

УДК 661.413-926.21+661.872

## О получении хлора из хлористого водорода

А. Д. КУСТОВ, О. Г. ПАРФЕНОВ, В. Е. ТАРАБАНЫКО, Н. В. ТАРАБАНЫКО

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)E-mail: [parf@icct.ru](mailto:parf@icct.ru)

### Аннотация

С целью увеличения объемной производительности  $W_V$  реактора конверсии HCl в молекулярный хлор предложено в Дикон-процессе вместо традиционных медных использовать катализаторы на основе ванадия, которые на порядок (до 430 кг Cl<sub>2</sub>/(м<sup>3</sup>·ч)) повышают  $W_V$  реактора. В качестве альтернативы каталитическому способу разработан железоводородный способ, повышающий  $W_V$  до 3000 кг Cl<sub>2</sub>/(м<sup>3</sup>·ч) и более, что открывает дорогу использованию этого процесса в крупнотоннажной экстрактивной металлургии поликомпонентных окисленных руд и концентратов, в частности ванадий-титан-железных. Отмечены трудности практической реализации предлагаемых способов.

**Ключевые слова:** хлор, хлороводород, Дикон-процесс, хлорид железа (II)

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основной источник титана и ванадия на планете – месторождения титаномагнетитов, в том числе крупнейшее из разведанных по содержанию ванадия Чинейское месторождение ванадий-титан-железных руд (Забайкальский край), равно как и большинство других месторождений в России и за ее пределами, не осваиваются из-за отсутствия промышленной технологии переработки руд с повышенным содержанием титана<sup>1</sup>. Традиционная для железных руд технология доменной плавки в данном случае не применима из-за высокой вязкости металлургических шлаков. Существует пока единственный вариант решения этой проблемы – хлорид-субхлоридная высокоскоростная металлургия, позволяющая, минуя восстановительную плавку из титаномагнетитовых концентратов, извлекать селективно и практически без отходов основные компоненты – Ti, V, Fe, Al, Si. На первой стадии из концентрата селективно отгоняются в газовую фазу хлориды этих компонентов, на второй производится их субхлоридное алюминотермичес-

кое восстановление [1–3]. Характерное время полного технологического цикла концентрат – товарный продукт составляет десятки минут вместо десятков часов в промышленной металлургии поликремния, алюминия, ванадия и титана. Цикл не требует реагентов (кроме природного газа и кислорода воздуха) и замкнут по хлору, для чего необходимое для хлорирования оксидов алюминия и титана количество молекулярного хлора поступает из конвертора сухого хлористого водорода, образующегося в реакции плазменно-водородного восстановления хлорида алюминия.

В качестве используемого в промышленном масштабе способа конверсии HCl для высокоскоростной металлургии перспективен каталитический Дикон-процесс:



Он предпочтительнее электрохимической экстракции хлора из водного раствора HCl, поскольку не требует прямых затрат электрической энергии, что чрезвычайно важно для крупнотоннажной металлургии. Вместе с тем, используемые в промышленности катализаторы для реакции (1) характеризуются удельной производительностью реактора конверсии HCl на единицу массы катализатора  $W_m$  (кг Cl<sub>2</sub> на 1 кг катализатора в час) и на единицу объема  $W_V$  (кг Cl<sub>2</sub> на 1 м<sup>3</sup> реактора в час)

<sup>1</sup>Согласно ГОСТ 3476–74 на шлак доменный гранулированный, содержание в нем TiO<sub>2</sub> не должно превышать 4 %.

ТАБЛИЦА 1

Эффективность известных катализаторов окисления хлороводорода

Катализатор	Рабочая температура, °С	$W_m$ , кг $\text{Cl}_2/(\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$	$W_V$ , кг $\text{Cl}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$
$\text{CuCl}_2$ [4, 5]	350–450	0.01–0.05	6–30*
$\text{V}_2\text{O}_5$ [6]	375–400	0.02	40*
$\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ , шпинель [7]	350	0.08–0.09*	50–55
То же	350–425	0.15–0.25*	95–160

*Примечание.* В научной литературе отсутствуют достоверные данные по рутениевым катализаторам окисления  $\text{HCl}$ , для которых, предположительно,  $W_m = 0.8-0.9$ .

\*Оценка по данным, приведенным в соседнем столбце.

(табл. 1), которая на порядок меньше, чем расчетная объемная производительность реакторов синтеза и восстановления в хлорид-субхлоридной высокоскоростной металлургии:  $W_V \sim 3600 \text{ кг Ti}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$  [1].

Настоящая работа посвящена решению принципиальной для высокоскоростной металлургии задачи – многократному по отношению к известным способам повышению производительности конверсии  $\text{HCl}$ . Ниже рассмотрены два варианта решения этой задачи.

#### ПОВЫШЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА КОНВЕРСИИ

Для повышения производительности процесса (1) нами предложены ванадиевые катализаторы, которые ранее считались непригодными для этих целей ввиду высокой летучести ванадилхлорида [8]. Действительно, в равновесном состоянии в системе  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{HCl} - \text{O}_2$  при температурах выше 330 °С находится только одно соединение ванадия – летучий  $\text{VOCl}_3$  (рис. 1)<sup>2</sup>. Его высокая летучесть, однако, не мешает проведению металлургического цикла комплексной переработки ванадий-содержащих руд и концентратов. Выносимый с хлором и водой из конвертора ванадий легко выделить и вернуть в конвертор. К тому же наши опыты показали, что при определенных условиях унос ванадия из конвертора можно заметно снизить.

<sup>2</sup>Здесь и далее расчет равновесного состава смеси реагентов проводился минимизацией изобарно-изотермического потенциала.

В работе [9] исследовано поведение систем оксид ванадия (V) – хлориды щелочных металлов при 300–450 °С. При высоких температурах эти системы выделяют хлор, а  $\text{V}^{+4}$  в присутствии кислорода окисляется в  $\text{V}^{+5}$ . Скорость потери массы такими системами резко возрастает при их плавлении.

Сведения о перспективах применения ванадиевых катализаторов для окисления хлороводорода имеются только в патенте по низкоактивным расплавленным пиросульфатным системам [6] и в статье [8], где отмечается, что ванадий-хлоридная система в условиях опыта оказалась абсолютно неустойчивой вследствие образования и уноса окситрихлорида ванадия. Вместе с тем, в присутствии более стабильных соединений ванадия (напри-

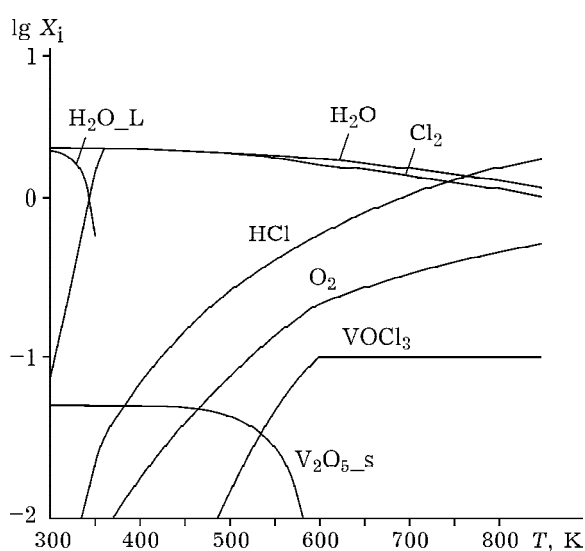


Рис. 1. Равновесный молярный состав  $X_i$  продуктов реакции исходной смеси  $4\text{HCl} + \text{O}_2 + 0.05\text{V}_2\text{O}_5$  ( $P = 0.1 \text{ МПа}$ ). Здесь и на рис. 6, 7: индекс “s” относится к твердой фазе, L – к жидкой.

мер, ванадатов металлов) равновесное состояние может характеризоваться меньшим парциальным давлением  $\text{VOCl}_3$  и, следовательно, большей стабильностью катализатора.

Для реакции окисления хлороводорода кислородом нами изучена устойчивость и производительность двух катализаторов на основе оксида ванадия, промотированного хлоридами или сульфатами щелочных металлов.

Ванадий-хлоридный катализатор готовили путем спекания при  $380^\circ\text{C}$  порошкообразной смеси, состоящей (по массе) из 71.1 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 13.2 %  $\text{LiCl}$  и 15.7 %  $\text{KCl}$ . Такая смесь соответствует составу эвтектики  $\text{LiCl-KCl}$  ( $T_{\text{пл}} = 352^\circ\text{C}$ ) и молярному соотношению ванадий/хлорид, равному 3 : 2.

В качестве ванадий-сульфатной системы использовали промышленный катализатор сернокислотного производства ИК-1-6 (Воскресенское ПО “Минудобрения”), содержащий 8 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 30 %  $\text{K}_2\text{SO}_4$  на  $\text{SiO}_2$ .

Установка для окисления состояла из последовательно соединенных баллона с кислородом, счетчика расхода газа, сатуратора для насыщения газовой смеси хлороводородом, обогреваемого U-образного стеклянного каталитического реактора и поглотительной склянки с 3 % раствором  $\text{KI}$ .

На рис. 2 приведены данные по стабильности и производительности изученных ката-

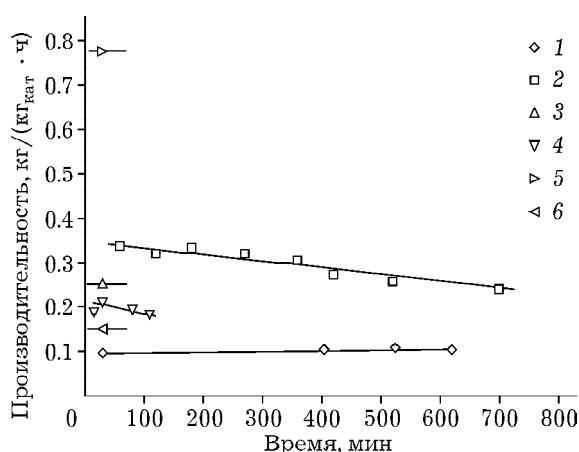


Рис. 2. Сравнительная производительность и стабильность катализаторов в реакции окисления  $\text{HCl}$  (внутренний диаметр реактора 7 мм, концентрация  $\text{HCl}$  в газовой фазе 20 %, скорость потока 6.3 л/ч, масса катализатора 1 г, фракция 0.63–1 мм): 1 – ИК-1-6,  $300^\circ\text{C}$ ; 2 – то же,  $350^\circ\text{C}$ ; 3 – хлоридный катализатор,  $350^\circ\text{C}$ ; 4 – то же, 5 г; 5 – то же, 25 л/ч; 6 – данные [7] ( $\text{Co-Cr}$  катализатор,  $350^\circ\text{C}$ ).

лизаторов и литературные данные. Ванадий-хлоридный катализатор практически стабилен в течение 2 ч, а  $W_m$  в зависимости от условий меняется от 0.19 до 0.78.

Для ванадий-сульфатного катализатора ИК-1-6 после 12 ч работы при  $350^\circ\text{C}$   $W_m$  снижается с 0.340 до 0.240, а при  $300^\circ\text{C}$  в течение 10 ч – существенно не изменяется. Все данные получены на одном образце катализатора без замены и регенерации. Дезактивация катализаторов может быть связана с потерей активного компонента в составе уносимого  $\text{VOCl}_3$ . Потеря массы хлоридного катализатора составляет 2–20 % в час; катализатор ИК-1-6 более стабилен: за 12 ч потеря массы в пересчете на  $\text{V}_2\text{O}_5$  составила около 5 %.

На рис. 3 представлены зависимости  $W_m$  от скорости потока. Для ванадий-хлоридной системы зависимость  $W_m$  линейна в изученном интервале. В условиях малой загрузки катализатора конверсия хлороводорода находится в интервале 5–15 %, а его средняя объемная доля по мере прохождения через слой катализатора меняется незначительно – от 20 до 17–19 % в зависимости от катализатора и скорости потока. Такими незначительными изменениями концентраций реагентов нельзя объяснить наблюдаемый трехкратный рост производительности катализаторов при увеличении скорости потока. Следователь-

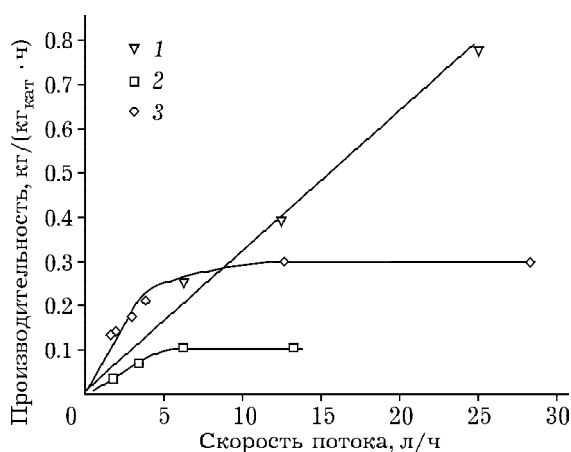


Рис. 3. Зависимость производительности катализаторов от скорости газового потока (внутренний диаметр реактора 7 мм, концентрация  $\text{HCl}$  в газовой фазе 20 %, скорость потока 6.3 л/ч, масса катализатора 1 г, фракция 0.63–1 мм, продолжительность реакции 15 мин): 1 – хлоридный катализатор,  $350^\circ\text{C}$ ; 2 – ИК-1-6,  $300^\circ\text{C}$ ; 3 – то же,  $350^\circ\text{C}$ .

но, наблюдаемая зависимость от скорости потока обусловлена интенсивностью массопереноса, т. е. процесс протекает во внешнедиффузионном режиме. Величина  $W_m$  при 350 °С достигает 0.78, что в 1.5 раза выше, чем  $W_m$  кобальт-хромового катализатора при температуре на 100 К более высокой. Зависимости  $W_m$  для ИК-1-6 линейны в интервале до 4 л/ч при 300 °С и до 5 л/ч при 350 °С, что соответствует границе диффузионной области. Выход на плато при скорости потока выше 6 л/ч для 300 °С и 13 л/ч для 350 °С указывает на переход процесса в кинетическую область.

На рис. 4 приведены зависимости логарифма производительности катализаторов от обратной температуры. Эти зависимости линейны и позволяют оценить наблюдаемую энергию активации процесса. Для реакций, осложненных диффузией, наблюдаемая энергия активации сравнительно мала и ее значения возрастают до значений истинной энергии активации химической реакции при достаточно больших скоростях массообмена, т. е. в кинетическом режиме [10, с. 113]. Наблюдаемая энергия активации процесса на ванадий-хлоридном катализаторе характеризуется невысоким значением ( $38.4 \pm 1.7$ ) кДж/моль, что подтверждает вывод о протекании процесса во внешнедиффузионной области. Наблюдаемая энергия активации процесса на сульфатном катализаторе возрастает с ( $53.7 \pm 2.8$ ) до 61.1 кДж/моль при увеличении

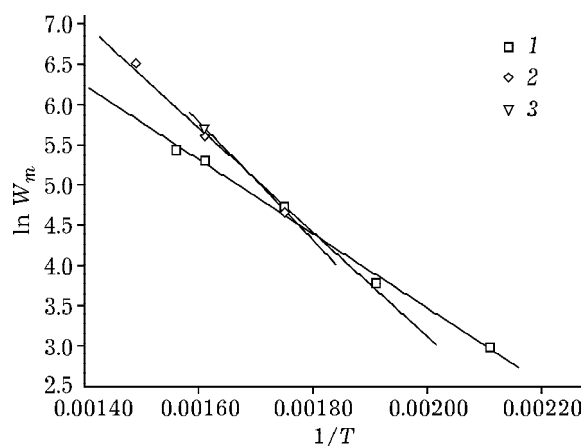


Рис. 4. Зависимости производительности ванадиевых катализаторов от температуры: 1 – хлоридный катализатор, 6.3 л/ч; 2 – ИК-1-6, 6.3 л/ч; 3 – то же, 13 л/ч; условия процесса см. рис. 2, 3.

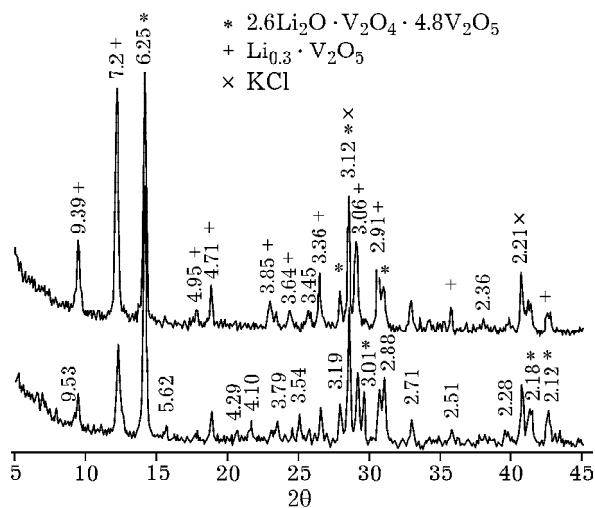


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм образцов катализатора: 1 – стационарного, работавшего в потоке  $\text{HCl-O}_2$ , 350 °С; 2 – восстановленного, работавшего в потоке  $\text{HCl-Ar}$ , 350 °С; межплоскостные расстояния указаны в ангстремах.

скорости потока с 6.3 до 13 л/ч. Такие изменения указывают на протекание процесса в переходном диффузионно-кинетическом режиме с ростом вклада кинетического режима при увеличении скорости массообмена [10].

На рис. 5 приведены фрагменты дифрактограмм ванадий-хлоридного катализатора для восстановленного образца (работавшего в потоке  $\text{HCl-Ar}$ ) и стационарного (работавшего в потоке  $\text{HCl-O}_2$ ). Анализ данных показывает, что обе ванадийсодержащие фазы характеризуются близкими значениями степени окисления ванадия (+4.8), но при восстановлении катализатора происходит уменьшение соотношения  $\text{Li} : \text{V}$  для основной фазы в системе. Это означает, что в атмосфере  $\text{HCl}$  протекает взаимодействие ванадатов лития и  $\text{HCl}$  с образованием хлорида лития. В присутствии кислорода происходит окисление последнего с выделением хлора.

Для сульфатного катализатора стадия стехиометрического окисления  $\text{HCl}$  ванадием (V) может протекать в каталитическом процессе как отдельная (первая) стадия, т. е. исследуемый процесс протекает по стадийному механизму. Второй стадией такого механизма является окисление ванадия (IV) в ванадий (V) молекулярным кислородом.

Полученные результаты показывают: 1) что изученные нами хлоридные и сульфатные ванадиевые катализаторы окисления  $\text{HCl}$  кислородом намного стабильнее, чем

можно было ожидать на основании выводов, сделанных в работе [8]; 2) что в процессе окисления HCl ванадий-хлоридные системы более активны, а ванадий-сульфатные – более устойчивы; 3) что достигнутые активности изученных каталитических систем превышают показатели всех описанных в научной периодике катализаторов окисления HCl, а объемная производительность  $W_V$  реактора конверсии с сульфатным катализатором в кинетическом режиме при 400 °С достигает значений 430 кг  $Cl_2/(m^3 \cdot ч)$ .

### ЖЕЛЕЗОВОДОРОДНАЯ КОНВЕРСИЯ ХЛОРОВОДОРОДА

Каталитический способ экстракции хлора из хлороводорода по реакции (1) впервые реализован около 150 лет назад. Близкий к 100 % выход хлора в реакции (1) возможен только при низкой (~300 К) температуре, когда скорости химических реакций малы. С увеличением температуры, с одной стороны, повышается скорость реакций и, как следствие, удельная объемная производительность каталитического реактора конверсии, а с другой – снижается равновесный выход (см. рис. 1). В этой связи интерес представляют реакции конверсии HCl с близким к 100 % выходом по хлору при высокой температуре (~900–1300 К), когда отпадает необходимость в использовании катализатора. Ниже представлен один из возможных вариантов решения этой проблемы с использованием оксида железа (III).

Идея использовать оксиды металлов для двухступенчатой конверсии HCl ( $MO_x \rightarrow MCl_y \rightarrow MO_x$ ) не нова. В работе [11] на основании термодинамических расчетов показано, что применение для этой цели оксидов железа по реакциям

$$1/2Fe_2O_3 + 2HCl + 1/2H_2 \rightarrow FeCl_2 + 3/2H_2O \quad (2)$$

$$FeCl_2 + 3/4O_2 \rightarrow 1/2Fe_2O_3 + Cl_2 \quad (3)$$

предпочтительнее, чем оксидов меди, марганца и никеля.

Авторы [11] без какого-либо экспериментального подтверждения предложили следующую схему проведения процесса: ряд герметичных колонн, заполненных инертным керамическим носителем с нанесенным тонкодисперсным оксидом железа (III), нагревается до температуры 470–720 К и продувается инерт-

ным газом для удаления кислорода. Затем через колонну пропускается смесь хлороводорода и водорода и удаляются образующиеся пары воды (реакция (2)). На носителе в результате осаждается твердый  $FeCl_2$ . После полного превращения оксида железа в хлорид через колонну пропускается кислород при температуре 470–720 К, и происходит выделение молекулярного хлора по реакции (3).

Наши расчеты (рис. 6) подтвердили теоретическую возможность такого процесса, но наши опыты (использовался порошок  $Fe_2O_3$  крупностью –0.074 мм) показали, что скорость восстановительного хлорирования по реакции (2) в указанном температурном диапазоне чрезвычайно низка и не представляет практического интереса для металлургии. При темпера-

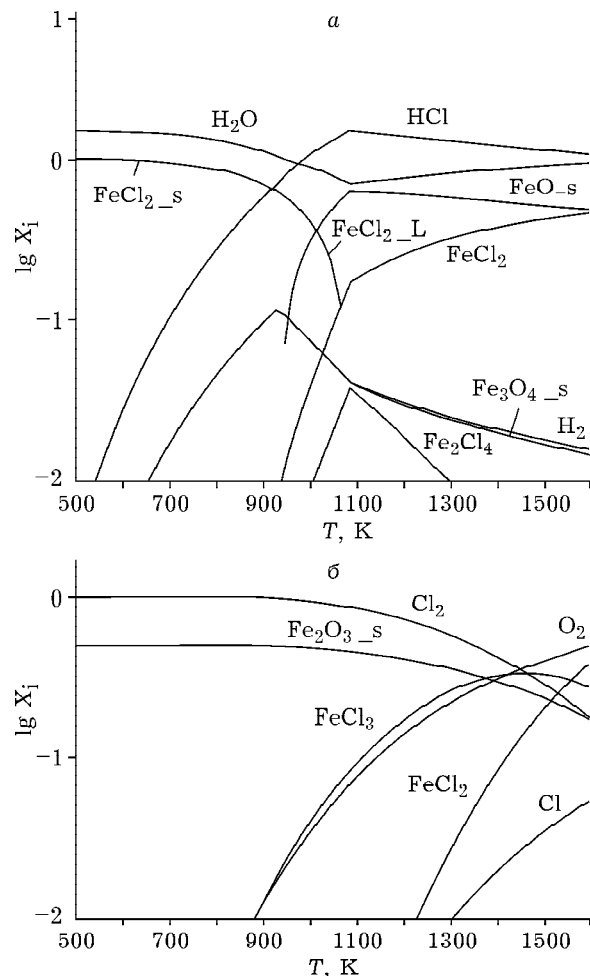


Рис. 6. Равновесный молярный состав  $X_i$  продуктов взаимодействия в смесях ( $P = 0.1$  МПа): а –  $1/2Fe_2O_3 + 2HCl + 1/2H_2$ ; б –  $FeCl_2 + 3/4O_2$ .

туре 720 К в течение 15 мин оксид железа (III) покрывается пленкой  $\text{FeCl}_2$ , которая замедляет дальнейшее протекание реакции на его поверхности. При последующем продувании кислородом наблюдается вынос железа в составе  $\text{FeCl}_3$ . Он образуется при взаимодействии  $\text{FeCl}_2$  с молекулярным хлором.

Авторы работы [11] относят цикл по реакциям (2), (3) к каталитическому циклу, несмотря на расход водорода, отсутствие которого кардинально меняет равновесный состав реакции хлорирования. В отличие от оксида железа (II), оксид железа (III) хлороводородом хлорируется не полностью. В связи с этим приходится дополнительно вводить восстановитель – водород. Полученный хлорид железа (II) окисляется кислородом только до оксида железа (III).

С учетом изложенного выше в своих экспериментах реакцию (2) мы проводили при температуре 1373 К и стехиометрическом избытке (100 %) хлороводорода (рис. 7). Как показал эксперимент, такой избыток устанавливался самопроизвольно при хлорировании таблетки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  смесью  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2$ . При таких условиях хлорирование шло с высокой скоростью без образования  $\text{FeO}$ , как могло бы быть без избытка  $\text{HCl}$  (см. рис. 6). Поток хлорирующего агента  $Q$  на таблетку варьировался от 0.5 до 2  $\text{см}^3/\text{с}$ . Установлено, что удельная ско-

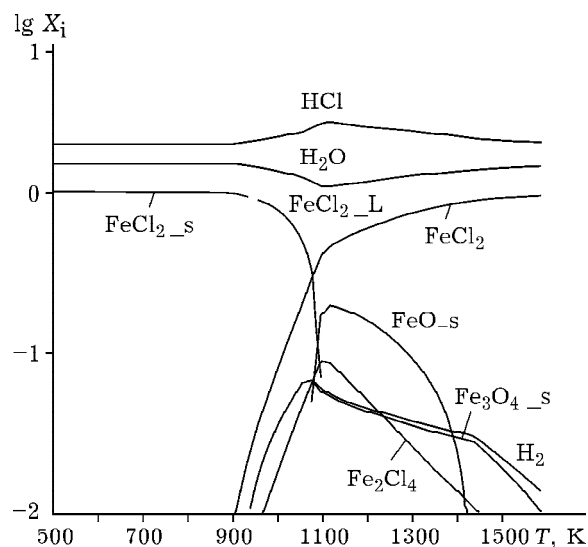


Рис. 7. Равновесный молярный состав  $X_i$  продуктов взаимодействия в смеси  $1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{HCl} + 1/2\text{H}_2$  ( $P = 0.1$  МПа).

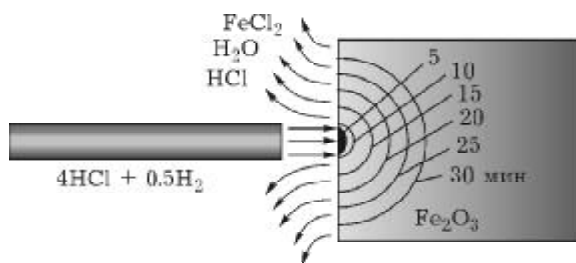


Рис. 8. Схема травления таблетки спеченного оксида железа (III) потоком  $\text{HCl}$  с восстановителем ( $\text{H}_2$ ).  $T = 1373$  К,  $P = 0.1$  МПа.

рость хлорирования  $W_{s\text{Cl}}$  спеченной из порошка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  крупностью  $\sim 0.074$  мм таблетки плотностью  $4500$   $\text{кг}/\text{м}^3$  составляет  $0.01$   $\text{кг Cl}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  при  $Q = 1$   $\text{см}^3/\text{с}$  и линейно зависит от  $Q$  в указанном выше диапазоне. Скорость хлорирования определялась по убыли массы в процессе вытравливания каверны на торцевой поверхности таблетки (рис. 8) и пересчитывалась на связанный хлор в составе  $\text{FeCl}_2$ .

Следует отметить, что полученные значения  $W_{s\text{Cl}}$  относятся только к монокомпонентному сырью. Для проверки этого таблетка аналогичного размера прессовалась и спекалась из ильменитового концентрата ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  25.2 %,  $\text{TiO}_2$  63.5 %). Установлено, что при прочих равных условиях скорость отгонки железа в 10 раз меньше. Это естественно было бы связать с малой скоростью диффузии хлорсодержащих молекул через решетку рутила.

Скорость реакции (2)  $W_V$  по связанному с железом хлору оценим для следующих допущений: 1) оксид железа (III) подается в реактор в противотоке к  $\text{HCl}$  в виде гранул сферической формы с диаметром  $D$  и плотностью  $\rho = 4500$   $\text{кг}/\text{м}^3$ ; 2) удельная скорость хлорирования одинакова для всех точек сферической поверхности гранулы и равна найденному выше значению  $W_{s\text{Cl}}$  ( $0.01$   $\text{кг Cl}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ); 3) удельная скорость хлорирования  $W_{s\text{Cl}}$  определяется избытком  $\text{HCl}$  и не зависит от концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  в окружающем гранулу пространстве. Пусть порозность слоя засыпки реактора гранулами равна 0.4. Тогда  $W_V = 21\,600 W_{s\text{Cl}}(1 - \varepsilon)/D$ . Для  $D = 0.001$  м получаем  $W_V = 129.6$   $\text{т}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ . Таким образом, производительность реакции (2) на порядки превышает производительность Дикон-процесса и может варьироваться в широком диапазоне изменением параметров  $Q$ ,  $D$  и  $\varepsilon$ .

Другой, менее предсказуемый вывод из результатов эксперимента состоит в том, что гетерогенная реакция (2) не является лимитирующей в железоводородной экстракции хлора из HCl при высоких температурах. Как выяснилось в ходе опытов, реакция (3) (см. рис. 6, б) газообразных хлорида железа (II) и кислорода с получением твердого  $Fe_2O_3$  в действительности представляет большую трудность для практической реализации, чем реакция (2), и протекает медленнее. Это связано с тем, что, как и нуклеация титана в потоке реакционных газов [1], нуклеация макрочастиц  $Fe_2O_3$  лимитируется скоростью диффузионного подвода реагентов к зародышам из оксида железа, которые рекомендуется вводить в поток для ускорения процесса [12]. В результате скорость осаждения  $Fe_2O_3$  определяется плотностью запыления зародышами потока реакционных газов и объемная производительность реактора по порядку величины, как и в [1], может быть равна  $3 \text{ т } Cl_2 / (m^3 \cdot ч)$ .

Реакцию окисления  $FeCl_2$  мы осуществляли в близком к описанному в [13] режиме выделения молекулярного хлора сжиганием хлоридов железа (III) в кислороде. Авторы работы [13] обнаружили, что выход оксидов железа и хлора при взаимодействии  $FeCl_3$  с молекулярным кислородом увеличивается, если процесс вести в две стадии. В первой зоне реактора происходит окисление хлоридов железа кислородом при температуре 973–1173 К с образованием равновесной смеси хлоридов железа, кислорода, оксидов железа и хлора. Затем реакционная смесь попадает во вторую зону реактора, где она охлаждается на 50–100 К. При этом равновесие смещается в сторону образования оксидов железа и хлора, в результате чего увеличивается их выход. Во избежание загрязнения получаемого хлора кислородом авторы [13] предлагают вести процесс окисления с избытком хлорида железа.

Основные проблемы, выявленные нами в эксперименте, – это улавливание макрочастиц  $Fe_2O_3$  из потока хлора и стойкость материала реактора. При 1000–1373 К кварц и керамика с высоким содержанием  $SiO_2$  очень быстро разрушаются в местах контакта с  $FeCl_2$ .

Как вариант, реакцию (3) мы проводили и при 773 К. Осажденные в холодной зоне реактора хлорирования (реакция (2)) кристал-

лы твердого  $FeCl_2$  с размером  $<1$  мм окислялись кислородом до  $Fe_2O_3$ ; характерное время реакции составляло 15 мин. Трудностей с улавливанием оксидов железа не было.

## ВЫВОДЫ

Резюмируя изложенное выше, можно сделать следующие выводы:

1. Повысить производительность промышленного Дикон-реактора на порядок можно, заменив медные катализаторы на ванадиевые. При этом не устраняются недостатки каталитического процесса: сокращение ресурса работы катализатора и выхода хлора с повышением температуры и производительности реактора. Использование ванадиевых катализаторов требует дополнительных систем улавливания и рециклинга ванадия.

2. Замена каталитического способа конверсии HCl на двухстадийный железоводородный цикл дает выигрыш в производительности по сравнению с традиционным Дикон-реактором с медным катализатором на два порядка или более благодаря повышенной температуре процесса (900–1373 К).

3. В отличие от каталитического, некаталитический железоводородный способ требует расхода дополнительного реагента – водорода – и более сложного аппаратного оформления (двухстадийность, улавливание и возврат в процесс оксидов железа, повышенные требования к стойкости материалов реактора в хлорсодержащих газах при высокой температуре).

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (проект 5.5.3) и госконтракта 02.740.11.0269.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Парфенов О. Г., Пашков Г. Л. Проблемы современной металлургии титана. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 279 С.
- 2 Парфенов О. Г., Пашков Г. Л. Парфенов О. Г., Пашков Г. Л. // Докл. РАН. 2008. Т. 422, № 2. С. 202–203.
- 3 Парфенов О. Г. Научные основы субхлоридной комплексной переработки нещелочного сырья на примере титаномагнетитовых и ильменитовых концентратов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М., 2009.
- 4 US Pat. 3968050, 1976.
- 5 US Pat. 4119705, 1978.

- 6 US Pat. 4269817, 1981.
- 7 Фещенко Л. В., Власенко В. М., Чернобривец В. Л., Курилец Я. П. // Журн. прикл. химии. 1991. № 64. С. 2040–2044.
- 8 Hisham M. W. M., Benson S. W. // J. Phys. Chem. 1995. № 99. P. 6194–6198.
- 9 Фотиев А. А., Слободин Б. В., Ходос М. Я. Ванадаты. Состав, получение, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 С.
- 10 Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л.: Химия, 1972. 464 с.
- 11 Int. Pat. WO 01/64578 A1, 07.09.2001.
- 12 US Pat. 4 073 874, 1978.
- 13 US Pat. 3 325 252, 1967.