УДК 66.094.3.097:547.412.4/544-971

М. А. ГЛИКИН, докт. техн. наук, профессор, ООО НТЦ «Химмодерн», Северодонецк, Украина; ***Л. А. БАРАНОВА,*** СТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк, Украина; ***И. М. ГЛИКИНА***, канд. техн. наук, СТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк, Украина

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКСИДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА

Розглядаються основні реакції оксідегідрохлорування хлорорганічних сполук. Процес пропонується як спосіб кваліфікованої переробки хлорвмісних органічних відходів з утилізацією хлористого водню. Проведено термодинамічний аналіз вказаних реакцій, розраховано рівноважні склади продуктів в умовах різних температур та мольних співвідношень вихідних реагентів. Результати розрахуників дозволяють пояснити отримані експериментальні дані з оксідегідрохлорування 1,2-діхлоретану й визначити оптимальні умови для ефективного здійснення даного процесу.

The basic reactions of chlorine-containing substances oxidehydrochlorinating are considered. Process is offered as a way of the qualified processing of chlorine-containing organic waste with chloride hydrogen recycling. The thermodynamic analysis of the specified reactions is lead. The equilibrium structures of products in conditions of temperatures and mole's parities of initial reagent variation are calculated. The results of calculations allow to explain the received experimental data on 1,2-dichlorinethane oxidehydrochlorinating and to define the optimum conditions for given process effective realisation.

В настоящее время одной из приоритетных задач промышленной экологии является квалифицированная переработка хлорорганических отходов производства и потребления. Продукция производств хлорорганического синтеза ввиду своей востребованности и массовости является существенным фактором риска для окружающей природной среды и здоровья человека. Эти производства в огромных количествах поставляют органические отходы, содержащие связанный хлор, которые в основной своей массе обладают высокой токсичностью, химической стойкостью и трудно подвергаются обезвреживанию.

Для переработки хлорорганических отходов обычно предлагаются сжигание, химическая и плазмохимическая переработка, окисление, электрокрекинг, регенерация, захоронение [1-3]. Все эти методы обладают наряду с достоинствами существенными недостатками: неэкономичность, высокие требования к составу и агрегатному состоянию отходов, сложности аппаратурного оформления, высокая энергоёмкость и др. На сегодняшний день наиболее широко как в отечественной, так и в зарубежной промышленной практике, применяется сжигание хлорорганических отходов. Однако этот процесс генерирует новые токсичные соединения, в том числе супертоксиканты: диоксины и дифураны [4]. Их содержание не контролируется, так как аналитическими возможностями владеют всего несколько лабораторий научных институтов. За рубежом агрегаты сжигания дополняются многоступенчатой системой очистки, включающей абсорбцию, адсорбцию и катализ. Стоимость агрегатов обезвреживания и их эксплуатация на предприятиях хлорорганического синтеза составляет до 30% затрат всего производства. [4] Сложившееся положение нельзя считать удовлетворительным.

Процесс оксидегидрохлорирования (ОДГХ) по технологии аэрозольного нанокатализа в виброожиженном слое AnCVB (aerosol nanocatalysis in vibrating bed) [5, 6] предложен как универсальный, экологически эффективный метод переработки хлорорганических отходов с утилизацией связанного хлора [7, 8]. Технология AnCVB является принципиально новым способом проведения гетерогенно-каталитических процессов. Отличительная черта AnCVB – использование мелкодисперсных каталитически активных частиц без носителя и их постоянная механохимактивация in situ. Это приводит к синтезу наночастиц, постоянному обновлению и активации их поверхности и проявлению на ней многих важных для катализа химических и физических свойств.

Лабораторные исследования проводятся в реакторе смешения с виброожиженным слоем каталитической системы. В качестве модельного сырья используется 1,2-дихлорэтан, как один из основных компонентов отходов производства винилхлорида и других продуктов. Процесс ведется на медно-оксидном катализаторе при температурах 500-600^{0}С. Выбор катализатора обусловлен требованиями последующих стадий производства винилхлорида, на которые будет возвращаться утилизируемый хлористый водород. При этом протекают реакции полного и парциального окисления сырья и промежуточных продуктов.

$$C_2H_4Cl_2 + 2{,}5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2HCl + H_2O \quad (1)$$
$$C_2H_4Cl_2 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + Cl_2 + 2H_2O \quad (2)$$
$$C_2H_4Cl_2 + 1{,}5O_2 \rightarrow 2CO + 2HCl + H_2O \quad (3)$$
$$C_2H_4Cl_2 + 2O_2 \rightarrow 2CO + Cl_2 + 2H_2O \quad (4)$$
$$CO + 0{,}5O_2 \rightarrow CO_2 \quad (5)$$
$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl \quad (6)$$
$$H_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow H_2O \quad (7)$$
$$C_2H_4Cl_2 \rightarrow 2C + 2H_2 + Cl_2 \quad (8)$$
$$H_2O + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl + 0{,}5O_2 \quad (9)$$
$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (10)$$
$$CO + 2HCl = COCl_2 + H_2 \quad (11)$$
$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2 \quad (12)$$

С целью более глубокого понимания протекающих при этом процессов, проведен термодинамический анализ основных реакций ОДГХ, позволяющий выяснить условия, при которых возможно эффективно осуществить данный процесс и количественно связать весь хлор сырья в HCl.

Реакции (1 – 7) имеют очень высокие значения констант равновесия K_P (см. табл. 1), что свидетельствует о необратимом их прохождении.

Таблица 1

Константы равновесия реакций (1 – 12)

№ реак-ции	Константы равновесия K_P при температуре, К				
	773	823	873	923	973
1	$1,06*10^{82}$	$3,40*10^{77}$	$3,52*10^{73}$	$9,74*10^{69}$	$6,23*10^{66}$
2	$3,14*10^{82}$	$5,80*10^{77}$	$3,68*10^{73}$	$6,58*10^{69}$	$2,84*10^{66}$
3	$5,21*10^{52}$	$3,35*10^{50}$	$3,78*10^{48}$	$6,81*10^{46}$	$1,83*10^{45}$
4	$1,54*10^{53}$	$5,71*10^{50}$	$3,95*10^{48}$	$4,60*10^{46}$	$8,36*10^{44}$
5	$4,52*10^{14}$	$3,19*10^{13}$	$3,05*10^{12}$	$3,78*10^{11}$	$5,83*10^{10}$
6	$2,78*10^{13}$	$4,7*10^{12}$	$9,7*10^{11}$	$2,38*10^{11}$	$6,7*10^{10}$
7	$7,79*10^{13}$	$7,56*10^{12}$	$9,56*10^{11}$	$1,51*10^{11}$	$2,86*10^{10}$
8	14,83	49,16	139,7	349,5	782,4
9	0,357	0,62	1,017	1,6	2,34
10	4,74	3,34	2,46	1,88	1,48
11	$5,4*10^{-14}$	$1,16*10^{-13}$	$2,3*10^{-13}$	$4,2*10^{-13}$	$7,4*10^{-13}$
12	1,5	0,54	0,22	0,1	0,05

В этих условиях можно получить в продуктах CO_2 (1), (2); CO (3), (4); HCl (1), (3), (6); и Cl_2 (2), (4). Для преимущественного образования CO_2, необходим
селективный катализ и оптимальное соотношение $C_2H_4Cl_2 : O_2 \geq 1 : 2,5$. При избытке кислорода возможно окисление CO до CO_2 по реакции (5). Однако нужно учитывать, что избыточный кислород смещает равновесие реакции (9) в сторону образования Cl_2, что подтверждает совместный расчет равновесного состава продуктов реакций (1) и (9), (см. рис. 1). Наличие CO может привести к образованию фосгена: реакции (11) и (12). Реакция (11) при исследуемых температурах неосуществима, а (12) термодинамически возможна при температуре ниже 550^0C. Равновесие между HCl, Cl_2, H_2O, O_2, CO; CO_2 определяется равновесными реакциями Дикона (9) и водяного газа (10).

Термодинамический расчет изменения свободной энергии Гиббса (ΔG_T) равновесной реакции Дикона (9) при различных температурах, выполненный с использованием значений теплоёмкостей индивидуальных веществ (рис. 2, прямая 1) и по методу Тёмкина-Шварцмана (рис. 2, прямая 2), [9, 10] показали, что ΔG_T этой реакции при 871 – 878 К меняет знак и при температуре 873 К составляет: –121 и 330 Дж/моль соответственно. Столь малые величины значений ΔG_T (до 0,5 кДж/моль) позволяют считать, что при температуре 873 К (600^0C – основная рабочая температура в реакторе) $\Delta G_T \approx 0$ и, следовательно, $K_p \approx 1$.

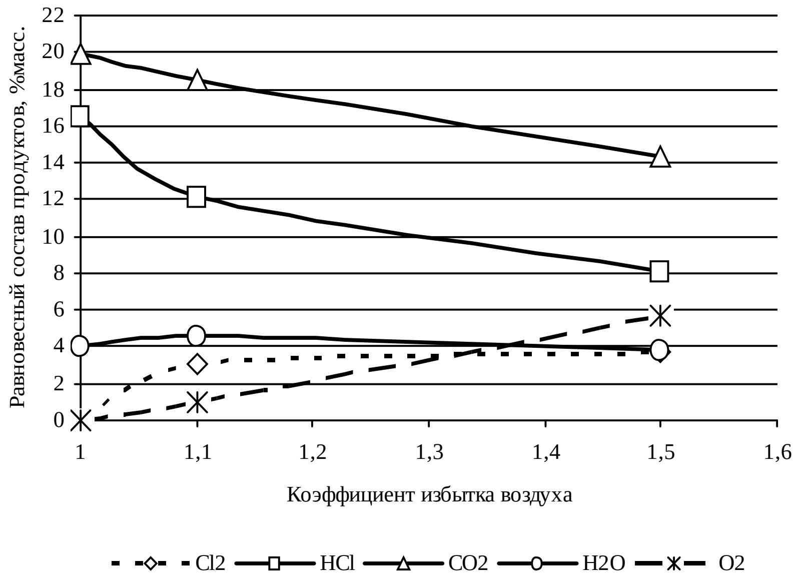

Рис. 1. Зависимость равновесного состав продуктов ОДГХ (с учетом реакций 1 и 9) от коэффициента избытка воздуха.

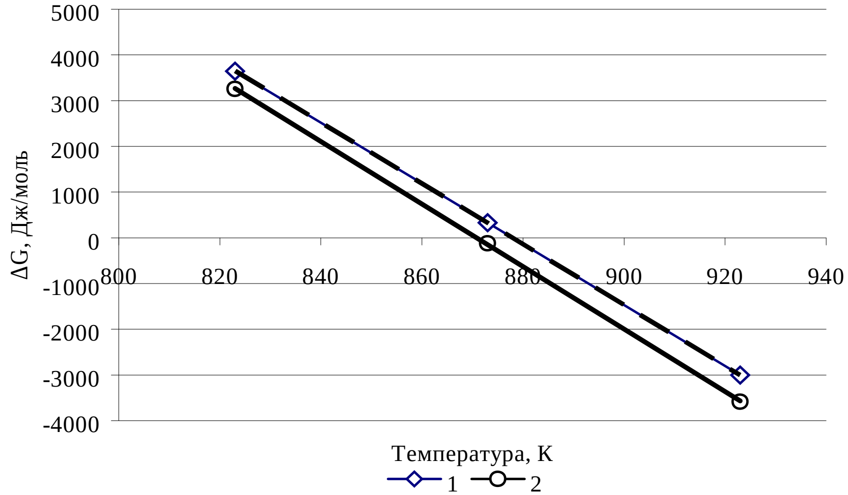

Рис. 2. Изменение свободной энергии Гиббса реакции (9) в зависимости от температуры. 1 – расчет с использованием значений теплоёмкости веществ при различных температурах [9]; 2 – расчет по методу Тёмкина-Шварцмана [10].

Таким образом, для реакции (9) в условиях эксперимента устанавливается равновесие, на которое оказывает влияние соотношение реагентов (согласно принципу Ле-Шателье). [11] Количество молекулярного хлора, образующегося по реакции (2), вдвое меньше, чем количество образующейся при этом воды. Вода образуется также при протекании реакции (1). Следовательно, повышенное парциальное давление паров воды смещает равновесие реакции (9) в сторону образования хлористого водорода. Это также подтверждается совместным термодинамическим расчетом основных реакций (1) и (9) при различных соотношениях исходных реагентов $C_2H_4Cl_2$: H_2O (рис. 3).

Для реакции (10) при температуре 873 K (600^0C) $K_p \approx 2{,}46$. Избыток воды также смещает равновесие этой реакции вправо, что не мешает решению основной задачи. Однако только экспериментально можно убедиться в достаточности содержания воды, чтобы получить желаемые результаты.

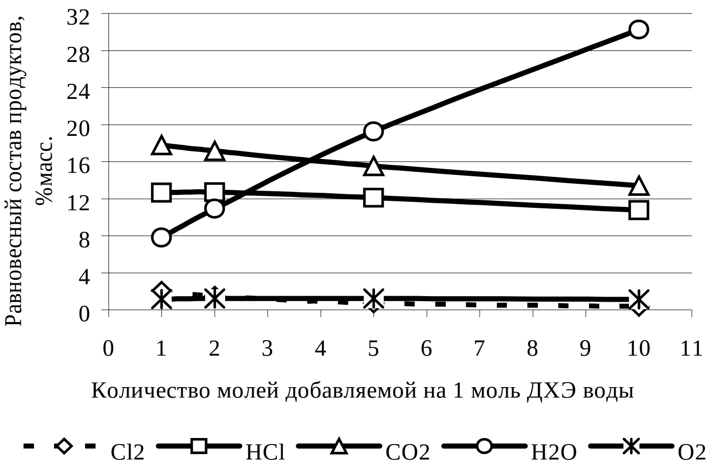

Рис. 3. Зависимость равновесного состава продуктов ОДГХ
(с учетом реакций (1) и (9)) от количества добавляемой в систему воды

С использованием програмного пакета САТРАПиС ("Система автоматизированных технологических расчетов аппаратов, потоков и схем") был выполнен совместный термодинамический расчет реакций (1) и (9) для температуры 600^0C. Он показал, что Cl_2 практически отсутствует (0,01 %масс.) при исходном мольном соотношении ДХЭ : O_2=1 : 2,5 (коэффициент избытка воздуха α=1). При α>1 содержание Cl_2 в продуктах возрастает (рис. 1). Добавление воды, напротив, снижает количество Cl_2. (см. рис. 3). Расчеты показывают, что для условий лабораторного эксперимента содержание молекулярного хлора в равновесной смеси на уровне его ПДК=1 мг/м^3 (т.е. парциальное давление хлора должно составлять 0,000000315), можно обеспечить лишь при

добавлении в реакционную систему воды в количестве 1200 молей на 1 моль ДХЭ.

При проведении процесса в лабораторных условиях при температуре 600^0C (α=1,01; режим работы реактора близок к идеальному смешению; катализатор CuO; время пребывания веществ в зоне реакции 0,56 с.; амплитуда колебаний 8 мм, частота колебаний 6 с$^{-1}$) в продуктах реакции не обнаружен молекулярный хлор (см. табл. 2), поскольку реакционной воды оказывается, видимо, достаточно для смещения равновесия реакции (3) в сторону образования HCl.

Таблица 2

Продукты оксидегидрохлорирования в реакторе смешения

Температура, ^{0}C	Количество образовавшихся продуктов, мг		Степень превращения ДХЭ по хлору, Xa, %
	Cl_2, мг	HCl, мг	
500	30,8	834,2	3,5
550	19,61	5727	15,67
600	0	8592,03	32,22

Проведенный термодинамический анализ позволяет объяснить полученные экспериментальные результаты, а также определить оптимальные условия (температуру, соотношение ДХЭ:O_2, необходимость дополнительного количества воды) для эффективного протекания процесса ОГДХ с утилизацией связанного хлора в виде хлористого водорода.

Список литературы: **1.** *Бернадинер М.Н.* Термическое обезвреживание промышленных органических отходов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2001. - № 12. - С. 34–36. **2.** *Дасаева Г.С., Флид М.Р., Трегер Ю.А. и др.* Каталитическое дегидрохлорирование хлорированных углеводородов C_2. //Химическая промышленность, 2000, №3. – с. 49-54. **3.** *Малков Ю.П., Давидян А.А., Мухо Г.С. и др.* Плазмохимический метод обезвреживания газообразных и жидких галогенорганических отходов. //Журнал прикладной химии. 1997, т. 70, вып.3. **4.** *Воронков М.Г., Татарова Л.А. и др.* Комплексная переработка хлор- и серосодержащих отходов. /Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН.- EKOLOGIA, Эколайн, электронная версия, 1998. **5.** *Гликин М.А.* Аэрозольный катализ. – Теоретические основы химической технологии, 1996, т. 30, № 4. – с. 430-434. **6.** *Гликина И.М.* Основи технології аерозольної нанокаталітичної переробки органічних сполук у віброзрідженому шарі. /Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. – Львів, 2005. – 24 с. **7.** *Гликин М.А., Кутакова Д.А., Принь Е.М. и др.* Обезвреживание жидких и твёрдых промышленных отходов аэрозольным катализом. – Хімічна промисловість України, 2000, № 1-2. – с. 80-88. **8.** *Baranova L.A., Glikin M.A., Glikina I.M.* Aerosol nanocatalysis technology for oxidation processes of the chlorinecontaining organic compounds. //Book of IX Polish-Ukrainian Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications», September 5-9, 2005. Sandomierz, Wolka Milanovska, Poland. – p. 8-11. **9.** *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 808 с. **10.** Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1983. – 189 с. **11.** *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. / Под ред. А.Г. Стромберга.- М.: Высшая школа, 1988. – 496 с.

Поступила в редколлегию 03.04.06