa wg stechiometrii (5):

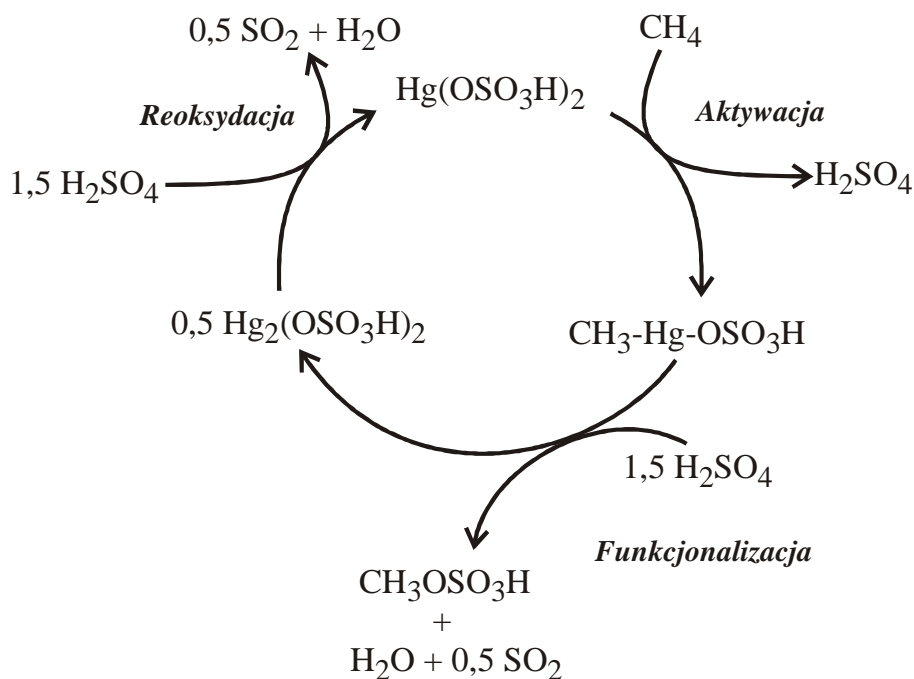


Większym powodzeniem cieszył się układ katalityczny zawierający rtęć w postaci $\text{Hg}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ w kwasie siarkowym(VI) o stężeniu 100% [40 – 43]. W temperaturze 180°C, pod ciśnieniem 3,45 MPa metanu otrzymano wodorosiarczan metylu z wydajnością 43% przy konwersji metanu 50% [40, 41]. Powstawał też ditlenek węgla i ślady kwasu metylosulfonowego. Kwas siarkowy(VI) pełnił rolę rozpuszczalnika, utleniacza i substratu. Zespół Periany zbadał dokładnie kolejne etapy procesu (Rys. 1).

Zdaniem autorów utlenianie metanu można zapisać stechiometrią (6):



Aktywacja wiązania C–H zachodziła ich zdaniem poprzez elektrofilowe podstawienie. W etapie aktywacji rtęć w postaci $\text{Hg}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ reagowała z metanem i powstawał $\text{CH}_3\text{HgOSO}_3\text{H}$. W wyniku rozkładu tego metaloorganicznego połączenia otrzymywano pożądany produkt, czyli wodorosiarczan metylu i zredukowaną rtęć w postaci $\text{Hg}_2(\text{OSO}_3\text{H})_2$. Rtęć była utleniana przez kwas siarkowy(VI) z wytworzeniem $\text{Hg}(\text{OSO}_3\text{H})_2$.



Rys. 1. Mechanizm utleniania metanu do wodorosiarczanu metylu w układzie Hg^{2+} – H_2SO_4 wg [40, 41]

Szybkość reakcji powstawania estru była 100 razy wyższa niż szybkość jego utleniania do ditlenku węgla [40]. Ester można następnie hydrolizować do metanolu:



Gang i współpracownicy [44] badali wpływ warunków prowadzenia reakcji na wydajność, z jaką otrzymywano wodorosiarczan metylu w bardzo podobnym do poprzedniego układzie katalitycznym, a mianowicie HgSO_4 w połączeniu z oleum. Najwyższą wydajność otrzymano w temperaturze 180°C po jednej godzinie. Obniżanie zawartości SO_3 w oleum prowadziło do pogorszenia wydajności. W kwasie siarkowym(VI) o stężeniu 96% wag. ester nie powstawał.

Własności katalityczne HgSO_4 oraz innych siarczanów takich jak $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, PdSO_4 w kwasie siarkowym(VI) w reakcji utleniania metanu badał Sen i wsp. [45, 46]. Proces prowadzono w temperaturze 90°C i 160°C przez 2 i 24 godziny pod ciśnieniem metanu 6,9 MPa. W wyższej temperaturze otrzymano wodorosiarczan metylu, natomiast w niższej głównym produktem był kwas metylosulfonowy. $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ można otrzymać z $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ w wyniku ogrzewania w obecności oleum w 160°C .

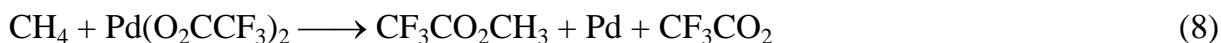
1.4.2. Związki palladu jako katalizatory

Badano [47] właściwości katalityczne siarczanu palladu(II) w kwasie siarkowym o stężeniu 96% wag. Proces prowadzono w temperaturze 180°C , pod ciśnieniem 2,72 MPa. Produktami były: wodorosiarczan metylu, kwas octowy, metanol i ditlenek węgla. Wydłużanie czasu reakcji wpływało na obniżenie stężenia metanolu i podwyższenie stężenia kwasu octowego. Selektywność utleniania metanu do metanolu po godzinie wynosiła 54%, a po 5 godzinach 39%. Po godzinie otrzymano kwas octowy z selektywnością 39%, a po pięciu godzinach 72%. Sumaryczny stopień przemiany metanu w oksygenaty wynosił odpowiednio 4% (po 1 godzinie) i 12% (po pięciu godzinach).

Zastosowanie palladu metalicznego w połączeniu z oleum zawierającym 5 – 30% wag. SO_3 zaowocowało otrzymaniem wodorosiarczany metylu, siarczanu dimetylu i ditlenku węgla [48]. Estry były hydrolizowane do metanolu. Utlenianie metanu prowadzono w temperaturze 160°C , pod ciśnieniem metanu 3,5 MPa. Stwierdzono, że zwiększenie

stężenia SO_3 w oleum powodowało podwyższenie konwersji metanu. Selektywność utleniania do estrów wynosiła około 50%.

Sen i wsp. [49, 50] zastosowali do utleniania metanu trifluorooctan palladu(II) rozpuszczony w kwasie trifluorooctowym. Można zapisać to stechiometrią (8):



Ester można hydrolizować z wytworzeniem metanolu:



Wydajność estru w temperaturze 80°C , pod ciśnieniem metanu 5,52 MPa była wyższa niż 60%. Autorzy uważali, że następuje elektrofilowe rozerwanie wiązania C–H przez Pd(II) i nukleofilowy atak CF_3CO_2^- . Powstawały przejściowe formy metaloorganiczne $\text{Pd}-\text{CH}_3^+$:



Kao i wsp. [51] prowadzili proces w roztworze zawierającym bezwodnik kwasu trifluorooctowego, 30% H_2O_2 i propionian palladu(II). Ciśnienie metanu wynosiło 6,21 MPa. Produktem był trifluorooctanu metylu. Zdaniem autorów użycie octanu palladu było niekorzystne ponieważ wtedy 15 – 20% estru zawierało grupę metylową pochodzącą z tego właśnie związku, a nie z metanu.

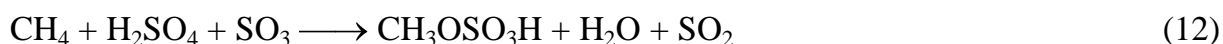
Podobnie twierdzili Taylor i wsp. [52], którzy badali układ katalityczny octan palladu - kwas trifluorooctowy w temperaturze 80°C , pod ciśnieniem 5,52 MPa. Otrzymywano trifluorooctan metylu, który można hydrolizować do metanolu i kwasu trifluorooctowego. Gazowe produkty uboczne to C_2H_6 i CO_2 w śladowych ilościach.

Autorzy zwrócili uwagę na wydzielanie się znacznych ilości palladu w postaci metalicznej (około 80% wprowadzonego w postaci octanu) jeżeli substraty nie zostały starannie wysuszone. Ich zdaniem przyczyną rozkładu octanu palladu z wytworzeniem metalu była woda. Usunięcie jej z substratów przez wysuszenie znacznie obniżyło wydzielanie się metalicznego palladu.

1.4.3. Związki platyny jako katalizatory

Periana i wsp. [53] opatentowali katalizatory o wzorze ogólnym ML_mX_n , gdzie M - platynowiec, L - ligand bidiazyny, X - odporny na utlenianie anion (np. fluorowca, wodorotlenowy, siarczanowy), $m = 1$ lub 2 , $n = 1 - 8$. ML_mX_n umożliwiał konwersję metanu do estrów. Zastosowanie kokatalizatora w postaci $TeCl_4$ lub $TeCl_6$ przyspieszało najwolniejszy etap reakcji jakim było tu utlenianie. W procesie brał udział mocny kwas o pK_a mniejszym od 2. Proponowano: HNO_3 , H_2SO_4 , CF_3CO_2H , CF_3SO_3H , H_3PO_4 , HCl , HF , HPAs (heteropolikwasy), $B(OH)_3$, $(CF_3SO_2)_2HN$, $(CF_3SO_2)_3CH$, bezwodniki kwasów $H_4P_2O_7$, $H_2S_2O_7$ lub ich mieszaniny. Szczególnie preferowane były: H_2SO_4 i CF_3SO_3H . Funkcją kwasu było generowanie związku alkilowego zawierającego elektrodonorową grupę np. $-OSO_3H$, $-OSO_3SF_3$. W ten sposób grupa alkilowa była chroniona przed kolejnym atakiem nukleofilowym. Proponowane utleniacze: HNO_3 , $HClO_4$, H_2O_2 , CH_3CO_3H , $K_2S_2O_8$, $NaOCl$, O_2 , O_3 , SO_3 , NO_2 , a także utleniacze o potencjale redox większym niż 0,3V np. chlorki, kationy selenu, telluru. Szczególnie zalecano: SO_3 , H_2SO_4 , O_2 , H_2O_2 . Preferowane przez autorów patentu warunki to: temperatura procesu 180 – 230°C, ciśnienie dla metanu powyżej 3,1 MPa.

W przypadku metanu najlepszym katalizatorem spośród związków o wzorze ML_mX_n okazała się dichloro(η -2-{2,2'-bipiryimidyno})platyna(II) - (pbym)PtCl₂ w oleum zawierającym 29% wag. SO_3 [54]. Reakcję prowadzono w temperaturze 180 – 220°C, pod ciśnieniem metanu 3,45 MPa. Otrzymano wodorosiarczan metylu z wydajnością 73% przy selektywności 81%. Zdaniem autorów ester powstawał wg stechiometrii (12):



Metanol otrzymywano się w wyniku hydrolizy estru (stechiometria (7)). Tritlenek siarki można regenerować zgodnie ze stechiometrią (13):



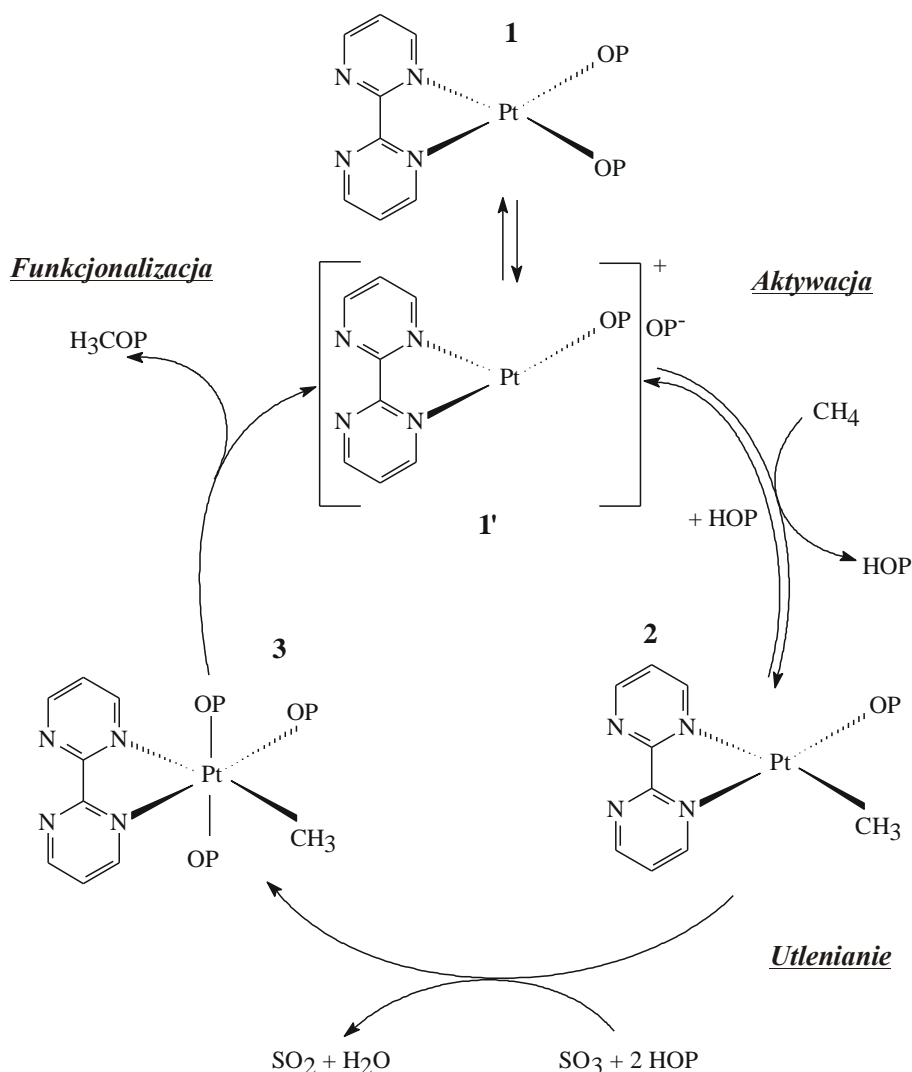
Zdaniem autorów proces przebiegał w trzech etapach: aktywacja, utlenianie, funkcjonalizacja (Rys. 2).

W trakcie reakcji pewna ilość Cl^- z $(\text{pbym})\text{PtCl}_2$ była zastępowana HSO_4^- . Kompleks katalizujący istniał w roztworze w postaci 1 i 1'. Podczas aktywacji wiązania C–H powstawało połączenie CH_3 –kompleks platyny.

W etapie utlenienia za pomocą tritlenku siarki platyna zmieniała stopień utlenienia z drugiego na czwarty. W wyniku jednoczesnej reakcji kompleksu 2 z kwasem siarkowym lub solnym powstawał kompleks 3.

Podczas funkcjonalizacji otrzymywano wodorosiarczan metylu i/lub chlorek metylu, a kompleks platyny regenerował się – czyli platyna na czwartym stopniu utlenienia redukowała się do platyny na drugim stopniu utlenienia.

Autorzy stwierdzili, że etapem najwolniejszym było utlenianie, a aktywacja zachodziła na drodze elektrofilowego podstawienia [54, 55] w wyniku którego powstawał kompleks 2 (Rys. 2). Natomiast Bercaw [30, 31] i Wick [56] badając ten sam proces uznali, że aktywacja w obecności Pt^{2+} zachodziła wg mechanizmu utleniającego przyłączenia z wytworzeniem kompleksu metylowodoroplatynowego.



Rys. 2. Mechanizm reakcji utleniania metanu do wodorosiarczanu metylu w układzie dichloro(η -2-{2,2'-bipirymidyno})platyna(II) - (pbym)PtCl₂ - 20% oleum wg [54]. OP oznacza Cl lub HSO₄

Autorzy wspominali, że próbowali stosować polecane przez siebie wcześniej [39] jako katalizatory nieorganiczne sole Tl, Au, Pd, Pt w mocnych kwasach takich jak np. stężony siarkowy. W przypadku soli Au i Tl obserwowano tylko stechiometryczne utlenienie ponieważ reutlenienie form zredukowanych tych pierwiastków nie zachodziło z zastosowanymi utleniaczami. Czas życia wszystkich katalizatorów był krótki, a selektywność niska z powodu tworzenia się formy metalicznej. Przyczyną słabej selektywności było zdaniem autorów to, że formy metaliczne metali szlachetnych katalizują kompletne utlenianie powstałych produktów. Poszukiwano takiego związku platyny, który nie będzie ulegał nieodwracalnej redukcji, będzie stabilny w gorącym oleum i nie będzie

inhibitował aktywacji wiązań C-H. Zastosowanie $(p\text{bym})\text{PtCl}_2$ było spowodowane jego niebywałą stabilnością w oleum w temperaturze 200°C nawet po 50 godzinach. Nie zachodziła też w przypadku tego związku nieodwracalna redukcja platyny do formy metalicznej jak to miało miejsce ,gdy używano innych związków zawierających metale szlachetne.

Michalkiewicz [57] badała zastosowanie PtCl_4 jako katalizatora utleniania metanu w oleum. Produktem był wodorosiarczan metylu, Ditlenek węgla powstawał jedynie w śladowych ilościach. Przeprowadzono systematyczne badania dotyczące wpływu ciśnienia metanu, stężenia tritlenku siarki w oleum i temperatury procesu. Reakcję prowadzono w zakresie temperatur $130 - 180^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem metanu $3,0 - 6,8$ MPa, przy stężeniu tritlenku siarki w oleum $0,40$ to $5,95$ mol dm^{-3} . Wykazano, że chlorek platyny(IV) może być efektywnym katalizatorem zdolnym do aktywacji metanu w oleum. Ponadto katalizator ten był stabilny w środowisku reakcji Stwierdzono, że nie jest konieczne stosowanie tak skomplikowanego związku platyny jakim jest $(p\text{bym})\text{PtCl}_2$, aby przekształcić metan w wodorosiarczan metylu. Zostało sformułowane kinetyczne równanie definiujące szybkości otrzymywania estru pozwalające na obliczenie stężenie wodorosiarczanu metylu w dowolnym momencie reakcji w czasie do 22 godzin, w wyżej opisanych warunkach,. Wyznaczono również wartość pozornej energii aktywacji metanu w obecności katalizatora PtCl_4 .

Michalkiewicz i wsp. [58] wykazali możliwość prowadzenia utlenianiu metanu do wodorosiarczanu metylu pod ciśnieniem atmosferycznym w oleum zawierającym 25% wag. SO_3 , przy wykorzystaniu PtCl_4 jako katalizatora. Reakcja prowadzona była w reaktorze rurowym wypełnionym kulkami szklanymi o średnicy od 1,5 do 7 mm. Badano wpływ temperatury ($130 - 220^\circ\text{C}$), przepływu metanu ($2,16 - 4,32$ $\text{dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$), liczby zawrotów mieszaniny reakcyjnej, średnicy wypełnienia. Stwierdzono, że najkorzystniejsze jest prowadzenie procesu z pięciokrotnym zawrotem, a temperatura nie powinna być wyższa niż 160°C . Nacisk należy położyć na rozwinięcie powierzchni międzyfazowej (metan-oleum), aby maksymalizować wymianę masy.

1.4.4. Związki jodu jako katalizatory

Gang i wsp. [59] stosowali związki jodu w połączeniu z oleum zawierającym 65% wag. wolnego SO₃. Proces prowadzono w temperaturze 120 – 210°C, pod ciśnieniem 3,9 – 15,3 MPa. Zdaniem autorów wodorosiarczan metylu powstawał wg stechiometrii (14):



Stosowano: I₂, CH₃I, NaI, KI, I₂O₅, KIO₃, KIO₄ jako katalizatory. Wszystkie związki wykazywały się podobną aktywnością i selektywnością.

Najwyższy stopień przemiany metanu do wodorosiarczanu metylu (73%) otrzymano w temperaturze 180°C, pod ciśnieniem 5,1 MPa. Autorzy wysunęli hipotezę, że po przekroczeniu tej temperatury zachodzą reakcje, w których bierze udział wodorosiarczan metylu lub powstają takie formy jodu, które nie katalizują powstawania wodorosiarczanu metylu.

Inni badacze [60] wykazali, że jod może być również katalizatorem utleniania metanu do wodorosiarczanu metylu w oleum zawierającym tylko 2 – 3% wag. SO₃. W temperaturze 165 – 220°C, pod ciśnieniem 3,4 MPa otrzymali ester z wydajnością 45%, przy selektywności 90%. Stwierdzili, że szybkość powstawania estru rośnie proporcjonalnie do ciśnienia metanu i stężenia jodu. Duże znaczenie miała też zawartość wolnego SO₃ w mieszaninie reakcyjnej. W kwasie siarkowym o stężeniu 96% wag. mimo obecności jodu utlenianie metanu nie zachodziło.

1.4.5. Związki innych pierwiastków jako katalizatory

Vargaftik i wsp. [61] prowadzili badania dotyczące utleniania metanu stosując kwas trifluorooctowy i trifluorooctan Co(III), Mn(II), Fe(III), Cu(II), Pb(IV). W temperaturze 100 – 200°C i pod ciśnieniem metanu 1 – 4 MPa powstawał trifluorooctan metylu. Najlepszy okazał się trifluorooctan kobaltu. Otrzymano ester z wydajnością 90% w przeliczeniu na metal. Wartości te dla innych metali wynosiły odpowiednio: Mn - 30%, Pb - 10%, Cu i Pd ok. 0,1%, Fe - brak produktu. Świadczy to, że metale nie występowały tu w postaci katalizatora, ale jako substraty.

Gdy do mieszaniny reakcyjnej zawierającej kobalt dodano tlen (0,1 – 0,5 MPa) wydajność w przeliczeniu na Co wyniosła 400%. Potwierdziło to katalityczne właściwości kobaltu w takim właśnie procesie. Obecność tlenu pozwalała na użycie soli Co(II) zamiast Co(III) ponieważ możliwe było utlenienie metalu.

Otsuka i współpracownicy [62, 63] zaproponowali układ katalityczny $\text{EuCl}_3\text{--Zn--CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ pracujący w temperaturze 40°C , który służył do utleniania metanu tlenem do trifluorooctanu metylu i dalej do metanolu. Produktem ubocznym był ditlenek węgla. Autorzy byli przekonani, że źródłem CO_2 nie był metan lecz kwas trifluorooctowy. Ciśnienie cząstkowe metanu wynosiło 1,6 MPa, a tlenu 0,4 MPa. Po godzinie ester uzyskano z wydajnością 0,9%. Gdy dodano do mieszaniny reakcyjnej TiO_2 wydajność wzrosła do 1,75%. Zwiększanie ilości EuCl_3 w układzie zawierającym TiO_2 pozwoliło na otrzymanie wydajności 2,7%.

Badano możliwość zastosowania innych rozpuszczalników: $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{H}$, $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CH}_2$, ale najlepszy okazał się $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. Europ próbowano zastąpić innymi metalami. Jedynie FeCl_3 i CuCl_3 wykazywały pewną aktywność, ale ich właściwości katalityczne były słabsze od EuCl_3 . Również gorsze wyniki otrzymywano, gdy chlorek europu(III) zastąpiono innymi jego związkami takimi jak: $\text{Eu}_2((\text{CO}_3)_3)$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$.

Sen i współpracownicy [64, 65] zastosowali $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ do utleniania metanu w oleum. Pozwoliło to na otrzymanie wodorosiarczanu metylu w temperaturze 160°C . W 90°C głównym produktem był $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, który po ogrzaniu do 160°C w oleum przekształcał się w $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$.

1.5. Utlenianie metanu w innych rozpuszczalnikach organicznych

Ellis i wsp. [66, 67] opatentowali metodę utleniania alkanów tlenem w obecności porfiryn metalicznych zawierających grupy cyjanowe i atomy fluorowca. Alkany, w tym także metan, utleniano tlenem powietrza w temperaturze $70\text{--}180^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem 0,2 – 5,2 MPa. Reakcję prowadzono w fazie ciekłej, w rozpuszczalnikach organicznych takich jak: benzen, kwas octowy, acetonitryl, octan metylu lub innych, które są inertne w warunkach reakcji. Stałe węglowodory rozpuszczano, a gazowe przepuszczano przez rozpuszczalnik razem z powietrzem lub innym gazem zawierającym tlen. W skład

katalizatorów wchodziły: Fe, Cr, Mn, Ru, Cu, Co. W wyniku reakcji otrzymywano odpowiednie alkohole. Wybór rozpuszczalnika wpływał na szybkość reakcji i selektywność. Autorzy zalecali acetonitryl i kwas octowy jako najkorzystniejsze ze względu na otrzymywanie alkoholi z najwyższą wydajnością. Gdy w skład porfiryn wchodziło żelazo katalizator wykazywał najwyższą aktywność. Mangan natomiast powodował podwyższenie selektywności utleniania alkanu do alkoholi.

Süss-Fink i wsp. zajmowali się dwoma podobnymi układami katalitycznymi. Pierwszy zawierał wanadan(V) tetrabutylamoniowy, kwas pyrazyno - 2 - karboksylowy i 35% H_2O_2 rozpuszczone w acetonitrylu, a drugi - wanadan(V) sodu i 35% H_2O_2 rozpuszczone w wodzie [68 – 70]. Autorzy byli przekonani, że nadtlenek wodoru był tylko prekursorem procesu. Właściwym utleniaczem ich zdaniem był tlen. Metan (7,5 MPa) utleniano tlenem powietrza (1 MPa) w temperaturze 20 – 75°C. Produktami reakcji były wodoronadtlenek metylu, kwas mrówkowy, formaldehyd. W przypadku pierwszego układu katalitycznego obserwowano ditlenek węgla, ale autorzy twierdzą, że jest on produktem utleniania acetonitrylu. Wodoronadtlenek metylu redukowano do metanolu za pomocą trimetylofosfiny lub $NaBH_4$. W mieszaninie reakcyjnej zawierającej pierwszy układ katalityczny wodoronadtlenek metylu był głównym produktem do 35°C, w wyższych temperaturach przeważał kwas mrówkowy. W przypadku drugiego katalizatora w zakresie 20 – 70°C jedynym produktem był wodoronadtlenek metylu, a maksymalną wydajność otrzymano w 50°C. Autorzy stwierdzili, że pierwszy z układów katalitycznych działał w ten sposób, że z kwasu pyrazyno - 2 - karboksylowego, wanadanu(V) tetrabutylamoniowego i nadtlenu wodoru powstawał kompleks wanadu(V) zawierający jako ligandy rodniki hydroksylowe. Rodnik $\bullet OH$ uwalniał się i powstawał kompleks wanadu (IV), który mógł reagować z H_2O_2 dając następny rodnik i kompleks wanadu(V). Proces był więc rodnikowy, a aktywacja metanu polegała na utworzeniu rodnika $CH_3\bullet$ z metanu w reakcji z $\bullet OH$.

Seki i współpracownicy [71, 72] badali utlenianie metanu przy użyciu heteropolikwasów o wzorze $H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$, gdzie x wynosił od 0 do 3. Heteropolikwas i nadtlenek wodoru rozpuszczano w bezwodniku kwasu trifluorooctowego, cyjananie metylu, wodzie. Reakcję prowadzono w temperaturze 50 – 80°C pod ciśnieniem metanu 5 MPa. Produktami były: CH_3OH , $HCOOH$, $HCOOCH_3$, CF_3COOCH_3 , C_2H_6 , CO_2 . Najlepszy układ katalityczny zdaniem autorów to $H_4PVMo_{11}O_{40} + (CF_3CO)_2O + H_2O_2$. Przy jego

zastosowaniu otrzymano pochodne tlenowe z wydajnością 4,7% przy konwersji metanu 4,7%. Zdaniem autorów reakcja przebiegała przy udziale wolnych rodników.

2. CEL PRACY

Praca dotyczy utleniania metanu w oleum do wodorosiarczanu metylu, który może być następnie surowcem do otrzymania metanolu. Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania chlorowców jako katalizatorów tego procesu. Istotne było wyłonienie katalizatora zapewniającego jak najwyższy stopień przemiany metanu w ester. Zaplanowano wykorzystanie tego katalizatora w utlenianiu metanu w oleum zarówno w warunkach podwyższonego ciśnienia jak i pod ciśnieniem atmosferycznym oraz zbadanie jak różne parametry procesu wpływają na stopień przemiany metanu w wodorosiarczan metylu. Uzyskane wyniki miały stać się podstawą do sformułowania równania kinetycznego.

3. APARATURA I METODYKA POMIARÓW

3.1. Metody analityczne stosowane w badaniach

Bezpośredniej identyfikacji ciekłych produktów procesu utleniania metanu dokonano metodą ^{13}C NMR (o naturalnej zawartości izotopu ^{13}C) przy użyciu spektrometru Bruker DPX 400. Dimetylosulfotlenek (DMSO) został użyty jako wzorzec. Badania ^{13}C NMR dostarczyły informacji jakościowych. Aby powstający ester – wodorosiarczan metylu oznaczyć w sposób ilościowy, poddawano go hydrolizie.

Hydrolizę estru w cieczy poreakcyjnej realizowano w ten sposób, że mieszaninę poreakcyjną z procesu utleniania metanu dodawano powoli, za pomocą wkraplacza, do zamkniętej kolby zawierającej wodę. Konieczne było kontrolowanie temperatury hydrolizy w celu uniknięcia odparowania powstającego metanolu. Kolba była chłodzona w strumieniu przepływającej wody. Badania spektroskopowe ^{13}C NMR cieczy po hydrolizie wykazały obecność jedynie CH_3OH . Stwierdzono, że alkohol powstawał ze wydajnością wynoszącą 100%. Tak otrzymany metanol oddzielano na drodze destylacji i analizowano ilościowo wykorzystując chromatograf gazowy. Metoda ta pozwoliła na pośrednie oznaczenie ilościowe wodorosiarczanu metylu powstającego w wyniku utleniania metanu.

Produkty gazowe oraz otrzymane w wyniku hydrolizy badano przy pomocy chromatografu gazowego Fisons, wyposażonego w katarometr oraz detektor płomieniowo-jonizacyjny. Stosowano dwie kolumny pakowane o długości 1 m i średnicy $\phi=3$ mm zawierające sita molekularne 5A oraz HayeSepT.

3.2. Wzory stosowane do obliczeń

Stożenie przemiany metanu do produktůw obliczono stosujac wzor:

$$\alpha_i = \frac{n_i}{n_{0,CH_4}} \cdot 100\% \quad [a]$$

gdzie:

α_i – stopień przemiany metanu do produktu i (wydajność i) po czasie τ [%]

n_i – liczba moli produktu i po czasie τ [mol]

n_{0,CH_4} – poczatkowa liczba moli metanu [mol]

Liczbę moli metanu wprowadzanych do reaktora obliczono wykorzystujac rownanie Van der Waalsa. Wybrano je, poniewaz w stopniu zadowalajacym opisuje zachowanie gazów rzeczywistych w warunkach prowadzenia procesu (temperatura 100 – 180°C, cišnienie do 7 MPa).

$$\left(p_{0,CH_4} + \frac{a_{CH_4}}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b_{CH_4}) = RT \quad [b]$$

gdzie:

p_{0,CH_4} – poczatkowe cišnienie metanu [MPa]

R – stała gazowa 0,0083 [MPa·dm³·mol⁻¹·K⁻¹]

T – temperatura gazu [K]

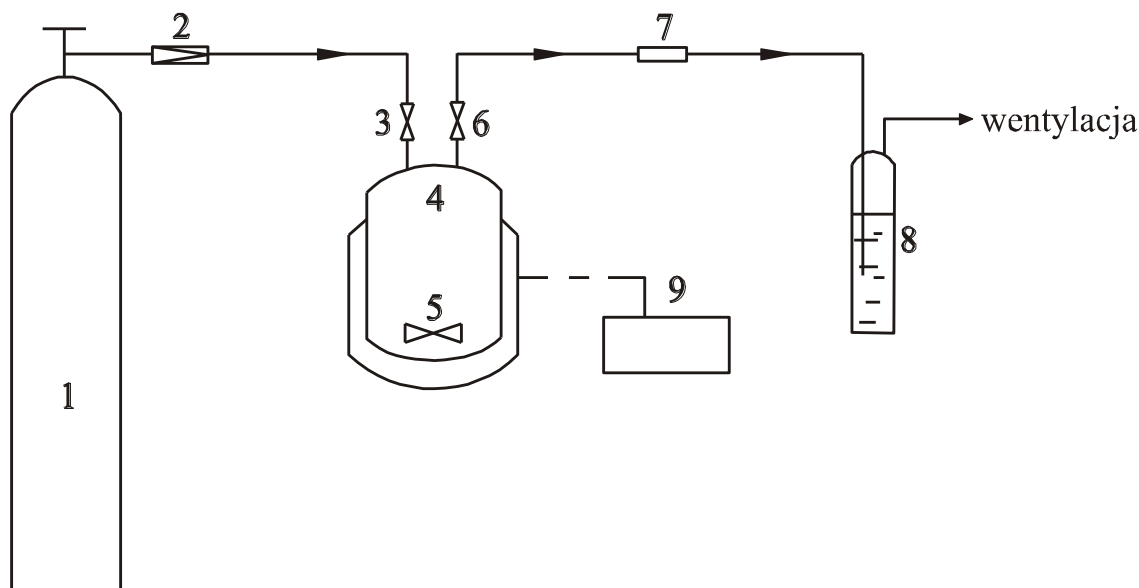
a_{CH_4} – 0,228 [MPa·dm⁶·mol⁻²]

b_{CH_4} – 0,0428 [dm³·mol⁻¹]

V_m – objętość molowa gazu [dm³·mol⁻¹] ($V_m = V_g / n_{0,CH_4}$)

3.3. Proces utleniania metanu prowadzony w warunkach podwyższonego ciśnienia

Instalacja zaprojektowana do procesu utleniania metanu została przedstawiona na Rys. 3.



Rys. 3. Schemat instalacji doświadczalnej do utleniania metanu w warunkach podwyższonego ciśnienia. 1 – butla z metanem, 2 – zawór redukcyjny, 3 – zawór wlotowy, 4 – autoklaw, 5 – mieszadło magnetyczne, 6 – zawór wylotowy, 7 – membrana do pobierania gazów, 8 – płuczka z roztworem 40% wag. NaOH w wodzie, 9 – regulator temperatury

Jej głównym elementem był autoklaw wykonany ze stali kwasoodpornej, wyłożony politerafluoroetylenem (PTFE) (4), posiadający zawór wlotowy (3) i wylotowy (6). Mieszadło magnetyczne (5) zapewniało homogenizację zawartości, nie wpływając na zmianę powierzchni międzyfazowej. Temperaturą sterowano za pomocą cyfrowego regulatora temperatury (9) sprzężonego z termoelementem platynowym. Metan był doprowadzany z butli (1) poprzez zawór redukcyjny (2). Silikonowa membrana (7) służyła do pobierania gazów poreakcyjnych. Gazy z autoklawu odprowadzane do wentylacji przez płuczkę z wodnym roztworem NaOH (8).

Autoklaw wyposażono w cyfrowy manometr. Temperatura i ciśnienie rejestrowane były przy wykorzystaniu wielofunkcyjnego modułu przetwarzania danych LABJack U12 przetwarzającego sygnał analogowy na cyfrowy z rozdzielczością 12 bitów. LABJack U12

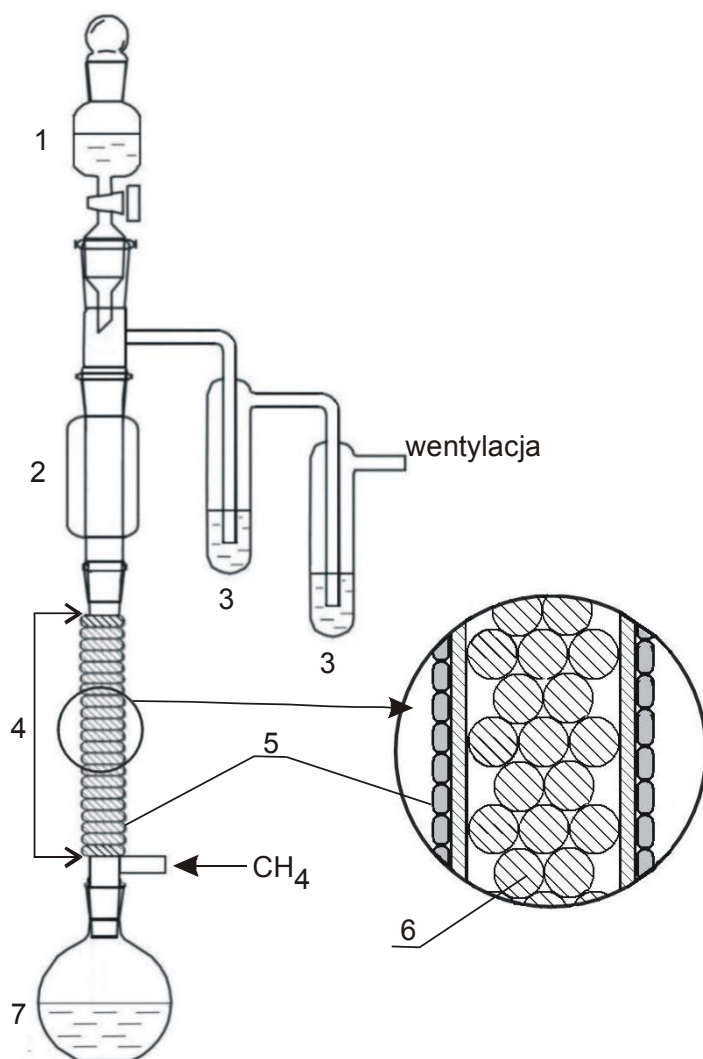
podłączony był do komputera co umożliwiło śledzenie zmian ciśnienia i temperatury w czasie rzeczywistym i zapisywanie danych w pliku w formacie csv. Pozwoliło to na sporządzenie wykresów przedstawiających wartości ciśnienia i temperatury podczas rozwijania reakcji w czasie (z interwałem 20 s).

Aby wyznaczyć dokładną objętość, jaką może zająć mieszanina reakcyjna w autoklawie (ciecz i gaz) przeprowadzono stosowne pomiary. Autoklaw wypełniano azotem do odpowiedniego ciśnienia. Następnie otwierano zawór wylotowy, który połączony był z rurką o znanej pojemności. Na podstawie różnicy ciśnień przed i po wypełnieniu rurki, wyznaczono objętość przestrzeni roboczej autoklawu. Pomiary wykonano kilkakrotnie, stosując różne wartości ciśnienia azotu. Stwierdzono, że całkowita objętość autoklawu wynosi $0,25 \text{ dm}^3$.

Metodyka utleniania metanu została zaplanowana w taki sposób, że oleum zawierające katalizator ogrzewano w autoklawie do odpowiedniej w danym eksperymencie temperatury, a dopiero po ustabilizowaniu się temperatury wpuszczano metan. Po odpowiednim czasie (zwykle 2 godziny) reakcję przerywano przez chłodzenie reaktora wodą.

3.4. Proces utleniania metanu prowadzony w warunkach ciśnienia atmosferycznego

Utlenianie metanu w oleum pod ciśnieniem atmosferycznym było prowadzone w instalacji przedstawionej na rysunku 4. Jako reaktor zastosowano pionową rurę szklaną o średnicy 38 mm i długości 80 cm wypełnioną szklanymi kulkami o średnicy 1,5 mm. Reaktor ogrzewano za pomocą taśmy grzejnej. Temperaturą sterowano wykorzystując termoelement platynowy sprzężony z regulatorem temperatury. Oleum z rozpuszczonym katalizatorem umieszczono we wkraplaczu (1) i wprowadzano od góry do reaktora z szybkością $0,06 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$. Metan był podawany od dołu. Nad reaktorem umieszczono chłodnicę (2) w celu ograniczenia strat tritlenku siarki oraz produktu reakcji. Gaz opuszczający reaktor był przepuszczany przez płuczki (3) z rozcieńczonym kwasem siarkowym oraz wodorotlenkiem sodowym. Ciekłe produkty reakcji rozpuszczone w oleum zbierano w kolbie (7) i zawracano do wkraplacza.



Rys. 4. Schemat instalacji stosowanej w procesie utleniania metanu do wodorosiarczanu metylu w oleum pod ciśnieniem atmosferycznym.

1 – wkraplacz, 2 – chłodnica, 3 – płuczka, 4 – reaktor wypełniony kulkami szklanymi, 5- taśma grzejna, 6 – kulki szklane 7 – kolba

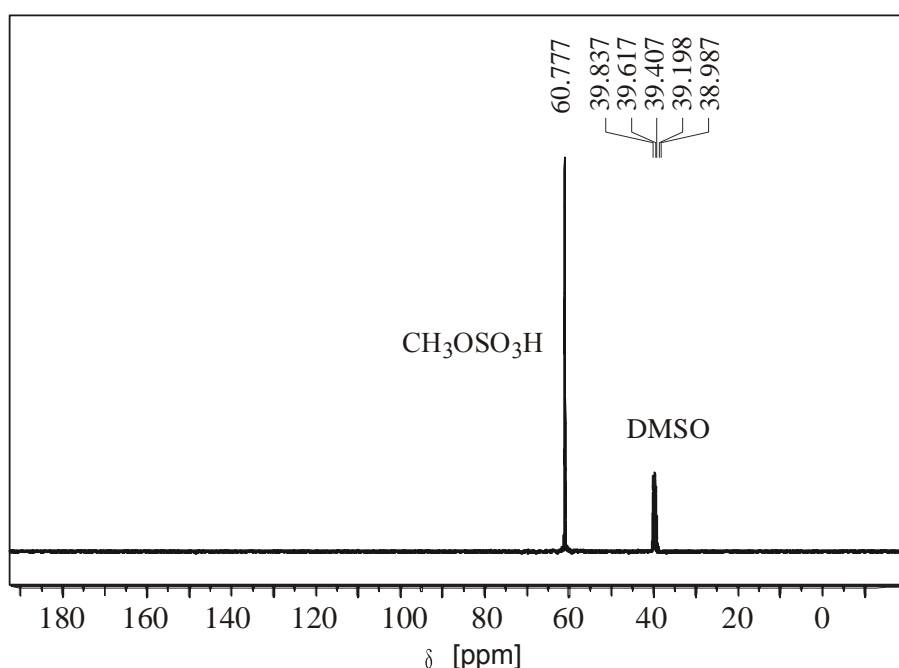
4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

4.1. Badanie aktywności pierwiastków z grupy 17 i ich związków

W badaniach wstępnych zastosowano jako katalizatory następujące substancje: I_2 , KI, KBr, KCl, NaCl, HCl. Proces prowadzono zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 3.3 w oleum zawierającym 25% wag. SO_3 utrzymując temperaturę $160^\circ C$, stosując ciśnienie metanu 4,27 MPa.

W obecności związków jodu i bromu już po 2 godzinach zaobserwowano obecność wodorosiarczanu metylu w mieszaninie poreakcyjnej. Podczas badań z użyciem związków chloru ester nie powstawał nawet po 70 godzinach.

Na rysunku 5 przedstawiono przykładowe widmo ^{13}C NMR mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w wyniku konwersji metanu w temperaturze 160°C , pod ciśnieniem 4,27 MPa, trwającej 20 godzin, katalizowanej jodem. Należy zaznaczyć, że widma uzyskane przy zastosowaniu KI oraz KBr były podobne. Stwierdzono, że jedynym produktem utlenienia metanu zawierającym węgiel znajdującym się w fazie ciekłej był wodorosiarczanowi metylu, któremu odpowiada sygnał przy 60,8 ppm.



Rys. 5. Widmo ^{13}C NMR mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w wyniku konwersji metanu.

Warunki: katalizator I_2 ($0,017 \text{ mol dm}^{-3}$), ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie SO_3 : 25% wag., temperatura: 160°C , czas: 22 h,

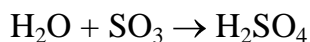
DMSO – dimetylosulfotlenek

W autoklawie zachodziły procesy chemiczne opisane stechiometrią (12).

Metodą chromatografii gazowej zbadano, że jedynym produktem gazowym zawierającym węgiel był ditlenek węgla powstający wg stechiometrii (15):



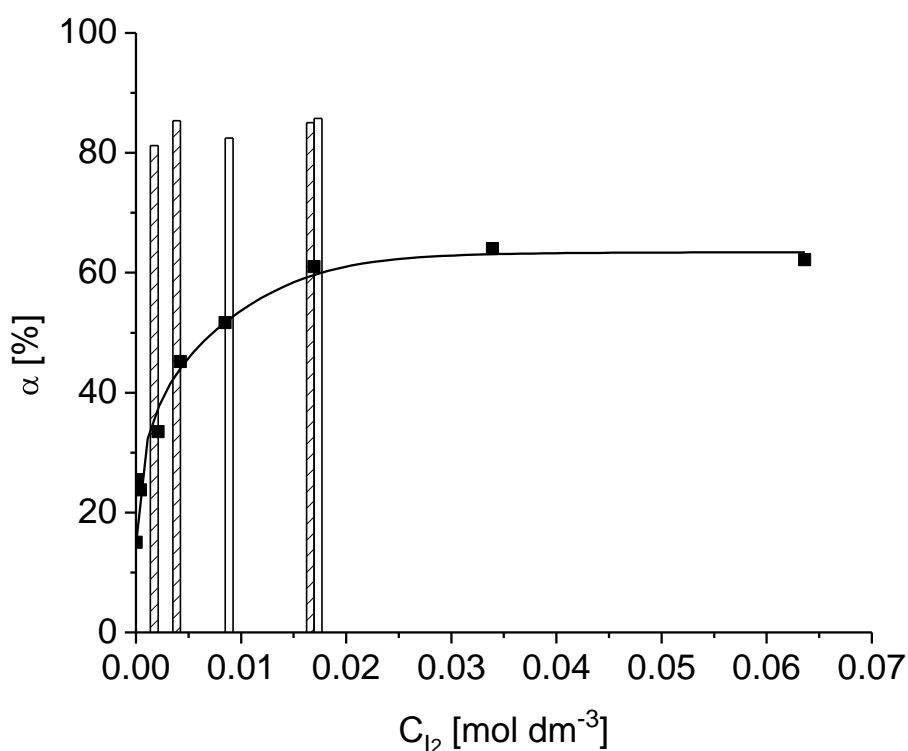
Ponieważ jednym z produktów była woda w autoklawie zachodziła też gwałtowna reakcja z tritlenkiem siarki:



(16)

Ditlenek węgla powstawał w ilościach śladowych. Stopień przemiany metanu w CO_2 wynosił zazwyczaj 0,1%. Najwyższa osiągnięta wartość to 1%. Dlatego też w dalszych rozważaniach rozpatrywano jedynie wpływ parametrów procesu na otrzymywanie wodorosiarczanu metylu.

Badano jak ilość I_2 jako prekursora katalizatora wpływa na stopień przemiany metanu w ester (Rys. 6). Eksperymenty prowadzono przez 2, 22 i 70 godzin w temperaturze 160°C , pod ciśnieniem metanu 4,27 MPa i przy stężeniu SO_3 w oleum 25% wag.



Rys. 6. Wpływ liczby moli I_2 w jednostce objętości oleum na stopień przemiany metanu do wodorosiarczanu metylu. Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie SO_3 : 25% wag., temperatura: 160°C , czas: (■) – 2 h, białe słupki – 22 h, prążkowane słupki – 70 h

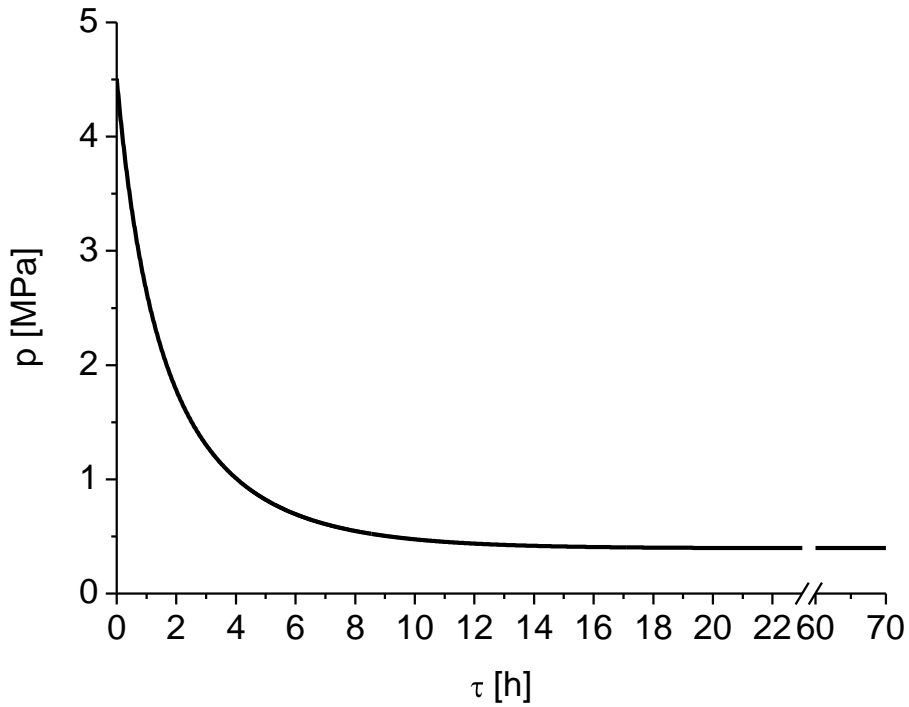
Podwyższanie zawartości jodu w mieszaninie reakcyjnej do $0,017 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ I_2 powodowało zwiększenie stopnia przemiany metanu do wodorosiarczanu metylu, gdy proces był prowadzony przez 2 godziny. Dodawanie jodu powyżej tej wartości nie wpływało na ilość otrzymanego produktu. Jest to najprawdopodobniej spowodowane uzyskaniem nasyconego roztworu I_2 w oleum. Czyli w temperaturze 160°C rozpuszczalność

I_2 w oleum o stężeniu 25% wag. wynosi ok. $0,017 \text{ mol/dm}^3$. Podobne spostrzeżenia można znaleźć w publikacjach dotyczących jodu [59] lub też palladu [73]. Gdy autorzy wymienionych publikacji uzyskali nasycony roztwór katalizatora dalsze zwiększanie jego ilości nie wpływało na wydajność z jaką otrzymywano produkt.

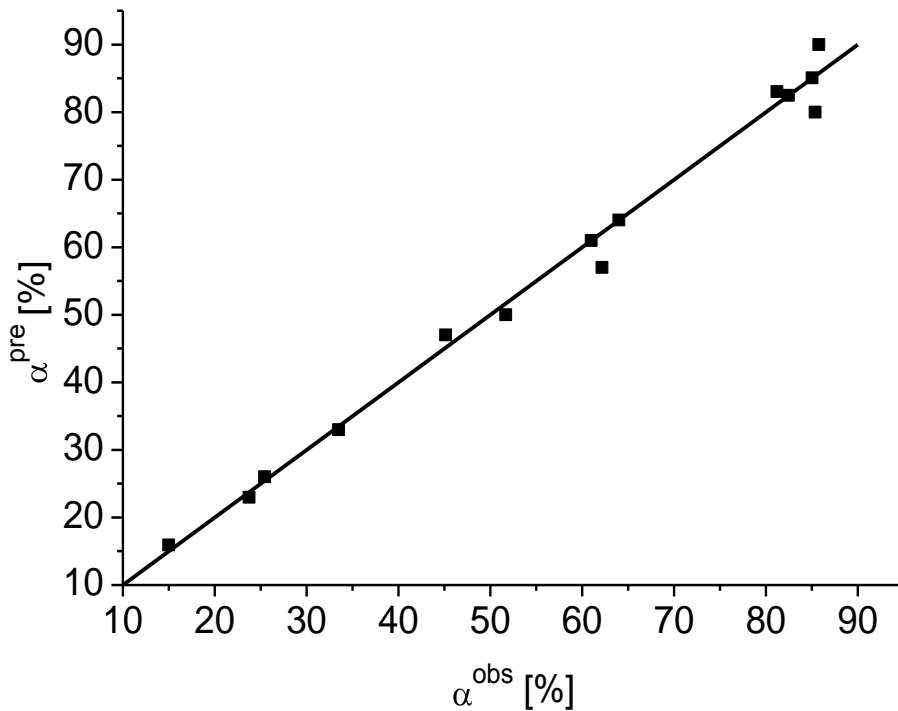
Po wydłużeniu czasu reakcji do 20 czy 70 godzin uzyskiwano ten sam stopień przemiany metanu w wodorosiarczan metylu dla stężeń niższych niż $0,017 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Świadczy to, że po 22 godzinach układ reakcyjny znajdował się w stanie równowagi. Ponieważ jod był katalizatorem jego stężenie nie wpływało na położenie stanu równowagi. Podwyższenie stężenia jodu w oleum wpływało natomiast na zwiększenie szybkości reakcji co obserwowano przerywając proces po 2 godzinach, gdy równowaga nie została jeszcze osiągnięta.

Na rysunku 7 przedstawiono typowy przebieg krzywej uzyskanej w wyniku rejestracji zmian ciśnienia w autoklawie w czasie utleniania metanu w oleum od momentu wprowadzenia gazu do rozpoczęcia chłodzenia. Po wprowadzeniu metanu do podgrzanego oleum ciśnienie spadało gwałtownie w wyniku zachodzenia reakcji. Metan i tritlenek siarki były zużywane. Powstający ditlenek siarki rozpuszczał się w oleum. Po 5 godzinach spadek ciśnienia wynosił około 80%. Po następnych 5 godzinach ciśnienie obniżyło się o 9%, a po kolejnych 10 godzinach już tylko o 1%. Spadek ciśnienia spowodowany był głównie ubytkiem metanu. Obniżenie ciśnienia z powodu zużycia SO_3 przy założeniu, że 100% metanu uległoby przereagowaniu wyniosłoby tylko 3%. Jak już wspomniano powyżej stopień przemiany metanu w CO_2 był tak niski, że można jego wpływ pominąć i uznać że jedynym produktem zawierającym węgiel był wodorosiarczan metylu.

Mając na uwadze powyższe rozważania można na podstawie wartości ciśnienia w danej chwili (wykorzystując rysunek 7) obliczyć teoretycznie stopień przemiany metanu w wodorosiarczan metylu oraz stężenie estru w mieszaninie reakcyjnej w dowolnym momencie reakcji.

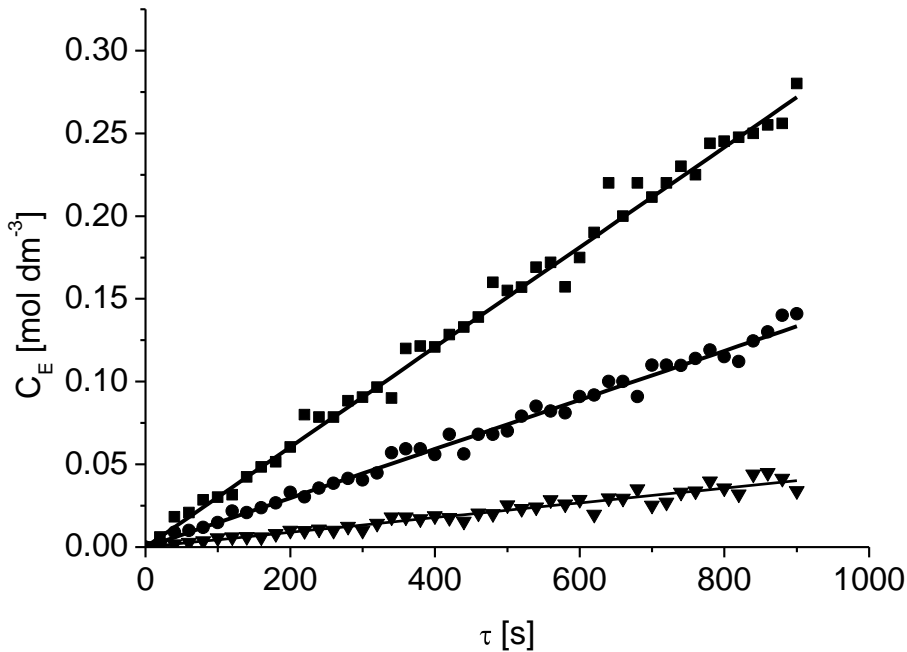


Rys. 7. Zmiany ciśnienia w autoklawie podczas utleniania metanu w oleum. Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie SO_3 : 25% wag., temperatura: 160°C , stężenie I_2 : $0,017 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



Rys. 8. Przewidywany i obserwowany stopień przemiany metanu w wodorosiarczan metylu. Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie SO_3 : 25% wag., temperatura: 160°C , (■) stopień przemiany w ester, (—) $y=x$

Na rysunku 8 przedstawiono wartości obserwowanego stopnia przemiany – α^{obs} (wyznaczone na podstawie pomiarów metodą chromatografii gazowej) oraz wartości przewidywanego stopnia przemiany – α^{pre} (obliczonego w oparciu o wykresy zmian ciśnienia w autoklawie). Doświadczenia prowadzono przy początkowym ciśnieniu metanu 4,27 MPa i początkowym stężeniu SO_3 25% wag. Temperatura procesu była utrzymywana na stałym poziomie: 160°C. Zmieniano stężenie katalizatora i czas reakcji. Wartości obserwowane (α^{obs}) na rysunku 8 odpowiadają wartościom przedstawionym na rysunku 6. Rozbieżności pomiędzy wartościami α^{obs} i α^{pre} nie były większe niż 7%. Uznano, że na podstawie ciśnienia w reaktorze można wnioskować o wartości stopnia przemiany metanu czy stężenia estru, gdy prowadzi się eksperymenty przy początkowym ciśnieniu metanu 4,27 MPa i początkowym stężeniu SO_3 25% wag., w temperaturze 160°C.

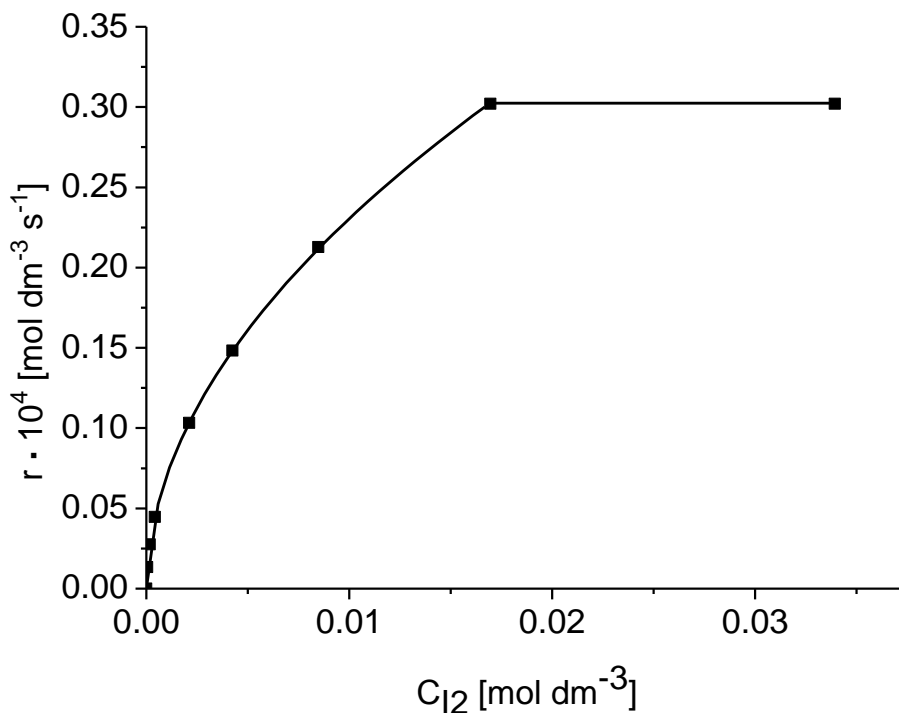


Rys. 9. Zmiany stężenia wodorosiarczanu metylu w czasie. Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie SO_3 : 25% wag., temperatura: 160°C, stężenie I_2 : (\blacktriangledown) 0,0004 mol·dm⁻³, (\bullet) 0,0042 mol·dm⁻³, (\blacksquare) 0,017 mol·dm⁻³

Na rysunku 9 przedstawiono wartości stężenia estru w czasie pierwszych 15 minut procesu wyznaczone na podstawie wartości ciśnienia w autoklawie dla kilku przykładowych stężeń katalizatora. W każdym przypadku, również dla stężeń I_2 nie przedstawionych na rysunku 9, zależność $C_E=f(\tau)$ była liniową. Wartość współczynnika kierunkowego każdej z tych prostych jest równa wartości początkowej szybkości reakcji. W oparciu o

rysunek 9 wyznaczono początkowe wartości szybkości powstawania wodorosiarczanu metylu dla różnych stężeń katalizatora.

Na rysunku 10 przedstawiono zależność początkowej szybkości reakcji od stężenia jodu. Początkowa szybkość reakcji wzrastała z zawartością katalizatora w oleum do wartości około $0,017 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Po osiągnięciu $3\cdot 10^4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ szybkość reakcji utrzymywała się na stałym poziomie i zwiększanie ilości jodu nie powodowało jej podwyższenia.



Rys. 10. Wpływ liczby moli I_2 w jednostce objętości oleum na stopień przemiany metanu do wodorosiarczanu metylu. Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie SO_3 : 25% wag., temperatura: 160°C

Wykorzystując program Origin Pro 7.5 znaleziono matematyczny model opisujący zależność początkowej szybkości reakcji od stężenia jodu:

$$r = A \cdot C_{I_2}^B \quad [c]$$

r – początkowa szybkość reakcji [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$]

C_{I_2} – stężenie katalizatora (I_2) [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]

Wartości A i B zostały znalezione metoda nieliniowej regresji i wynosiły:

$$A=0.00248\pm 0.00003$$

$$B=0.516\pm 0.002$$

$$R^2=0.999$$

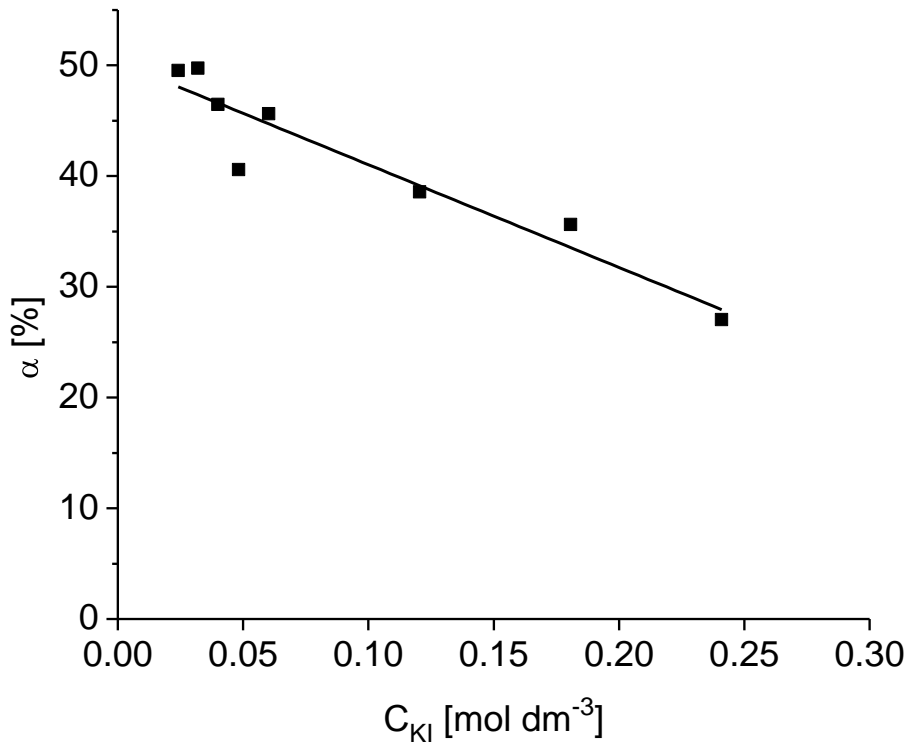
Należy zauważyć, że Gang i wsp. [59] zaproponowali podobny model i otrzymali tą samą wartość B co świadczy o tym samym rzędzie reakcji. Autorzy stosowali oleum o większym stężeniu (65% SO₃) jednak rząd reakcji w stosunku do jodu był ten sam. Ich hipoteza, że powstaje związek przejściowy jodu z metanem lub jego pochodną zawierający jeden atom jodu została więc potwierdzona. Pozwala to na przypuszczenie, że mechanizm aktywacji metanu w oleum zawierającym 25 i 65% wag. SO₃ jest taki sam.

Gdy jako prekursor katalizatora zastosowano KI stopień przemiany metanu w wodorosiarczan metylu obniżał się ze zwiększaniem ilości jodku potasu w oleum (Rys. 11). Przyczyną tak zaskakującego zjawiska jest zachodzenie egzotermicznych reakcji (17) i (18), w wyniku których powstaje woda.

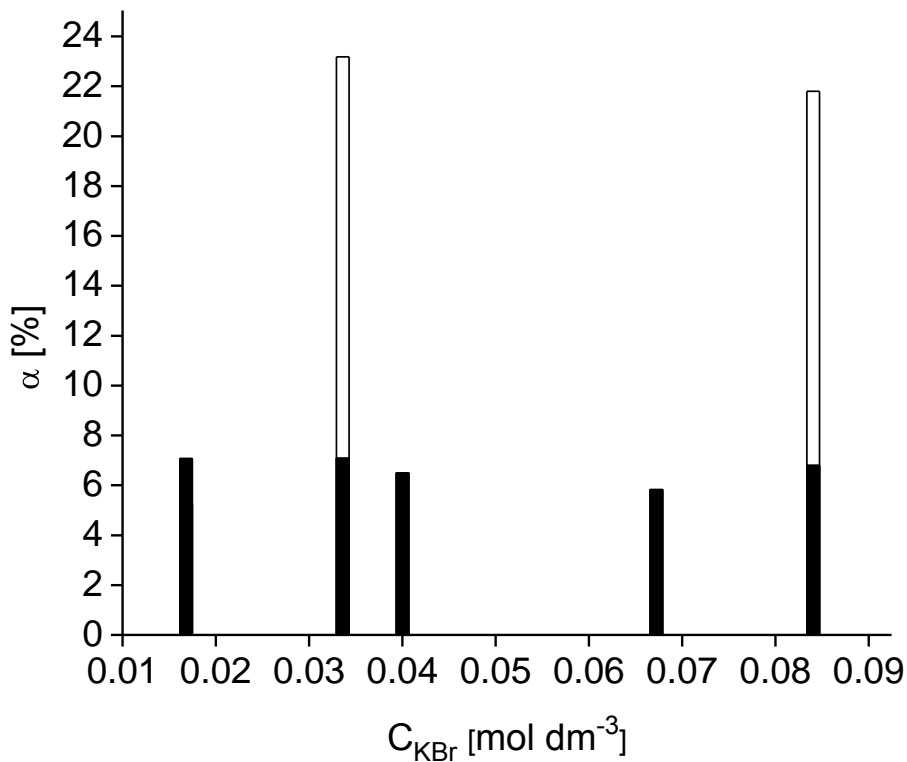


Na skutek podwyższania temperatury oleum następuje uwalnianie się tritlenku siarki, co było obserwowane w postaci pojawienia się białych dymów. Ponadto woda powstająca w reakcji (18) reaguje z SO₃. Spadek stężenia tritlenku siarki w oleum skutkował obniżeniem stopnia przemiany metanu w ester. Gang i wsp. [59] nie obserwowali tendencji spadkowej przedstawionej na rysunku 11, przy zastosowaniu jako prekursora katalizatora KI, lecz używali oni bardziej stężonego oleum więc spadek stężenia tritlenku siarki był relatywnie niższy i trudniejszy do zaobserwowania.

Badano wpływ stężenia KBr w zakresie 0,017 – 0,084 mol·dm⁻³ na utlenianie metanu w oleum po 2 i 22 godzinach (Rys. 12). Stwierdzono, że stopień przemiany metanu do wodorosiarczanu metylu, nie zależał od ilości KBr, a tylko od czasu. Można przypuszczać, że przy 0,017 mol·dm⁻³ roztwór KBr w oleum był roztworem nasyconym.



Rys. 11. Wpływ liczby moli KI w jednostce objętości oleum na stopień przemiany metanu do wodorosiarczanu metylu. Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie SO_3 : 25% wag., temperatura: 160°C, czas: 2 h



Rys. 12. Wpływ liczby moli KBr w jednostce objętości oleum na stopień przemiany metanu do CH_3OSO_3H . Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie SO_3 : 25% wag., temperatura: 160°C, czas: czarne słupki – 2 h, białe słupki – 22 h

Stwierdzono, że w obecności bromu utlenianie metanu do wodorosiarczanu metylu zachodzi w mniejszym stopniu niż w obecności jodu. Jak wspomniano wcześniej, chlor nie katalizuje tej reakcji. Reaktywność chlorowców jako katalizatorów badanego procesu kształtuje się następująco: $I_2 > Br_2 > Cl_2$. Jest to przeciwne uszeregowanie do obserwowanego powszechnie ($Cl_2 > Br_2 > I_2$).

Chlorowce są silnymi utleniaczami i zazwyczaj tworzą związki, w których są biorcami 1 elektronu w wyniku czego powstaje jon X^- .

Periana i wsp. [60] stwierdzili, że w wyniku przekształcenia prekursora katalizatora w aktywny katalizator powstaje I^+ lub I_2^+ katalizujący aktywację metanu. Choć za bardziej prawdopodobną formę uważają I_2^+ . Davico [74] natomiast wyklucza możliwość powstawania I_2^+ i jest przekonany, że aktywację wiązania C-H w metanie mogą powodować tylko jony I^+ . Opisane przeze mnie oraz przez Ganga obserwacje kinetyczne dowodzą, że metan jest aktywowany przez I^+ . Można się spodziewać, że odpowiednio kationy Br^+ i Cl^+ są mogą być zdolne do katalizowania utleniania metanu. Najniższa elektroujemność jodu sprawia, że wykazuje on największą tendencję do tworzenia jonów dodatnich spośród chlorowców i w jego obecności metan utlenia się najlepiej. Z tego też powodu brom jest mniej aktywnym katalizatorem a chlor nieaktywnym.

4.1.1. Wnioski

Stwierdzono, że najbardziej efektywnym katalizatorem bezpośredniego utleniania metanu do wodorosiarczanu metylu jest jod. I_2 został wybrany jako prekursor katalizatora utleniania metanu w dalszych badaniach.

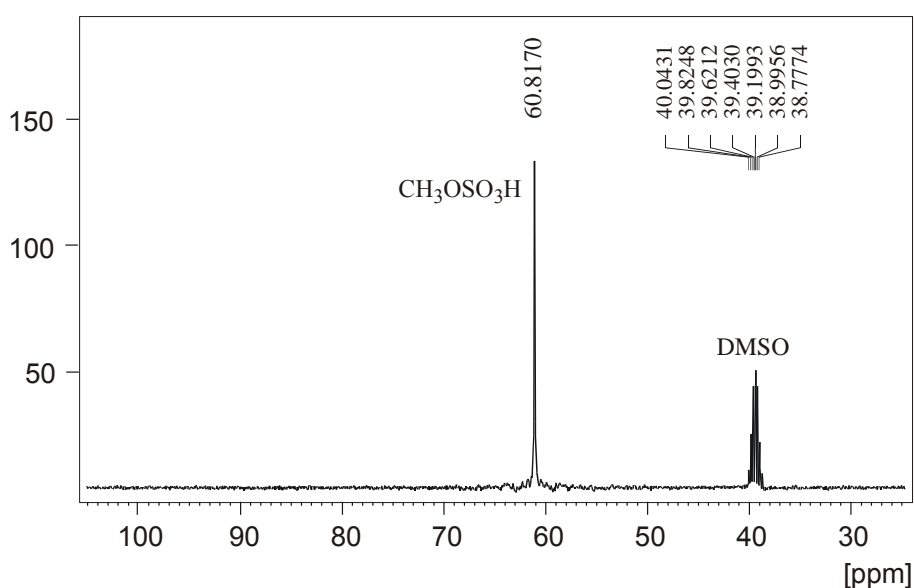
Rząd reakcji katalitycznej ze względu na jod wynosi 0,5 w oleum o stężeniu 25% wag. SO_3 . Tą samą wartość uzyskał Gang i wsp. [59] w oleum zawierającym 65% wag. SO_3 .

Aktywność chlorowców jako katalizatorów utleniania metanu układa się następująco: jod, brom, chlor.

4.2. Badanie procesu utleniania metanu zachodzącego pod ciśnieniem atmosferycznym

Badanie utleniania metanu w oleum pod ciśnieniem atmosferycznym prowadzono zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 3.4. Proces był prowadzony w temperaturze 120 – 160°C. Stężenie jodu w oleum zmieniano w zakresie 0,008 – 0,024 mol·dm⁻³, a stężenie SO₃ od 15,8 do 25% wag. Przepływ metanu wynosił od 8,69 do 26 cm³·min⁻¹, przy liczbie obiegów od 1 do 7.

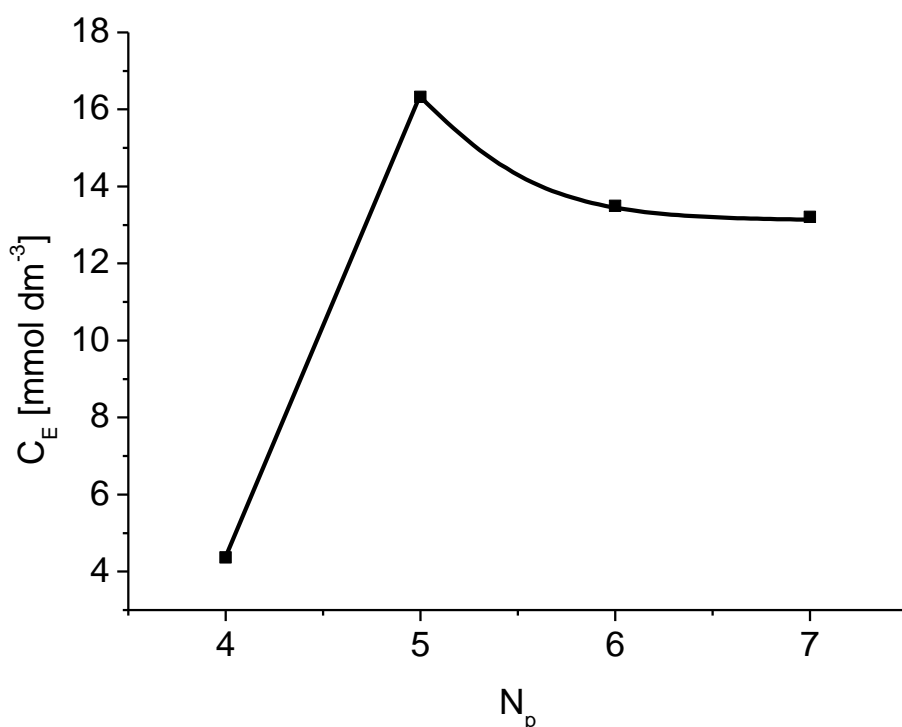
Na rysunku 13 przedstawiono typowy przykład widma ¹³C NMR mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w wyniku utleniania metanu pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 130°C, przy przepływie metanu 8,69 cm³·min⁻¹, po pięciu obiegach. Stężenie jodu i tritlenku siarki w oleum wynosiło odpowiednio 0,016 mol·dm⁻³ I₂ i 25% wag SO₃. Widma ¹³C NMR otrzymywane w innych warunkach były podobne.



Rys. 13. Widmo ¹³C NMR mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w wyniku utleniania metanu pod ciśnieniem atmosferycznym. Liczba obiegów: 5, przepływ CH₄: 8,69 cm³·min⁻¹, stężenie SO₃: 25% wag., temperatura: 130°C, stężenie I₂: 0,016 mol·dm⁻³, DMSO – dimetylosulfotlenek

Badano jak zmienia się stężenie estru w mieszaninie poreakcyjnej po kolejnych zawrotach mieszaniny reakcyjnej do reaktora (Rys. 14). Temperaturę procesu utrzymywano na poziomie 130°C, a przepływ metanu 8,69 cm³·min⁻¹. Oleum zawierało 25 % wag. SO₃ i 0,016 mol·dm⁻³ I₂. Po trzech pierwszych przejściach przez reaktor nie stwierdzono

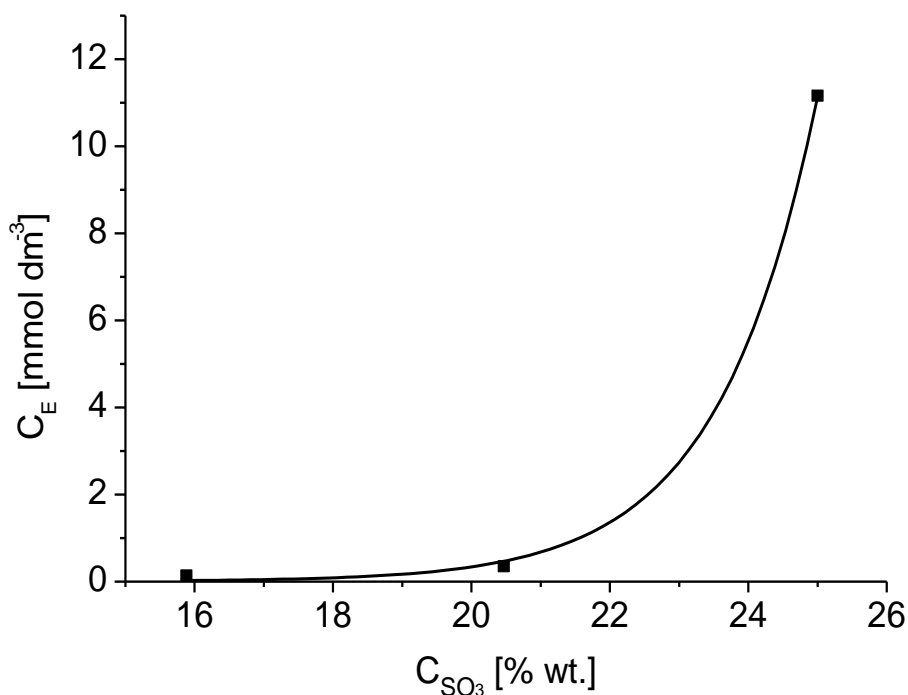
obecności wodorosiarczanu metylu w oleum. Po czwartym zawrocie w mieszanie poreakcyjnej wykryto ester i po przeprowadzeniu go w metanol dokonano analizy ilościowej. Zwiększając liczbę zawrotów stwierdzono, że najkorzystniejsza liczba obiegów wynosiła 5, co odpowiadało 30 godzinom reakcji. Wydłużanie czasu procesu prowadziło do nieznacznego obniżenia stężenia estru. Przyczyna tego spadku była złożona. Mimo podjęcia stosownych środków zabezpieczających nie można wykluczyć, że podczas zawracania mieszaniny reakcyjnej do wkraplacza oraz powolnego wkraplania do reaktora możliwe było przedostawanie się tritlenku siarki oraz samego produktu poza układ reakcyjny. Taka sytuacja przyczyniałaby się do zmniejszenia zawartości wodorosiarczanu metylu w mieszaninie poreakcyjnej zarówno z powodu strat estru na skutek jego parowania jak i z powodu zmniejszenia szybkości reakcji jego powstawania w roztworze o mniejszym stężeniu SO_3 . Obniżenie stopnia przemiany metanu do wodorosiarczanu metylu w wyniku zmniejszania stężenia tritlenku siarki było już wcześniej obserwowane [57].



Rys. 14. Zależność stężenia wodorosiarczanu metylu w mieszaninie reakcyjnej od liczby obiegów (N_p). Przepływ CH_4 : $8,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, stężenie SO_3 : 25% wag., temperatura: 130°C , stężenie I_2 : $0,016 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

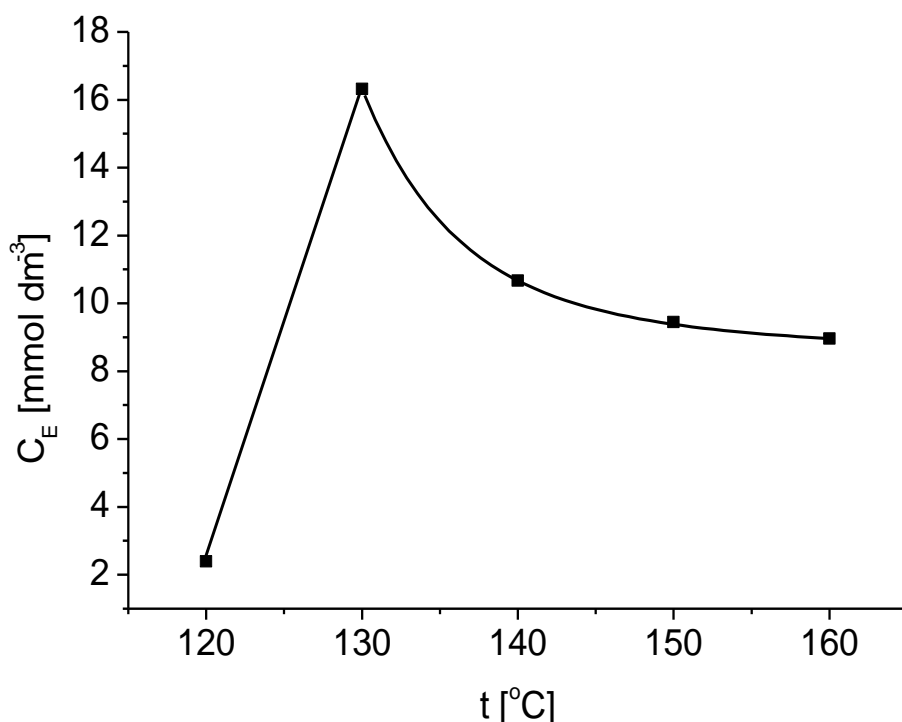
Wpływ początkowego stężenia tritlenku siarki na stężenie wodorosiarczanu metylu w mieszaninie reakcyjnej po 30 godzinach procesu przedstawiono na rysunku 15. Przepływ

metanu i temperatura były odpowiednio równe $8,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ i 130°C . Obserwowano znaczący wpływ stężenia tritlenku siarki w oleum na utlenianie metanu. Stwierdzono, że jeśli konwersję metanu do estru prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym to bardzo niewielkie zmiany stężenia tritlenku siarki w oleum mają ogromny wpływ na ilość produktu. Przebieg zależności stężenia wodorosiarczanu metylu od stężenia SO_3 miał charakter eksponentyjny.



Rys. 15. Zależność stężenia wodorosiarczanu metylu w mieszaninie reakcyjnej od stężenia SO_3 . Liczba obiegów: 5, przepływ CH_4 : $8,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, temperatura: 130°C , stężenie I_2 : $0,016 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

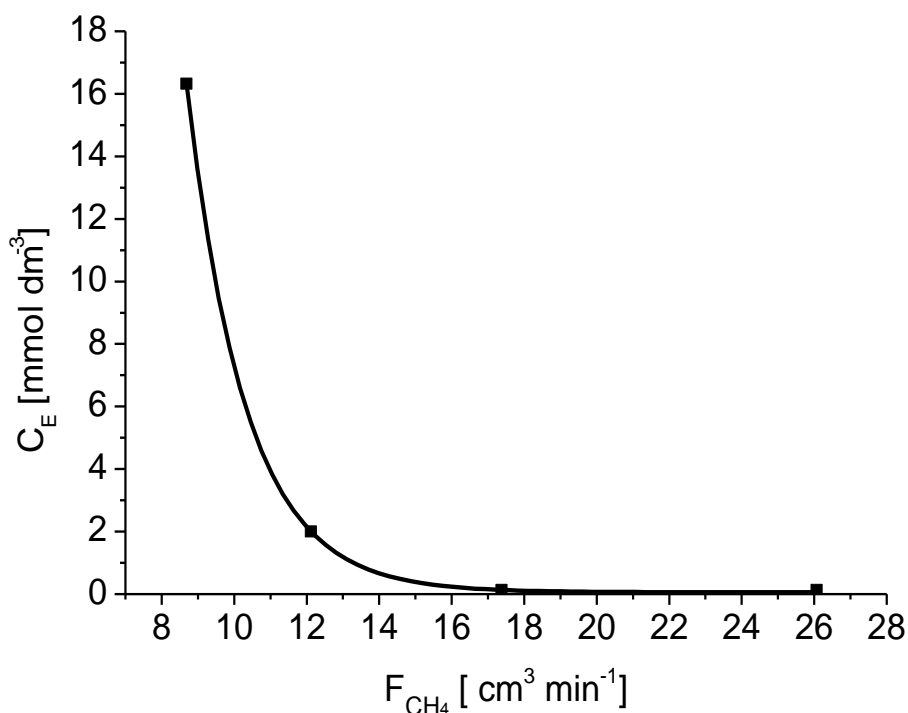
Badano również wpływ temperatury na utlenianie metanu do wodorosiarczanu metylu po 5 obiegach. Stężenie tritlenku siarki utrzymywano na poziomie 25% wag. a przepływ metanu na $8,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Najwyższe stężenie estru uzyskano w temperaturze 130°C (Rys. 16). Gwałtowny wzrost obserwowano pomiędzy 120 i 130°C . Powyżej 130°C uzyskano powolne obniżenie stężenia produktu. W niższych temperaturach wzrost stężenia estru jest związany ze wzrostem szybkości reakcji utleniania metanu z temperaturą. Spadek w wyższych temperaturach można tłumaczyć intensywniejszym uwalnianiem się z mieszaniny reakcyjnej tritlenku siarki oraz samego wodorosiarczanu metylu.



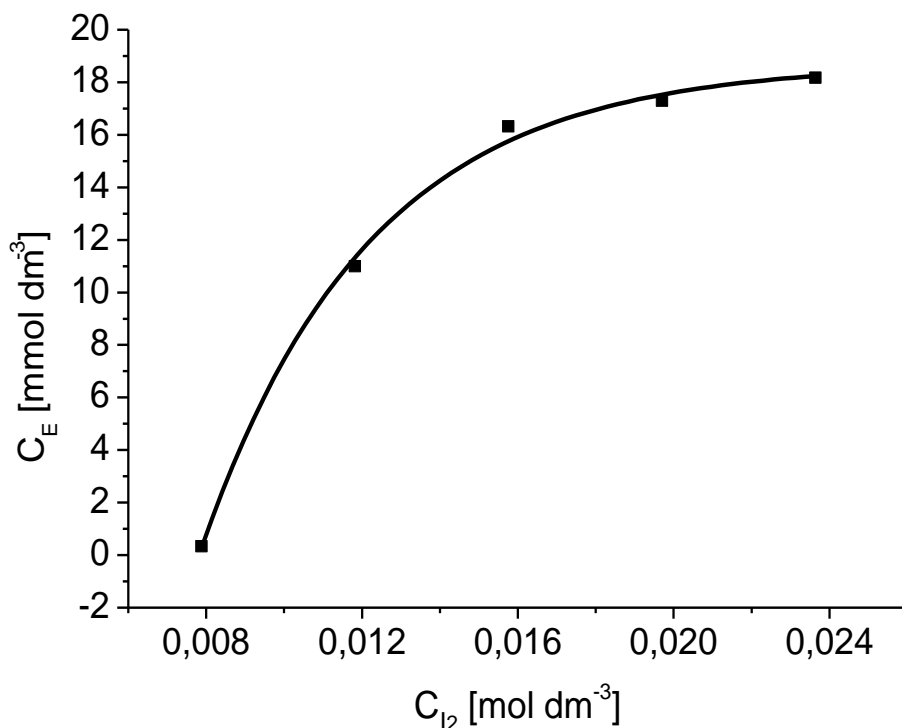
Rys. 16. Zależność stężenia wodorosiarczanu metylu w mieszaninie reakcyjnej od temperatury. Liczba obiegów: 5, przepływ CH_4 : $8,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, stężenie SO_3 : 25% wag., stężenie I_2 : $0,016 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Stwierdzono bardzo znaczny wpływ szybkości objętościowej przepływu metanu na jego utlenienie w oleum. Badania prowadzono w temperaturze 130°C , przy stężeniu tritlenku siarki równym 25% wag. Reakcję zatrzymywano po pięciu obiegach (Rys. 17). Najwyższe stężenie wodorosiarczanu metylu uzyskano przy przepływie metanu $8,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Powolny przepływ gazu był korzystny, gdyż zapewniał dobrą rozpuszczalność gazu w oleum jednocześnie wpływając na obniżenie uwalniania się tritlenku siarki.

Na rysunku 18 przedstawiono wpływ zawartości jodu w oleum na stężenie estru w mieszaninie poreakcyjnej po pięciu obiegach. Przepływ metanu i temperatura wynosiły odpowiednio $8,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ i 130°C . Stężenie wodorosiarczanu metylu rosło przy podwyższaniu stężenia katalizatora. Dla niskich stężeń I_2 zwiększenie masy jodu skutkowało gwałtownym wzrostem stężenia estru. Powyżej $0,016 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ I_2 zmiany



Rys. 17. Zależność stężenia wodorosiarczanu metylu w mieszaninie reakcyjnej od przepływu metanu. Liczba obiegów: 5, stężenie SO₃ 25% wag., temperatura 130°C, stężenie I₂: 0,016 mol·dm⁻³



Rys. 18. Zależność stężenia wodorosiarczanu metylu w mieszaninie reakcyjnej od stężenia I₂. Liczba obiegów: 5, przepływ CH₄: 8,69 cm³·min⁻¹, stężenie SO₃ 25% wag., temperatura 130°C

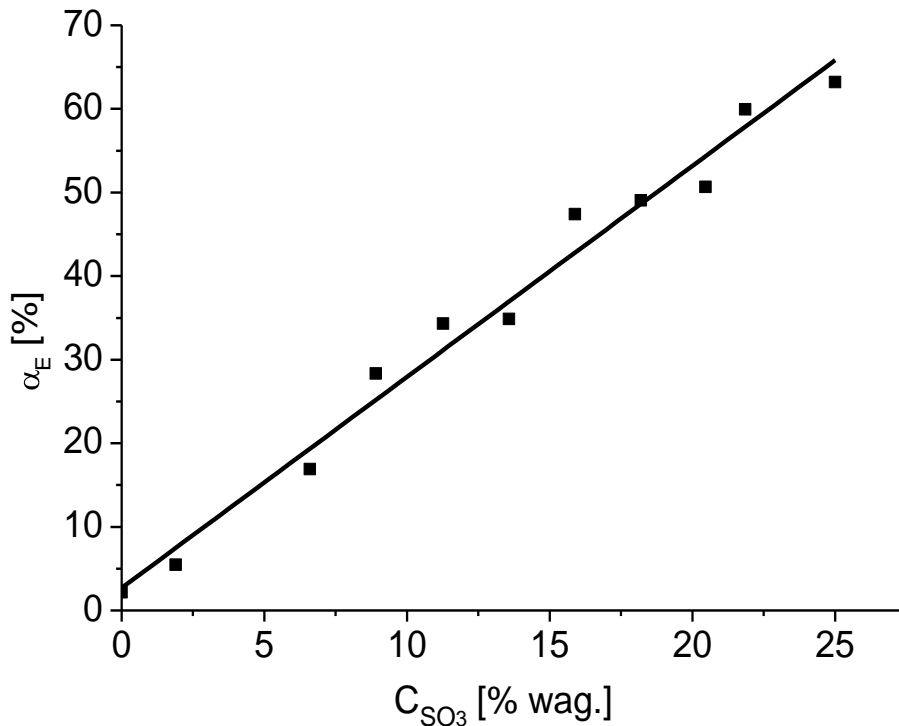
szybkości utleniania były bardzo nieznaczne. Świadczy to o zbliżaniu się do granicy rozpuszczalności. Należy zauważyć, że gdy utlenianie metanu było prowadzone w autoklawie, w temperaturze 160°C obserwowano zahamowanie wzrostu stężenia estru przy stężeniu jodu 0,017 mol·dm⁻³ (Rys. 6). Rozpuszczalność I₂ w temperaturze 160°C jest zapewne nieco wyższa niż w temperaturze 130°C.

4.2.1. Wnioski

Stwierdzono, że I₂ może być stosowany jako katalizator utleniania metanu do wodorosiarczanu metylu pod ciśnieniem atmosferycznym. Stężenie estru w mieszaninie poreakcyjnej zależy od: liczby obiegów, przepływu metanu, temperatury, stężenia tritlenku siarki oraz katalizatora w oleum. Aby uzyskać duże ilości wodorosiarczanu metylu w mieszaninie poreakcyjnej należy dążyć do niskiego przepływu metanu oraz wysokiego stężenia SO₃. Optymalna temperatura wynosi 130°C, a czas procesu 30 godzin (liczba obiegów 5). Przedstawione w literaturze przez innych autorów utlenianie metanu prowadzone pod było zawsze w warunkach podwyższonego ciśnienia, w reaktorze pracującym okresowo (autoklawie). Reaktor przedstawiony na rysunku 4 może zostać łatwo przystosowany do procesu ciągłego.

4.3. Badanie procesu utleniania metanu w warunkach podwyższonego ciśnienia

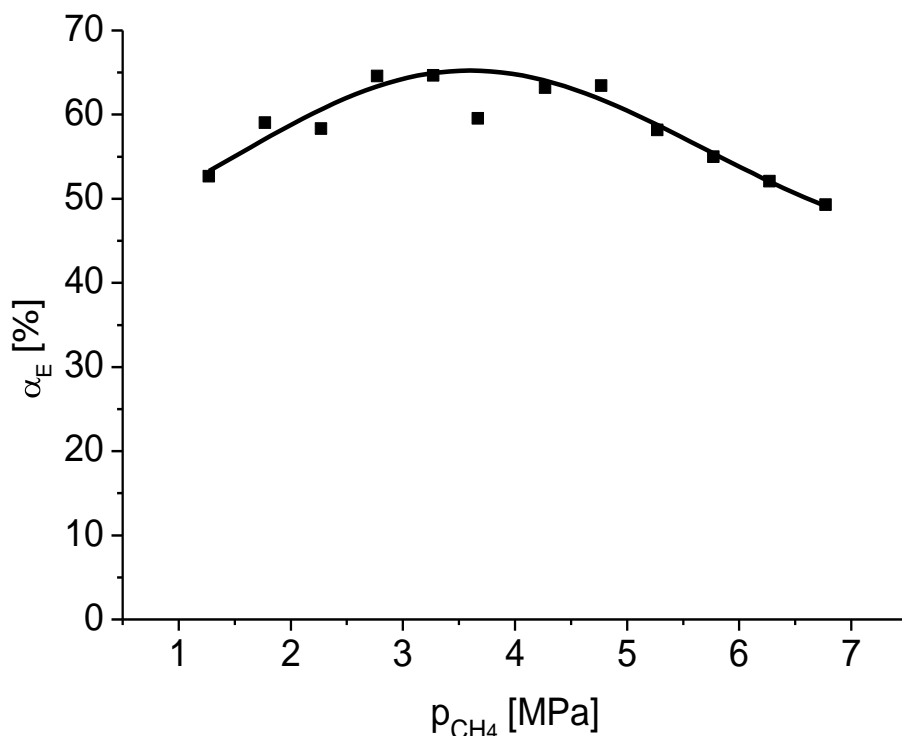
Badano wpływ początkowego stężenia tritlenku siarki na utlenianie metanu w oleum (Rys. 19). Proces prowadzono w temperaturze 160°C, przy początkowym ciśnieniu metanu 4,27 MPa i w nasyconym roztworze jodu w oleum (0,017 mol·dm⁻³ I₂). Stężenie tritlenku siarki w oleum zmieniano od 0 do 25% wag. (0 – 5,95 mol·dm⁻³) Reakcję przerywano po 2 godzinach. Stwierdzono, że wzrost stężenia SO₃ w oleum powodował podwyższenie stopnia przemiany metanu w wodorosiarczan metylu. Funkcję przedstawiającą zależność stopnia przemiany metanu w ester od stężenia tritlenku siarki można aproksymować linią prostą. Warto zauważyć, że w kwasie siarkowym (VI) o stężeniu 100% wag. również powstawał ester. Stopień przemiany był w tym przypadku niski i wynosił ok. 2,2%.



Rys. 19. Wpływ zawartości SO_3 w oleum na stopień przemiany metanu w wodorosiarczaniu metylu. Ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie I_2 : $0,017 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, temperatura: 160°C , czas: 2 h

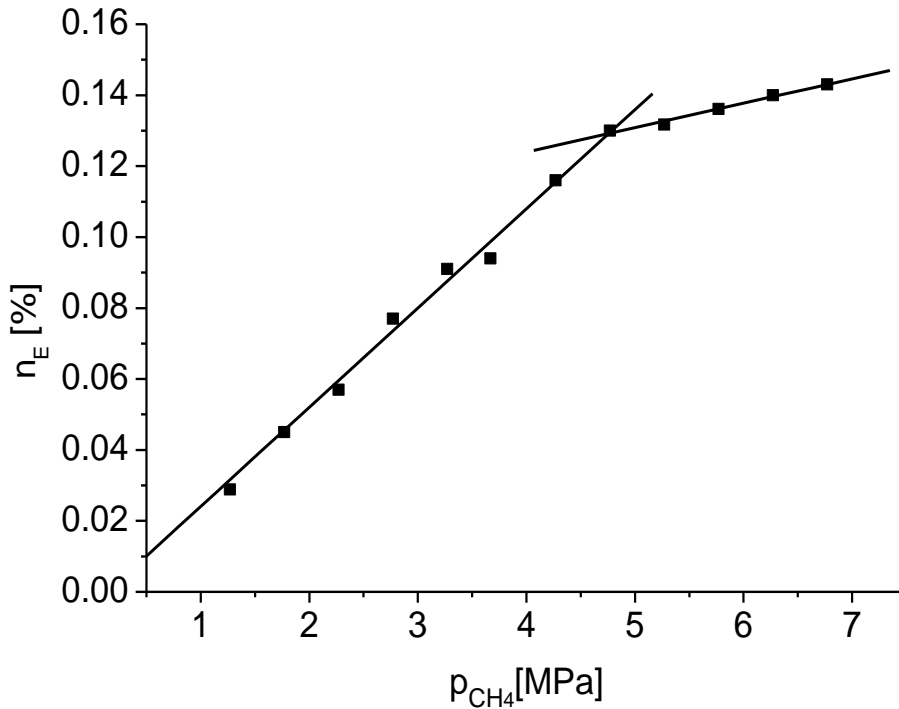
W celu określenia wpływu ciśnienia metanu na utlenianie tego gazu proces prowadzono w nasyconym roztworze katalizatora w oleum, w temperaturze 160°C , przy zawartości tritlenku siarki 25% wag. (Rys. 20). Ciśnienie metanu zmieniano od 1 do 7 MPa. Stopień przemiany metanu w wodorosiarczaniu metylu zwiększał się wraz z podwyższaniem ciśnienia, osiągał maksimum, a następnie obniżał się.

We wzorze [a] stosowanym do obliczenia stopnia przemiany metanu w ester występuje zarówno liczba moli otrzymanego estru jak i początkowa liczba moli metanu. W opisanych powyżej doświadczeniach obie wartości występujące we wzorze [a] zmieniały się co mogło wpłynąć na ten zaskakujący przebieg krzywej przedstawionej na rysunku 19. Sporządzono wykres przedstawiający zmiany liczby moli otrzymanego estru od ciśnienia metanu (Rys. 21).



Rys. 20. Wpływ ciśnienia parcjalego metanu na stopień przemiany metanu w wodorosiarczaniu metylu. Warunki: stężenie SO_3 : 25% wag., stężenie I_2 : $0,017 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, temperatura: 160°C , czas: 2 h

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ciśnienia metanu liczba moli produktu podwyższała się. W zakresie niższych ciśnień wzrost ten był bardziej gwałtowny niż przy wyższych ciśnieniach. Można to wytłumaczyć tym, że rozpuszczalność gazów rzeczywistych pod wysokim ciśnieniem nie jest proporcjonalna do ciśnienia tego gazu. Prawo Henry'ego nie jest spełnione w takich warunkach. Po przekroczeniu ciśnienia ok. 4,5 MPa zwiększanie ciśnienia metanu nad oleum również skutkuje zwiększeniem stężenia tego gazu w cieczy, lecz liczba moli metanu rozpuszczonego w mieszaninie reakcyjnej jest niższa niż można by się spodziewać na podstawie prawa Henry'ego. Dlatego też mniejszy procent metanu ulega utlenieniu w zakresie wysokich ciśnień niż w zakresie niskich.

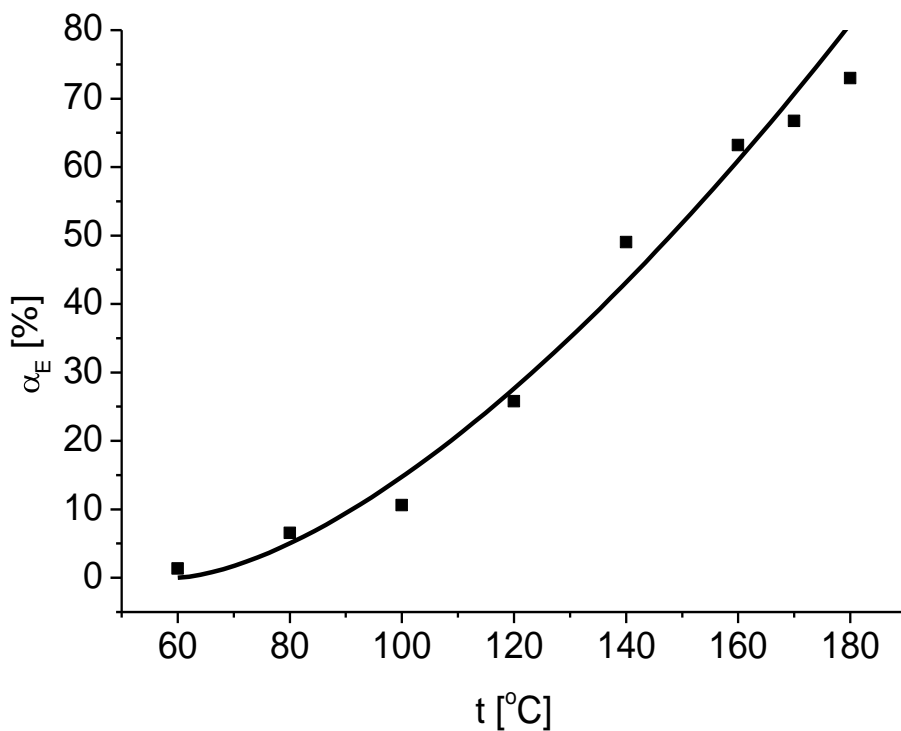


Rys. 21. Wpływ ciśnienia parcjalego metanu na liczbę moli wodorosiarczanu metylu.

Warunki: stężenie SO_3 : 25% wag., stężenie I_2 : $0,017 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, temperatura: 160°C , czas: 2 h

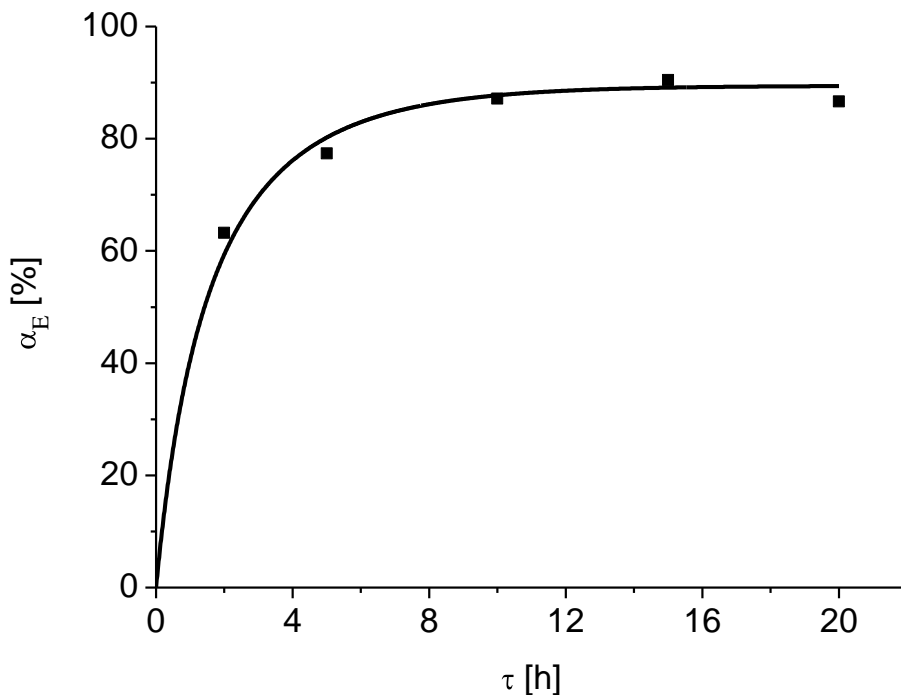
Badano wpływ temperatury na stopień przemiany metanu w wodorosiarczan metylu stosując nasycony roztwór katalizatora w mieszaninie reakcyjnej, przy ciśnieniu metanu $4,27 \text{ MPa}$ i stężeniu tritlenku siarki 25% wag. (Rys. 22). Reakcję przerywano po 2 godzinach. Jak się spodziewano, wzrost temperatury przyczyniał się do zwiększenia ilości pożądanego produktu. Stwierdzono, że funkcja $\alpha_E = f(t)$ ma charakter eksponentyjalny.

Badano, jak zmienia się stopień przemiany metanu do wodorosiarczanu metylu w temperaturze 160°C przy wydłużaniu czasu procesu do 20 godzin (Rys. 23). Stosowano nasycony roztwór katalizatora w mieszaninie reakcyjnej, przy ciśnieniu metanu $4,27 \text{ MPa}$ i stężeniu tritlenku siarki 25% wag. W początkowym etapie stopień przemiany metanu podwyższał się gwałtownie. Po ok. 4 godzinach obserwowano łagodniejszy wzrost. W miarę wydłużania czasu reakcji stopień przemiany metanu w ester zmieniał się mniej intensywnie. Po dwóch godzinach stopień przemiany metanu w produkt wynosił 63%, a po 10 godzinach 87% i do 20 godzin utrzymywał się na stałym poziomie.



Rys. 22. Wpływ temperatury na stopień przemiany metanu w wodorosiarczaniu metylu.

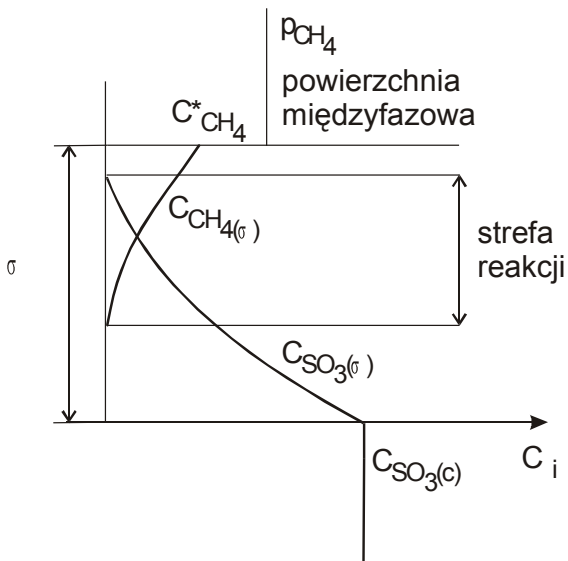
Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie SO₃: 25% wag., stężenie I₂: 0,017 mol·dm⁻³, czas: 2 h



Rys. 23. Zmiany stopnia przemiany metanu w wodorosiarczaniu metylu podczas rozwijania reakcji w czasie. Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie SO₃: 25% wag., stężenie I₂: 0,017 mol·dm⁻³, temperatura: 160°C

4.4. Sformułowanie równania kinetycznego dla procesu utleniania metanu w oleum w warunkach podwyższonego ciśnienia

Proces utleniania metanu prowadzony był w układzie dwufazowym: ciecz–gaz, w reaktorze okresowym. Metan rozpuszczał się w oleum. Reakcja chemiczna zachodziła w fazie ciekłej. Była to więc dyfuzja nieustalona z towarzyszącą reakcją chemiczną. Na podstawie badań opisanych w rozdziale 4.3 stwierdzono, że w stałej temperaturze szybkość powstawania produktów zależała od stężenia tritlenku siarki w oleum i ciśnienia metanu. Można założyć, że zmiany stężenia reagentów w danym momencie czasu τ miały miejsce tylko w cienkiej warstwie o grubości σ przy powierzchni międzyfazowej (Rys. 24). W pozostałej objętości stężenia każdego z reagentów były w danym czasie takie same. Zapewniało to mieszanie, które było prowadzone w ten sposób, że nie zmieniało powierzchni międzyfazowej. Formułując ogólne równania opisujące proces, należy uwzględnić dyfuzję metanu i tritlenku siarki w warstwie przypowierzchniowej, zachodzenie reakcji chemicznej, zmianę stężeń metanu i tritlenku siarki w czasie.



Rys. 24. Model warstwowy dyfuzji z towarzyszącą reakcją chemiczną dla utleniania metanu oleum. $C^*_{CH_4}$ – stężenie metanu przy powierzchni międzyfazowej, $C_{SO_3(c)}$ – stężenie tritlenku siarki w cieczy σ –warstwa, w której zachodzą zmiany stężeń reagentów, $C_{CH_4(\sigma)}$ – stężenie metanu w warstwie σ , $C_{SO_3(\sigma)}$ – stężenie SO_3 w warstwie σ

Zakładając, że szybkość reakcji chemicznej zależy od stężenia metanu oraz tritlenku siarki w oleum w potęgze pierwszej i traktując dyfuzję jako zagadnienie jednowymiarowe

(dyfuzja zachodzi tylko w kierunku x - od granicy faz w głąb cieczy), można napisać układ równań różniczkowych:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{CH}_4(\sigma)}}{\partial \tau} - D_{\text{CH}_4} \frac{\partial^2 C_{\text{CH}_4(\sigma)}}{\partial x^2} + k_2 C_{\text{CH}_4(\sigma)} C_{\text{SO}_3(\sigma)} &= 0 \\ \frac{\partial C_{\text{SO}_3(\sigma)}}{\partial \tau} - D_{\text{SO}_3} \frac{d^2 C_{\text{SO}_3(\sigma)}}{dx^2} + 2k_2 C_{\text{CH}_4(\sigma)} C_{\text{SO}_3(\sigma)} &= 0 \end{aligned} \quad [\text{d}]$$

gdzie:

$D_{\text{CH}_4}, D_{\text{SO}_3}$ – współczynniki dyfuzji metanu i tritlenku siarki w mieszaninie reakcyjnej [$\text{dm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

k_2 – stała szybkości reakcji utleniania metanu do wodorosiarczynu metylu [$\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Nie jest możliwe znalezienie analitycznego rozwiązania [d] Układ równań takiego typu był rozwiązywany numerycznie [75 – 77] przy następujących założeniach:

- proces zachodzi w ośrodku półnieskończonym
- reagent znajdujący się w fazie ciekłej jest całkowicie nielotny – nie przechodzi do fazy gazowej
- stężenie gazu w cieczy przy powierzchni międzyfazowej jest stałe i równe jego stężeniu w stanie równowagi.

Założenia te definiują następujące warunki brzegowe dla [d]:

$$\begin{aligned} C_{\text{CH}_4(\sigma)} &= C_{\text{CH}_4}^*, & \frac{\partial C_{\text{SO}_3(\sigma)}}{\partial \tau} &= 0 & \text{dla } x = 0 \text{ i } \tau > 0 \\ C_{\text{CH}_4(\sigma)} &= 0, & C_{\text{SO}_3(\sigma)} &= C_{\text{SO}_3(c)} & \text{dla } x > 0 \text{ i } \tau = 0 \\ C_{\text{CH}_4(\sigma)} &= 0, & C_{\text{SO}_3(\sigma)} &= C_{\text{SO}_3(c)} & \text{dla } x \rightarrow \infty \text{ i } \tau > 0 \end{aligned} \quad [\text{e}]$$

Autorzy rozwiązań numerycznych układu równań analogicznego do [d] podają zależności, które dla procesu utleniania metanu w oleum można zapisać jako:

$$E = \frac{Q_{\text{CH}_4}}{2C_{\text{CH}_4}^*} \sqrt{\frac{\pi}{D_{\text{CH}_4} \tau}} \quad [\text{f}]$$

$$M' = \frac{\pi}{4} k_2 C_{\text{SO}_3(c)} \tau \quad [\text{g}]$$

$$E = \frac{\sqrt{M' \frac{E_i - E}{E - 1}}}{\tanh \sqrt{M' \frac{E_i - E}{E - 1}}} \quad [h]$$

gdzie:

Q_{CH_4} – liczba moli metanu zaadsorbowana w fazie ciekłej przez jednostkę powierzchni międzyfazowej po czasie τ [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$]

E – współczynnik związany z przyspieszeniem adsorpcji z powodu zajścia reakcji chemicznej

E_i – graniczna wartość E ($E_i=E$ dla reakcji natychmiastowej)

$C^*_{CH_4}$ – stężenie metanu przy powierzchni międzyfazowej [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]

$$C^*_{CH_4} = \frac{P_{CH_4}}{H_{CH_4}} \quad [i]$$

H_{CH_4} – stała Henry'ego dla metanu

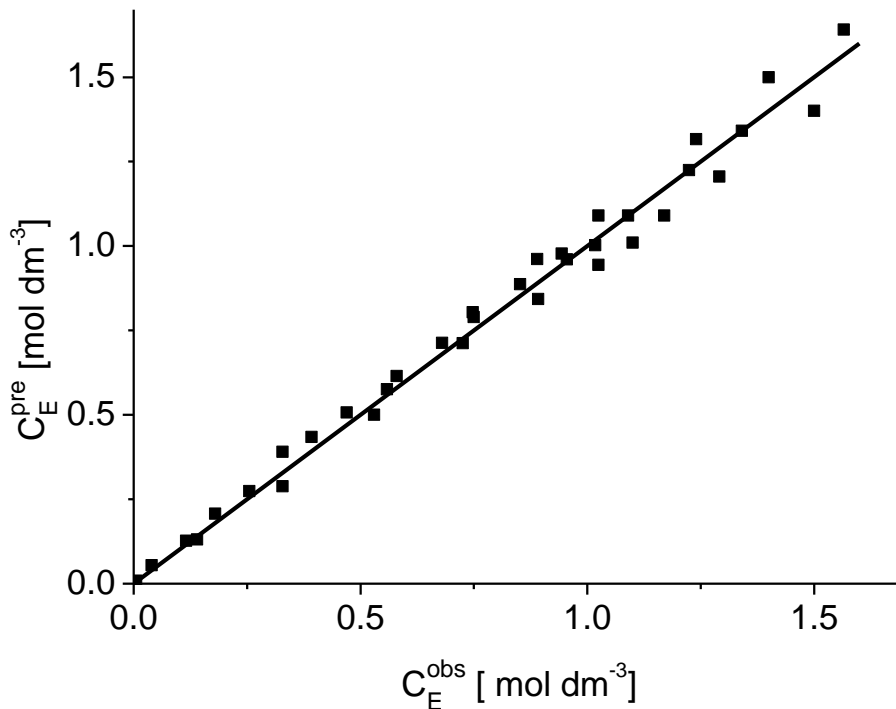
Wzajemne powiązanie wartości E , E_i i M' przedstawione są na diagramach [77]. Zależności [e] – [h] można wykorzystywać do rozważań analitycznych związanych z szybkością procesu, ale ze względu na uwikłaną postać E wymaga to stosowania metody prób i błędów. Konieczna jest znajomość współczynników dyfuzji i stałej Henry'ego dla układu metan – oleum. Wartości tych stałych nie są dostępne w literaturze.

Należy dodać, że w badaniach dotyczących utleniania metanu w oleum założenia podane powyżej, w oparciu o które sformułowano warunki brzegowe [e], nie były spełnione. Ponieważ proces prowadzono w reaktorze okresowym, stężenie SO_3 w oleum oraz metanu przy powierzchni międzyfazowej zmieniało się w czasie. Tritylenek siarki był obecny w fazie gazowej, choć – ponieważ zajmował najwyżej 6% objętościowych fazy gazowej – można w przybliżeniu założyć jego brak.

W literaturze nie ma rozwiązań układu równań typu [d], uwzględniających zmiany stężenia gazu przy powierzchni międzyfazowej oraz drugiego reagenta w fazie ciekłej. Byłoby to również rozwiązanie numeryczne, które nie pozwalałoby na sformułowanie ogólnego równania charakteryzującego proces i wyznaczenia na podstawie przeprowadzonych badań współczynników charakterystycznych dla utleniania metanu w oleum. Dlatego też zdecydowano się na opracowanie równania empirycznego procesu.

W rozdziale 4.1 wykazano, że prowadząc eksperymenty przy początkowym ciśnieniu metanu 4,27 MPa, stężeniu SO_3 25% wag. i temperaturze: 160°C rejestrację zmian ciśnienia w autoklawie podczas rozwinięcia reakcji w czasie można wykorzystać do obliczenia stopnia przemiany metanu w wodorosiarczan metylu czy też stężenia estru w mieszaninie reakcyjnej w dowolnym momencie procesu. W rozdziale 4.3 opisano badania, w których zmieniano zarówno początkowe ciśnienie metanu jak i stężenie tritlenku siarki oraz temperaturę. Uznano za celowe sprawdzenie czy w takich warunkach można również teoretycznie wyznaczyć liczbę moli powstającego estru.

Na rysunku 25 przedstawiono wartości obserwowanego stężenia estru – C_E^{obs} (wyznaczone na podstawie pomiarów metodą chromatografii gazowej) oraz wartości przewidywanego stężenia estru – C_E^{pre} (obliczonego w oparciu o wykresy zmian ciśnienia w autoklawie i bilans masowy). Wartości obserwowane na rysunku 25 odpowiadają eksperymentom opisanym w rozdziale 4.3 prowadzonym w nasyconym roztworze katalizatora w oleum ($0,017 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ I}_2$). Rozbieżności pomiędzy wartościami C_E^{obs} i C_E^{pre} nie były większe niż 5%. Uznano, że na podstawie wartości ciśnienia w reaktorze można również i w takich przypadkach wnioskować o wartości stopnia przemiany metanu czy stężenia estru.



Rys. 25. Przewidywane i obserwowane stężenie wodorosiarczanu metylu. Warunki: stężenie I_2 : $0,017 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, czas 2 h (■) stężenie estru, (—) $y=x$

Przy stałym stężeniu katalizatora (tutaj dla nasyconego roztworu katalizatora) szybkość powstawania estru zależy od ciśnienia metanu, stężenia tritlenku siarki i temperatury. Można więc napisać:

$$\frac{dC_E}{dt} = r = r_{(T)} \cdot r_{(SO_3)} \cdot r_{(p_{CH_4})} = f_0(T) \cdot f_1(C_{SO_3}) \cdot f_2(p_{CH_4}) \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}] \quad [j]$$

C_E, C_{SO_3} – stężenie molowe estru, tritlenku siarki [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]

p_{CH_4} – ciśnienie metanu [MPa]

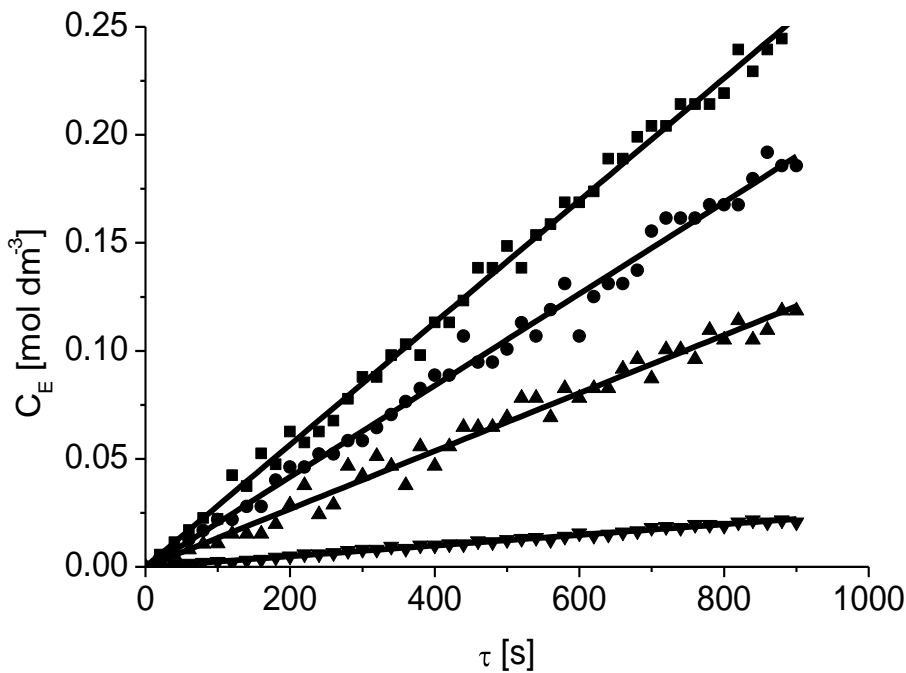
$r_{(T)} = f_0(T)$ – funkcja opisująca zależność szybkości reakcji od temperatury

$r_{(SO_3)} = f_1(C_{SO_3})$ – funkcja opisująca zależność szybkości reakcji od stężenia tritlenku siarki

$r_{(p_{CH_4})} = f_2(p_{CH_4})$ – funkcja opisująca zależność szybkości reakcji od ciśnienia metanu

Aby zbadać wpływ stężenia tritlenku siarki na proces utleniania metanu do wodorosiarczanu metylu prowadzono trwające 2 godziny badania, w których zmieniano stężenie tritlenku siarki w zakresie $0 - 5,95 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, stosując takie samo ciśnienie początkowe metanu ($4,27 \text{ MPa}$) i temperaturę (160°C). Stwierdzono, że w ciągu pierwszych

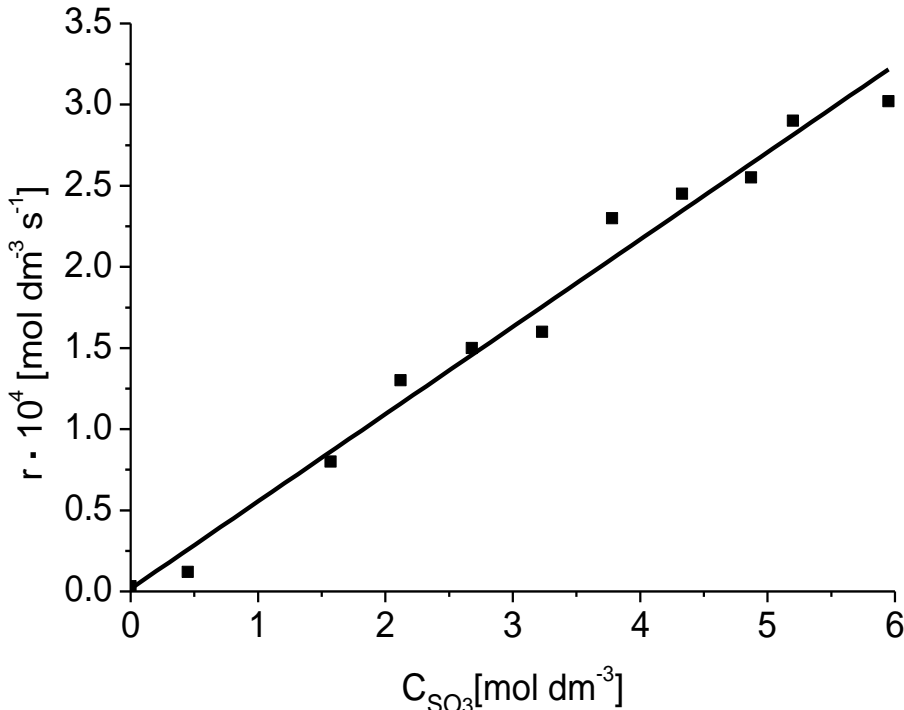
piętnastu minut zmiany stężenia estru (obliczone na podstawie rejestracji zmian ciśnienia metanu) w czasie można opisać linią prostą bez względu na stężenie tritlenku siarki (Rys. 26). Współczynnik korelacji R dla każdej z prostych był wyższy niż 0,92. Początkowe wartości szybkości reakcji powstawania wodorosiarczanu metylu zostały wyznaczone na podstawie nachylenia prostych dla każdego ze stężeń tritlenku siarki. Na rysunku 26 przedstawiono przykładowe zależności $C_{SO_3} = f(\tau)$. Dla pozostałych stężeń SO_3 przebiegi funkcji $C_{SO_3} = f(\tau)$ był podobny.



Rys. 26. Zmiany stężenia wodorosiarczanu metylu w czasie. Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, temperatura: 160°C, stężenie I_2 : 0,017 mol·dm⁻³, stężenie SO_3 : (■) 5,95 mol·dm⁻³, (●) 4,33 mol·dm⁻³, (▲) 2,65 mol·dm⁻³, (▼) 0,45 mol·dm⁻³

Na rysunku 27 przedstawiono wartości początkowych szybkości reakcji w funkcji stężenia tritlenku siarki. Wartości szybkości reakcji są wprost proporcjonalne do stężenia tritlenku siarki dla procesów prowadzonych pod tym samym ciśnieniem i w tej samej temperaturze. Współczynnik nachylenia prostej $r = f_1(C_{SO_3})$ jest równy $5,38 \pm 0,24 \cdot 10^{-5}$. Przecina ona oś Y w punkcie $0,179 \pm 0,091 \cdot 10^{-5}$. Współczynnik korelacji R wynosi 0,98. Dodatnia wartość punktu przecięcia prostej z osią Y sugeruje, że możliwe jest otrzymanie wodorosiarczanu metylu w kwasie siarkowym o stężeniu 100% wag. zamiast w oleum.

Stwierdzono eksperymentalnie, że możliwe jest utlenienie metanu w kwasie siarkowym o stężeniu 100% wag., ale reakcja jest bardzo wolna – około 100 razy wolniejsza niż w oleum zawierającym $5,95 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ tritlenku siarki.



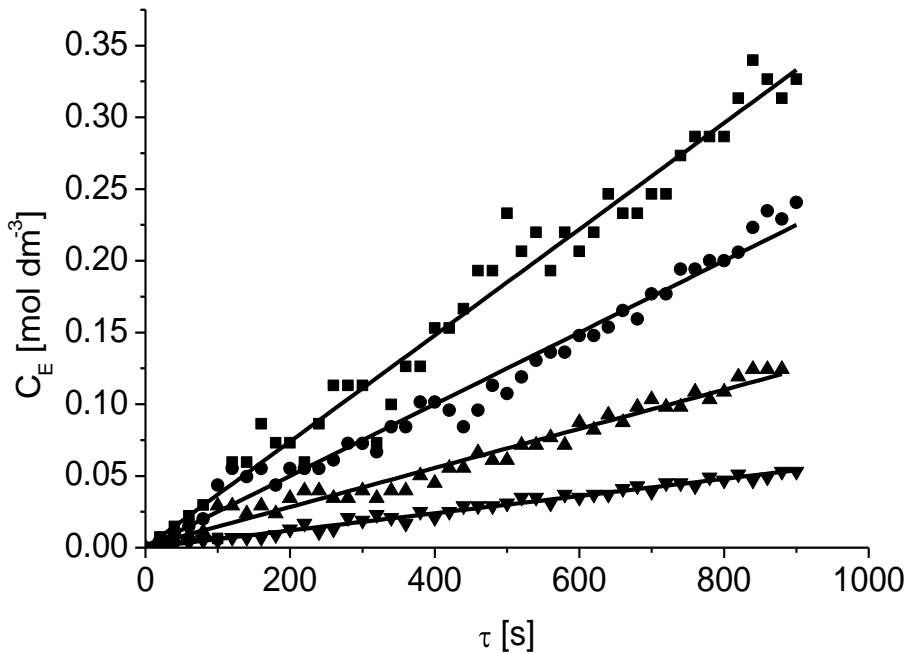
Rys. 27. Zależność początkowej szybkości reakcji od stężenia tritlenku siarki. Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, temperatura: 160°C, stężenie I_2 : $0,017 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Otrzymane na podstawie rysunku 27 równanie [k] może być wykorzystane do obliczenia szybkości powstawania estru w temperaturze 160°C, pod ciśnieniem metanu 4,27 MPa.

$$r = f_1(C_{\text{SO}_3}) = 5.38 \cdot 10^{-5} C_{\text{SO}_3} + 0.179 \cdot 10^{-5} \quad [\text{k}]$$

Badano wpływ ciśnienia początkowego metanu na zmiany stężenia estru w czasie w zakresie 1 – 7,22 MPa utrzymując we wszystkich doświadczeniach taką samą temperaturę i stężenie tritlenku siarki (160°C, $5,95 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{SO}_3$). Na rysunku 28 przedstawiono zmiany stężenia estru (obliczone na podstawie rejestracji zmian ciśnienia metanu) w czasie dla 5,27; 3,67; 2,27 i 1,00 MPa metanu. Podobny przebieg obserwowano przy pozostałych ciśnieniach. W pierwszych piętnastu minutach stężenie wodorosiarczanu metylu było wprost proporcjonalne do czasu reakcji. Wyznaczono współczynniki kierunkowe dla każdej

prostej uzyskując w ten sposób wartości początkowych szybkości reakcji powstawania estru. Współczynniki korelacji dla każdej z tych regresji były wyższe niż 0,9.

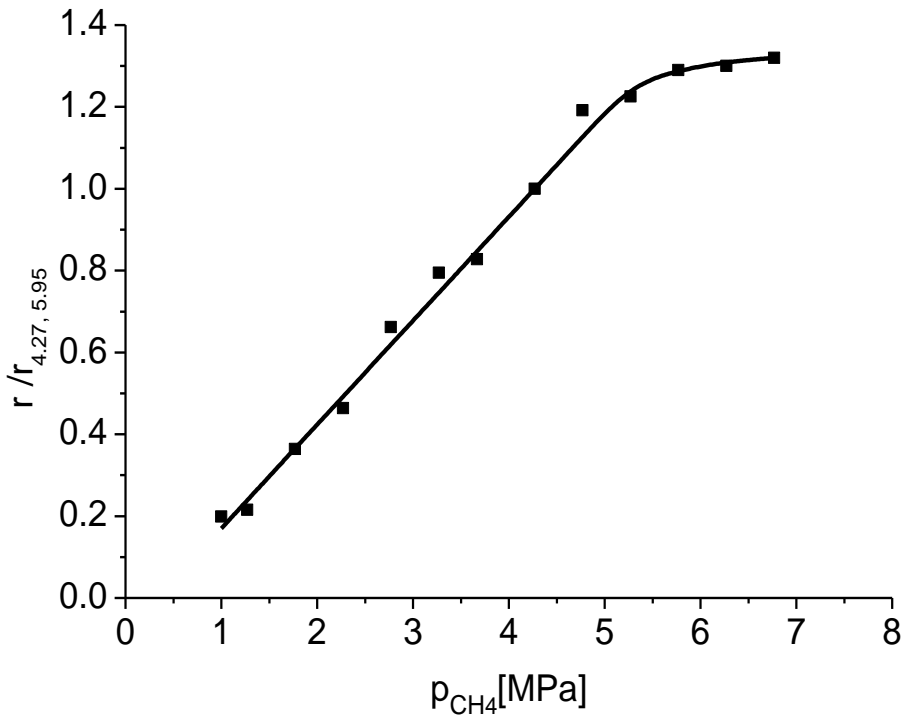


Rys. 28. Zmiany stężenia wodorosiarczanu metylu w czasie. Warunki: temperatura: 160°C, stężenie SO₃: 5,95 mol·dm⁻³ stężenie I₂: 0,017 mol·dm⁻³, ciśnienie metanu: (■) 5,27 MPa, (●) 3,67 MPa, (▲) 2,27 MPa, (▼) 1,00 MPa,

Jak stwierdzono powyżej, szybkość reakcji w stałej temperaturze jest funkcją ciśnienia metanu i stężenia tritlenku siarki (równanie [j]). Dzieląc wartość szybkości reakcji (r) otrzymaną przy dowolnym ciśnieniu metanu przez wartość szybkości reakcji pod ciśnieniem 4,27 MPa, gdy stężenie tritlenku wynosiło 5,95 mol·dm⁻³ ($r_{4,27, 5,95}$) uzyskano wartości względnej szybkości reakcji, niezależnej od stężenia SO₃.

Na rysunku 29 przedstawiono zmiany szybkości reakcji w funkcji ciśnienia metanu. Poniżej 1 MPa nie obserwowano wodorosiarczanu metylu w mieszaninie poreakcyjnej. Powodem jest najprawdopodobniej mała rozpuszczalność metanu w oleum w tych warunkach. W zakresie 1 – 5 MPa metanu obserwowano znaczący wpływ ciśnienia metanu na szybkość reakcji powstawania estru. Powyżej 5 MPa znaczenie ciśnienia metanu było mniejsze. Zjawisko to jest związane z tym, że pod wysokim ciśnieniem nie jest spełnione prawo Henry'ego, co zostało już omówione w rozdziale 4.3. W zakresie 1 – 5 MPa transport masy był szybki i powstawanie estru było kontrolowane przez kinetykę procesu. Powyżej 5

MPa szybkość reakcji chemicznej była wyższa od szybkości rozpuszczania metanu w oleum.



Rys. 29. Zależność względnej szybkości reakcji od ciśnienia. Warunki: temperatura: 160°C, stężenie SO_3 : 5,95 mol·dm⁻³, stężenie I_2 : 0,017 mol·dm⁻³

Na podstawie rysunku 29 można stwierdzić, że w obszarze kinetycznym szybkość powstawania estru jest wprost proporcjonalna do ciśnienia metanu. Funkcję $r = f_2(p)$ można opisać prostą $y = 0.254 \pm 0.008 \cdot x - 0.0836 \pm 0.0281$. Współczynnik korelacji wynosi 0,98. Ujemna wartość wyrazu wolnego wskazuje, że ester nie powstaje nawet jeśli metan jest obecny w reaktorze, ale jego ciśnienie jest zbyt niskie. Również na to wskazywały wyniki eksperymentów.

Równanie [l] może być zastosowane w celu obliczenia szybkości powstawania estru w temperaturze 160°C przy stężeniu tritlenku siarki w oleum 5,95 mol·dm⁻³.

$$r = f_2(p_{CH_4}) = 0.254p_{CH_4} - 0.0836 \quad [l]$$

Biorąc pod uwagę równanie [k] i [l] szybkość reakcji można opisać wyrażeniem [m] uwzględniającym zmiany ciśnienia metanu oraz stężenia tritlenku siarki.

$$r = f(C_{SO_3}, p_{CH_4}) = 1.37 \cdot 10^{-5} (C_{SO_3} + 0.0333)(p_{CH_4} - 0.329) \quad [m]$$

Równanie [m] zostało wyznaczone empirycznie i więc może być stosowane w temperaturze 160°C, przy stężeniu tritlenku siarki 0 – 5,95 mol dm⁻³, ciśnieniu metanu 1 – 5 MPa.

Po wyrażeniu wartości chwilowych stężeń tritlenku siarki i ciśnienia metanu za pomocą wartości początkowych otrzymano równanie [n]:

$$r_{t=160^{\circ}\text{C}} =$$

$$= 1.37 \cdot 10^{-5} \left(C_{0\text{SO}_3} - 2C_E + 0.033 \left(p_{0\text{CH}_4} - \frac{RTV_c C_E}{(V_r - V_c) - b_{\text{CH}_4} V_c C_E} + \frac{a_{\text{CH}_4} V_c C_E^2}{(V_r - V_c)^2} \right) - 0.329 \right)$$

[n]

$C_{0\text{SO}_3}$ – początkowe stężenie SO₃ w oleum [mol dm⁻³]

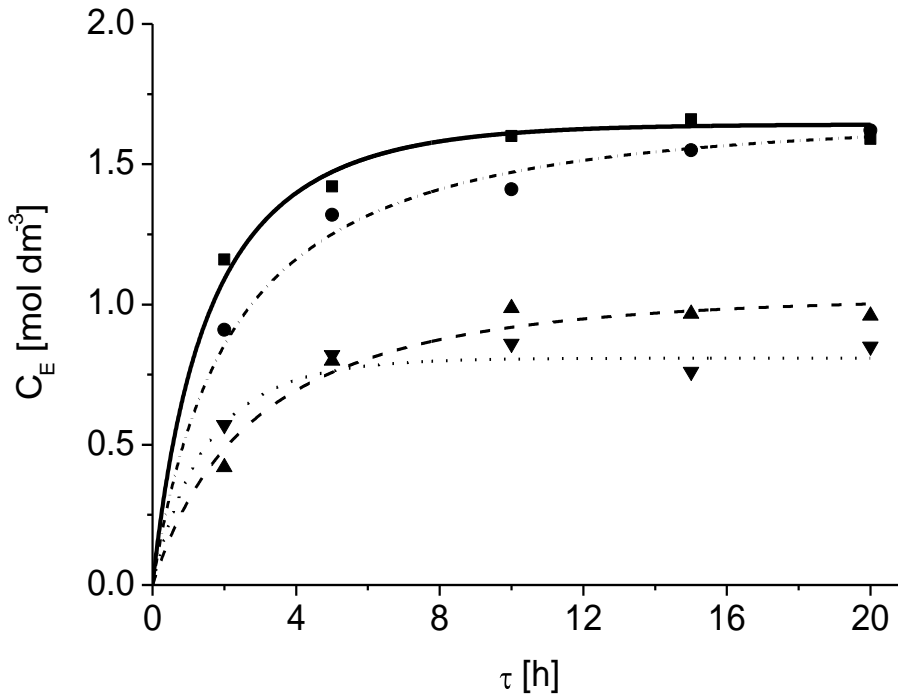
$p_{0\text{CH}_4}$ – początkowe ciśnienie metanu [MPa]

V_r – objętość reaktora [dm³]

V_c – objętość ciekłej mieszaniny reakcyjnej [dm³] (tu: 0,1 dm³)

W wyniku całkowania numerycznego równania [n] można obliczyć teoretyczne wartości stężenia wodorosiarczanu metylu w dowolnym momencie utleniania metanu. Aby sprawdzić zgodność teoretycznych wartości z eksperymentalnymi przeprowadzono dodatkowe eksperymenty pod innym ciśnieniem i przy innym stężeniu tritlenku siarki niż te opisane w rozdziale 4.3, na podstawie których wyznaczono równanie [n].

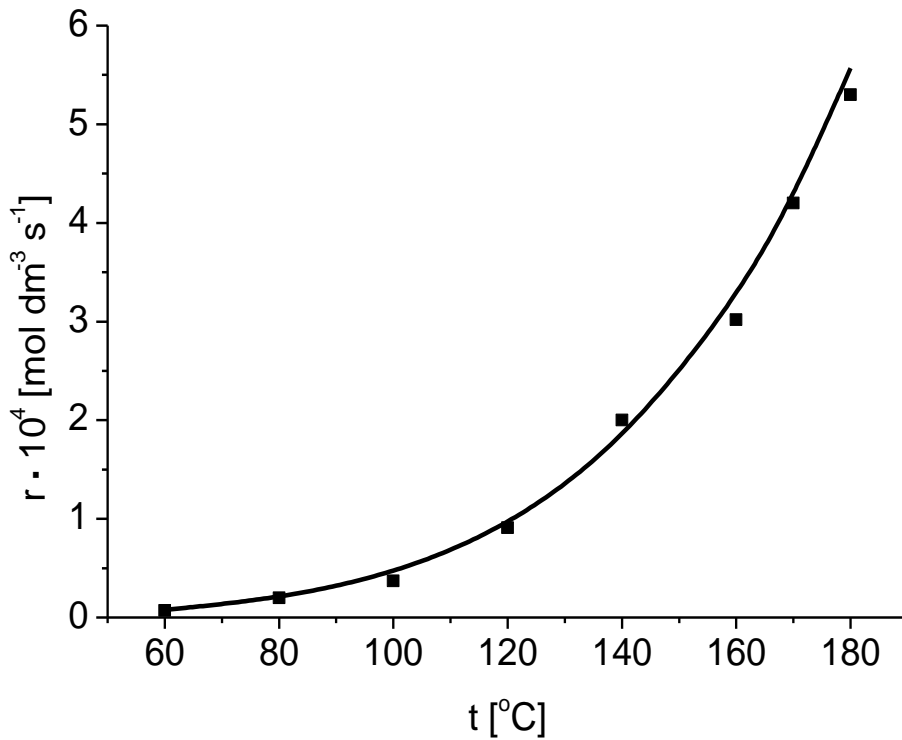
Wartości teoretycznego i eksperymentalnego stężenia estru uzyskane w temperaturze 160°C po czasie reakcji od 2 do 20 godzin przedstawiono na rysunku 30. Można stwierdzić, że wartości stężenia wodorosiarczanu metylu otrzymane w wyniku przeprowadzonych doświadczeń wykazują dobrą zgodność z wartościami obliczonymi na podstawie równania [n]. Różnice pomiędzy tymi wartościami nie były wyższe niż 7%.



Rys. 30. Teoretyczne i eksperymentalne wartości stężenia wodorosiarczanu metylu podczas rozwijania reakcji w czasie. Warunki: temperatura: 160°C, stężenie I₂: 0,017 mol·dm⁻³, C_{SO₃}: 5,95 mol dm⁻³, p_{CH₄}: 4,27 MPa: (■) eksperymentalne, — teoretyczne; C_{SO₃}: 3,27 mol dm⁻³, p_{CH₄}: 5,27 MPa: (●) eksperymentalne, ···· teoretyczne; C_{SO₃}: 2,01 mol dm⁻³, p_{CH₄}: 4,27 MPa: (▲) eksperymentalne, ---- teoretyczne; C_{SO₃}: 5,95 mol dm⁻³, p_{CH₄}: 2,27 MPa: (▼) eksperymentalne, teoretyczne

Funkcja przedstawiająca zależność szybkości reakcji od temperatury w równaniu [j] ($r(T)=f_0(T)$) jest związana ze stałą szybkości reakcji. Wpływ temperatury na stałą szybkości reakcji opisuje równanie Arrheniusa. Na podstawie równania [n] można stwierdzić, że stała szybkości reakcji w temperaturze 160°C wynosi $1,37 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$.

Wpływ temperatury na początkową szybkość reakcji badano w warunkach izotermicznych dla każdego eksperymentu. Temperaturę zmieniano od 60 do 180°C. Wartości ciśnienia metanu i stężenia tritlenku siarki były takie same we wszystkich doświadczeniach i wynosiły odpowiednio 4,27 MPa i 5,95 mol·dm⁻³. Zależność szybkości reakcji od temperatury przedstawiona jest na rysunku 31. Stałą szybkości reakcji w dowolnej temperaturze obliczono wykorzystując równanie [o].



Rys. 31. Zależność szybkości reakcji od temperatury. Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie SO_3 : $5,95 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, stężenie I_2 : $0,017 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$k_T = \frac{r_T}{C_{\text{SO}_3} - 2C_E + 0.033 \left(\left(P_{\text{OCH}_4} - \frac{RTV_c C_E}{(V_r - V_c) - b_{\text{CH}_4} V_c C_E} + \frac{a_{\text{CH}_4} V_c C_E^2}{(V_r - V_c)^2} \right) - 0.329 \right)}$$

[o]

r_T – wartość szybkości reakcji w dowolnej temperaturze

Otrzymane wartości stałych szybkości reakcji przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wpływ temperatury na stałą szybkości reakcji

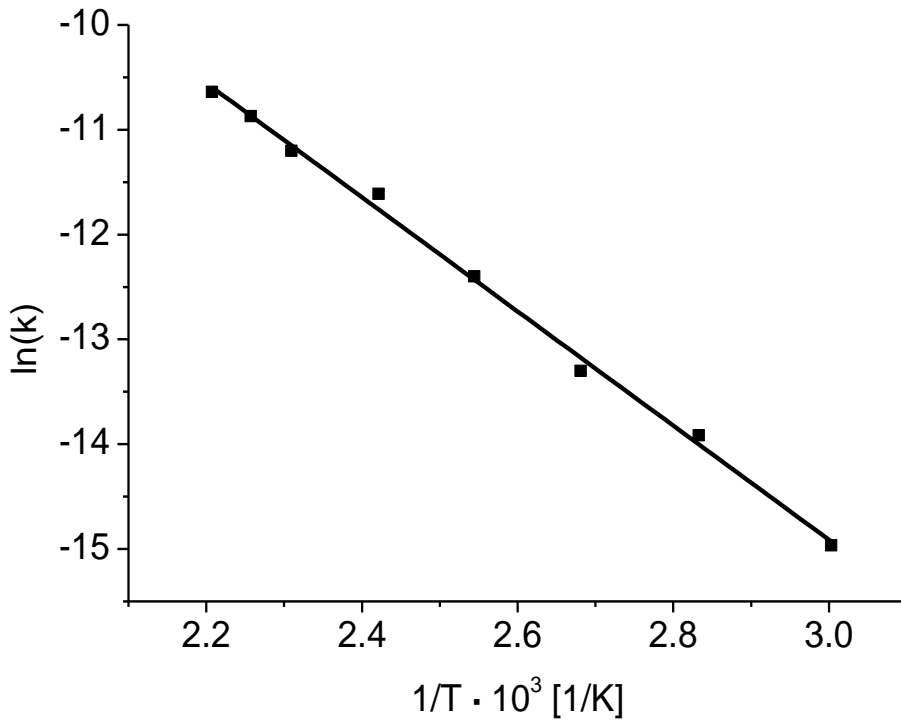
Temperatura [°C]	$k_T \cdot 10^6$ [MPa ⁻¹ ·s ⁻¹]
60	0,32
80	0,90
100	1,67
120	4,11
140	9,04
160	13,65
170	18,99
180	23,96

Aby wyznaczyć wartość energii aktywacji sporządzono wykres przedstawiający zależność naturalnego logarytmu ze stałej k_T od odwrotności temperatury wyrażonej w stopniach Kelvina (Rys. 32). Funkcja $\ln(k_T)=f(1/T)$ jest linią prostą, a jej współczynnik kierunkowy wynosi -5450 ± 130 . Na tej podstawie stwierdzono, że pozorna energia aktywacji utleniania metanu w oleum gdy katalizatorem jest I_2 wynosi $45,3 \pm 1,1$ kJ·mol⁻¹.

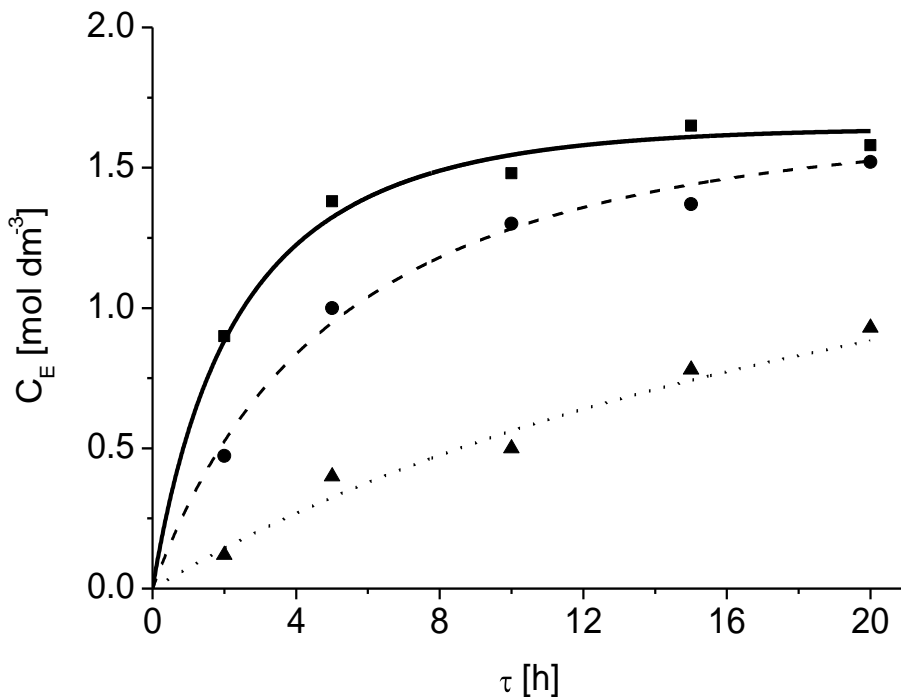
Ostatecznie otrzymano równanie [p], definiujące wpływ temperatury, ciśnienia metanu i stężenia tritlenku siarki na szybkość reakcji utleniania metanu.

$$r = k_T \left(C_{SO_3} - 2C_E + 0.033 \left(P_{OCH_4} - \frac{RTV_c C_E}{(V_r - V_c) - b_{CH_4} V_c C_E} + \frac{a_{CH_4} (V_c C_E)^2}{(V_r - V_c)^2} \right) - 0.329 \right) \quad [p]$$

W wyniku numerycznego całkowania równania [p] można otrzymać wartości stężenia wodorosiarczanu metylu w dowolnych warunkach temperatury, ciśnienia metanu i stężenia tritlenku siarki. Aby zweryfikować poprawność równania [p] wykonano dodatkowe doświadczenia w temperaturze 80, 120, 140°C. Wartości teoretycznych i eksperymentalnych stężeń estru przedstawiono na rysunku 33.



Rys. 32. Wykres Arrheniusa. Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie SO_3 : $5,95 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, stężenie I_2 : $0,017 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



Rys. 33. Teoretyczne i eksperymentalne wartości stężenia wodorosiarczany metylu podczas rozwijania reakcji w czasie. Warunki: ciśnienie metanu: 4,27 MPa, stężenie SO_3 : $5,95 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, stężenie I_2 : $0,017 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, temperatura: 140°C (●) eksperymentalne, — teoretyczne; 140°C (●) eksperymentalne, ---- teoretyczne; 80°C (▲) eksperymentalne, teoretyczne

Różnice pomiędzy tymi wartościami nie były wyższe niż 9%. Na podstawie rysunku 33 można stwierdzić dobrą zgodność wartości stężenia wodorosiarczynu metylu otrzymanych w wyniku całkowania równania [p] z otrzymanymi w doświadczeniach.

4.5. Wnioski

Proces utleniania metanu do wodorosiarczynu metylu w obecności I₂ jako katalizatora jest kontrolowany kinetycznie do ciśnienia 5 MPa. Reakcja jest pierwszego rzędu w stosunku do ciśnienia metanu oraz stężenia tritlenku siarki. Szybkość powstawania estru jest zdefiniowana za pomocą równania [p] w zakresie temperatur 80 – 180°C, ciśnienia metanu 1 – 5 MPa, stężenia tritlenku siarki 0 – 5,95 mol dm⁻³, czasu 0 – 20 godz. Ponieważ wykres Arrheniusa przedstawia linię prostą można wyznaczyć wartość pozornej energii aktywacji utleniania metanu w oleum gdy I₂ jest katalizatorem ($E_a = 44.8 \pm 1.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Literatura

1. Taniewski M., *Przem. Chem.* 1995, **74**, 403
2. Kałucki K., Łabędzki M., Morawski A.W., *Przem. Chem.* 1991, **70**, 249
3. International Energy Outlook , <http://www.eia.doe.gov>
4. Holmen A., *Catal. Today* 2009, **142**, 2
5. Tabata K., Teng Y., Takemoto T., Suzuki E., Banares M.A., Pena M.A., Fierro J.L. G., *Catal. Rev.* 2002, **44**, 1
6. Gesser H.D., Hunter N.R., *Catal. Today* 1998, **42**, 183
7. Lott J.L., Sliepcevich C.M., *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop.* 1967, **6**, 67.
8. Burch R., Squire G.D., Tsang S.C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1989, **85**, 3561
9. Baldwin T.R., Burch R., Squire G.D., Tsang S.C., *Appl. Catal., A* 1991, **74**, 137
10. Michalkiewicz B., Ziebro J., *Inż. Chem. Proc.* 2004, **25**, 1973
11. Lødeng R., Lindva O.A., Søraker P., Roterud P.T., Onsager O.T., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, **34**, 1044
12. Feng W., Knopf F.C., Dooley K.M., *Energ. Fuel.* 1994, **8**, 817
13. Hunter N.R., Gesser H.D., Morton, L. A., Fung D.P.C., *Prepr. 35th Can. Chem. Eng. Conf.* Calgary 6-9 Oct 1985, 254
14. Rytz D.W., Baiker A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, **30**, 2287

15. Kastsnas G.N., Tsigdios G.A., Schwank J., *Appl. Catal., A* 1988, **44**, 33
16. Spencer N.D., *J. Catal.* 1988, **109**, 143
17. Parmaliana A., Frusteri F., Mezzapica A., Scurrel M.S., Giordano N., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 751
18. Weng T., Wolf E.E., *Appl. Catal., A* 1993, **96**, 383
19. Parmaliana A., Frusteri F., Arena F., Mezzapica A., Sokolovskii V., *Catal. Today* 1998, **46**, 117
20. Amir-Ebrahimi V., Rooney J. J., *J. Mol. Catal.* 1989, **50**, L17
21. Otsuka K., Wang Y., *Appl. Catal., A* 2001, **222**, 145
22. Sugino T., Kido A., Azuma, N. Ueno A., Udagawa, Y., *J. Catal.* 2000, **190**, 118
23. Durante A.V., West C., Walker D.W., Walker W.D., Gussow S.M., Lyons J.E., EP 0393895, 1990
24. Kudo H., Ono T., *Appl. Surf. Sci.* 1997, **121/122**, 413
25. Michalkiewicz B., *Appl. Catal., A* 2004, **277**, 147
26. Kaleńczuk R.J., Ciarka A., *Materiały XXXVII Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego*, Kraków, 15-18 marca 2005, 88
27. Labinger J.A., *Fuel Process. Technol.* 1995, **42**, 325
28. Halpern J., *Inorg. Chim. Acta.* 1985, **100**, 41
29. Gol'dshleger N.F., Es'kova V.V., Shlilov A.E., Shteinman A.A., *Zh. Fiz. Khim.* 1972, **46**, 1353
30. Stahl S.S., Labinger J.A., Bercaw J.E., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 5961
31. Wang, L. Stahl S.S., Labinger J.A., Bercaw J.E., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, **116**, 269
32. Sen, A., Lin, M., US 5,393,922, 1995
33. Lin M., Sen A., *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 7307
34. Lin M., Hogan T., A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 6048
35. Sen A., Lin M., US 5,510,525, 1996
36. Lin M., Hogan T.E., Sen A., *J. Am Chem. Soc.* 1996, **118**, 4574
37. Park E.D., Choi S.H., Lee J.S., *J. Catal.* 2000, **194**, 33.
38. Lin M., Sen A., *Letters to Nature.* 1994, **368**, 613
39. Periana R.A., Taube D.J., Taube H, Evitt, E.R., WO 92/14738, 1992

40. Periana R.A., Taube D.J., Evitt E.R., Löffler D.G., Wentreck P.R., Voss G., Masuda T., *Natural Gas Conversion II*, H. E. Curry-Hyde and R.F. Howe, Elsevier Science 1994
41. Periana R.A., Taube D.J., Evitt E.R., Löffler D.G., Wentreck P.R., Voss G., Masuda T., *Science*. 1993, **259**, 340
42. Kataja K., Song X.M, Huuska M., *Catal. Today* 1994, **21**, 513
43. Horsley J.A., Vanderveken D.J., Periana R. A., *Catal. Today* 1995, **23**, 333
44. Gang X., Birch H, Zhu Y, Hjuler H. A, Bjerrum N.J., *J. Catal.* 2000, **196**, 287
45. Sen A., Benvenuto M.A., Lin M., Hutson A.C., Basickes N., *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 998
46. Basickes N., Hogan T.E., Sen A., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 13111
47. Periana R., Mironov O., Taube D., Bhalla G., Jones C.J., *Science*. 2003, **301**, 814.
48. Michalkiewicz B., Kałucki K., Sośnicki J., *J. Catal.* 2003, **215**, 14
49. Gretz E., Oliver T.F., Sen A., *J. Am. Chem. Soc.* 1987, **109**, 8109
50. Sen A., Gretz E., Oliver T.F., Jiang Z., *New J. Chem.* 1989, **13**, 755
51. Kao L-C., Hutson A.C., Sen A., *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 700
52. Taylor C.E., Anderson R.R., White C. M., Noceti R.P., *Methane and Alkane Conversion Chemistry*, M.M. Blhasin and D.W. Sclocum. Plenum Press, New York 1995
53. Periana R.A., Taube D.J., Gamble S, Taube H., WO 98/50333, 1998
54. Periana R.A., Taube D.J., Gamble S., Taube H., Satoh T., Fujii H., *Science*, 1998, **280**, 560
55. Ahlquist M., Nielsen R.J., Periana R.A., Goddard III W.A., *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 17110
56. Wick D.D., Goldberg K.I., *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 10235
57. Michalkiewicz B., *Appl. Catal., A* 2006, **307**, 270
58. Michalkiewicz B., Kosowski P., *Catal. Commun.* 2007, **8**, 1939
59. Gang X., Zhu Y., Birch H., Aage H., Hjuler A., Bjerrum N., *Appl. Catal., A* 2004, **261**, 91
60. Periana R.A., Mironov O., Taube D.J., Gamble S., *Chem. Commun.* 2002, 2376

61. Vargaftik M.N., Stolarov I.P., Moiseev I.L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 1049
62. Yamanaka I., Soma M., Otsuka K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 2235
63. Yamanaka I., Soma M., Otsuka K., *Chem. Lett.* 1996, 565.
64. Sen A., Benvenuto M.A., Lin M., Hutson A.C., Basicckes N., *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 998
65. Basicckes N., Hogan T.E., Sen A., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 13111
66. Ellis P.E., Lyons J.E., EP 0 471 561, 1990
67. Ellis P.E., Lyons J.E., EP 0 532 327, 1992
68. Nizova G.V., Süß-Fink G., Shul'pin G.B., *Chem. Commun.* 1997, 397
69. Nizova G.V., Süß-Fink G., Stanislas S., Shul'pin G.B., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998, **130**, 163.
70. Süß-Fink G., Stanislas S., Shul'pin G.B., Nizova G., *Appl. Organomet. Chem.* 2000, **14**, 623
71. Seki Y., Mizuno N., Misono M., *Appl. Catal., A* 1997, **157**, L47
72. Seki Y., Min J.S., Misono M., Mizuno N., *J. Phys. Chem. B.* 2000, **104**, 5940
73. Michalkiewicz B., Ziebro J., *Annals Polish Chem Soc.* 2004, **3**, 567
74. Davico G.E., *Phys. Chem. A* 2005, **109**, 3433
75. Perry R.H., Pigford R.L., *Ind. Eng. Chem.* 1953, **45**, 1247
76. Brian P.L.T., Hurley J.F., Hasseltine E.H., *AIChE J.* 1961, **7**, 226
77. Pearson J.R.A., *Appl. Sci. Res.*, 1963, **321**, A11