

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри

_____ А. Г. Галстян

“ ____ ” _____ 2020 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР
за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

Тема: «Каталітична переробка відходів виробництва хлорорганічних продуктів з одержанням цінних мономерів»

Виконавець: студент 2 курсу групи ХС 203 М Степасюк Б.В. _____

Керівник: д.х.н., професор Білокопитов Ю.В. _____

Консультанти:

розділу «Охорона праці»: _____ Халмурадов Б.Д.

розділу «Охорона навколишнього середовища»: _____ Гай А.Є.

Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р.

Київ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А. Г. Галстян

«_____» _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Степасюка Богдана Володимировича

1. Тема кваліфікаційної роботи: «Каталітична переробка відходів виробництва хлорорганічних продуктів з одержанням цінних мономерів» затверджена наказом ректора від 02.10.2020 №1897/ст.

2. Термін виконання роботи: з 05.10.2020 по 31.12.2020 р.

3. Вихідні дані до роботи: 1,1,2-трихлоретан, експериментальна установка, каталізатор.

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ; Розділ 1. Літературний огляд за темою дослідження; Розділ 2. Термодинамічний аналіз реакції дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану; Розділ 3. Експериментальна частина; Розділ 4. Обговорення результатів дослідження; Розділ 5. Охорона навколишнього середовища; Розділ 6. Охорона праці; Висновки; Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового ілюстративного матеріалу: 31 рисунок.

6. Календарний план-графік

| № з/п | Завдання | Термін виконання | Підпис керівника |
|-------|--|---------------------|------------------|
| 1. | Одержання теми кваліфікаційної роботи. Проведення літературного дослідження за даною темою | 05.10.20 – 20.10.20 | |
| 2. | Підготовка, підбір та налаштування приладів та обладнання для проведення досліджень | 21.10.20 – 30.10.20 | |
| 3. | Проведення експериментальних досліджень та опрацювання одержаних даних | 31.10.20- 25.11.20 | |
| 4. | Узагальнення матеріалу, оформлення пояснювальної записки до дипломної роботи відповідно до «Положення про дипломні роботи випускників НАУ» | 25.11.20 – 3.12.20 | |
| 5. | Підготування презентації та доповіді на засідання державної екзаменаційної комісії | 4.12.20 – 18.12.20 | |

7. Консультація з окремих розділів:

| Назва розділу | Консультант (посада, ПІБ) | Дата, підпис | |
|----------------------------------|-------------------------------------|----------------|------------------|
| | | Завдання видав | Завдання прийняв |
| Охорона навколишнього середовища | к. ф.-м. н., доц., Гай А.Є. | | |
| Охорона праці | к. м. н., доц., Халмурадов Б. Д. | | |

8. Дата видачі завдання: 05.10.2020 р.

Керівник дипломної роботи _____

(підпис керівника)

Завдання прийняв до виконання _____

(підпис випускника)

Білокопитов Ю.В.

(П.І.Б.)

Степасюк Б.В.

(П.І.Б.)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи «Каталітична переробка відходів виробництва хлорорганічних продуктів з одержанням цінних мономерів»: 113 с., 14 табл., 31 рис., 140 літературних джерел.

Об'єкт дослідження: процес гетерогенно-каталітичного перетворення 1,1,2-трихлоретану з одержанням цінних мономерів.

Мета роботи: На основі вивчення процесу гетерогенно-каталітичного дегідрохлорування сполук C_2 синтезувати і дослідити каталізатор для ефективного перетворення 1,1,2-трихлоретану в цінні мономери.

Методи дослідження: порівняльний аналіз, обробка літературних джерел, кінетичний метод, хроматографічний аналіз, низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту, метод програмованої термодесорбції діоксиду вуглецю та аміаку

Було синтезовано каталізатор на основі оксидів Cu-Zn-Cr-Al і досліджено його фізико-хімічні властивості. Встановлено, на його поверхні розташовані переважно кислотні активні центри, які є енергетично неоднорідними, а також різні за природою.

Реакція дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану на даному каталізаторі перебігає зі селективністю до утворення вінілхлориду на рівні 88%, каталізатор забезпечував кількісне перетворення ТХЕ в межах 96-100% протягом 24 годин роботи.

ХЛОРООРГАНІЧНІ ВІДХОДИ, ДЕГІДРОХЛОРУВАННЯ, 1,1,2-ТРИХЛОРЕТАН, ВІНІЛХЛОРИД, ВІНІЛІДЕНХЛОРИД, КАТАЛІЗАТОР, ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ | 7 |
| ВСТУП..... | 8 |
| РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ЗА ТЕМОЮ ДОСЛІДЖЕННЯ | 14 |
| 1.1 Способи переробки хлорорганічних речовин..... | 14 |
| 1.2 Термічне дегідрохлорування | 15 |
| 1.3 Каталітичне дегідрохлорування..... | 18 |
| 1.4 Модифікація каталізаторів дегідрогалогенування..... | 21 |
| 1.5 Селективне каталітичне дегідрохлорування..... | 23 |
| 1.6 Імплементация процесу каталітичного дегідрохлорування у промисловість.. | 28 |
| 1.7 Закономірності процесу дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану..... | 30 |
| 1.8 Причини дезактивації каталізаторів дегідрохлорування..... | 34 |
| 1.9 Висновки до першого розділу | 47 |
| РОЗДІЛ 2. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕАКЦІЇ ДЕГІДРОХЛОРУВАННЯ 1,1,2-ТРИХЛОРЕТАНУ | 49 |
| 2.1 Принципи методу мінімізації вільної енергії Гіббса..... | 49 |
| 2.2 Термодинамічні розрахунки реакції дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану ... | 51 |
| 2.3 Моделювання процесу дегідрохлорування 1,1,2-ТХЕ за допомогою програмного забезпечення Aspen Hysys..... | 52 |
| 2.4 Висновки до другого розділу | 57 |
| РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА | 58 |
| 3.1 Характеристика реагентів..... | 58 |
| 3.2 Будова і принцип роботи установки по дослідженню поверхні каталізаторів.. | 58 |
| 3.2.1 Визначення площі поверхні каталізатора..... | 59 |
| 3.2.2 Визначення кислотно-основних властивостей поверхні каталізаторів..... | 60 |
| 3.3 Принцип роботи і будова установки гетерогенно-каталітичного дегідрохлорування..... | 63 |
| 3.4 Приготування реакційної суміші..... | 67 |
| 3.5 Калібрування детектора і обробка експериментальних даних..... | 68 |
| 3.6 Результати експериментів | 69 |
| 3.7 Висновки до третього розділу..... | 71 |
| РОЗДІЛ 4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ | 72 |
| 4.1 Вплив природи і властивостей поверхні каталізаторів на хід реакції..... | 72 |

| | | |
|---|---|------------|
| 4.2 | Можливий механізм реакції на різних каталізаторах | 75 |
| 4.3 | Висновки до четвертого розділу..... | 78 |
| РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА | | 79 |
| 5.1 | Нормативно-правові аспекти охорони навколишнього середовища. Охорона атмосферного повітря від промислових викидів. | 79 |
| 5.2 | Шкідливість викидів, що містять хлороганічні сполуки та продукти їх знешкодження..... | 82 |
| 5.3 | Методи та технології утилізації і переробки хлороганічних відходів | 83 |
| 5.4 | Екологічний аспект каталітичного розкладання хлороганічних сполук..... | 86 |
| 5.4.1 | Вплив процесу каталітичного дегідрохлорування 1,1,2-ТХЕ на екологічний стан навколишнього середовища | 88 |
| 5.5 | Висновки до шостого розділу | 90 |
| РОЗДІЛ 6. ОХОРОНА ПРАЦІ | | 91 |
| 6.1 | Аналіз шкідливих та небезпечних чинників | 92 |
| 6.2 | Шкідливі речовини в повітрі робочої зони | 94 |
| 6.3 | Електронебезпека | 96 |
| 6.4 | Пожежна безпека. Підбір вогнегасників | 97 |
| 6.5 | Висновки до п'ятого розділу | 100 |
| ВИСНОВКИ..... | | 101 |
| СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | | 102 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ХОВ – хлорорганічні відходи
ДГХ – Дегідрохлорування;
ТХЕ – Трихлоретан;
ДХЕ – Дихлоретилен;
ДХА – Дихлоретан
ВХ – Вінілхлорид;
ВДХ – Вініліденхлорид;
ПХБ – поліхлоровані біфеніли
ПХДД – поліхлоровані дибензо-п-діоксини
ПХДФ – поліхлоровані дибензофурани
ГДК – гранично допустимі концентрації
ГДВ – гранично допустимі викиди
ПД – полум'яно-іонізаційний детектор;
ДТП – детектор за теплопровідністю;
АЦП – аналого-цифровий перетворювач;
ТПД – термопрограмована десорбція.

ВСТУП

Виробництво хлороорганічних сполук є однією з найбільш об'ємних галузей хімічної промисловості. Ця галузь споживає до 75% усього виробленого хлору. Як результат, у всьому світі утворюються мільйони тонн хлороорганічних відходів (ХОВ) [1]. Майже всі вони токсичні, канцерогенні і здатні накопичуватися в ланцюгах живлення [2]. За останні десятиліття науковцями проведено багато досліджень та розробок щодо методів знищення ХОВ або їх переробки на корисні продукти. Кількість праць і патентів на цю тему у світовій науково-технічній літературі настільки велика, що її навряд чи можна систематизувати, але, попри це, ця проблема не вирішена і досі.

На виробництво полівінілхлориду, другого за поширеністю полімеру після поліетилену, витрачається більше третини світового виробництва хлору [1,2]. Процес синтезу вінілхлориду (ВХ) полягає у прямому та окисному хлорюванні етилену до 1,2-дихлоретану (ДХА) з наступним піролізом останнього (рис. 1.1). Оксихлорювання використовується для зниження споживання хлору шляхом рециркуляції HCl , утвореного на стадії крекінгу ДХА. Хоча селективність до 1,2-дихлоретану дещо нижча, ніж у випадку прямого хлорювання, проте масштаб процесу призводить до утворення великої кількості побічних продуктів, які виділяються на стадії ректифікації і зневоднення ДХА і ВХ (рис 1.1) [3].

Ці відходи представлені легкими і важкими хлорованими дистилатами. Сучасні технологічні рішення дозволяють збирати, зберігати та оперувати ними в закритій системі без можливості забруднення навколишнього середовища. Захоронення цих відходів є неприпустимим за жодних обставин через надзвичайну токсичність та високу корозійну активність [1].

Відповідно до доповіді Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2018 році загальна кількість хлороорганічних відходів ВХ-виробництва на заводі ТОВ «Карпатнафтохім» в м. Калуш, Івано-Франківської області коливається в межах 50-110 кг на 1 тону вінілхлориду (близько 10000 тонн/рік).

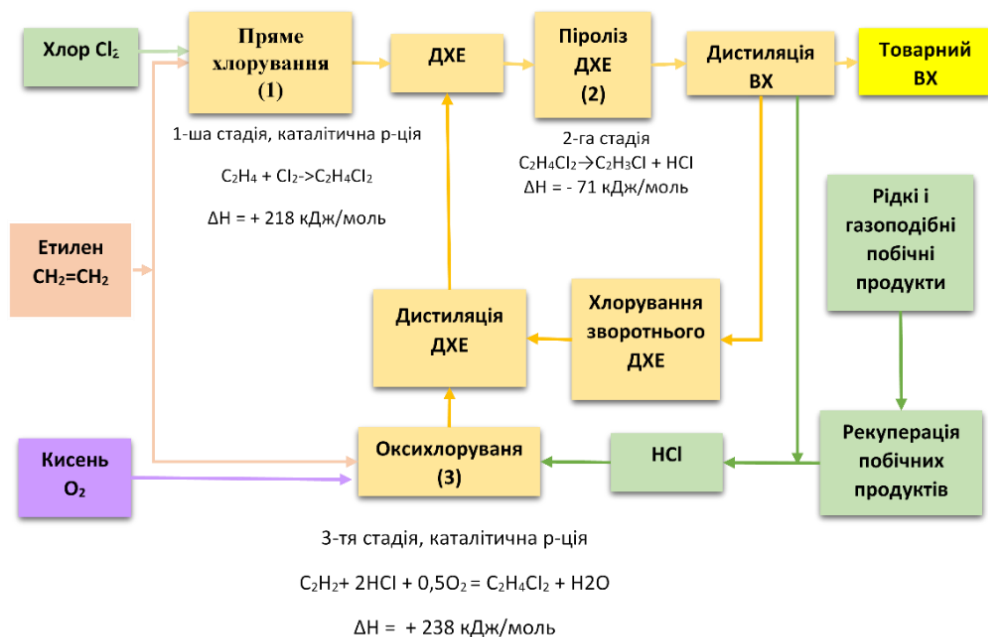


Рис. 1.1. Принципова схема виробництва вінілхлориду хлоруванням і оксихлоруванням етилену

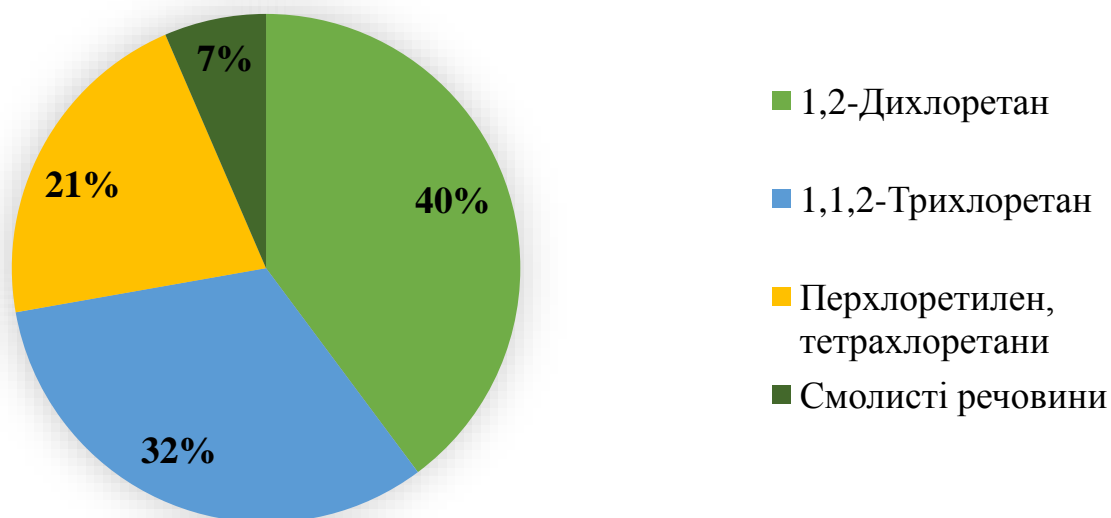


Рис. 1.2. Компонентний склад відходів виробництва ВХ

За своїм складом вони представлені (% мас.): 1,2-дихлоретан 40-43, 1,1,2-трихлоретан (ТХЕ) - 30-35, перхлоретилен і тетрахлоретани (сумарно) – 23-35, а також смолисті речовини – 7 [3]

Як видно з вищевказаних даних, багата вуглецева складова та велика кількість хімічно зв'язаного хлору робить ці відходи потенційною сировиною для перетворень.

Найбільшу частку цих відходів займають 1,2-дихлоретан і 1,1,2-трихлоретан. ДХА є вихідною речовиною для синтезу ВХ (рис. 1.1), він вилучається і направляється на рецикл, а практичне використання 1,1,2-трихлоретану майже неможливе, через відсутність ефективних технологій переробки, тому ці відходи, за існуючою технологією, утилізуються спалюванням, що не відповідає вимогам до сучасного екологічного виробництва і несе непоправну шкоду довкіллю [3].

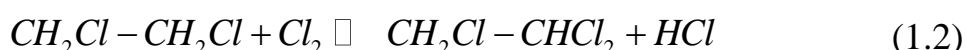
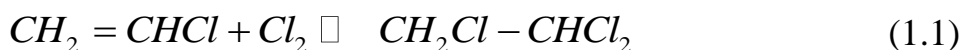
Зважаючи на вплив певних факторів, термоліз не можна віднести до прогресивних способів утилізації [1, 2]. До них можна віднести: безповоротні втрати вуглецевої складової відходів з утворенням чадного газу (ГДК - 20 мг/м³); утворення діоксинів (ГДК - 0,1 мг/м³); високу температуру реакції (понад 1200 °С); отримання низькоякісної соляної кислоти, яка не знаходить ринків збуту [3]. Тому проблема ефективної утилізації хлорованих органічних сполук є важливим екологічним та соціальним питанням. Прийняття Монреальського протоколу про речовини, що виснажують озоновий шар, забезпечило контроль за викидами і утилізацією небезпечних речовин, в тому числі хлорорганічних. [4].

Методом, що відповідає сучасним технологічним вимогам може стати гетерогенно-каталітичне перетворення. Каталітичні методи здатні забезпечити не тільки можливість переробки хлорорганічних відходів (як дешевої і доступної сировини) у цінні речовини, а й модернізацію виробництва у напрямку ресурсозбереження. Одним з таких процесів є каталітичне дегідрогалогенування. Порівняно зі спалюванням, каталітичне дегідрохлорування (ДГХ) ХОВ до цінних хімічних речовин є екологічно чистим, раціональним і ефективним способом повторного використання відходів. Впровадження високоефективних гетерогенно-каталітичних процесів чинить позитивний вплив на навколишнє середовище, ці процеси допомагають зменшити забруднення атмосфери завдяки розробці екологічно чистих технологій, для більш ефективних та більш селективних реакцій перетворення речовин [4].

1,1,2-трихлоретан, завдяки своїй будові, має великий потенціал для перетворень, шляхом каталітичних реакцій ДГХ з метою одержання цінних промислових хлоровмісних речовин. У минулому столітті ТХЕ використовували для

холодного очищення металевих поверхонь, як розчинник для мастил, жирів, дьогтю, восків і т.д., як знежирювач у електроніці. Але, у зв'язку із канцерогенним і мутагенним впливом на організм людини, він, як і більшість хлорорганічних речовин, поступово вийшов із сфер вжитку, замінений безпечними аналогами.

Утворення ТХЕ відбувається у ході побічних реакцій хлорування вінілхлориду (1.1) та 1,2-дихлоретану (1.2):



1,1,2-трихлоретан (ТХЕ) є типовим хлороводнем, у ході дегідрохлорування ТХЕ утворюється три основні продукти, рис. 1.3: 1,1-дихлоретен (вініліденхлорид, ВДХ) [5] та 1,2-дихлоретен (1,2-ДХЕ) [6], який включає цис-1,2-дихлоретилен (цис-ДХЕ) і транс-1,2-дихлоретилен (транс-ДХЕ). ВДХ є мономером полівініліденхлориду, відомого пакувального матеріалу [7], цис-ДХЕ використовується як розчинник для фарби, смоли, воску, каучуку та ацетатних волокон [8]. Відомі також літературні дані щодо одержання вінілхлориду реакцією дегідрохлорування ТХЕ, що створює передумови повернення відходів у технологічний процес.

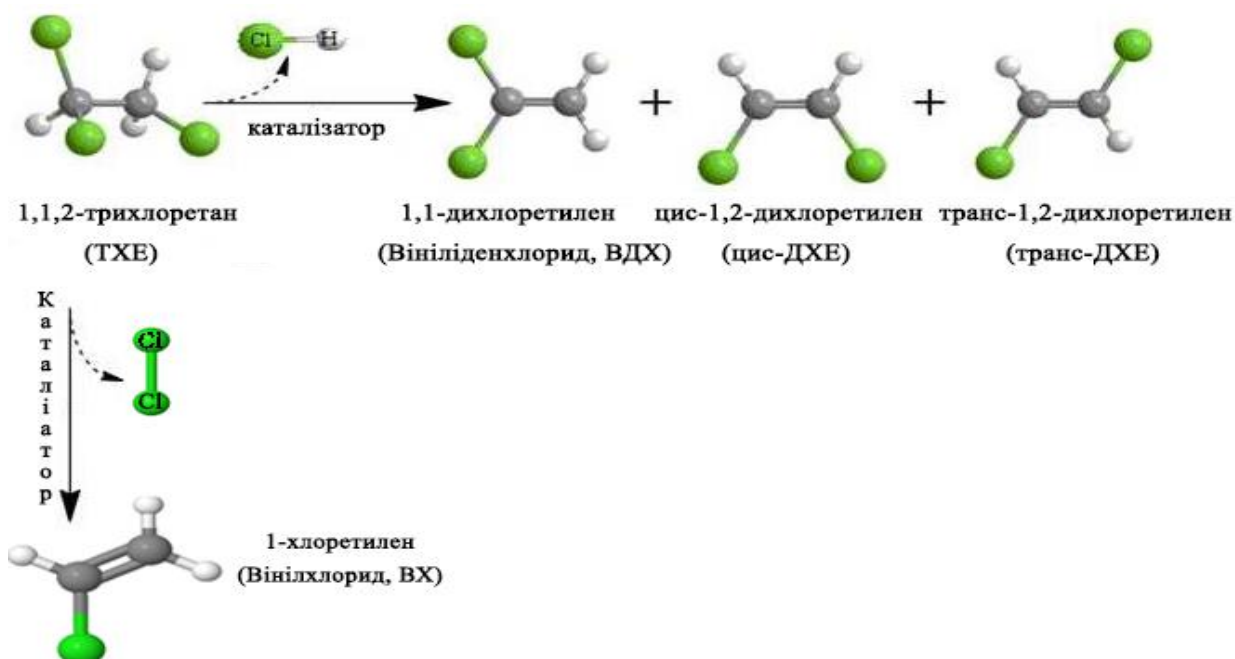


Рис 1.3. Можливі продукти дегідрохлорування ТХЕ

Реакція дегідрохлорування ТХЕ відбувається в одну стадію і дозволяє отримати промислово важливі мономери з мінімальною кількістю перетворень, за умови правильно підбраного каталізатора.

Саме тому ця робота присвячена досліджено процесу гетерогенно-каталітичного дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану, як одного з ключових компонентів відходів хлорорганічних виробництв, для отримання промислово важливих мономерів.

Мета і завдання дослідження. На основі вивчення процесу гетерогенно-каталітичного дегідрохлорування сполук C_2 синтезувати і дослідити каталізатор для ефективного перетворення 1,1,2-трихлоретану в цінні мономери.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити такі **основні задачі**:

- провести літературний та патентний пошук з питань дегідрохлорування хлорорганічних сполук, зокрема 1,1,2-трихлоретану, визначення найефективніших каталізаторів для даної реакції;

- синтезувати і дослідити властивості каталітичної композиції для процесу дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану;

- створити експериментальну установку для дослідження гетерогенно-каталітичного дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану з одержанням цінних мономерів;

- підібрати умови перебігу реакції дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану на основі розрахунку термодинамічної рівноваги;

- дослідити процес перетворення 1,1,2-трихлоретану на синтезованому каталізаторі;

- провести аналіз та обговорити одержані експериментальні результати.

Об'єкт дослідження — процес гетерогенно-каталітичного перетворення 1,1,2-трихлоретану з одержанням цінних мономерів.

Предмет дослідження — каталітичні та фізико-хімічні властивості гетерогенного каталізатора; механізм реакції дегідрохлорування.

Методи дослідження: порівняльний аналіз, обробка літературних джерел, кінетичний метод, хроматографічний аналіз, низькотемпературна

адсорбція/десорбція азоту, метод програмованої термодесорбції діоксиду вуглецю та аміаку

Наукова новизна отриманих результатів. На підставі проведених термодинамічних розрахунків процесу показано, що сприятливими умовами проведення процесу є температурний діапазон 250-350 °С.

Вивчено фізико-хімічні властивості каталізатора і показано, що активні центри на його поверхні є енергетично неоднорідними, а також різними за природою (центри Бренстеда і Льюїса).

Практичне значення отриманих результатів: Синтезовано зразок каталізатора, що забезпечує ефективне перетворення 1,1,2-трихлоретану у вінілхлорид. Ця каталітична система може бути основою при створенні промислових процесів для переробки хлорорганічних відходів.

Особистий внесок студента у роботу. Студент підібрав та проаналізував наукову літературу з даної теми. Спільно з керівником роботи опрацював методи дослідження і самостійно провів експериментальні дослідження із синтезу каталізатора, дослідження його фізико-хімічних властивостей, а також експерименти із каталітичного дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану.

Опрацювання, обговорення та інтерпретація одержаних результатів проводилась студентом спільно з науковим керівником.

Апробація отриманих результатів: Результати дипломної роботи були представлені в матеріалах семи науково-технічних конференціях, зокрема «Інноваційні технології», «Політ. Сучасні проблеми науки» у 2018-2020 роках, а також опубліковані у збірнику тез доповідей II туру Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт зі спеціальності «Хімічні технології та інженерія» – Дніпро, 2020.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ЗА ТЕМОЮ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1 Способи переробки хлорорганічних речовин

До способів переробки хлорованих органічних речовин, про які повідомляється в літературі, належать: термоліз [9], каталітичне окиснення [10], біодеградація [11], фотокаталіз [12], гідродехлорування [13], та дегідрохлорування [14]. Нині значна їх частина утилізується спалюванням, без виділення цільових продуктів або з використанням складного технологічного устаткування для отримання вторинних продуктів. В основному ці виробництва спрямовані на отримання хлороводню і хлорорганічних розчинників. Незважаючи на те, що спалювання є усталеним та швидким методом знешкодження хлорованих органічних відходів, внаслідок цього можуть утворюватися більш токсичні сполуки, такі як діоксини [2]. Термоліз вимагає великих енергетичних затрат, призводить до безповоротних втрат вуглецевої складової відходів.

Із цих методів каталітичне гідрування та дегідрохлорування є найбільш широко використовуваними та досліджуваними [16–18]. Кінцевими продуктами гідродехлорування є вуглеводні та HCl. Каталітичне дегідрохлорування дозволяє регулювати ступінь дехлорування та направляти процес на отримання конкретних органічних продуктів. Такий підхід є найбільш актуальним при вирішенні проблеми компетентного захоронення хлорорганічних відходів виробництва таких речовин, як вінілхлорид, дихлоретан, хлороформ, перхлоретен, епіхлоргідрин та монохлорбензол. Виходячи з вищевикладеного та бажаності отримання товарних продуктів із відходів, можна запропонувати таку класифікацію процесів дехлорування хлорорганічних сполук:

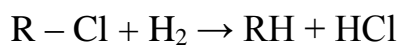
- термічне дегідрохлорування, що призводить до утворення суміші вуглеводнів та хлороводню
- вичерпне каталітичне дегідрохлорування, що також призводить до утворення вуглеводнів та хлороводню

- селективне каталітичне дегідрохлорування, що призводить до утворення цільових органічних продуктів (вуглеводнів та хлорвуглеводнів) та хлороводню.

Дегідрохлорування компонентів відходів виробництва вінілхлориду, супроводжується виділенням тепла. Тепловий ефект такої реакції у 8–10 разів нижчий, порівняно з процесом окиснення, але його можна використовувати для зменшення енергетичних витрат на виробництво. Невеликий тепловий ефект процесу дає можливість використовувати реактори з киплячим або нерухомим шаром каталізатора.

1.2 Термічне дегідрохлорування

Процес термічного дегідрохлорування хлорорганічних сполук, включаючи ті, що є компонентами відходів виробництва вінілхлориду, описаний у ряді робіт [19, 20]. Отримані позитивні результати дають змогу визначити схему процесу утилізації промислових відходів за допомогою цього методу [19]. Тепловий процес відбувається, як правило, при температурі 600–1000 °С, час контакту становить 1–10 с. гідруючий агент - молекулярний водень. Поряд з воднем у процес як донор водню можуть подаватися вуглеводні (метан, бутан тощо) [19]. Використання вуглеводнів може значно зменшити витрати на переробку відходів. У термічному процесі відбувається гідрогеноліз C – Cl зв'язків у використаній хлорорганічній сировині та утворення менш хлорованих хлорвуглеводнів або вуглеводнів.



Швидкість процесу значною мірою залежить від типу хлорвуглеводню, що переробляється, та кількості атомів хлору в його молекулі. Процес відбувається в основному за допомогою механізму радикальних ланцюгів, а також супроводжується розривом зв'язку C-C та утворенням продуктів конденсації. З огляду на це, широкий спектр отриманих органічних продуктів є характерною особливістю процесу термічного дехлорування. При описі процесів гідродехлорування, як правило, вказуються умови, що забезпечують повне дехлорування хлорорганічних сполук.

Основними продуктами термічного гідродехлорування при переробці хлорованих похідних фракції C₂ є етан та етилен. Також було зафіксовано значну

кількість метану, ацетилену, вуглеводнів $C_3 - C_4$ та ароматичних вуглеводнів (бензолу). Продукти термічного процесу включають також сажу. Однак більшість авторів стверджують, що при досить високому надлишку водню сажа не утворюється або утворюється в мінімальних кількостях. Це контрастує з поведінкою цих сполук під час піролізу, де утворення ацетилену та сажі є значним.

Реалізація процесу термічного гідродехлорування пов'язана з низкою труднощів, викликаних підтримкою необхідного температурного режиму в реакційному просторі. Тепло, що виділяється під час гідродехлорування не може забезпечити необхідну температуру (до $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Цю проблему можна вирішити додатковим введенням тепла при спалюванні палива або одночасним проведенням гідродехлорування та більш екзотермічного процесу в тій же реакційній установці. На рисунку 1.4 представлена принципова схема варіанту термічного гідродехлорування хлорорганічних продуктів [5, 30].

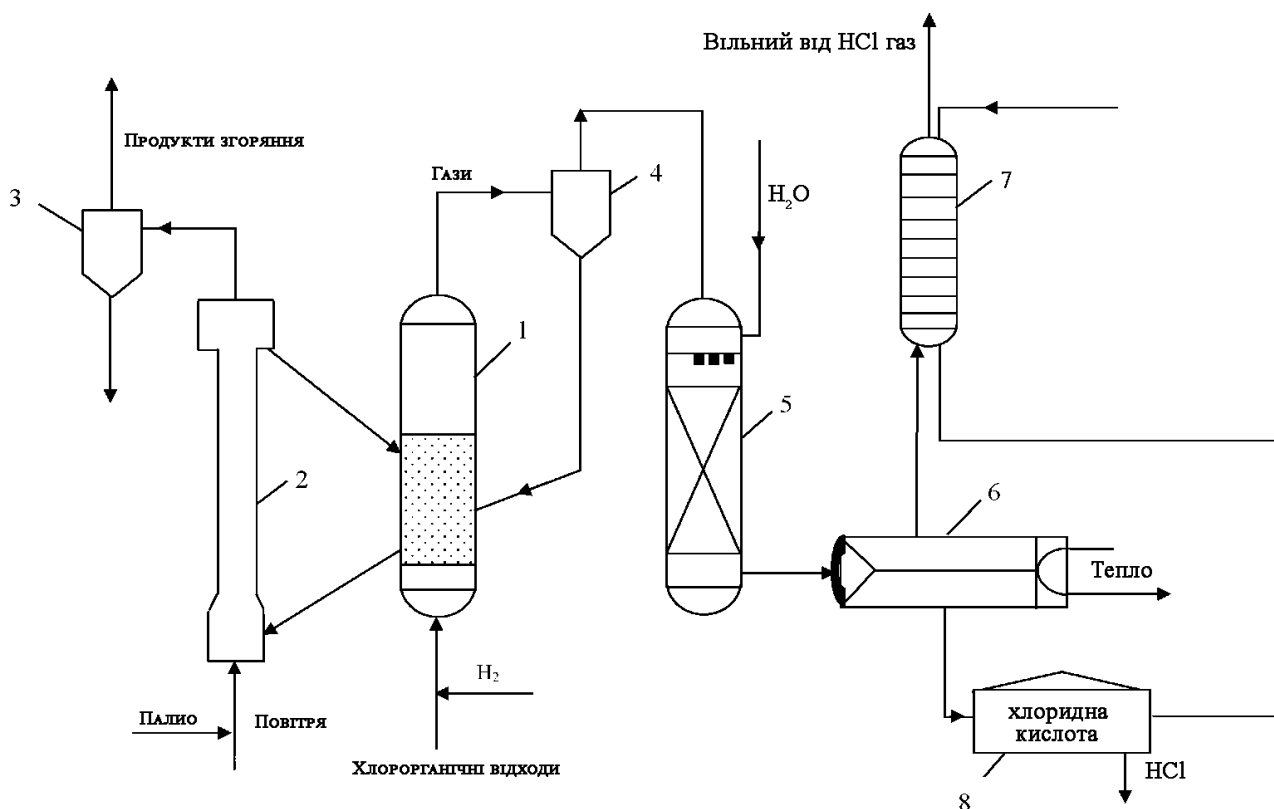


Рис. 1.4. Принципова схема термічного гідродехлорування хлорорганічних відходів

Схема включає реактор гідродехлорування та агрегати (стадії) для охолодження реакційного газу та поглинання HCl . Для забезпечення повного дехлорування

відходів у реакторі підтримують температуру 950–1000 °C (1). Водень подається у трикратному надлишку (моль) порівняно зі стехіометричною кількістю. Використовується реактор (1) з киплячим шаром теплоносія (пісок). Застосування теплоносія забезпечує досить рівномірний температурний профіль по висоті реактора. Пісок постійно відводиться в регенератор (2), в який подається повітря і паливо. Сажа, що утворюється при гідродехлоруванні, вигорає в потоці гарячого повітря. Регенований пісок, нагрітий до необхідної температури, повертається в реактор.

Лінії між реактором і регенератором забезпечені газовим затвором, щоб уникнути будь-якого контакту між багатим воднем реакторним середовищем і середовищем регенератора. Газова суміш відходів з воднем вводиться в киплячий шар гарячого піску, де відбувається швидкий прямий теплообмін між піском і газом. Сажа, що утворюється в процесі, осідає на піску. Гарячі реакційні гази, у вигляді суміші вуглеводнів, водню та HCl, виходять із реактора через циклон (4) і подаються у двоступеневу систему охолодження, що складається з гартувальної колони (5) та конденсатора (6). У гартувальній колонці (5) газовий потік швидко охолоджується випаровуванням атомізованої рідини при безпосередньому контакті з реакційним газом. Як гартуючу речовину використовують воду або ароматичні сполуки. На рисунку 1.4 показана схема з використанням води. У конденсаторі (6) гартувальна рідина охолоджується і з неї видаляються органічні сполуки та HCl. Охолоджений потік вуглеводнів, HCl та надлишку водню подається до поглинача (7), де відбувається поглинання HCl водою. Газ, відокремлений від HCl використовується як паливо. Умови роботи в конденсаторі та поглиначі підібрані таким чином, щоб потоки з обох установок утворювали придатні для використання концентровані відходи соляної кислоти. У деяких джерелах пропонується вирішити проблему теплопостачання шляхом поєднання процесу гідродехлорування та інших хімічних процесів, які є джерелами необхідної додаткової кількості тепла, в одній реакційній одиниці. Процеси фракційного спалювання метану [21] та газифікації вугілля [22] можуть поєднуватися з гідрогенолізом. Значення цих процесів не обмежується лише виробництвом тепла; кожен з них може виступати донором водню для гідрогенолізу.

Отже, метан може безпосередньо діяти як гідруючий агент і в процесі газифікації утворюється необхідний для цього водень. Інше рішення передбачає здійснення теплового гідрогенолізу при високому тиску [23], який забезпечує високі швидкості реакції, збільшує питоме тепловиділення та забезпечує підтримку необхідного температурного режиму. Високі температури призводять до низької селективності гідродехлорування та утворення сажі. Можна знизити температуру гідродехлорування (приблизно на 200 °С), використовуючи активоване вугілля, що призводить до збільшення швидкості процесу та дозволяє знижувати температуру і зменшувати утворення сажі.

1.3 Каталітичне дегідрохлорування

Значна кількість оглядових статей з проблем каталітичного гідродехлорування, опублікованих за останні 25 років [24–26], вказують на серйозну роль цього напрямку у розвитку хімії та синтезу хлорорганічних речовин, а також на велику увагу, яку автори приділяють вирішенню екологічних питань.

Вибір каталітичних систем для гідродехлорування досить широкий. Переважна більшість реакцій проводиться на металах груп IB, VB, VIB, VIIB та VIII періодичної системи. До найбільш часто використовуваних металів належать Pt, Pd, Rb, Ru, Ir, Os, Ni, Co, Fe, Re, Mn, Mo, W, Cr, V, Cu, Ag та Au [24]. Введення промоторів та варіація носіїв можуть суттєво змінити активність, селективність, термін служби тощо. Як промотуючі добавки до металевих каталізаторів використовують Bi, Al, Hg, In, Sn, Te, а також Si, P, As, Sb [27,28], солі та оксиди алюмінію, бору та титану, фосфіни та фосфати, солі, гідроксиди та оксиди лужних та лужноземельних металів, галогеніди фосфонію. Системи, що містять на різних носіях солі міді, паладію, рутенію, платини, родію, нікелю та молібдену, описані як ефективні каталізатори дегідрохлорування [19]. У промисловості широко використовуються оксиди хрому, нікелю та молібдену. Перед використанням у процесі гідродехлорування ці каталізатори піддаються термічній обробці у відновлювальному середовищі. За цих умов на поверхні каталізатора утворюється металева фаза, що покращує взаємодію з воднем. Спектр носіїв каталізаторів досить широкий: він включає активоване вугілля [29], діатоміти,

Al₂O₃ [21,29], оксид хрому [29], оксид кремнію, оксид заліза, алюмосилікати, карбонат кальцію, цеоліти, сульфат барію тощо [19]. Процес гідрохлорування проводиться в широкому діапазоні температур, як правило, 100–400 °С, температура процесу залежить від типу хлорвуглеводнів та використовуваної каталітичної системи. Як правило, процес здійснюється при низькому тиску. Однак у деяких випадках використовується тиск до 10 МПа, в результаті чого швидкість реакції збільшується і стає можливим зниження температури процесу.

Незважаючи на різноманітність запропонованих каталізаторів, основними використовуваними системами є каталізатори на основі Pt, Pd, Ni та Cr. У таблиці 1.1 узагальнено деякі дані, отримані кількома авторами щодо гідрохлорування основних типів хлорорганічних сполук, зокрема, компонентів відходів виробництва вінілхлориду. Також наведено дані про каталітичні системи з нанесеними на різні носії типові метали.

Таблиця 1.1

Умови процесу гідрохлорування хлорвуглеводнів у присутності різних каталізаторів

| Системи на основі благородних металів | | | | |
|---|--|-------------------------------------|--|---------|
| Каталізатор | Сировина | Умови процесу | Продукти | Джерело |
| Pd/Al ₂ O ₃ , Pd/SiO ₂ Вміст Паладію 0.5-4 мас. % | 1,2-дихлоретан 1,1,2-трихлоретан тетрахлоретан | 200-350 °С 200-350 °С 200-350 | Етан, етилен, вінілхлорид, дихлоретилени | [30] |
| Pd-Cu-Sn/C | Хлоралкени (перхлоретилен) | 160-250 °С 0.2-2 МПа | Менш хлоровані алкени | [21] |
| Pd-Ag | 1,2-дихлоретан | 250-350 °С | етилен | [31] |
| Pd/Al ₂ O ₃ | Трихлоретилен, перхлоретилен | 170-350 °С 0.5 МПа | етан | [32] |
| Rh/SiO ₂ | 1,2-дихлоретан трихлоретилен | 90-280 °С 120 °С | Етан, етилен, етилхлорид | [33] |

Продовження таблиці 1.1

| Системи на основі нікелю | | | | |
|---|--|------------|---|------|
| 9.6% Ni на пемзі | 1,2-дихлоретан | 350-500 °C | Етан | [34] |
| Ni на шамоті | 1,2-дихлоретан | 350-400 °C | Етилен | |
| Ni-Cr на C | 1,1,2-трихлоретан | 280-370 °C | Етилен, етан, вінілхлорид, дихлоретилени | |
| Ni на ZSM-5/Al ₂ O ₃ | Трихлоретилен, трихлоретан | 250-450 °C | Парафіни, нехлоровані олефіни, ароматичні сполуки | [35] |
| Ni-Mo/ Al ₂ O ₃ | 1,1,1-трихлоретан | 300 °C | Етан, вінілхлорид, дихлоретилени | [36] |
| Ni-Mo/ γ - Al ₂ O ₃ Сульфидований | 1,1,1-трихлоретан, пер- та трихлоретилен | 250-350 °C | нехлоровані алкани | [37] |
| Ni-Mo/Al ₂ O ₃ | Перхлоретилен | 300 °C | Етан, трихлоретилен, дихлоретилени , етилхлорид | [36] |
| Ni на Y цеоліті | Тетрахлорметан | 370 °C | Хлоровані і нехлоровані алкани | [38] |
| Ni-Mo/ γ - Al ₂ O ₃ | 1,3-дихлорпропен | 325 °C | Пропан, пропен, алілхлорид | [39] |
| Ni/ Al ₂ O ₃ /SiO ₂ | 1,3-дихлорпропен | 325 °C | Пропен, хлорпропени | [39] |

Як видно з таблиці 1.1, використання каталізаторів Pd, Pt та Rh дозволяє проводити часткове або повне дехлорування хлороводнів C₂ та C₃. Продуктами процесу можуть бути як насичені, так і ненасичені хлороводні та вуглеводні. Як правило, ці каталізатори використовують для повного дехлорування хлорвуглеводнів.

Основні компоненти відходів виробництва вінілхлориду (ди-, трихлоретан), а також інші хлорвуглеводні гідруються на нікелі та хромі, а також на модифікованих каталізаторах для отримання ряду продуктів. Основними продуктами гідродехлорування хлороводнів C_2 , як і при використанні каталізаторів з благородними металами, є етан, етилен та хлорвуглеводні з низьким вмістом хлору. Незважаючи на різні умови проведення гідродехлорування на благородних металах та системах на основі нікелю і хрому, включаючи модифіковані, активність каталізаторів із благородними металами дещо вища, а відтак можуть бути використані більш низькі температури (50–100 °C). Ступінь окиснення активного металу є одним із ключових факторів, що визначають активність каталізаторів [26]. У цьому випадку важливим є відношення Me^0 до Me^{n+} . Цей факт був описаний у публікаціях [40,41], які показали, що під час дегідрохлорування CCl_4 співвідношення $Pd^0:Pd^{n+}$ 1:1 забезпечує високу активність каталізатора за рахунок балансу активації водню на Pd^0 та активації зв'язку C-Cl на Pd^{n+} .

1.4 Модифікація каталізаторів дегідрогалогенування

Важливим підходом, що приводить у деяких випадках до поліпшення роботи каталізаторів гідродехлорування, є їх модифікація. Як активний компонент [42–44], так і носій [45, 46] можуть бути модифіковані. Модифікація каталізаторів гідродехлорування має переважно описовий характер. Деякі наукові підходи до модифікації каталізаторів описані головним чином на прикладі систем, що використовуються при дегалогенізації хлорфторопластичних сполук [47]. Модифікація каталізатора Pd або Rh міддю дозволяє досягти високої селективності дегідрогалогенування. Так, на вугільному каталізаторі, що містить 10% міді, 0,044% родію та 6,5% хлориду метилтрифенілфосфонію, хлороформ утворюється з CCl_4 з виходом 52,8% при 100% селективності [48]. Під час гідродехлорування особливо важливим є утворення та збереження подвійних зв'язків (зокрема, етилену та вінілхлориду). Вибираючи модифікатор системи Pd/ Al_2O_3 , автори [27] ставлять завдання запобігти подальшому відновленню подвійних зв'язків і отримати ненасичені сполуки. Метали груп IB-IIIВ (Ag, Bi, Cd, Cu, Hg, In, Pb, Sn, Tl) позитивно

впливали на селективність утворення олефінів. На отриманих каталізаторах 1,1,2-трихлортрифторетан послідовно дехлорували у трифторхлор, а потім у трифторетен. Як видно з [47], максимальна селективність за сумою олефінів досягається в присутності Bi-Pd/SiO₂ та Pt-Pd/C, тоді як зміна вмісту талію в каталізаторі призводить до різких змін у селективності утворення альтернативних олефінів та переважанні одного з продуктів. Відповідно до [27], це свідчить про те, що роль модифікатора полягає у придушенні гідруючої активності металу платинової групи та його активності в реакції дегідрохлорування. За допомогою ряду фізико-хімічних методів вивчення каталізаторів було показано, що активуючий ефект металу-модифікатора досягається руйнуванням ансамблів атомів паладію: наприклад, модифікація талієм призводить до зміщення широкого піку паладію в дифракційній картині рентгенівського випромінювання в системі Pt-Pd/C до нижчих кутів 2^θ, які доводять утворення сплаву талій-паладій або інтерметаліду. Максимальна селективність щодо утворення фторолефінів спостерігається у присутності каталізаторів, модифікованих Bi та Pt. Більш активними були каталізатори, приготовані шляхом нанесення Pd-Bi на SiO₂ із вмістом Pd 2% та співвідношенням Bi:Pd = 1:2, селективність утворення олефінів перевищувала 90%. Гідродехлорування хлорфторетану над порошками Ni/TiO₂ та MnTiO₃, Ni, Co при 300 °C також відбувається з утворенням олефінів, тоді як у присутності Pd/TiO₂ спостерігається значне утворення алкану.

Автори [46,49–51] показали, що додавання Cu до Pd-, Pt-, Ni-вмісних каталізаторів призводить до переважного утворення ненасичених вуглеводнів під час ДГХ хлоралканів. Каталітичне ДГХ є структурно чутливим, що проявляється в залежності питомої активності каталізатора від наявності та структури активних центрів [52]. Ефективне дегідрохлорування вимагає взаємодії між активним центром каталізатора і субстратом: необхідне оптимальне поєднання їх структурних властивостей, що найкраще видно за наявності слабких електронодонорних замісників. Структурна чутливість реакцій гідродехлорування підтверджується численними прикладами залежності питомої активності каталізаторів від їх дисперсії [28]. Важливим фактором є також розмір частинок каталізатора, що було показано в

[53] для каталізатора Pd/C та [54] для каталізатора Pt/Al₂O₃. Згідно з [55], каталізатор Pd/C з розміром частинок 4–15 мм є більш активним, ніж каталізатор з розміром частинок 2–5 мм. Цей параметр також впливає на селективність процесу. Таким чином, у роботі [54] було показано, що для каталізатора Pd/C гідрохлорування тетрахлорметану переходить переважно до метану з розміром частинок менше 4 мм, тоді як збільшення розміру призводить до утворення хлороформу, як основного продукту. Це свідчить про зміну адсорбційних властивостей каталізатора із зміною розміру його частинок [26,54]. Активність і селективність каталізатора значною мірою залежать від температурного режиму обробки каталізаторів інертним газом та відновниками, а також від обробки каталізаторів газоподібними реагентами, такими як HCl, Cl₂, повітря, H₂O, F₂, H₂S тощо [24]. Значимість методу приготування каталізатора для цілеспрямованого регулювання його активності ілюструється результатами роботи [56], де показана можливість «хімічного прищеплення» іонів паладію на поверхні Al₂O₃ з різною іонною природою металу. Виявлено сильну кореляцію між іонною природою паладію та його активністю. У дослідженні [26] показано високу ефективність методу лазерної електродисперсії для приготування каталізаторів, осадженням наночастинок металу з колоїдних дисперсій на носій. Зокрема, було показано, що приготовлений таким чином каталізатор Pd/Сибуніт демонструє високу стійкість до дезактивації хлороводнем. До подібного висновку прийшли автори [57], вивчаючи ДГХ хлорбензолу на каталізаторі Ni/Al₂O₃. Характер носія також відіграє значну роль у виборі каталізаторів для даної реакції. Згідно з [43,53,58], вуглецеві носії найбільш придатні для цих цілей завдяки своїй інертності щодо хлороводню, як одного з продуктів процесу. Проте існує велика кількість публікацій, що вказують на можливість використання оксидних мезопористих носіїв, цеолітів та полімерів [42,46,51,59,60].

1.5 Селективне каталітичне дегідрохлорування

Із тематичної літератури відомо, що селективність утворення продукту залежить від ряду факторів. Склад отриманих продуктів визначається насамперед використовуваною каталітичною системою та умовами процесу. Умови попередньої

підготовки (термічної обробки) каталізатора та умови його введення в дію мають суттєвий вплив. З огляду на це, результати, отримані з використанням подібних каталітичних систем, можуть значно відрізнятися. Змінюючи умови приготування каталізатора, його композицію та умови проведення реакції, можна досягти достатньо селективного отримання цільових органічних продуктів у процесі. Можливість практичної реалізації процесу гідродехлорування хлорорганічних відходів виробництва вінілхлориду визначається стабільністю використовуваних каталітичних систем. Дані значною мірою суперечливі і більшість статей не містять результатів, отриманих під час тривалої роботи досліджуваних каталізаторів.

Можливість селективного гідродехлорування відходів виробництва вінілхлориду визначається переробкою основних компонентів відходів: ди- та трихлоретану. Найчастіше пропонується використовувати для дегалогенування каталізатори, що містять паладій і нікель, а також модифіковані системи на їх основі.

Каталізатори на основі паладію (та інших благородних металів), які забезпечують високу швидкість вичерпного процесу дехлорування, навряд чи підходять для селективного утворення олефінів при переробці відходів виробництва вінілхлориду. Збільшення вмісту металу в каталізаторі та концентрації водню в реакційній суміші сприяє збільшенню виходу етану під час переробки хлороводнів C_2 . З огляду на це, необхідно докладати зусилля для селективного ДГХ в умовах використання зниженого співвідношення водень: хлороводень C_2 . Найбільш послідовне використання Pd-каталізаторів при гідродехлоруванні відходів виробництва вінілхлориду (ди-, три- та тетрахлоретани та дихлоретени) описано в [30]. У таблицях 1.2, 1.3 наведено результати гідродехлорування ди- та трихлоретанів над каталізатором Pd, що містить $\sim 0,5\%$ металу на $\gamma-Al_2O_3$ [30]. Як видно з таблиці 1.2, основним продуктом перетворення ДХА навіть при H_2 : ДХА = 1:1 є етан. Утворення етилену та напівпродуктів незначне. Підвищення температури процесу від 200 до 350 °C призводить до збільшення селективності утворення етилену, але етан залишається основним продуктом процесу.

Таблиця 1.2

Вплив температури та співвідношення реагентів на склад продуктів гідродехлорування 1,2-дихлоретану. Час контакту: 18 с [30]

| Т, °С | Молярне співвідношення, Н ₂ :Дихлоретан | Склад продуктів реакції, % | | | | Конверсія дихлоретану, % |
|-------|--|----------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| | | CH ₂ CHCl | CH ₃ CH ₂ Cl | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₄ | |
| 200 | 1:1 | - | - | 100 | - | 11 |
| 250 | 1:1 | 1.4 | - | 90.9 | 7.7 | 40 |
| 300 | 1:1 | 5.5 | - | 79.3 | 15.2 | 47 |
| 350 | 1:1 | 1.8 | 12.0 | 71.0 | 15.2 | 55 |
| 350 | 2:1 | 0.75 | 8.4 | 83.9 | 7.0 | 45 |
| 350 | 1:1 | 1.8 | 12.0 | 71.0 | 15.2 | 24 |
| 350 | 1:2 | 8.0 | 8.0 | 48.2 | 35.9 | 10 |
| 350 | 1:4 | 10.0 | 5.3 | 37.1 | 47.6 | 5 |

Таблиця 1.3

Вплив температури та співвідношення реагентів на склад продуктів гідродехлорування 1,1,2-трихлоретану. Час контакту 18 с. [30]

| Т, °С | Н ₂ :ТХЕ | Склад продуктів реакції, % | | | | | Конверсія 1,1,2-ТХЕ % |
|-------|---------------------|----------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| | | CH ₂ =CHCl | CH ₃ CH ₂ Cl | CH ₂ ClCH ₂ Cl | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₄ | |
| 200 | 3:1 | - | 7.7 | 1.1 | 91.0 | 0.2 | 46 |
| 250 | 3:1 | - | 15.7 | 2.4 | 81.5 | 0.4 | 58 |
| 300 | 3:1 | 2.1 | 18.0 | 0.7 | 71.8 | 9.5 | 96 |
| 350 | 3:1 | 3.2 | 20.0 | - | 53.7 | 23.1 | 99 |
| 300 | 4:1 | 1.3 | 13.3 | - | 78.5 | 6.9 | 97 |
| 300 | 3:1 | 2.1 | 18.0 | 0.7 | 71.8 | 9.5 | 96 |
| 300 | 1:2 | 9.8 | 14.3 | 0.7 | 48.8 | 26.1 | 62 |
| 300 | 1:1 | 21.3 | 5.6 | 1.0 | 32.5 | 38.7 | 21 |

Автори цієї роботи припускають, що зменшення виходу етану та збільшення виходу етилену пов'язані зі зменшенням швидкості гідратування етилену.

Селективність утворення продукту суттєво залежить від співвідношення реагентів. Зменшення співвідношення H_2 :Дихлоретан в реакційній суміші призводить до збільшення селективності утворення етилену (до 40-50%). Однак ДГХ при низькому співвідношенні H_2 : C_2 не може бути здійснено через низьку стійкість каталізатора за цих умов. Змінення умов гідродехлорування 1,1,2-трихлоретану (табл. 1.3) також не призвело до селективного утворення етилену. Дещо різні результати гідродехлорування тих самих хлорвуглеводнів на Pd-каталізаторі наведені в [61]. Селективність утворення етилену під час гідродехлорування дихлоретану при підвищенні температури до 350 °C досягає 62% (табл. 1.4).

Таблиця 1.4

Активність та селективність різних каталізаторів при ДГХ 1,2-дихлоретану: час контакту 10 с; молярне співвідношення H_2 : ДХА = 2:1. Дані з роботи [61]

| Каталізатор | Т, °C | Конверсія ДХАу, % | Селективність% | | | |
|--------------------------|-------|----------------------|----------------|----------|------------|------------|
| | | | C_2H_4 | C_2H_6 | C_2H_3Cl | C_2H_5Cl |
| 0.25% Pd на Al_2O_3 | 280 | 58.7 | 41.9 | 52.4 | 2.0 | 3.7 |
| | 350 | 83.0 | 62.9 | 28.6 | 7.6 | 0.9 |
| 0.5% Pd на Al_2O_3 | 280 | 68.7 | 28.1 | 65.8 | 1.1 | 4.9 |
| | 350 | 90.3 | 55.1 | 33.5 | 9.0 | 2.3 |

Селективність утворення етилену на каталізаторі, що містить зменшену (0,25%) кількість Pd, трохи вища. Для гідродехлорування 1,1,2-трихлоретану автори [61]. відзначають підвищений вихід вінілхлориду та збільшення селективності утворення етилену з підвищенням температури (табл. 1.5).

Активність та селективність каталізаторів при ДГХ ТХЕ. Час контакту: 10 с;
молярне співвідношення $\text{H}_2:1,1,2\text{-ТХЕ} = 3:1$ [49]

| Каталізатор | Т, °С | Конверсія 1,1,2-ТХЕ, % | Селективність% | | | |
|--|-------|---------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| | | | C_2H_4 | C_2H_6 | $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ | i- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ |
| 0.25% Pd на Al_2O_3 | 280 | 78.7 | 7.8 | 70.2 | 19.8 | 2.2 |
| | 350 | 98.9 | 23.9 | 62.1 | 11.4 | 2.6 |
| 0.5 % Pd на Al_2O_3 | 280 | 89.2 | 6.2 | 75.2 | 15.8 | 2.8 |
| | 350 | 99.2 | 25.6 | 67.7 | 5.6 | 1.1 |

Результати, подібні до зазначених вище, були отримані з використанням родієвих (Rh/SiO_2) [33] та платинових ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [21,62] каталізаторів під час гідродехлорування ДХА. Підвищення температури призводить до збільшення селективності утворення етилену [63]. Незважаючи на ці тенденції, неможливо досягти селективного утворення етилену та вінілхлориду на каталізаторах, що містять лише сполуки платинової групи благородних металів. Утворення етану на всіх цих каталізаторах відбувається з високою швидкістю. Очевидно, що використання в процесі інших металів із змінною валентністю, а також різних бінарних та складних каталітичних систем, включаючи нанесені на пористих матеріалах, є більш перспективним. У цьому випадку метали платинової групи можуть служити ефективним модифікатором каталізатора дегідрохлорування, на якому здійснюється селективне отримання етилену та вінілхлориду.

Застосування хромово-нікелевого каталізатора (4 мас.% Cr і 1 мас.% Ni на Al_2O_3) також може бути перспективним. Згідно з [34], конверсія вихідного хлорвуглеводню під час гідродехлорування як ди-, так і трихлоретану була близько 100%. Селективність утворення етилену при переробці 1,2-дихлоретану близько 100%; основним продуктом при переробці 1,1,2-трихлоретану є вінілхлорид

(селективність до 78%, а для етилену - 13–20% залежно від температури). Відповідно до [64], селективність утворення етилену, що перевищує 97%, досягається на каталізаторах Ni/Сибуніт при температурі, що не перевищує 230 °С, і високому ступені диспергування Ni на поверхні. Було показано, що в процесі гідродехлорування відбувається карбонізація Ni з утворенням Ni₃C, і ця сполука каталізує побічну реакцію дегідрохлорування ДХА з утворенням вінілхлориду, селективність до якого при 230 °С може досягати 30%. Додавання навіть невеликих кількостей Pd до Ni каталізаторів призводить до зменшення селективності утворення етилену за рахунок його гідрування до етану [65].

1.6 Імплементация процесу каталітичного дегідрохлорування у промисловість

Завдяки дослідженням, проведеним наприкінці 1990-х - на початку 2000-х років, було досягнуто значного прогресу у впровадженні процесів гідродехлорування. У [66] наведено принципову схему експериментальної установки UOP (Universal Oil Products) для переробки хлорорганічних відходів та результати, отримані на цій установці під час ДГХ хлорорганічних відходів виробництва вінілхлориду та епіхлоргідрину. Потужність заводу з вторинних відходів становила більше 20 т / добу. Матеріали, представлені в [66], описують результати, отримані протягом одного місяця безперервної роботи установки з використанням UOP-каталізатора. Проведений аналіз показав, що активність каталізатора та вихід продуктів залишалися незмінними протягом досліджуваного періоду часу. Гідродехлорування відходів проводиться при значному надлишку водню, тоді як непрореагований водень повертався в реактор. Схема установки зображена на рисунку 1.5.

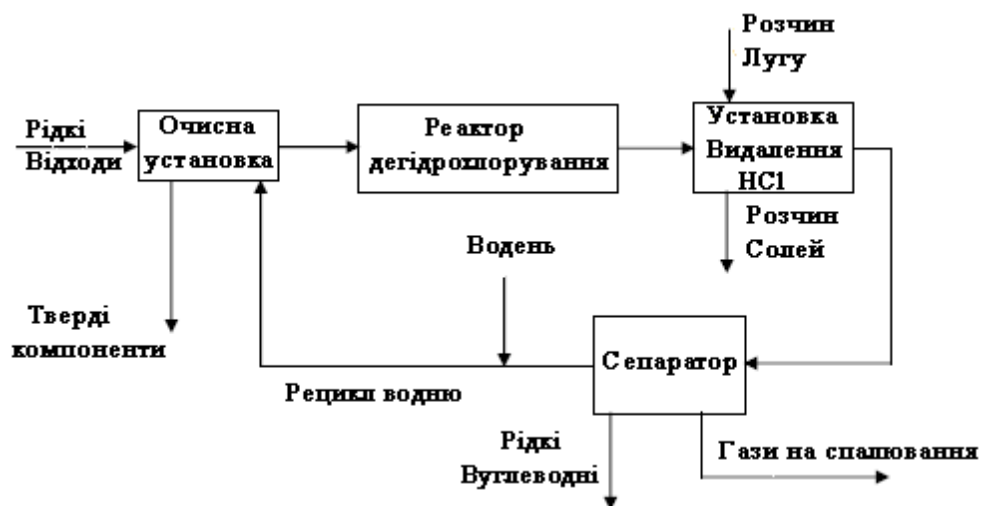


Рис. 1.5. Схема експериментальної установки переробки відходів

Рідкі виробничі відходи подаються в очисну установку. Перед подачею в реактор гідрохлорування, їх обробляють для видалення твердих включень (переважно металів) та осмолів у спеціальному блоці, подаючи потік рециркулюючого водню до нагрітих відходів. У блоці очищення від відходів відокремлюється ~ 15 мас. % твердих включень, що надходять на спалювання. Суміш відходів та водню надходить у реактор гідрохлорування, в якому досягається висока конверсія відходів (99,9–99,999%). Продукти гідрохлорування, що містять хлороводень, проходять через очисний агрегат, в якому хлороводень нейтралізується розчином луку. Нейтралізовані органічні продукти гідрохлорування в суміші з воднем подаються в установку, де виділяються потоки «легкого» газу, що містить вуглеводні $C_1 - C_4$ та рідкі продукти (C_{5+} вуглеводні). «Легкий» газ, зазвичай, використовується як паливо. Середній експериментальний вихід продуктів гідрохлорування, мас.%, отриманих при переробці відходів виробництва вінілхлориду (відносно відходів, що подаються в реактор): HCl - 74,5 Метан - 0,4 Етан - 14,8 Пропан - 2,5 Бутан - 8,8 C_{5+} - 4,3. Як видно з наведених даних, HCl є основним продуктом гідрохлорування, його вихід становить близько 70%, що відповідає вмісту органічно зв'язаного хлору в відходах.

Автори [34] запропонували схему установки селективного гідрохлорування відходів виробництва вінілхлориду. У цьому варіанті гідрохлорування проводять у вертикальному апараті з двома-трьома тарілками з нерухомими шарами

нікельвмісного каталізатора, на якому гідродехлорування відбувається в адіабатичному режимі. Конверсія «світлих» компонентів відходів становить 80–100% за цикл. Важливим елементом схеми є установка для виділення хлористого водню, який потім повертається на стадію оксихлорування етилену. Частина утворених вуглеводнів (етилен, вінілхлорид) повертається у виробничий цикл, інша частина направляється в установку термічної обробки.

1.7 Закономірності процесу дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану

Закономірності процесу дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану відрізняються від дегідрохлорування інших поліхлоретанів через асиметрію вихідної молекули. Так, при використанні каталізаторів зменшується роль енергетично більш сприятливих реакцій утворення симетричних 1,2-дихлоретиленів (цис- та транс-), що призводить до збільшення виходу 1,1-дихлоретилену (вініліденхлориду), який є основним продуктом даного процесу.

Основні дослідження дегідрохлорування ТХЕ зосереджені на виробництві ВДХ з ТХЕ [20–22]. Наприклад, каталітичне дегідрохлорування ТХЕ у ВДХ досліджували на каталізаторах CsCl, нанесених на силікагелі, використовуючи імпульсну техніку [23], з конверсією 90% та селективністю 90% у першому імпульсі при 250 °С. Більше того, передбачалося, що гідроксильні групи на поверхні SiO₂ прискорюють виведення хлороводню з реакційного середовища.

Каталізатори, з нанесеними на пористий носій лужними металами та перехідними металами, часто використовують у реакціях ДГХ ТХЕ. Дослідники у роботі [67] виявили, що швидкість перетворення ТХЕ та селективність до ВДХ можуть стабілізуватися при 400°С протягом 100 годин після ДГХ на каталізаторі CsNO₃/SiO₂ і становлять 98% і 78% відповідно. Автори [68] вивчали реакцію дегідрохлорування ТХЕ над каталізаторами на основі перехідних металів, нанесених на SiO₂ і виявили, що каталітичні показники Zn/SiO₂ були найкращими з конверсією ТХЕ 98% і селективністю до 1,2-ДХЕ 82%.

В роботі [69] описується застосування солей цезію: нітрату цезію CsNO₃, карбонату цезію Cs₂CO₃ та хлориду цезію CsCl, які нанесено на силікагель. Найкращі

результати одержані для каталізатора складу 10 мас. % Cs_2CO_3 та 90% силікагелю, при використанні якого конверсія 1,1,2-трихлоретану становила 95%, а селективність за 1,1-дихлоретиленом - 41% при температурі 444°C, тиску в реакторі 3 атм., час контакту становив 10 с.

Недоліком досліджуваного у роботі каталізатора є низька селективність і висока температура реакції. Варто також зазначити, що автори не наводять дані про тривалість активної роботи каталізатора.

При вивченні кінетики дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану у роботі [70] для дослідження було взято каталітичну систему з максимальною концентрацією лужних речовин CsCl/SiO_2 . Було встановлено, що швидкості реакцій утворення вініліденхлориду та дихлоретиленів можна описати рівняннями першого порядку, кінетичні константи яких залежать від парціального тиску хлороводню. Залежність ефективних констант швидкості ВДХ та утворення дихлоретиленів при концентрації хлороводню в газовій фазі показано на рис. 1.6. Очевидним є факт, що хлороводень помітно перешкоджає утворенню вініліденхлориду.

Залежність розподілу продуктів дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану від концентрації хлороводню в реакційній суміші показана на рис. 1.7. Зниження концентрації було досягнуто додаванням інертного газу. Природа газу, таким чином, не чинила впливу на процес [70].

Залежності активності процесу та селективності від температури для каталізатора CsCl/SiO_2 наведені на рисунку 1.8. Оптимальними умовами процесу є температура 380 °C і час контакту 9-10 с, що дає конверсію 1,1,2-трихлоретану на рівні 70 %, а селективність до вініліденхлориду до 85%.

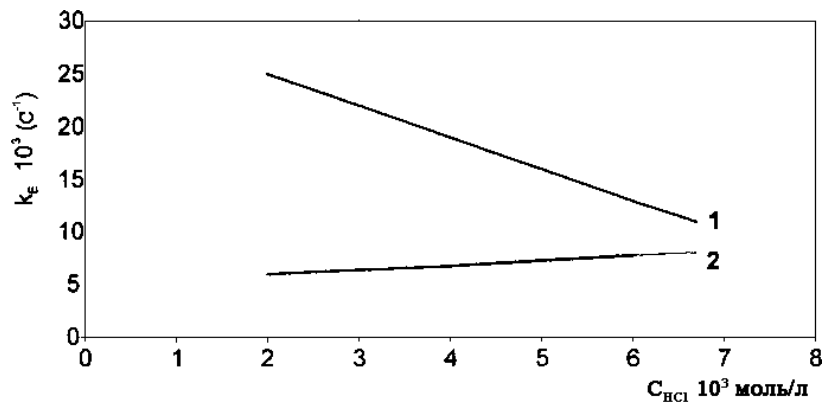


Рис. 1.6. Залежність константи швидкості утворення вініліденхлориду (1) та симетричних дихлоретиленів (2) від концентрації HCl в потоці. Каталізатор: CsCl/SiO₂; T = 350 °C, час контакту 9.5 с. [70]

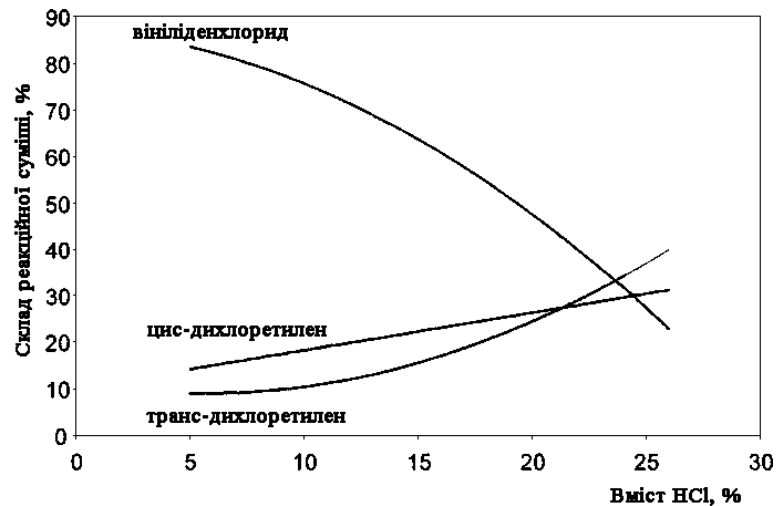


Рис. 1.7. Залежність співвідношення продуктів дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану від концентрації HCl в реакційній суміші. Каталізатор: CsCl/SiO₂; T = 350 °C, час контакту 17 с. [70]

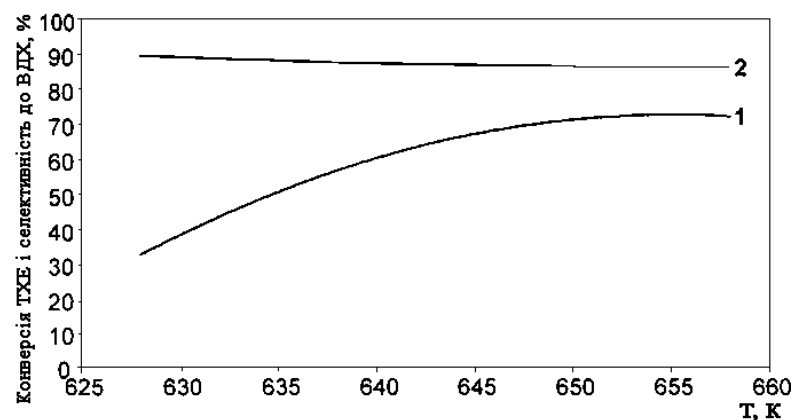


Рис. 1.8. Залежність конверсії 1,1,2-трихлоретану і селективності за вініліденхлоридом від температури процесу. Каталізатор: CsCl/SiO₂; час контакту 10 с; 1 – Конверсія; 2 – Селективність [70]

Отримання вініліденхлориду шляхом дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану з використанням каталізатора із загальною формулою $\text{CsMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ описано в роботі [6]. Реакційну суміш, що містила 101,43 мл метилового спирту і 211,17 мл 1,1,2-трихлоретану подавали в реактор зі швидкістю 10 мл/хв. при температурі 325 °С. Ступінь перетворення 1,1,2-трихлоретану становила 88,6% селективність за вініліденхлоридом - 80,1%, тобто вихід за вініліденхлоридом становить 71%. Каталізатор працював близько 200 годин. Хоча використання метанолу позитивно впливає на стабільність роботи каталізатора, воно створює додаткові побічні продукти, які впливають на легкість виділення ВДХ із суміші. Високу температуру реакції, малий вихід ВДХ, а також витрати, пов'язані із застосуванням метанолу можна віднести до недоліків даного способу.

У ряді джерел [71–73] вказується, що такі розповсюджені носії, як Al_2O_3 , SiO_2 пасивуються хлоридом водню. Це відбувається внаслідок адсорбції HCl поверхнею каталізатора, що призводить до його дезактивації. Блокування активних центрів каталізатора суттєво зменшує ступінь перетворення 1,1,2-трихлоретану та негативно впливає на селективність за вініліденхлоридом.

Це узгоджується з даними, що отримані при дегідрохлоруванні 1,1,2-трихлоретану з використанням каталізатора на основі просоченого пентаетиленгексиленаміну (ПЕГА) (розчинник – диметилформамід (ДМФА)) силікагелю. Процес ведуть при температурі 280 °С. Ступінь перетворення 1,1,2-трихлоретану становить 25% селективність за вініліденхлоридом - 83% тобто вихід останнього на рівні 20,75%. Однак такий каталізатор має низьку активність, яка робить недоцільним його практичне використання [74].

Автори [75] використовували активоване вугілля як каталізатор дегідрохлорування з конверсією ТХЕ 100% та селективністю до ВДХ 96%. Ванг та співавт. [76] досліджували стабільність активованих вугільних каталізаторів і виявили, що активоване вугілля демінералізоване соляною або плавиковою кислотою, після окисної обробки азотною кислотою, перекисом водню та киснем має кращу стабільність в реакції ДГХ. Дезактивований каталізатор відновлювали температурною обробкою в середовищі повітря. Перевагою таких каталізаторів є їх

дешевизна та доступність, проте вони забезпечують низьку селективність (40-45%) та мають малий термін служби.

У літературі зустрічається також інформація про застосування нітриду вуглецю C_3N_4 – нового класу полімерних структур, синтезованих шляхом розчинення диціандіаміду в диметилформаміді. Нітрид вуглецю має мезопористу структуру, площею поверхні становить ~ 350 м²/г, об'єм пор $\sim 0,72$ см³/г - це активний гетерогенний основний каталізатор в реакції селективного каталітичного дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану до ВДХ. Отримані результати свідчать про максимальну конверсію 1,1,2-трихлоретану на рівні 23,96%, а селективність до вініліденхлориду зберігалась на рівні 100% [77]. В цілому стійкість каталізатора зберігається протягом 110 год, селективність залишалась вищою 99% протягом усього експерименту і перетворення залишалось на відмітці не менше ніж на 15% протягом 35 год. Хоча каталізатор забезпечує високу селективність утворення, така низька активність робить виробництво нерентабельним.

1.8 Причини дезактивації каталізаторів дегідрохлорування

Дезактивація каталізатора, втрата з часом каталітичної активності і селективності, є проблемою, яка викликає велике і постійне занепокоєння у практиці промислових каталітичних процесів. Витрати промисловості на заміну каталізатора та зупинку технологічних процесів складають мільярди доларів на рік. Часові шкали дезактивації каталізатора значно різняться. Наприклад, для каталізаторів крекінгу «життєвий цикл» може становити близько секунди, тоді як при синтезі аміаку залізний каталізатор може працювати 5-10 років. Однак процес дезактивації неминучий. Як правило, втрата активності в добре контрольованому процесі відбувається повільно. Однак порушення умов або погано розроблене обладнання можуть спричинити катастрофічні наслідки. Так, при паровому риформінгу метану або нафти потрібно дотримуватися великої обережності, аби уникнути роботи реактора при надмірно високих температурах або при співвідношенні пари та вуглеводнів нижче критичного значення. Дійсно, ці умови можуть спричинити утворення великої кількості коксу,

який закупорює пори каталізатора, подрібнює його гранули та спричиняє зупинку процесу - все це протягом декількох годин. Хоча дезактивація каталізатора неминуча - для більшості процесів деяких різких наслідків можна уникнути, відкласти або навіть змінити. Таким чином, проблеми дезактивації (причини та швидкість її настання) та реактивація суттєво впливають на дослідження, розробку, проектування та функціонування комерційних процесів.

За останні три десятиліття наука про дезактивацію каталізаторів неухильно розвивається, тоді як література, що стосується цієї теми, значно розширилася, включивши книги [73,78], вичерпні огляди [3,4], матеріали міжнародних симпозіумів[81], актуальні випуски журналів та понад 20 000 патентів на період 1976-2019 років. Цей напрямок досліджень дає критичне розуміння для моделювання процесів дезактивації, проектування стабільних каталізаторів та оптимізації процесів для запобігання або уповільнення дезактивації каталізатора.

Вихід з ладу каталізатора може бути спричинений багатьма чинниками. Наприклад, його поверхня може бути забруднена вуглецем або коксом, що утворюються в результаті реакцій крекінгу/конденсації компонентів реакції. При обробці димових газів електростанції каталізатор може запилуватись або вимиватись, закупорюватися золою. Каталізатори, що використовуються у вихлопній системі двигунів внутрішнього згоряння, можуть бути отруєні або забруднені паливно-мастильними речовинами, продуктами корозії двигуна. Якщо каталітична реакція проводиться при високих температурах, може відбуватися термічна деградація у вигляді росту кристалітів активної фази, колапсу структури пор носія (матриці) або реакцій активної фази з носієм, промоторами. Крім того, присутність кисню або хлору у вихідному газі може призвести до утворення летких оксидів або хлоридів активної фази з подальшим транспортуванням їх з реактора. Подібним чином, зміни ступеня окиснення активної каталітичної фази можуть бути викликані наявністю реакційноздатних газів у сировині. Кожен із шести основних механізмів коротко визначений у таблиці 1.6

Основні причини дезактивації каталізаторів

| Механізм дезактивації | Природа | Коротке визначення |
|---|------------------------------|---|
| Отруєння | Хімічна | Сильна хемосорбція часток на активних центрах каталізатора, що блокує перебіг реакції |
| Забруднення | Механічна | Фізичне осадження часток на поверхню каталізатора |
| Термічна деградація і зпикання | Термічна Термічна/хімічна | Зменшення поверхні носія, спричинене дією високих температур, а також реакції між носієм і активною фазою |
| Пароутворення | Хімічна | Утворення летких сполук активної фази у ході реакції газу з каталізатором |
| Реакції газ-тверда речовина, тверда-тверда речовина | Хімічна | Дезактивація каталізатора у ході реакції активних часток з промоторами/паровою фазою, чи носієм |
| Стирання/дроблення | Механічна | Втрата каталізатора внаслідок стирання, втрата внутрішньої поверхні у ході механічного подібрення часток |

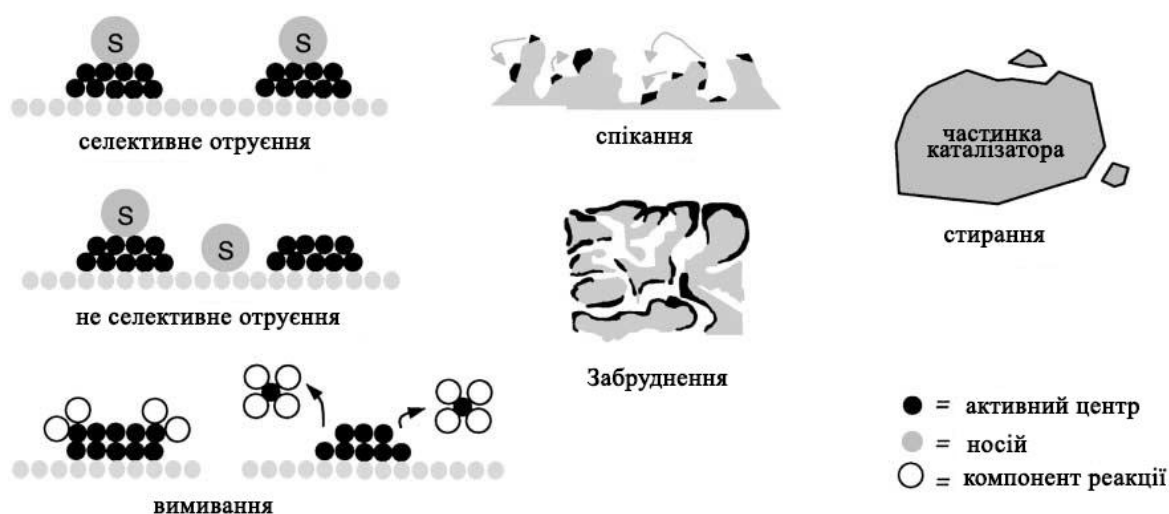


Рис. 1.9. Основні причини дезактивації гетерогенних каталізаторів

Підтримка каталітичної активності з часом є однією з основних проблем каталітичних процесів, зокрема дегідрохлорування. У ряді статей про каталітичне ДГХ після певного періоду стабільності було відзначено значну дезактивацію каталізаторів [38,82,83].

Причини дезактивації та стабілізації каталізаторів гідродехлорування відображені в оглядових статтях [64,84]. Часткове отруєння каталізатора може призвести навіть до зміни кінетики та механізму процесу. Значна частина досліджень,

що стосуються дегідрохлорування хлорорганічних речовин, включала хлоровані ароматичні вуглеводні [85,86] або хлоровані олефіни [33]. Досліджень хлоралканів проведено досить небагато. Хоча швидка дезактивація каталізатора спостерігалась під час дегідрохлорування багатьох хлорорганічних речовин [33,87], фундаментальні дослідження щодо процесу дезактивації досить обмежені.

Одним із способів зрозуміти причини дезактивації є вивчення того, як поводить ся каталізатор, коли різні реакційні проміжні сполуки використовуються в якості реагентів. Вайс і Крігер [21], Гамбхір і Вайс [62] припустили, що механізми ДГХ олефінових та аліфатичних хлорвуглеводнів відрізняються. Вайс і Крігер [21] показали, що каталізатор $0,5 \text{ Pt}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ був набагато активнішим для ДГХ 1,2-ДХЕ, ніж для ДГХ ДХА і хлоретану. Крім того, Ля П'єр та співавт. [88] показали, що каталізатор Pd/α -оксид алюмінію є більш активним для ДГХ 1,1-біс[п-хлорфеніл]-2,2-дихлоретилену, ніж для ДГХ 1,1-біс[п-хлорфеніл]-2,2-дихлоретану.

Дегідрохлорування аліфатичних хлорвуглеводнів описане в літературі, у вигляді двох механізмів, кожен з яких включає видалення одного атома хлору з подальшим додаванням одного атома водню ("послідовний" механізм) та узгоджений механізм, при якому кілька атомів хлору видаляються перед будь-яким додаванням водню [14]. ДГХ олефінових хлорвуглеводнів, схоже, відбувається як за "узгодженим" механізмом [89], так і послідовним механізмом [33,62,90].

Причини дезактивації каталізаторів гідродехлорування можуть бути різними. Зниження активності металевих каталізаторів зазвичай пояснюється частковим блокуванням поверхні каталізатора хлороводнем та осадженням високомолекулярних продуктів і коксу [38,82,83,91,92]. Дезактивація каталізаторів ДГХ пов'язана з взаємодією між HCl та каталізатором [33,93] і була описана як швидке "самоотруєння" у роботі [93]. Інгібуюча дія хлороводню на процес гідрування, виявлена в ряді досліджень, зазвичай пов'язана з адсорбцією цього компонента на поверхні та блокуванням активних центрів каталізатора. Щоб запобігти блокуванню їх хлороводнем, деякі процеси проводять у присутності лугів, основ або буферних сумішей (NaOH , KOH , NH_4OH , $\text{NaOOCCH}_3\text{-N-(C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4\text{-CH}_3\text{COOH}$ тощо). У цьому відношенні особливо показовим є

гідрування о-хлоронітробензолу [94]: у присутності NaOH переважає гідрогеноліз зв'язку C-Cl, тоді як за його відсутності відбувається відновлення нітрогрупи. Ці та інші дані дозволяють припустити, що на каталітичній поверхні є активні центри різного типу, кожен з яких є специфічним для певної реакції [33, 39].

Вважається, що дезактивація поверхні каталізатора полімерними сполуками є найбільш характерною при підвищених температурах, коли процеси олігомеризації та полімеризації протікають з більшою швидкістю. Високомолекулярні сполуки або кокс можуть утворюватися як усередині пор-носіїв, так і в активних центрах каталізатора. Велика кількість коксу осідала на каталізаторі Pt/ η -Al₂O₃ при 250°C та при 350°C під час дегідрохлорування 1,1,1-ТХЕ у роботі [71]. Внесок різних факторів у дезактивацію каталізатора важко оцінити. Крім того, Джанг спостерігав значне коксоутворення на каталізаторі Ni / ZSM-5 під час дегідрохлорування 1,1,1-ТХЕ при 450°C [95]. Він припустив, що коксування викликане олігомерами, що утворюються на кислотних центрах, а отруєння HCl не є основною причиною дезактивації [95]. Це узгоджується з результатами Грейгтона та співавторів [85], які спостерігали дезактивацію цеоліту Pt/Al₂O₃ та Pt/BEA (Цеоліт бета (BEA)) - це висококремнієвий цеоліт із пересічною дванадцятичленною кільцевою системою каналів) під час дегідрохлорування хлорбензолу. Заміна кислотних центрів Бренстеда в Pt/BEA на іони натрію збільшила стабільність каталізатора. Диференціальна скануюча калориметрія різних каталізаторів через 18 год роботи показала, що коксоутворення змінювалося обернено кислотності [85]. Аналіз зразків відпрацьованого та частково деактивованого Rh-каталізатора у роботі [33] на вміст хлору показує, що через 10 годин роботи кількість хлору в каталізаторі зросла з 0,11 мас.% до 0,47 мас.%. На думку авторів, збільшення вмісту хлору може бути одним з основних факторів, що призводить до дезактивації каталізатора Rh/SiO₂. Обробка каталізатора воднем при підвищеній температурі (300 °C) призвела до відновлення початкової активності каталізатора більш ніж на 80%. Аналіз каталізатора показав, що вміст хлору зменшився з 0,47 мас.% до 0,17 мас.%. Подальше дегідрохлорування на такому регенерованому каталізаторі призводить до зменшення його активності. Як показують експериментальні дані, відновити його активність обробкою воднем

неможливо. Очевидно, що відбувається незворотна модифікація поверхні каталізатора, що призводить до постійної втрати каталітичної активності. Автори не виключають, що агломерація та утворення коксу є можливими причинами зниження активності каталізатора. Але відсутність агломерації побічно підтверджується рентгенологічним аналізом зразків каталізатора до і після реакції, показуючи, що розмір Rh-частинок залишається незмінним [33]. Утворення коксу у формі волокон на зовнішній поверхні каталізатора підтверджується скануючою електронною мікроскопією та спектроскопією [35]. Дезактивація, спричинена коксуванням або утворенням продуктів полімеризації, очевидно, більше властива вуглецевим [39] та цеолітовим (ZSM-5) [35, 38, 39] каталізаторам, що мають невеликі розміри пор. Ряд посилок підтверджує, що ймовірною причиною отруєння каталізаторів є олігомеризація, що відбувається на їх поверхні, а потім олігомери коксуються в активних центрах [91, 96, 97]. Аргументами на користь цієї точки зору є кореляція між кількістю продуктів конденсації та швидкістю дезактивації каталізатора, відповідність між кількістю піролітичного вуглецю в каталізаторі та зменшенням його активності, регенеруюча дія кисню на каталізатор з відновленням своєї початкової активності, присутність вуглекислого газу в продуктах регенерації [91]. Очевидно, що окислювальна регенерація, яка успішно застосовується для неорганічних каталізаторів, не може бути використана до систем метал/активоване вугілля. Деякі дослідники вважають, що основною причиною дезактивації каталізатора $\text{CsNO}_3/\text{SiO}_2$ є те, що хлорвмісний продукт реакції важко десорбувати з поверхні каталізатора під час реакції при низькій температурі [98].

З огляду на це, для забезпечення стабільної роботи каталізаторів дегідрохлорування носії та умови процесу вибираються таким чином, щоб забезпечити відсутність або мінімальну швидкість полімеризації та коксування на каталізаторі.

Фактори, що сприяють дезактивації каталізатора: низьке співвідношення H_2 : хлорвуглеводень, підвищення температури та вміст кислотних активних центрів на носії [38,91,96]. Надлишок водню сприяє гідруванню поверхневих проміжних сполук, що відповідають за процеси конденсації [99–101]. Зі збільшенням температури

поверхні відбувається піроліз та пов'язане з ним утворення коксу, що призводить до блокування активних центрів [91]. Відсутність кислотних активних центрів на катализаторі є проблемою пошуку і вибору носія. Було показано, що швидкість дезактивації катализатора пов'язана з кислотністю носія [102]. У зв'язку з цим катализатори на цеолітових носіях не викликають довіри [34,38]. Необхідно зосередити увагу дослідників на основних носіях, таких як MgO, або нейтральних носіях з незначною кількістю кислих активних центрів. Небажані процеси конденсації можуть бути спричинені домішками Al, Fe та Cr, присутніми в активованому вугіллі, які діють як катализатори Фріделя – Крафтса [96]. Ефективним способом стабілізації катализаторів є модифікація їх слабкоосновними домішками, такими як хлориди лужних та лужноземельних металів, які нейтралізують кислотні центри [101]. Цікавий приклад стабільної каталітичної системи пов'язаний із використанням пористого скла як носія металу платинової групи, що має достатню інертність до процесів олігомеризації [103].

Стійкість катализатора, його активність та селективність утворення продуктів істотно залежать від умов приготування та попередньої обробки катализатора, включаючи різні методи активації та пасивації. Пропоновані методи приготування різноманітні і часто суперечать один одному. Особливу роль відіграє обробка катализатора воднем [38] та продуктами ДГХ (хлороводнем), а також хлором. При вивченні процесу дегідрохлорування досліджували катализатори (Pt, Ni на різних носіях) попередньо обробляли, використовуючи окремий метод для кожного [104]. Катализатори, що містять платину, протягом декількох годин переважно піддавали активації воднем при температурі 225–400 °С. У деяких випадках ці методи дозволяють значно збільшити час стабільної роботи катализаторів, що відкриває шлях до промислового впровадження процесу ДГХ та мінімізує кількість циклів регенерації. Попередня обробка катализаторів на основі благородних металів газоподібним хлором при підвищених температурах підвищує ефективність їх використання в процесі дегідрохлорування [18,105]. Очевидно, що це пов'язано насамперед не з їх діяльністю, а з стабільністю. Можна припустити, що часткове блокування (отруєння) активних центрів катализатора хлором сприяє більш стабільній

роботі каталізатора з часом. Дані про ефективність попередньої обробки каталізаторів та носіїв хлороводнем є суперечливими. Пропонована попередня обробка включала наступні етапи:

- сушіння каталізатора в атмосфері газу-розріджувача (азоту) протягом 2–6 годин при підвищеній температурі (100–500 °С);
- обробка каталізатора соляною кислотою протягом 2–4 годин при підвищеній температурі (150–300 °С);
- відновлення каталізатора відновником (водень, гідразин, формальдегід) протягом 2–24 годин; при підвищеній температурі (150–500 °С);
- обробка каталізатора соляною кислотою від 15 хвилин до 2 годин при температурі 80–150 °С.

Застосування ряду біметалічних та модифікованих каталізаторів також може суттєво вплинути на їх стійкість. Зазначається, що при використанні біметалічного каталізатора Pd-Ag [63] із збільшенням вмісту срібла в сплаві активність каталізатора зменшується, а швидкість дезактивації стає нижчою.

Каталізатори на основі хрому виявляють високу активність і хорошу стабільність у багатьох каталітичних реакціях та широко використовуються при дегідрофторуванні фторвмісних алканів і є глибоко вивченими. Враховуючи спільність дегідрохлорування і дегідрофторування, можна звернути на причини їх дезактивації. Ванг та співавт. [106] використовували каталізатор на основі хрому для газофазного фторування 2-хлор-1,1,1-трифторетану для синтезу 1,1,1,2-тетрафторетану та виявили, що фторування спричиняє втрату активності каталізатора $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Причиною втрати активності є те, що на каталізаторі утворюються сполуки CrO_xF_y у реакції з HF. Сполука CrO_xF_y у ході реакції перетворюється на стабільний, але неактивний CrF_3 . Хан та співавт. [107] вивчали реакцію дегідрофторування 1,1-дифторетану на фторованому каталізаторі Cr_2O_3 з отриманням вінілфториду і виявили, що приготовлений гексагональний призматичний нанорозмірний- Cr_2O_3 має більш високу питому поверхню та більше кислотних центрів Льюїса. CrO_xF_y , що утворюються в реакції, збільшує активність та стабільність реакції.

У праці [71] вчені досліджували причини дезактивації каталізаторів ДГХ на прикладі 1,1,1-трихлоретану. Для дослідження було обрано каталізатори на основі різних алотропних модифікацій оксиду алюмінію, з нанесенням на них часток платини. Оскільки 1,1,1-ТХЕ є ізомером 1,1,2-ТХЕ, то аналіз цієї роботи дасть глибше розуміння природи процесів, які призводять до дезактивації каталізаторів у ході даної реакції. Платина є відомим каталізатором дегідрохлорування/гідрування хлороводнів до алканів. Al_2O_3 , з великою питомою поверхнею (γ , η або η - δ -) також може бути каталізатором реакцій ДГХ (завдяки наявності кислотних центрів).

Таблиця 1.8

Характеристики свіжоприготовлених каталізаторів [71]

| Каталізатор | S ($\text{m}^2/\text{г}$) | Розмір пор ($\text{см}^3/\text{г}$) | Дисперсність металу в поверхні (%) | % завантаження металом (мас.%) | Кислотність | | Основність | |
|---|--------------------------------|--|------------------------------------|--------------------------------|-------------|--------|------------|--------|
| | | | | | Слабкі | Сильні | Слабкі | Сильні |
| Pt/ η - Al_2O_3 | 200 | 0.63 | 28.9 | 2.8 | 29 | 33 | 116 | 205 |
| H- δ - Al_2O_3 | 102 | 0.63 | - | - | 14 | 18 | 52 | 95 |
| Pt/ η - δ - Al_2O_3 | 102 | Не вимірювалось | 27.5 | 1.0 | 14 | 18 | 52 | 95 |
| Pt/ η - δ - Al_2O_3 | | | 14.8 | 3.0 | | | | |
| Pt/ α - Al_2O_3 | 6 | 0.34 | 5.2 | 2.8 | ~0 | ~0 | <15 | ~0 |
| α - Al_2O_3 | 5 | 0.32 | - | - | ~0 | ~0 | <15 | ~0 |

Хоча на всіх каталізаторах, крім α - Al_2O_3 , спостерігалось значне перетворення 1,1,1-ТХЕ, кожен з них швидко дезактивувався. Можна припустити, що дезактивація виникає внаслідок дії двох факторів: утворення коксу та накопичення адсорбованої каталітичної отрути (рис. 1.10, таблиця 1.9)

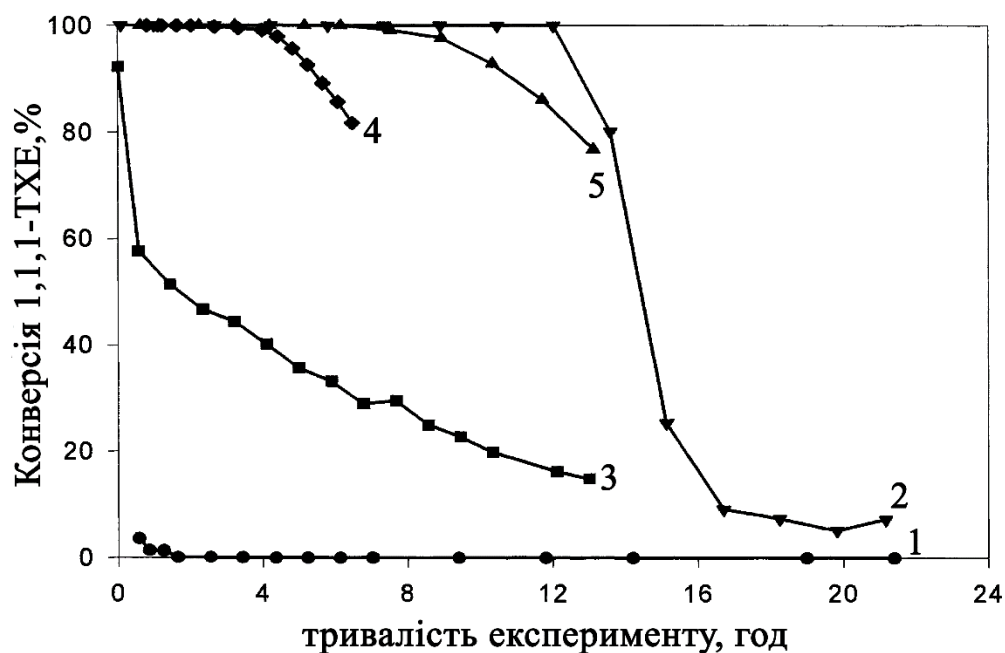


Рис. 1.10. Залежність конверсії 1,1,1-ТХЕ від часу експерименту на обраних катализаторах. Температура реакції 250°C 1 – α - Al_2O_3 , 2 – 3% Pt/ η - Al_2O_3 , 3 – 3% Pt/ α - Al_2O_3 , 4 – 3% Pt/ $\eta\delta$ - Al_2O_3 , 5 – $\eta\delta$ - Al_2O_3 Дані з роботи [71]

Таблиця 1.9

Коксоутворення на катализаторах у ході реакції [71]

| Катализатор | Положення в реакторі | Кокс (мас.%) | Кислотність | | |
|--|----------------------|--------------|---------------|---------------|----------|
| | | | Слабкі центри | Сильні центри | Загальна |
| H- δ - Al_2O_3 (250°C) | Свіжий | 0 | 14 | 18 | 32 |
| | Вхід | 2.5 | 24 | 24 | 48 |
| | Середина | 2.4 | 21 | 18 | 39 |
| | Вихід | 1.6 | 17 | 22 | 39 |
| 0.5% Pt/ η - δ - Al_2O_3 | Свіжий | 0 | 15 | 19 | 34 |
| | Вхід | 23 | 16 | 16 | 32 |
| | Середина | 20 | 14 | 14 | 28 |
| | Вихід | 17 | 21 | 15 | 36 |
| 3.0% Pt/ η - δ - Al_2O_3 | Свіжий | 0 | 13 | 19 | 32 |
| | Вхід | 29 | 22 | 20 | 42 |
| | Середина | 27 | 21 | 7 | 28 |
| | Вихід | 23 | 30 | 16 | 46 |
| 3% Pt/ η - Al_2O_3 | Свіжий | 0 | 29 | 33 | 62 |
| | Вхід | 35 | 43 | 35 | 78 |
| | Середина | 31 | 42 | 27 | 69 |
| | Вихід | 23 | 37 | 27 | 64 |
| H- δ - Al_2O_3 (150°C) | Свіжий | 0.0 | 14 | 18 | 32 |
| | Вхід | 0.4 | 24 | 31 | 55 |
| | Середина | 0.2 | 14 | 28 | 42 |
| | Вихід | 0.1 | 20 | 16 | 36 |

При температурі 150-250 °С велике коксоутворення (>20 мас.%) спостерігалось на модифікованому платиною Al_2O_3 , який сам по собі є активним каталізатором дегідрохлорування 1,1,1-ТХЕ до 1,1-ДХЕ (мається на увазі η - δ - Al_2O_3 та η - α - Al_2O_3). Несподівано мале коксоутворення при цих же умовах спостерігалось на η - δ - Al_2O_3 (без Pt) та при 250 °С на Pt/ α - Al_2O_3 .

Дослідження деактивованого каталізатора Pt/ η - Al_2O_3 за допомогою методу SEM-EDX (Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії) показало, що кокс локалізується не на кристалітах Pt, а на носії. Тому можна висловити припущення, що кокс утворюється шляхом полімеризації проміжних ненасичених сполук, адсорбованих на носії, а центри ініціювання полімеризації зосереджені на Pt. Це узгоджується з теорією Ковенкліоглу та ін. [108], який припустив дифузію проміжного продукту від носія до металевого центру при дегідрохлоруванні 1,1,2-ТХЕ на Pd/C.

За винятком дослідів із η - δ - Al_2O_3 (без модифікації платиною) при 350 °С, концентрації коксу були низькими, а деактивований в стандартних умовах реакції (250 °С), каталізатор вдавалось майже повністю регенерувати шляхом пропускання He (або 10% H_2 в He) над ним при 500 °С протягом 1 год. Це свідчить про те, що дезактивація η - δ - Al_2O_3 (без Pt) відбувається внаслідок накопичення продуктів реакції (а не коксу), які можуть десорбуватися нагріванням каталізатора до високих температур. Ці продукти, ймовірно, не є хлороводнем, оскільки при обробці каталізатора хлороводнем не спостерігалось зміни початкової активності або швидкості дезактивації [71]. Можна припустити, що десорбована з каталізатора сполука може бути проміжним продуктом реакції дегідрохлорування 1,1,1-ТХЕ (вуглеводнем або хлорвуглеводнем).

Каталізатору 3% Pt/ η - Al_2O_3 , який був деактивований роботою в тих же умовах, продування гелію при 500 °С лише частково відновило активність. Частина регенерованого каталізатора, ймовірно, деактивувалась за тим же механізмом, що і η - δ - Al_2O_3 , і, можливо, що ця, реактивована, частина каталізатора є носієм. Нерегенована - скоріш за все, деактивована за іншим механізмом. Можна

припустити, що це великі кількості коксу, які неможливо видалити простим нагріванням в He при 500 °С.

Відповідно до результатів дослідження [71] можна припустити, що Al_2O_3 , в основному, відповідає за конверсію 1,1,1-ТХЕ, тобто його початкове перетворення в 1,1-ДХЕ. А перетворення 1,1-ДХЕ в інші продукти (C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_5Cl та 1,1-дихлоретан), відбувається на центрах Pt. Отже, склад потоку, що виходить з реактора буде залежати від швидкості, з якою дезактивуються як Pt, так і Al_2O_3 . Ці два процеси дезактивації важко розділити, якщо єдиними доступними даними для аналізу є склад продуктів на виході з реактора, як функція від часу реакції. Наприклад, зміна складу продукту від вуглеводнів до хлорвуглеводнів може бути результатом дезактивації функції Pt каталізатора. Однак такий же ефект може бути результатом дезактивації Al_2O_3 , оскільки велика частина 1,1-ДХЕ утворюється біля кінця шару каталізатора. У такому випадку, для перетворення всього 1,1-ДХЕ в етан буде недостатньо Pt у кінцевому шарі каталізатора. Pt в передній частині шару неефективний, навіть якби він не дезактивувався, оскільки для перетворення у вуглеводні було б дуже мало 1,1-ДХЕ.

Виходячи з аналізу роботи [71], дезактивація каталізаторів Pt/ η - Al_2O_3 та Pt/ η - δ - Al_2O_3 стає помітною за двома показниками:

- (1) конверсія 1,1,1-ТХЕ з часом зменшується (знижується активність каталізатора);
- (2) з плином часу реакції продукти стають більш хлорованими і менш насиченими (відбувається блокування активних центрів).

Це узгоджується з постульованою вище подвійною функцією поведінки каталізатора. Той факт, що 1,1-ДХЕ з'явився в продуктах реакції до того як перетворення 1,1,1-ТХЕ почало знижуватися, свідчить про те, що функція гідрування/гідродехлорування на платинових центрах дезактивувалася швидше, ніж функція дехлорування на основі Al_2O_3 . Однак цей результат також може бути суто кінетичним явищем, тобто реакція на платинових центрах повільніша, ніж дехлорування 1,1,1-ТХЕ на носії.

У роботі [98] дезактивація спостерігалась на більшості каталізаторів, особливо в сухих умовах, тоді як додавання H_2O покращувало стійкість каталізатора. Вченими було зроблено Раман спектри каталізатора Ni/SiO_2 до і після реакції, оскільки його стабільність значно покращується додаванням H_2O [98]. Свіжоприготовлений каталізатор Ni/SiO_2 не показує смуг Раман спектрів, тоді як відпрацьований зразок за відсутності H_2O показує дві окремі смуги при 1402 та 1620 см^{-1} , які віднесені до видів коксу [109]. Подібні сценарії спостерігаються також на каталізаторах Zn/SiO_2 та Mn/SiO_2 . Отже, можна припустити, що дезактивація каталізатора відбувається за рахунок коксування поверхні каталізатора. Результати NH_3 -ТПД вказують на наявність сильних кислотних центрів у Ni/SiO_2 , що може призвести до сильної взаємодії між молекулами продукту (чи ТХЕ) та поверхнею каталізатора, що може спричинити дезактивацію (яку автори спостерігають). При додаванні 5 моль % водяної пари у вхідний потік Раман-спектр відпрацьованого каталізатора показує набагато менш інтенсивні смуги при 1402 та 1620 см^{-1} , що означає, що додавання H_2O може ефективно видаляти адсорбовані на поверхні вуглецеві сполуки і, таким чином, підтримувати активність.

Справді, елементний склад відпрацьованих каталізаторів, виміряний за допомогою рентгенофазового випромінювання, показує, що відпрацьовані каталізатори (в сухому та вологому стані) мають майже однаковий вміст металів, але дещо вище молярне співвідношення хлор/метал порівняно з відповідними свіжоприготовленими, що передбачає осадження Cl -вмісних карбонових сполук на поверхні каталізатора в процесі реакції.

Однак роль H_2O не можна просто віднести до переміщення поверхневих відкладень, оскільки введення H_2O може також змінити властивості каталізатора і, таким чином, вплинути на каталітичну поведінку. Наприклад, роль H_2O у дегідрохлоруванні ТХЕ була досліджена в ранній роботі Mochida та співавт. [110] над Al_2O_3 . Автори виявили, що додавання H_2O в реакційну систему певною мірою посилює активність, але суттєво змінює розподіл продуктів (селективність до ВДХ змінилася з 37,1% за відсутності H_2O до 81,4% у присутності H_2O , тоді як селективність до 1,2-ДХЕ змінилася з 62,7% за відсутності H_2O до 18,6% у

присутності H_2O). Такі різкі зміни в каталітичній поведінці, особливо в селективності, пояснювали зменшенням кислотності поверхні, викликану гідратацією Al_2O_3 . Гідратація каталізатора в результаті реакції між H_2O та оксидом металу також була виявлена над основними оксидами (такими як оксид лантану та лужноземельні оксиди) для каталітичного перетворення хлорованих вуглеводнів (наприклад, CCl_4 , $CHCl_3$ та CH_2Cl_2) Ван дер Авертом та Векхуйзенем [111, 112]. Автори дійшли висновку, що гідроксид лантану утворювався у присутності пари при температурі реакції (250-350 °C), а потім частково перетворювався на хлорований оксид лантану (який розглядався як активний центр) під час каталітичної реакції.

1.9 Висновки до першого розділу

Підсумовуючи проведений огляд літератури, можна сказати, що у випадку процесу селективного дегідрохлорування, спрямованого на отримання цільових продуктів, які можуть бути використані в органічному синтезі, практично всі відходи фракції C_2 використовуються для виробництва товарної продукції. Завдяки цьому більше 70% етилену та хлору (або HCl), витрачених на утворення відходів, повертаються у виробництво.

Застосування каталізаторів дозволяє значно знизити температуру процесу (до 100 – 400 °C) та спростити апаратне оформлення. Однак виникає серйозна проблема забезпечення стабільності роботи використовуваних каталітичних систем у цих процесах. Більше того, відходи слід подавати в реактор із попередньою обробкою, що дещо знижує рівень їх утилізації. Застосування попередньо не підготовлених відходів майже неможливе через дезактивацію каталізаторів.

На підставі вищевикладеного видно, що найбільш перспективними каталізаторами селективного дегідрохлорування основних компонентів відходів виробництва вінілхлориду можуть бути системи на основі перехідних металів, їх солей та оксидів, нанесених на носії. Сюди входять системи, що містять Ni , $Ni-Cr$, $Cu-Cr$ та $Ni-Pd$, солі і оксиди лужних і лужноземельних металів, носії SiO_2 , Al_2O_3 , активоване вугілля.

Дезактивація каталізаторів є важливим питанням у нафтопереробній та хімічній промисловості. Це відіграє важливу роль у проектуванні та експлуатації процесів. Можна взяти декількох заходів для зменшення швидкості дезактивації або відновлення активності каталізатора. Найкращий спосіб - це покращення внутрішньої стабільності каталізатора шляхом адаптування таких його властивостей, як активна фаза, текстура, розмір частинок, профіль активної фази, умови реакції. Очевидним є очищення сировини для запобігання отруєнню та деяких видів забруднень. Відповідно до літературних даних, дезактивація каталізаторів ДГХ спричинена в основному коксоутворенням і олігомеризацією, яким сприяє підвищена температура та наявність на поверхні каталізатора кислотних центрів.

Очевидно, що кислотно-основні властивості каталізаторів важливі для утворення різних продуктів. Тому необхідно проводити систематичні дослідження, щоб зрозуміти, як сила та природа активних центрів можуть контролювати селективність. Що ще важливіше, різний розподіл продуктів на основному та кислотному каталізаторах можуть бути пов'язані з різними механізмами реакції, що також потребує детального вивчення і розгляду.

Отже, необхідно підібрати і синтезувати ефективні каталітичні системи, дослідити такі властивості поверхні обраних каталізаторів, як кислотність, основність, питома поверхня; провести термодинамічний аналіз реакції дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану та визначити оптимальні умови, при яких відбувається ефективно перетворення ТХЕ; провести каталітичні експерименти поєднуючи стабільність каталізаторів з достатньою швидкістю процесу.

РОЗДІЛ 2

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕАКЦІЇ ДЕГІДРОХЛОРУВАННЯ 1,1,2-ТРИХЛОРЕТАНУ

2.1 Принципи методу мінімізації вільної енергії Гіббса

У цьому розділі нами досліджена термодинаміка процесу дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану для встановлення робочого діапазону температур та визначення ідеальних умов реакції для максимізації отримання корисних продуктів.

Знання законів термодинаміки необхідне інженеру не тільки для проведення термодинамічних розрахунків, але і для оцінки енергетичної ефективності хіміко-технологічних процесів. Цінність аналізу енергетичної та економічної ефективності полягає в тому, що часто на самих ранніх стадіях дослідження нових пропозицій вдається передбачити їх економічну доцільність або, навпаки, повну безперспективність. Термодинамічний аналіз дає можливість встановити це до складання проекту. Термодинаміка корисна при оцінці процесів, зокрема при дослідженні дегідрохлорування. Термодинамічні розрахунки рівноваги складних хімічних систем, що засновані на мінімізації вільної енергії Гіббса, можуть дати відповіді на численні запитання, включаючи тип утворених термодинамічно стабільних продуктів реакції разом із їх селективністю та виходом, природа хімічної реакції (ендотермічна, чи екзотермічна), вплив умов реакції (температура, тиск або співвідношення реагентів) на зміну розподілу продуктів. Слід зазначити, що в термодинамічному аналізі на склад реакційної суміші впливає тиск та температура, то в експериментальному дослідженні до них додається ще тип і природа каталізатора. Це пов'язано з тим, що каталізатор активує одну з реакцій, не впливаючи при цьому на інші реакції.

Проводячи порівняльний аналіз експериментальних і теоретичних даних, можна глибше зрозуміти природу процесу і ідентифікувати чинники, що негативно впливають на хід реакції.

Як відомо, рівноважний склад реакційної системи може бути розрахований за допомогою констант рівноваги або методу мінімізації вільної енергії Гіббса. Коли використовуються індивідуальні константи рівноваги реакцій, що беруть участь у процесі, важко отримати точні знання про ці реакції, оскільки вони можуть бути не ідеальними. Методика яка застосована в нашій роботі заснована на принципі, що загальна енергія Гіббса системи має своє мінімальне значення при хімічній рівновазі, при якій окремі константи рівноваги, особливо для великої кількості реакцій в одній системі, не враховуються. Якщо вказані всі речовини в реакційній системі, включаючи реагенти та продукти, то можна встановити розподіл продуктів за мінімальною вільною енергією, використовуючи математичні прийоми, не знаючи хімії реакцій.

Метод мінімізації вільної енергії Гіббса широко використовуються для оцінки рівноважного складу в хімічній та фазовій рівновазі. Опубліковано багато робіт, присвячених точному визначенню рівноважного складу та проблем хімічної та фазової рівноваги [113–115]. Повідомляється, що мінімізація вільної енергії Гіббса за умови лінійних обмежень матеріального балансу є дуже ефективною для складних проблем фазової рівноваги та хімічної рівноваги [115].

При низькому тиску та високій температурі систему можна розглядати як ідеальну [116]. Більше того, продукти реакції визначаються, виходячи з наступних припущень: процес йде із сталою швидкістю з незначною зміною кінетичної та потенційної енергій, втрати тепла – незначні, а хімічні реакції є рівноважними.

Загальна вільна енергія Гіббса хімічної системи представлена сумою хімічного потенціалу всіх хімічних елементів:

$$G^t = \sum n_i \mu_i \quad (2.1)$$

де n_i - кількість речовини; μ_i - хімічний потенціал речовини.

Хімічний потенціал кожного елемента визначається наступним чином:

$$\mu_i = \Delta G_{f_i}^0 + RT \ln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) \quad (2.2)$$

де $\Delta G_{f_i}^0$ - стандартна вільна енергія Гіббса речовини; R – універсальна газова стала; T – температура в системі; f_i – фугітивність чистої речовини; f_i^0 – фугітивність речовини при стандартних умовах.

Якщо поєднати наведені вище вирази, рівняння загальної вільної енергії Гіббса хімічної системи можна записати так:

$$G^t = \sum n_i \Delta G_{f_i}^0 = \sum n_i RT \ln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) \quad (2.3)$$

2.2 Термодинамічні розрахунки реакції дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану

Розрахунки термодинамічної рівноваги із застосуванням методу мінімізації вільної енергії Гіббса проводили за допомогою програмного забезпечення Aspen Hysys. Це симулятор хімічних процесів, що виник у ході спільного проекту Масачусетського Технологічного інституту і Департаменту енергетики США, зі створення системи моделювання нового покоління. Aspen призначений для моделювання статичних і динамічних режимів хіміко-технологічних процесів і систем. Він включає в себе велику базу даних різних неорганічних і органічних речовин в різних агрегатних станах. До складу даного програмного продукту входять програмні модулі для розрахунку типових хіміко-технологічних процесів, таких як ректифікація, абсорбція, випарювання, сушка, рекуперація теплоти. Програмний продукт Aspen Plus дозволяє розробляти оптимальні системи теплообміну, здійснювати розрахунок різних типів хімічних реакторів, змішувачів і сепараторів [117].

Для обчислення і моделювання програма використовує послідовний модульний підхід, у якому склад і властивості вихідного потоку одного апарату, є вхідними даними для іншого, тобто окремо розраховується кожен апарат. Aspen Hysys використовує Simulation Basis Manager (SBM) - інтерфейс для проекту симуляції, який допомагає користувачу, у виборі та визначенні компонентів, призначенні пакету властивостей для проведення обчислень та визначення фізичних властивостей

речовин, визначенні реакції, що може бути вбудована в будь-яку операційну одиницю під час моделювання.

Програма здатна імітувати однофазну або багатofазну багатокомпонентну рівновагу. Реактор Гіббса в цьому програмному забезпеченні використовується для розрахунку складу продукту в реакційній системі в умовах мінімізації вільної енергії Гіббса. Цей реактор обчислює розподіл продуктів реакції, мінімізуючи вільну енергію Гіббса кожного з них у реакційній системі [117].

Aspen Hysys здебільшого рекомендує як пакет властивостей, рівняння стану Пенга-Робінсона через його найбільший діапазон застосовності з точки зору температури та тиску. Більше того, рівняння стану Пенга-Робінсона вважається придатним для обробки систем, що містять вуглеводні, воду, повітря та нафтові гази [118,119]. З огляду на викладені вище факти, для розрахунку фугітивності було використано рівняння стану Пенга-Робінсона. Для проведення розрахунків визначали речовини реагенти та продукти з їх належними кількостями при заданій температурі та тиску, а потім проводили мінімізацію для отримання рівноважних композицій продуктів та реагенту. Властивості та вільні енергії утворення речовин, як функції температури, для кожного компонента отримані з бази даних ПЗ HYSYS [117].

2.3 Моделювання процесу дегідрохлорування 1,1,2-ТХЕ за допомогою програмного забезпечення Aspen Hysys

Створення нової симуляції відбувається поетапно, як уже було сказано у попередньому розділі. Спочатку користувач обирає речовини із бази даних або створює їх власноруч (у випадку моделювання процесів нафтопереробки, коли створюються псевдокомпоненти) рис. 2.1.

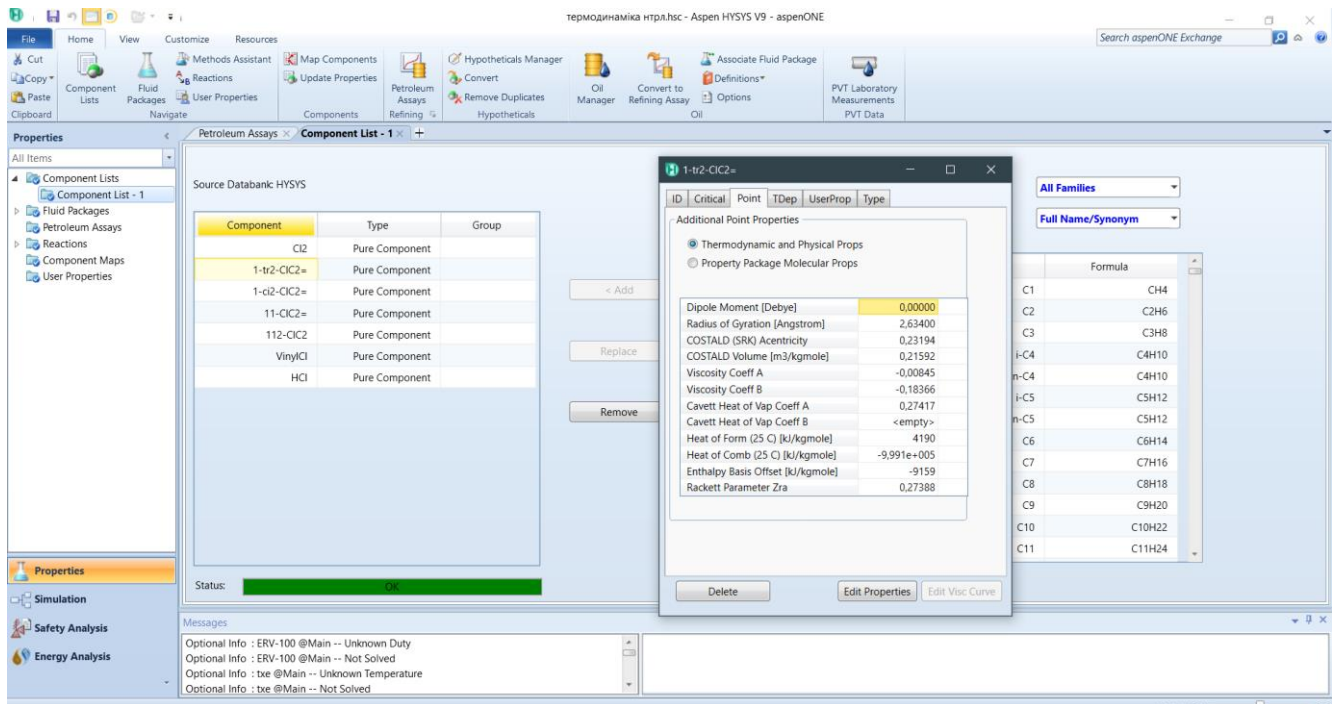


Рис. 2.1. Меню вибору компонентів Aspen Hysys

Наступним етапом є вибір базису, тобто пакету властивостей речовин. В системі Aspen існує ціла низка методів, що описують реальні гази з певною мірою достовірності. Одні з них є дуже специфічними (достовірність наближень є прийнятною лише для невеликої кількості речовин), інші ж є прийнятними для застосування до більшості речовин.

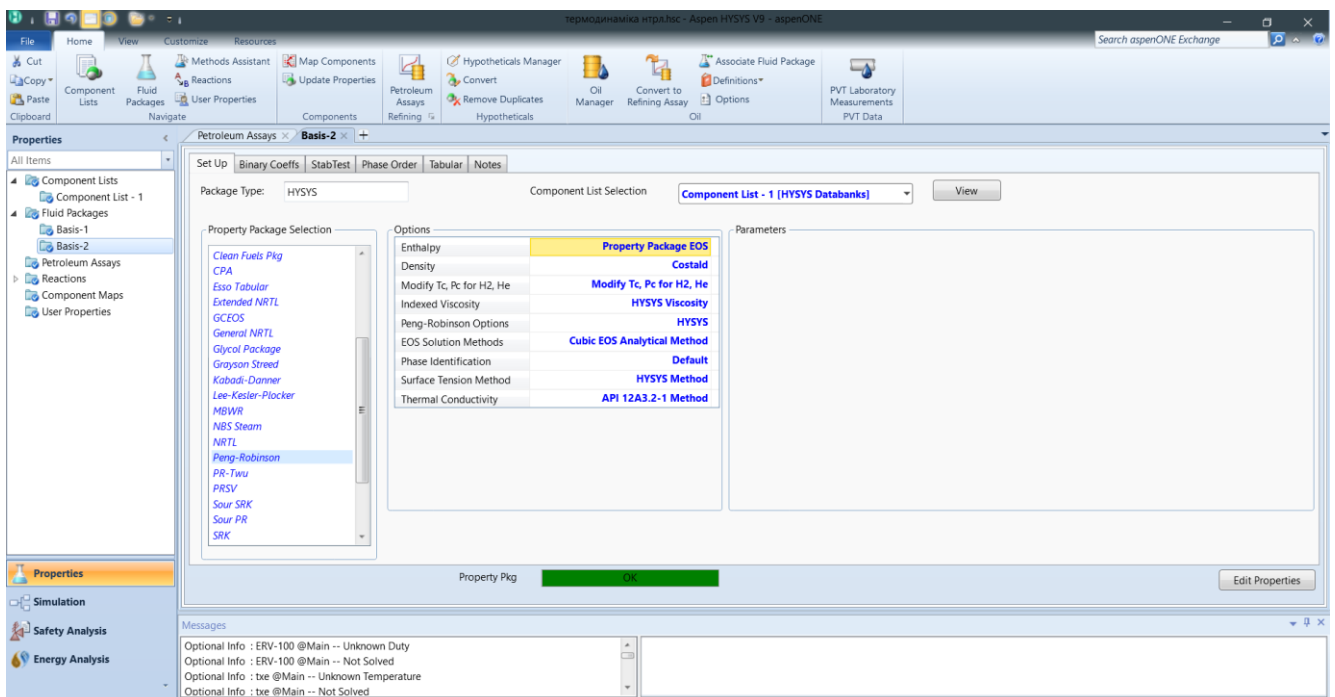


Рис. 2.2. вибір пакету властивостей

Як було сказано у попередньому розділі, як базис нами було обрано рівняння стану Пенга-Робінсона.

Третім етапом симуляції є створення пакету реакцій, рис. 2.3. ПЗ HYSYS розрізняє декілька типів хімічних реакцій, серед них і рівноважні (equilibrium). Можливі реакції, які відбуваються у ході дегідрохлорування 1,1,2-ТХЕ наведено на рис. 1.2

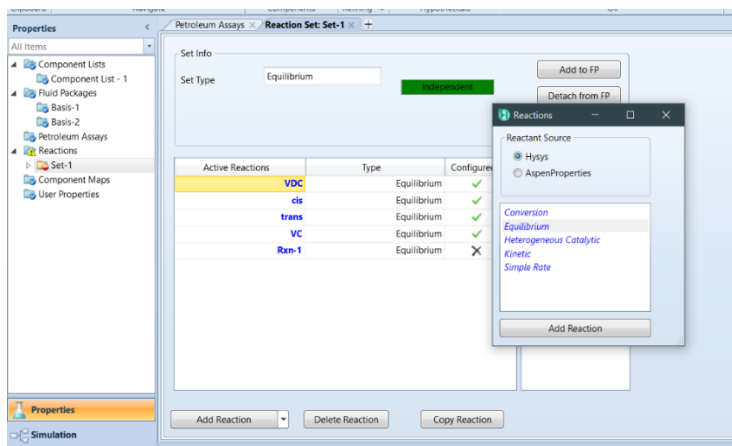


Рис. 2.3. Меню специфікації реакції

Після створення реакції, необхідно задати дані. На першій сторінці вікна властивостей реакції користувач вказує компоненти і їх стехіометричне співвідношення. (Balance Error=0 свідчить про правильність підбору коефіцієнтів). Для продуктів реакції стехіометричні коефіцієнти мають додатне значення, а для реагентів – від’ємне. Для правильного розрахунку константи рівноваги необхідно вказати базис реакції, в даному випадку це парціальний тиск.

У вкладці «Keq» користувачу необхідно задати метод розрахунку константи рівноваги. Це може бути фіксоване значення, рівняння що описує константу, розрахунок на основі вільної енергії реакції.

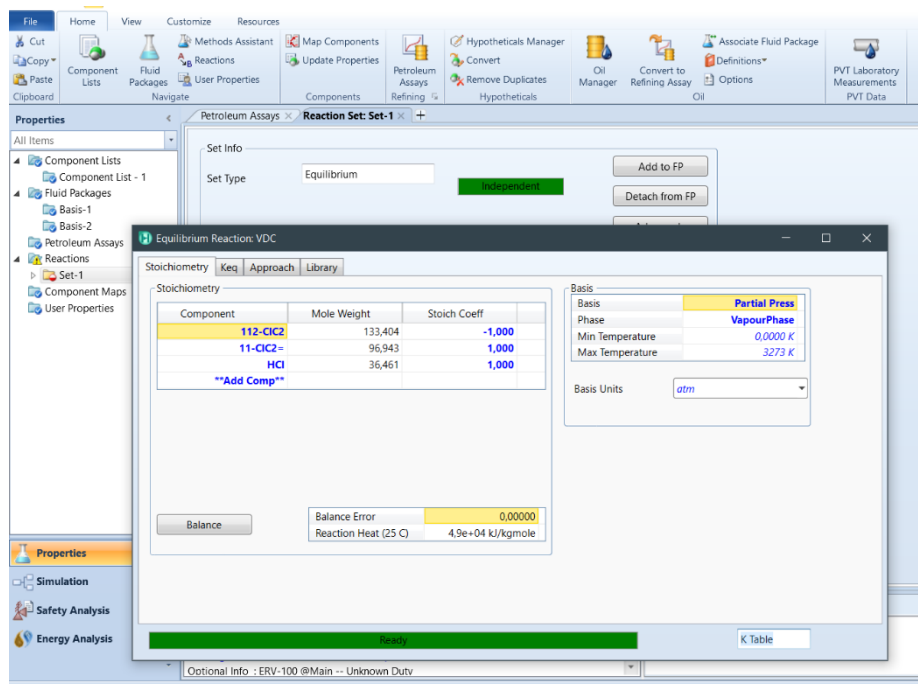


Рис. 2.4. Термодинамічні характеристики реакції

Слідом переходимо безпосередньо до побудови технологічної схеми, у вікні «simulation».

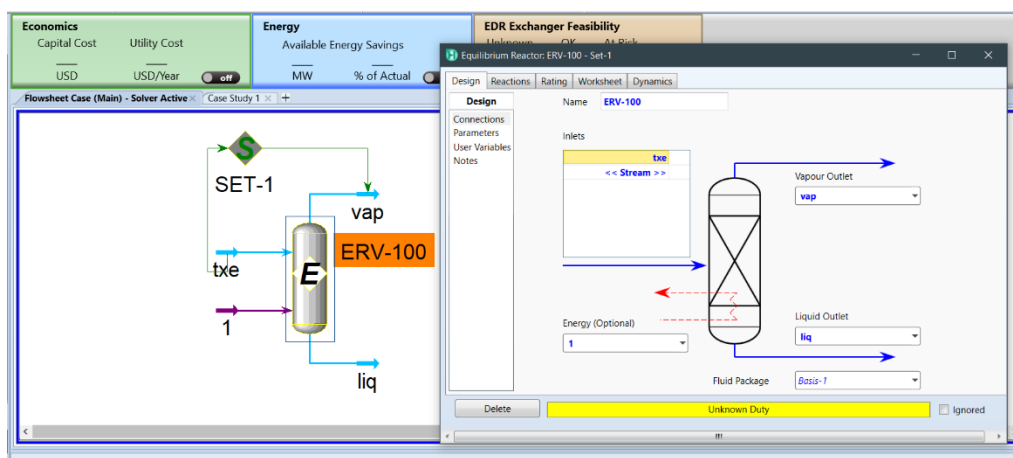


Рис. 2.5. Технологічна схема

Схема на рис. 2.5 складається із рівноважного реактора і потоків живлення, серед яких вхідний потік – «ТХЕ», два вихідних потоки, для рідкої і парової фази, а також енергетичний потік, завдяки якому ми можемо змінювати тип реакції (адіабатична, ізотермічна). У даному випадку у нас реакція ізотермічна, тобто температури вхідного і вихідних потоків однакові. Також необхідно задати реактору набір реакцій (створений нами раніше), після чого приступаємо до специфікації потоків (склад, витрата, температура, тиск). Отримавши достатню кількість

інформації, Nysys розраховує даний реактор, результати розрахунків відображаються у вигляді компонентного складу вихідного потоку реактора. Оскільки термодинамічний розрахунок процесу проводимо в температурному діапазоні 100 - 800 °С, то з метою пришвидшення обчислення було проведено розрахункове дослідження з використанням оператора SET. Результати розрахунків рівноважного складу реакційної суміші наведено на рис. 2.6.

Як видно з даного рисунку, утворення 1,1-дихлоретилену, як одного із бажаних продуктів, дещо збільшується при підвищенні температури, проте проводити реакцію при жорстких умовах недоцільно, оскільки може відбуватись крекінг продуктів і активне коксоутворення, а враховуючи природу каталізатора – полімеризація продуктів. Найбільш термодинамічно сприятливим є утворення ізомерних дихлоретиленів, але, зважаючи на їх обмежене застосування у промисловості, цей факт є несприятливим для нашого дослідження. Утворення ВХ є незначним, оскільки реакції дехлорування відбуваються з великими енергетичними затратами. Проведені розрахунки показують, що конкретних температурних меж, які б сприяли утворенню виключно одного продукту реакції, в даному випадку не існує. Для того, щоб покращити селективність процесу, потрібно насамперед вплинути на рівновагу реакції, а відповідно – на константу. Числове значення константи не залежить від концентрації реагуючих речовин, проте залежить від температури, хімічної природи речовин та наявності каталізатора.

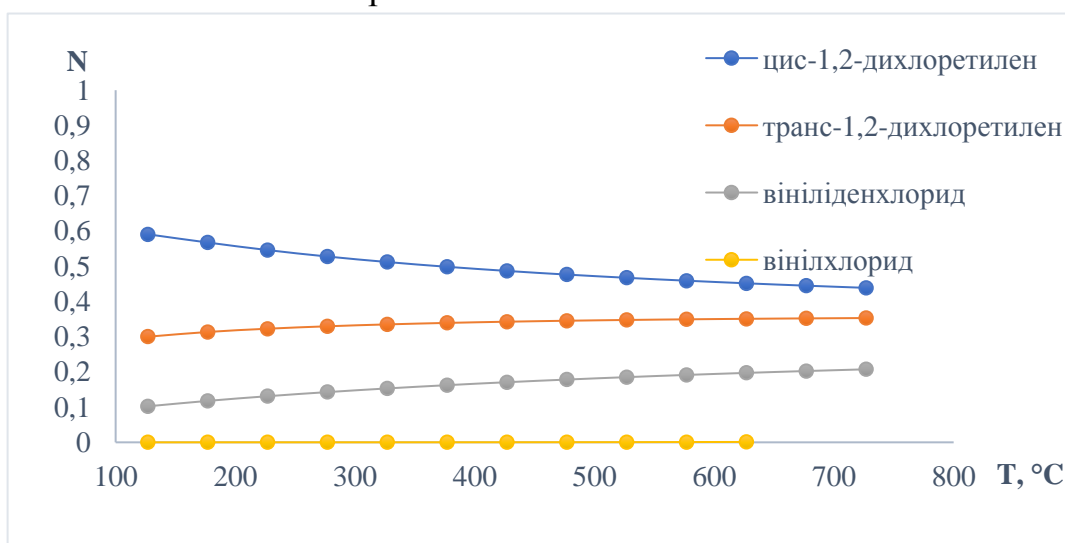


Рис. 2.6. Температурна залежність розподілу продуктів реакції у стані термодинамічної рівноваги.

Виходячи з результатів термодинамічних розрахунків, нами було розраховано залежність ступеня перетворення ТХЕ від температури реакції.

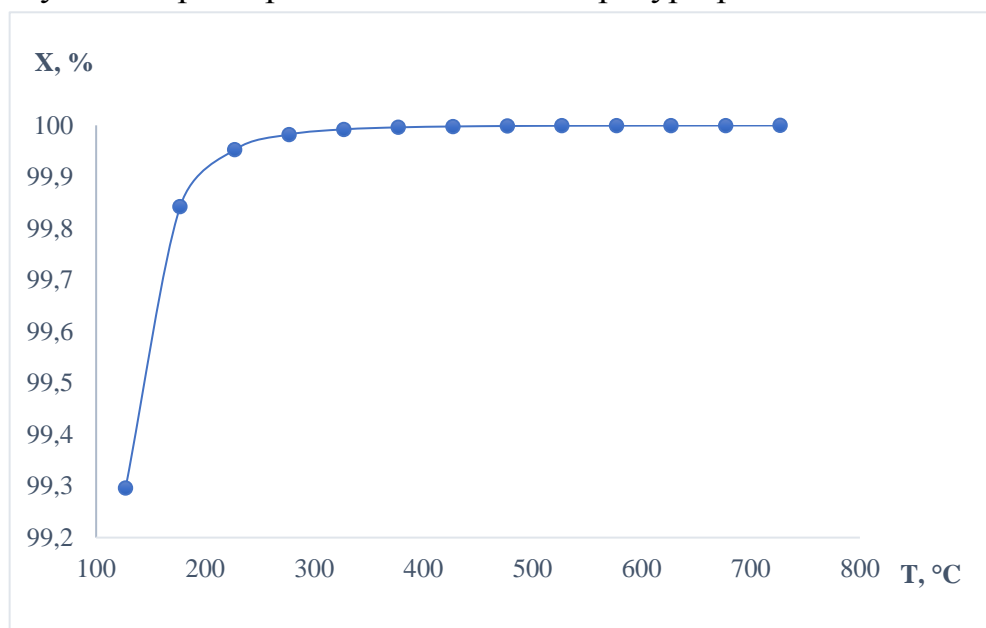


Рис. 2.7. Залежність конверсії ТХЕ від температури реакції

Як видно з рисунку, уже за температури 200 °C відбувається практично стовідсоткове перетворення 1,1,2-трихлоретану.

2.4 Висновки до другого розділу

Проведено детальний термодинамічний аналіз рівноважного складу продуктів реакції перетворення 1,1,2-трихлоретану за різних температур.

На основі проведених обчислень було обрано температурний діапазон 160-250 °C для проведення досліджень.

Термодинамічний розрахунок показав можливість утворення цис- і транс- 1,2-дихлоретиленів, 1,1-дихлоретилену практично зі 100% перетворенням вихідного ТХЕ, а утворення ВХ у ході дехлорування є малоімовірним.

Для того, щоб покращити селективність процесу, необхідно застосовувати каталізатори.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Характеристика реагентів

1,1,2-трихлоретан (Acros Organics) з чистотою 99,8 %.

Ідентифікацію продуктів реакції та калібрування ПІД проводили на модельних сумішах чистих сполук (вінілхлорид, вініліденхлорид, транс- та цис-1,2-дихлоретилен):

Вініліденхлорид отримували дегідрохлоруванням ТХЕ водним розчином гідроксиду кальцію. Отриманий продукт переганяли через 0,5-метрову колону і відганяли фракцію з температурою кипіння 32 °С. Вміст основної сполуки в становив > 99% [120].

Ізомерні цис- та транс-дихлоретилени отримували дегідрохлоруванням 1,1,2,2-тетрахлоретану цинковим пилом у розчині етанолу. Реакційну суміш ректифікацією поділяли на транс-ДХЕ ($t_{\text{кип}} = 47-48$ °С) та цис-ДХЕ ($t_{\text{кип}} = 60$ °С) [120].

Використовували вінілхлорид (чистота > 99,5%), отриманий від ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш).

Аргон з чистотою 99,998%

Неорганічні реагенти для приготування каталізатора із вмістом основної речовини не менше 99%.

3.2 Будова і принцип роботи установки по дослідженню поверхні каталізаторів

Досліди з вимірювання площі поверхні каталізаторів схема якої наведена на рис. 3.1. Установка дозволяє досліджувати площу поверхні, кислотні і основні центри поверхні, а також проводити програмоване термовідновлення, переключаючи відповідні крани.

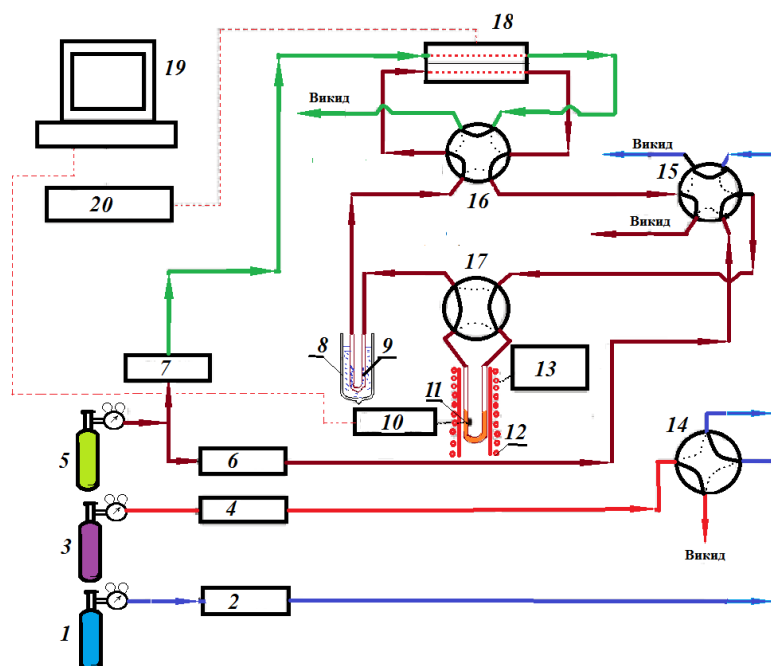


Рис. 3.1. Схема установки для проведення дослідів з визначення властивостей каталізаторів та вимірювання їх площі поверхні: 1 – балон з воднем; 2, 4, 6 та 7 – регулятори швидкості потоків; 3 – балон з аргоном; 5 - балон з сумішшю для вимірюванні величини поверхні 10 об.% Ar і 90 об.% He; 8 – посудина Дьюара із сухим льодом (або рідким азотом); 9 – пастка для вловлювання води; 10 – блок вимірювання температури; 11 – кварцовий реактор; 12 – електропіч; 13 – програматор температури; 14 та 17 – чотириходові крани; 15 та 16 – шестиходові крани; 18 – катарометр; 19 – комп’ютер; 20 – блок живлення катарометра

Основними частинами установки є трубчастий кварцовий реактор з досліджуванним зразком (11), поміщений в піч (12), температура якої лінійно програмується (13) і катарометр (17).

3.2.1 Визначення площі поверхні каталізатора

Для дослідження величини площі поверхні каталізаторів чотириходовий кран (17) повертали на 90°, щоб потоки газів проходили «за пунктирною лінією». Зразок каталізатора завантажували у пастку (9) і тренували продувкою аргону при температурі 250 °C протягом години, після чого охолоджували до кімнатної температури. Потім потік аргону змінювали на потік суміші 10% аргону в 90% гелію

і вмикали живлення ДТП. Після встановлення стаціонарного стану, про що свідчила стабільна лінія на потенціометрі, проводили адсорбцію аргону при температурі рідкого азоту. Для цього пастку (9) із зразком каталізатора занурювали у посудину Дьюара (8) з рідким азотом і чекали поки на приладі не встановиться пряма лінія, що буде свідчити про повне насичення поверхні каталізатора аргонем. Далі посудину діставали і температура комірки з каталізатором підвищувалася до кімнатної, відбувалася десорбція аргону, а потенціометр фіксував на діаграмі пік, площа якого є пропорційною кількості адсорбованого аргону.

Площу піка аргону S_{Ar} , що десорбувався порівнювали з величиною піка S чистого аргону з відомою дозою (V), яку послали на аналіз в робочу комірку катарометра (18). Кількість поглиненого аргону в мл (V_{Ar}) розраховують за рівнянням:

$$V_{Ar} = S_{Ar} \times V / S, (мл) \quad (3.1)$$

де S_{Ar} – площа піка десорбції аргону, поглиненого поверхнею зразка з суміші з газом-носієм при температурі рідкого азоту; V – об'єм дози чистого аргону (об'єм дози); S – величина піка дози чистого аргону.

Загальна поверхня наважки каталізатора визначається як:

$$S_{заг} = V_{Ar} \times a_m, (м^2) \quad (3.2)$$

де a_m – коефіцієнт рівний площині поверхні, що займає 1 мл аргону.

$$a_m = S^0 N_A / V_m, (м^2 / мл) \quad (3.3)$$

де S^0 – посадочна площадка однієї молекули аргону $S^0 = 17,6 \text{ \AA}^2 = 17,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$; N_A – число Авогадро – $6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$; V_m – мольний об'єм – $22,4 \cdot 10^3 \text{ мл}$ ($a_m = 4,73 \text{ м}^2/\text{мл}$).

Питому поверхню g (г) наважки зразка визначають за рівнянням:

$$S_{пит} = S_{заг} / g, (м^2 / г) \quad (3.4)$$

3.2.2 Визначення кислотно-основних властивостей поверхні каталізаторів

Кислотно-основні властивості поверхні визначалися температурно-програмованою десорбцією NH_3 (CO_2), яка була проведена на установці (рис.3.1). CO_2 – це відносно

мала молекула, яка має кислотний характер, тому її можна використовувати для вимірювання основних властивостей [27]. NH_3 – має основну природу, тому він може затосовуватися для вимірювання кислотних властивостей. Зразки завантажували у кварцову комірку «U» - подібної форми, для очищення поверхні їх нагрівали в потоці гелію від кімнатної температури до $400\text{ }^\circ\text{C}$. Балон суміші з аргоном замінювали на балон з $5\% \text{CO}_2/\text{He}$ або балон з аміаком.

Згодом, температуру знижували до $100\text{ }^\circ\text{C}$. Каталізатори були насичені сумішшю зі швидкістю потоку 50 мл/хв протягом 8 год і наступною продувкою зі швидкістю 50 мл/хв протягом 4 год для встановлення рівноваги. Потім температуру підвищували до $700\text{ }^\circ\text{C}$ при швидкості $10\text{ }^\circ\text{C/хв}$. Сигнали десорбції реєстрували катарометром.

Суміші CO_2 і NH_3 було попередньо відкалібровано, щоб дізнатися про співвідношення між площею та кількістю речовини, і для обчислення кількості кислотних і основних центрів на цих зразках.

Об'єм адсорбованого газу $V_{\text{адс}}$ розраховується як різниця між об'ємом, який подавався на адсорбцію $V_{\text{под}}$ і об'ємом, що не адсорбувався V :

$$V_{\text{адс}} = V_{\text{под}} - V \quad (3.5)$$

Вважаючи, що одна молекула діоксиду оксиду вуглецю і молекула аміаку займає тільки один основний центр на поверхні, загальна кількість центрів може бути оцінена за допомогою рівняння:

$$B(A) = \frac{V_{\text{адс}} \times 6,02 \times 10^{23}}{S \times 22400} = \frac{2,7 \times 10^{19} \times V_{\text{адс}}}{S} \quad (3.6)$$

Де $B(A)$ – концентрація основних (кислотних) центрів на поверхні каталізатора, моль CO_2 (NH_3)/ м^2 ,

S – величина повної поверхні наважки каталізатора, м^2 .

Результати досліджень величин площі поверхні Cu-Cr-Zn-Al каталізатора, а також кількість CO₂ і NH₃, десорбованих з його поверхні, в експериментах ТПД

| Питома площа поверхні | Концентрація основних центрів на поверхні | | Концентрація кислотних центрів на поверхні | |
|-----------------------------|--|----------------------|---|----------------------|
| | ммоль/г | μмоль/м ² | ммоль/г | μмоль/м ² |
| 96,5 | 0,083 | 0,86 | 0,92 | 9,53 |

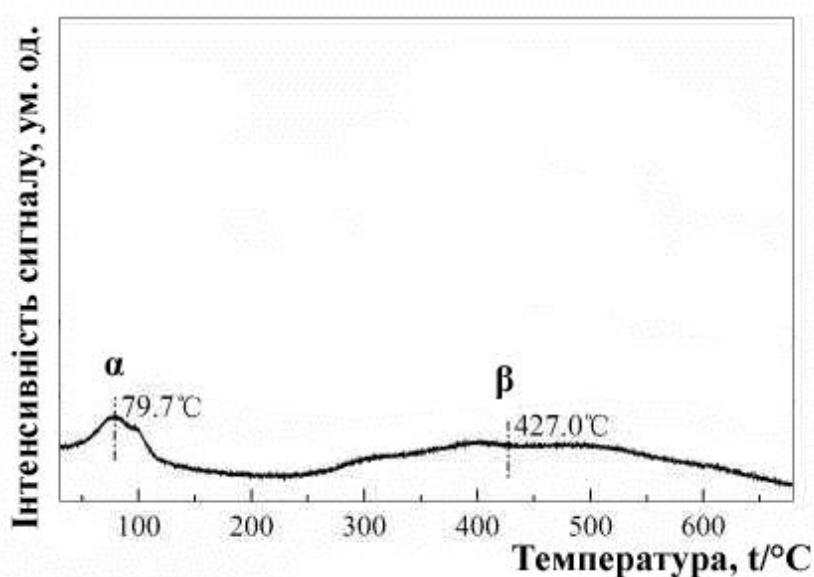


Рис. 3.2. Температурний профіль десорбції CO₂ з поверхні Cu-Cr-Zn-Al каталізатора

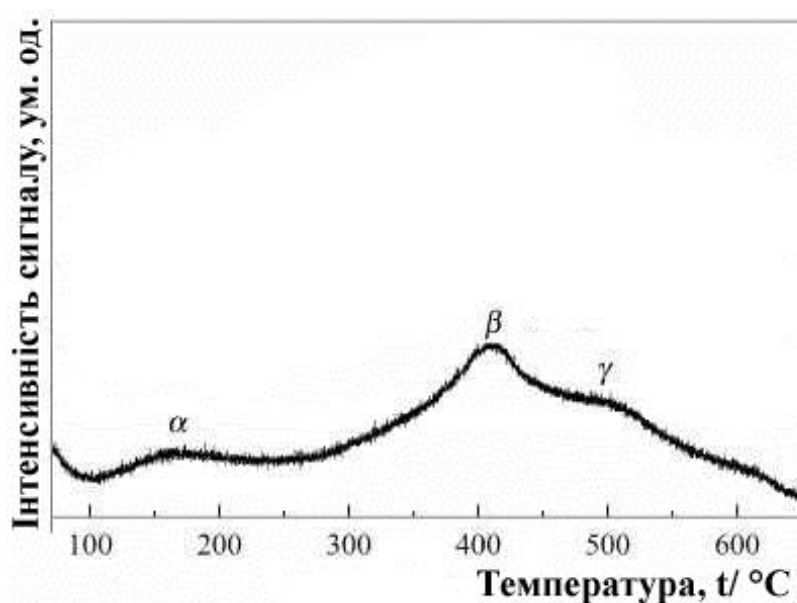


Рис. 3.3. Температурний профіль десорбції NH₃ з поверхні Cu-Cr-Zn-Al каталізатора

Як видно з одержаних кривих ТПД CO_2 і NH_3 , на поверхні синтезованого нами каталізатора присутні в невеликих концентраціях слабкі (α , рис. 3.2) і середньої сили оснóвні центри (β , рис. 3.2), а також кислотні активні центри слабкої середньої і сильної дії - (α , β , γ рис. 3.3). Про силу активного центра поверхні можна судити із температури десорбції газу, цілком справедливим є твердження, що більш сильні центри утворюють міцніші хемосорбційні зв'язки.

3.3 Принцип роботи і будова установки гетерогенно-каталітичного дегідрохлорування

Для проведення дослідів з пошуку селективного гетерогенного каталізатора дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану з метою одержання цінних мономерів, нами була сконструйована експериментальна установка, яка складається з декількох блоків. Принципова схема установки зображена на рис.3.4.

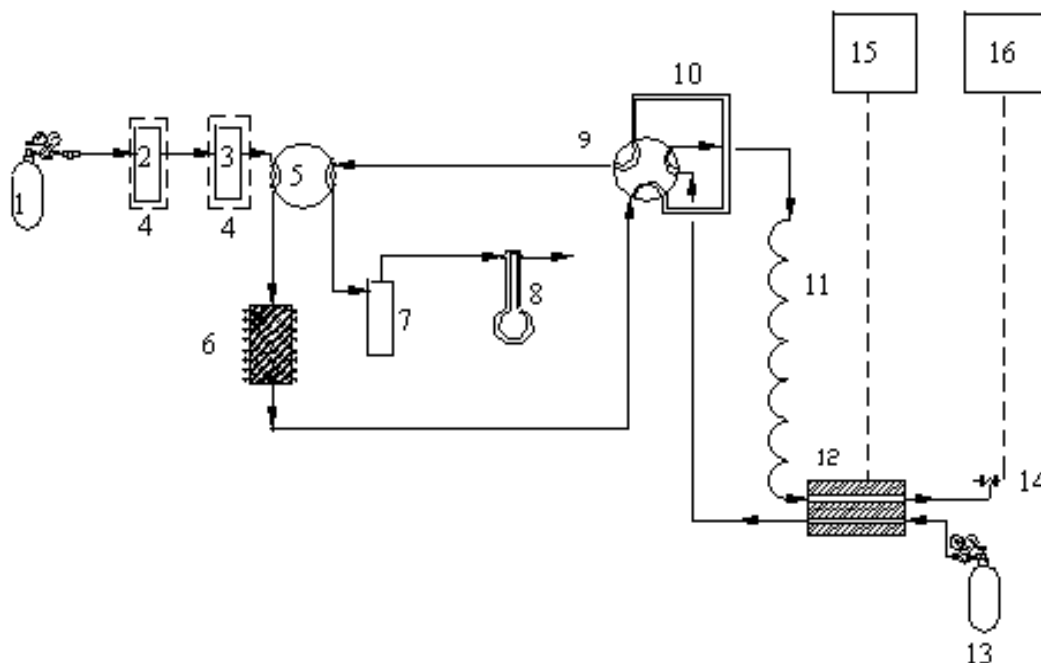


Рис. 3.4. Принципова схема дослідної установки:

1 – балон з аргоном, 2 – випарювач, 3 – конденсатор, 4 – термостат, 5 – чотириходовий кран, 6 – реактор, 7 – уловлювач продуктів, 8 – реометр, 9 – кран-дозатор, 10 – калібрований об'єм, 11 – хроматографічна колонка, 12 – детектор за

теплопровідністю (ДТП), 13 – балон з гелієм, 14 – полум'яно-іонізаційний детектор (ПІД), 15, 16 – АЦП



Рис. 3.5

Дану установку можна умовно розділити на 3 головні частини: блок приготування суміші, реакційний блок та блок аналізу продуктів реакції – газовий хроматограф.

Блок приготування реакційної суміші – система випарювач (2) – конденсатор (3) – рис 3.1, у якій готувалась реакційна суміш заданої концентрації, шляхом насичення аргону (балон 1) парами 1,1,2-трихлоретану. Далі реакційна суміш надходила на чотириходовий кран (5), розміщений в термостаті, звідки поступала в наступний блок установи – реакційний. Концентрація ТХЕ регулювалась температурою конденсатора, яку зазвичай обирали на 10-15° нижчою за температуру випарювача. При таких умовах вдавалось досягти максимального насичення аргону парю ТХЕ. Схематично систему конденсатор-випарювач можна зобразити наступним чином (рис.3.6).

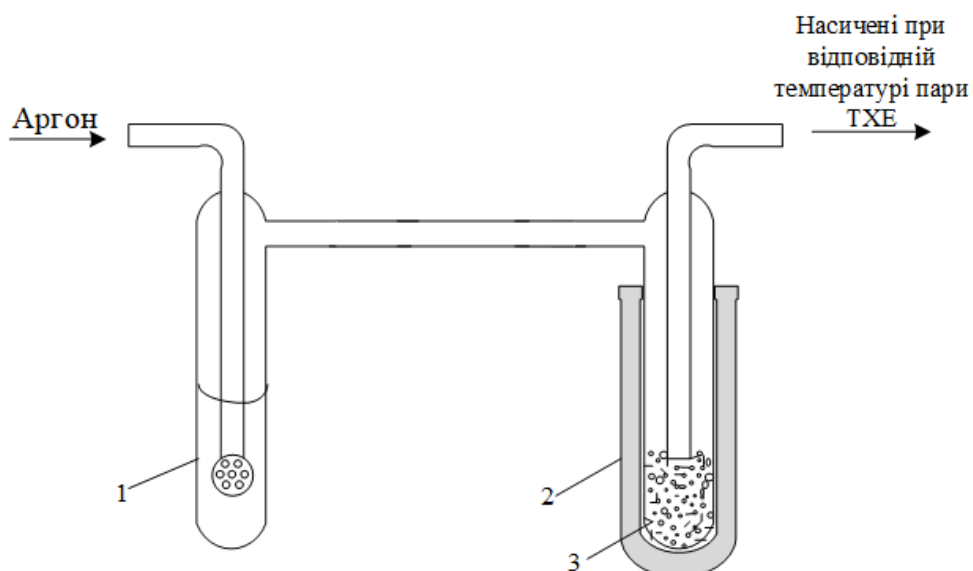


Рис. 3.6. Система випарювач-конденсатор для створення реакційної суміші заданої концентрації:

- 1 – Випарювач ТХЕ, що витримується за вищої температури;
- 2 – розміщена в термостаті ємність, у якій відбувається насичення парів ТХЕ при нижчій температурі;
- 3 – біте скло, яке забезпечує велику поверхню і рівномірну конденсацію

Реакційний блок складається з термостата в якому розміщений проточний металевий реактор (6) з нерухомим шаром каталізатора – трубка з нержавіючої сталі, довжиною 40 см і внутрішнім діаметром 4 мм. За типовою процедурою в реактор завантажували ~5 мл каталізатора, а потім попередньо обробляли продуванням Ar зі швидкістю потоку 30 мл / хв при 300 °С.

Після реакції, продукти направляються на шестиходовий кран-дозатор (9), який також розміщений в термостаті. Вони заповнюють калібрований об'єм цього крану (10) – трубку з точно відомим об'ємом, і направляються на кран (5), через який потрапляють на уловлювач продуктів (7) – ємність із сорбентом, швидкість потоку визначається за допомогою реометра (8). Ємність трубки калібрувального об'єму та її з'єднувачів становить 0,906 мл при 150 °С.

Блок аналізатора – газовий хроматограф ЛХМ-72 обладнаний полум'яно-іонізаційним детектором (14), та детектором за теплопровідністю (12). Для хроматографічного розділення продуктів реакції, яке відбувалось на колонці (11) як

газ носій нами був обраний гелій, (подавався з балону (13)), також він використовувався для роботи ДТП, оскільки його теплопровідність різко відрізняється від теплопровідності інших речовин, що підвищує чутливість детектора. Робота ПДД забезпечувалась подачею водню і повітря, з балонів, які не показані на даній схемі. Сигнал з детекторів реєструвався на аналого-цифровому перетворювачі з подальшою обробкою на ПК.

При повороті крана (9) відтиналася проба продуктів реакції і направлялася на хроматографічну колонку (11), сигнал з ДТП (12) та полум'яно-іонізаційного детектора (14) відображався екрані ПК. При такому положенні крана-дозатора (9) реакційна суміш, минаючи калібрований об'єм (10), направлялася на уловлювач продуктів (7).

Поворотом крану (5) можна здійснювати як аналіз реагентів, так і аналіз продуктів реакції, оскільки калібрований об'єм залишається тим самим, то завдяки цьому можна дуже точно визначити ступінь перетворення. У випадку повороту крану (5) реакційна суміш направлялась на кран-дозатор (9) і заповнювала його калібрований об'єм, після чого направлялась на реактор і на уловлювач продуктів. Таким чином, при наступній зміні положення крана-дозатора (9), визначений об'єм вихідної суміші направлятиметься на аналіз.

Коли кран (5) знаходиться в положенні, позначеному суцільними лініями, потік речовин з реактора йде на аналіз. В альтернативному положенні (пунктирні лінії) відбувається аналіз вихідної реакційної суміші. Очевидно, що об'єм вихідної суміші та продуктів реакції, які йдуть на аналіз – однакові, тому відносна похибка вимірювань однакова у всіх експериментах.

Для розділення продуктів реакції нами була зроблена хроматографічна колонка з довжиною 3м, внутрішнім діаметром 3 мм, заповнена OV-225 (3%) на носії Chromaton N-AW (0.16-0.22 мм). Аналіз проводили при температурі 363 К (70 °C) і швидкості потоку газу-носія 20 мл/хв. Час утримання досліджуваних речовин на цій колонці наведений у таблиці 3.2

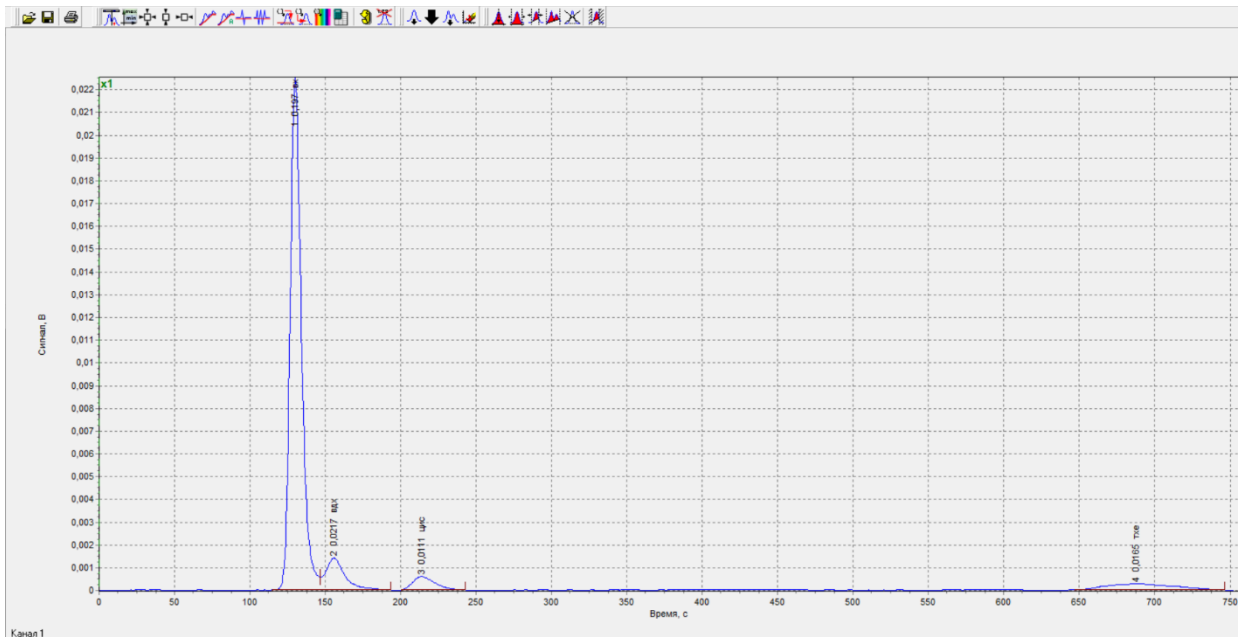


Рис 3.7. Типова хроматограма розділення речовин з використанням ПД на приготованій колонці, отримана за допомогою АЦП

Таблиця 3.2

Час утримання речовин на приготуваній колонці

| Час утримання речовин | | | | |
|-----------------------|-------|-------------|---------------|-----------|
| ВХ | ВДХ | ЦИС-1,2-ДХЕ | ТРАНС-1,2-ДХЕ | 1,1,2-ТХЕ |
| 2'5" | 2'30" | 3'20" | 5'10" | 10'45" |

3.4 Приготування реакційної суміші

Розрахунок парціального тиску ТХЕ у газовій суміші, вели за рівнянням Антуана [121]:

$$\lg P = A - \frac{B}{t + C} \quad (3.7)$$

де P – тиск насиченої пари в мм. рт. ст.,

t – температура, °С,

A, B, C – константи для речовини

Для 1,1,2-ТХЕ: $A=6,84165$; $B = 1262,6$; $C=205$ [121].

$$\lg P = 6.84164 - 1262.6 / (t + 205) \quad (3.8)$$

Розглядаючи 1,1,2-трихлоретан в газовій фазі як газ і враховуючи, що за нормальних умов ($t = 0$ °С, $P = 1$ атм. = 760 мм. рт. ст.) молярний об'єм газу становить

22,4 л/моль, концентрація ТХЕ (об'ємна, чи молярна) в потоці аргону обчислюється за формулою:

$$C_V = 100 \times P_i / P_{атм} (\% об.) \quad (3.9)$$

або

$$C_M = C_V / 2240 (\text{моль} / \text{л}) \quad (3.10)$$

Де C_V і C_M – це об'ємна і молярна концентрації ТХЕ у газовій суміші

Провівши необхідні обчислення, отримаємо температурну залежність концентрації ТХЕ у газовій суміші рис. 3.8.

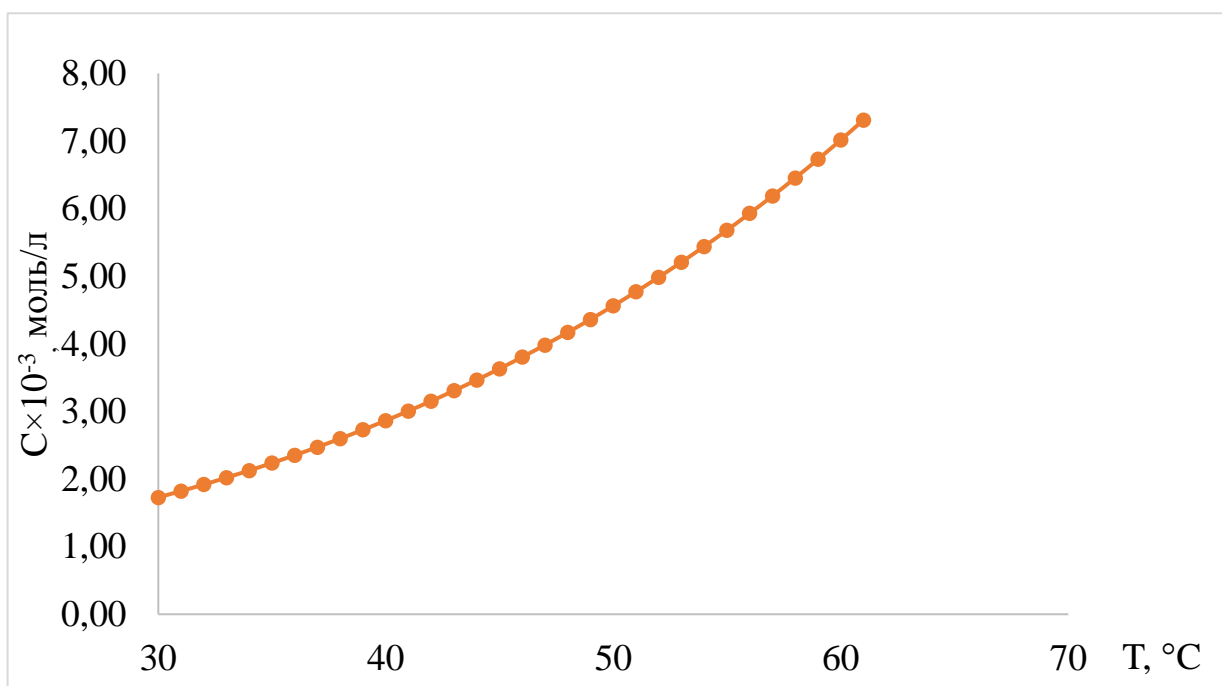


Рис. 3.8. Температурна залежність концентрації ТХЕ у газовій суміші

3.5 Калібрування детектора і обробка експериментальних даних

Значення K_i для продуктів (ВХ, ВДХ, транс- та цис-ДХЕ) визначали відносно K_i для ТХЕ. Для цього був підготовлений набір сумішей зазначених рідких сполук у різних пропорціях. Суміші вводили в хроматографічну колонку мікрошприцом і аналізували. Значення K_i для продуктів обчислювали з відповідних площ піків на хроматограмах та концентрацій сполук у модельних сумішах. Встановлено, що співвідношення $K_{прод}/K_{ТХЕ}$ практично не залежить від складу сумішей і дорівнює $1,2 \pm 0,1$, тобто:

$$K_{\text{прод}} = 1,2 \times K_{\text{ТХЕ}} \quad (3.11)$$

Ступінь перетворення ТХЕ, X (%), оцінювали за формулою:

$$X = 100 \times (C_{\text{ТХЕ}}^0 - C_{\text{ТХЕ}}) / C_{\text{ТХЕ}}^0 \quad (3.12)$$

де $C_{\text{ТХЕ}}^0$ і $C_{\text{ТХЕ}}$ - концентрації ТХЕ до і після реакції.

Селективність для певного продукту S_i (%) розраховували як:

$$S_i = C_i \times 100 / (C_{\text{ТХЕ}}^0 - C_{\text{ТХЕ}}) \quad (3.13)$$

де C_i - концентрація продукту (моль/л).

У випадках, коли матеріальний баланс по вуглецю дотримувався з точністю до $\pm 20\%$, селективність щодо продуктів визначалася за формулою:

$$S_i = C_i \times 100 / \sum C_{\text{прод}} \quad (3.14)$$

де $\sum C_{\text{прод}}$ - сума концентрацій продуктів *.

Матеріальний баланс по вуглецю δ (%) в ТХЕ та продуктах розраховували за формулою:

$$\delta = 100 - (C_{\text{ТХЕ}}^0 - C_{\text{ТХЕ}} - \sum C_{\text{прод}}) \times 100 / C_{\text{ТХЕ}}^0 \quad (3.15)$$

3.6 Результати експериментів

Як видно з таблиці 3.3 каталітичне дегідрохлорування ТХЕ над каталізатором, що складається з Cr_2O_3 , CuO , ZnO та $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, відбувається з високою конверсією та з хорошою селективністю, даючи переважно один продукт, який було ідентифіковано як вінілхлорид (ВХ). цис-ДХЕ утворюється в значно меншій кількості, а його концентрація зростає із збільшенням температури. Експерименти проводились протягом 36 годин з 12-годинними інтервалами між трьома етапами.

Результати експерименту над Cr-Cu-Zn-Al каталізатором (час контакту становив 2,6-6 с)

| τ, год | Т, °С | С°ТХЕ 10 ⁻³ , моль/л | δ, % | S, % | | X, % |
|--------|-------|---------------------------------|------|-------------|---------|------|
| | | | | Вінілхлорид | цис-ДХЕ | |
| 2 | 222 | 1,97 | 83,5 | 79,9 | 3,6 | 100 |
| 4 | 193 | 1,97 | 83,1 | 82,5 | 0,6 | 100 |
| 6 | 193 | 1,97 | 83,3 | 82,5 | 0,8 | 100 |
| 7 | 170 | 1,97 | 85,9 | 85,5 | 0,4 | 100 |
| 8 | 141 | 1,97 | 88,2 | 88,1 | 0,1 | 100 |
| 9 | 141 | 1,97 | 86,9 | 86,8 | 0,1 | 100 |
| 10 | 163 | 1,53 | 77,3 | 75,4 | 0,4 | 94,1 |
| 11 | 145 | 1,53 | 80,6 | 74,4 | 0,3 | 76,7 |
| 12* | 151 | 1,53 | 78,8 | 72,6 | 0,5 | 78,6 |
| 14 | 134 | 1,14 | 96,6 | 96,3 | 0,2 | 100 |
| 16 | 154 | 1,14 | 94,3 | 94,1 | 0,2 | 100 |
| 18 | 169 | 1,37 | 93,2 | 92,9 | 0,2 | 100 |
| 20 | 162 | 1,37 | 90,8 | 90,4 | 0,4 | 100 |
| 21 | 154 | 1,37 | 89,4 | 89,2 | 0,2 | 100 |
| 22 | 216 | 1,37 | 85,3 | 82,9 | 2,3 | 100 |
| 23 | 165 | 1,37 | 94,3 | 93,5 | 0,7 | 100 |
| 24** | 143 | 1,37 | 94,4 | 94,1 | 0,2 | 100 |

* Після перших 12 год реакції каталізатор продувався потоком повітря при 300 °С протягом 1 год.

** Після других 12 год каталізатор продувався потоком повітря при 340 °С протягом 2 год.

Як видно з таблиці 3.3, перетворення ТХЕ починає падати через перші 10 годин і досягає 76-78 % через 16 годин роботи. Тому було вирішено провести окиснювальне відновлення каталізатора повітрям в реакторі при 300 °С. Після цієї процедури конверсія знову зросла до 100 %, а селективність по ВХ підвищилася до 94-96 %.

На нашу думку, можливою причиною дезактивації є перебіг процесів олігомеризації на поверхні каталізатора, а також хлорування його активних центрів. Це припущення підтверджується появою широкого піку неідентифікованого «важкого» продукту при нагріванні хроматографічної колонки до 170 °С.

3.7 Висновки до третього розділу

1. Експериментально доведено, що дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану можливе за досить низьких температур з практично повним перетворенням вихідної сировини, що підтверджує проведені термодинамічні розрахунки.

2. Хроматографічний аналіз продуктів реакції за температури 170 °С показав 100% конверсію 1,1,2-трихлоретану з утворенням як основного продукту – вінілхлориду з домішками цис-1,2-дихлоретилену.

3. З плином часу реакції конверсія ТХЕ почала зменшуватись, а також зросла селективність до цис-1,2-ДХЕ, що свідчить про зменшення активності каталізатора.

4. При підвищенні температури хроматографічної колонки було зафіксовано вихід «важкого» піку невстановленого складу, що свідчить про те, що на активних центрах каталізатора відбувається полімеризація продуктів реакції.

5. Відновити початкову активність каталізатора вдалось продуванням повітря при підвищеній температурі.

6. Необхідно провести пошук методу регенерації каталізатора і стабілізації його параметрів..

РОЗДІЛ 4

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

4.1 Вплив природи і властивостей поверхні каталізаторів на хід реакції

У літературі [122–124] повідомлялося, що кислотно-основні властивості каталізатора можуть чинити значний вплив на селективність продукту під час дегідрохлорування ТХЕ. Повідомлялося, що основним продуктом на основних каталізаторах (CaO, SrO) був ВДХ, тоді як на кислотних (наприклад, молекулярні сита) - 1,2-ДХЕ. Наприклад, Mochida та його колеги [69, 124, 125] виявили, що високу селективність до ВДХ проявляють наступні каталізатори: Al_2O_3 , CsCl/SiO_2 , $\text{CsNO}_3/\text{SiO}_2$ та KCl-B18/MB-3A (дибензо-18-краун-6- KCl). Тянь та ін. [77] досліджували каталізатор на основі нітриду вуглецю з додатковими аміногрупами для ефективного дегідрохлорування ТХЕ до ВДХ. У роботі [74] було встановлено, що пентаетиленгексамін (ПЕНА) нанесений на SiO_2 є селективним щодо ВДХ (до 99 %), але активність каталізатора різко знижується протягом декількох годин роботи.

На відміну від них, каталізатори з кислотним характером поверхні спрямовують реакцію до утворення 1,2-ДХЕ. Наприклад, висока селективність до цис-ДХЕ (82-91 %) була отримана при дослідженні каталізаторів $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ та $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$, як повідомлялося в роботах [6, 68]. Серед описаних каталізаторів, більш стабільну роботу показують ті, що містять у своєму складі перехідні метали. Вищезазначені дані показали, що розподіл продуктів дегідрохлорування сильно залежить від природи каталізаторів, і можна контролювати селективність до бажаних продуктів, змінюючи кислотно-основні властивості поверхні каталізаторів.

Під час роботи у науковій групі, під керівництвом доктора хімічних наук, професора кафедри ХіХТ, Білокопитова Ю.В., та виконання дипломної роботи бакалавра, мною було досліджено каталітичну активність різних речовин у реакції ДГХ ТХЕ, серед них були: аніоніт Lewatite NP-62; 10%-діетаноламін/*Zeosorb*; 10%-трифенілфосфін/*Zeosorb*, - ці речовини за своєю хімічною природою є основами, а реакція ДГХ з їх участю давала переважно ВДХ з високою селективністю. Серед

досліджених мною речовин також були: BaO, SrO, CaO, PbO, ZnO, TiO₂. Звіти з цих досліджень представлені у вигляді тез доповідей на конференціях «Політ», «Інноваційні технології» 2018-2020 рр [126–132]. Спостережувана поведінка різних за хімічною природою речовин, підтверджує наведені вище припущення.

Аналізуючи отримані у ході дослідження результати, можна підтвердити попередні висновки про те, що на основних катализаторах спостерігається утворення ВДХ, тоді як кислотні катализатори ведуть до утворення 1,2-ДХЕ.

На додаток до різної активності катализаторів, селективність до продуктів сильно відрізняється на них, а саме: катализатори, що складаються з основних сполук (BaO, MgO, 10% MgO/SiO₂) в нашій роботі [127], як правило, більш селективні до ВДХ, нейтральні катализатори (наприклад, SiO₂ та CaO/SiO₂, наша робота [126]) та катализатори з кислими активними центрами, а також ті, що містять перехідні метали (наприклад, цеоліт Zeosorb, ZnO, TiO₂, одне з наших досліджень [128]), селективні до утворення 1,2-ДХЕ [126–132]. Це спостереження добре узгоджується з роботою [122]. Однак варто детальніше обговорити роль поверхневої основності та кислотності у розподілі продуктів, особливо щодо сили основності та кислотності.

З результатів дослідження і аналізу літературних джерел простежується кореляція між CO₂-ТПД (силою основних центрів), NH₃-ТПД (силою кислотних центрів) та селективністю до певного продукту у ході реакції ДГХ. Цей зв'язок між основністю поверхні та селективністю ВДХ наводить на думку, що більш міцна основа є більш селективною для утворення ВДХ. Це також підтверджується попередніми висновками, що дуже сильні основні сполуки, такі як органічні аміни [74] та NaOH [133] показують надзвичайно високу селективність щодо ВДХ (до 99%).

У свою чергу, нейтральні катализатори, такі як CaO/SiO₂, демонструють вищу селективність до 1,2-ДХЕ (48-64%), ніж селективність до ВДХ (18-32%), тому доцільно зробити висновок, що нейтральні катализатори є більш сприятливими до утворення 1,2-ДХЕ [131].

Очевидним є факт, що сила кислотних центрів катализатора робить важливий вплив на розподіл між цис-ДХЕ і транс-ДХЕ. Результати NH₃-ТПД проведені для досліджуваного нами катализатора свідчать про наявність на його поверхні кислотних

центрів середньої сили, а одним із продуктів реакції був цис-ДХЕ. Це узгоджується з роботою [134], де при збільшенні кислотності поверхні каталізатора – зростає вихід цис- і транс-ДХЕ. Отже, можна зробити припущення, що кислотні центри середньої сили, як правило, ведуть до утворення цис-ДХЕ, тоді як сильні - транс-ДХЕ. Більше того, тип кислотного центру (Льюїса або Бренстеда) також може впливати на розподіл продукту.

Наведені на рис 4.1 спектри FTIR адсорбції піридину у роботі [134] свідчать про те, що Zn/SiO_2 та Ni/SiO_2 містять більше центрів Льюїса, ніж Бренстеда, тоді як Mn/SiO_2 містить лише кислотні центри Льюїса

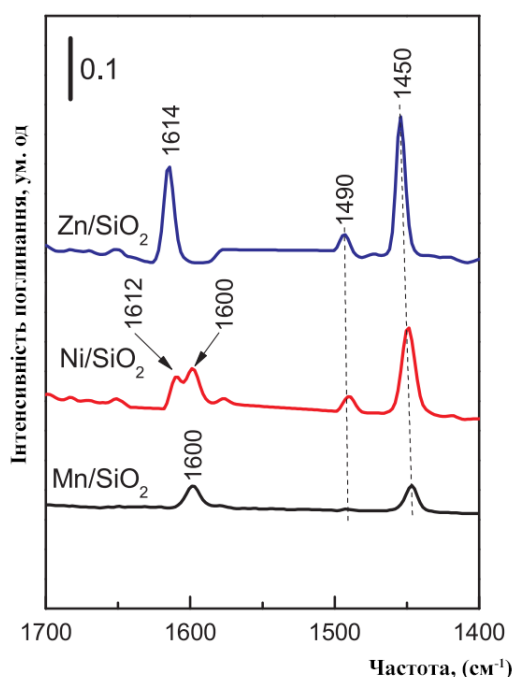


Рис. 4.1. FTIR-спектри адсорбції піридину на каталізаторах, дані з роботи [134]

В роботі [134] найвища селективність до цис-ДХЕ отримана на Mn/SiO_2 (83,7), отже можна припустити, що кислотні центри Льюїса сприятливі для утворення цис-ДХЕ, а центри Бренстеда - транс-ДХЕ.

Слід зазначити, що сьогодні достеменно невідома роль співвідношення кислотних центрів Льюїса/Бренстеда у розподілі продуктів, але таке твердження підтверджується нещодавними роботами щодо дегідрохлорування ТХЕ над каталізаторами Cr_2O_3 . Було виявлено, що дуже високу селективність до цис-ДХЕ (до

91%) було отримано на Cr_2O_3 , на поверхні якого розташовані виключно кислотні центри Льюїса [67-71].

4.2 Можливий механізм реакції на різних каталізаторах

Для теоретичного обґрунтування інформації з попереднього розділу нами було проаналізовано розподіл заряду молекули ТХЕ шляхом квантовохімічних розрахунків методом теорії функціоналу густини (DFT) з базисом на програмному пакеті Gamess (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) — призначеному для розрахунку енергії, геометрії й структури молекул, фізичних характеристик наноструктур й опису механізмів хімічних реакцій.

Розрахована електронна густина атомів Cl, приєднаних до α -C, становить -0,088 еВ, тоді як електронна густина атома H, приєданого до α -C, становить 0,251 еВ. На відміну від цього, електронна густина атома Cl, зв'язаного з β -C, становить 0,041 еВ, густина заряду атомів H, приєднаних до β -C, становить 0,219 еВ.

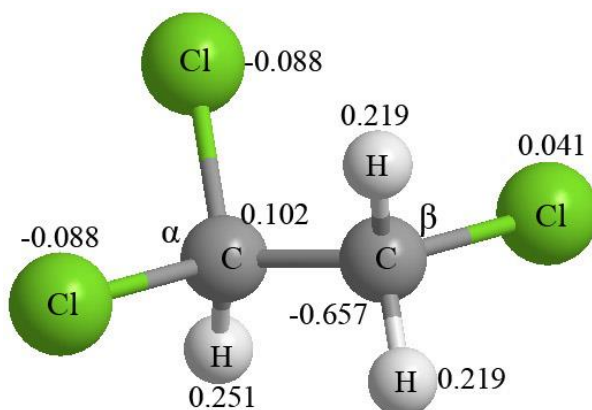


Рис. 4.2. Розподіл заряду на молекулі ТХЕ, розраховане методом DFT

Результати свідчать про те, що атом Cl на α -C може взаємодіяти з кислотним центром (акцептором електрона), тоді як атом H на α -C може взаємодіяти з основним центром (донором електрона).

На основі аналізу розподілу заряду та спостережуваної каталітичної поведінки можуть бути запропоновані різні механізми реакції на основних, нейтральних та кислотних каталізаторах, рис 4.4. Для кращого розуміння механізмів реакції елімінування на рис 4.3 показано їх основні особливості і відмінності

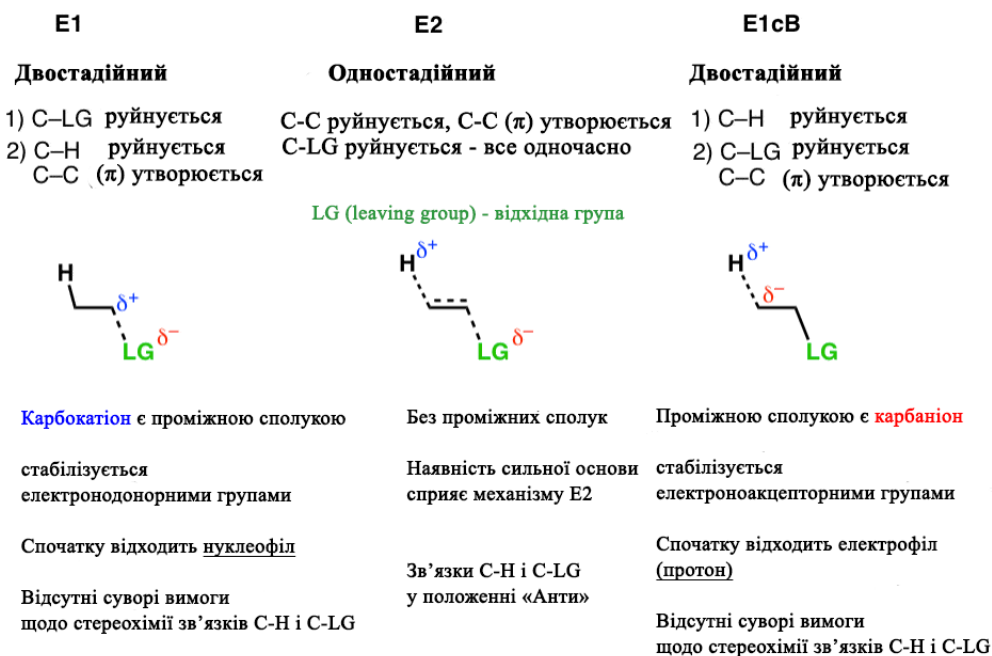


Рис. 4.3. Порівняльна схема механізмів елімінування

Для основних каталізаторів (10% CsCl·MgO/SiO₂, що був досліджений нами у роботі [129]). Можна запропонувати механізм E_{1cb}. У молекулярній структурі ТХЕ атом Н, що приєднаний до α -С, буде реагувати з основною ділянкою на каталізаторі. Після його вилучення утворюється проміжний карбаніон. Згодом, відхід атома Сl, приєднаного до атома β -С, призводить до утворення ВДХ.

Для нейтральних каталізаторів (наприклад, SiO₂ та CaO/SiO₂ [126]) можливим є механізм E₂ (бімолекулярне відщеплення). Загальновідомо, що SiO₂ містить велику кількість поверхневих гідроксильних (-ОН) груп, які можуть діяти як кислотні ділянки, так і основні [72,73]. У такому випадку кислотний активний центр буде взаємодіяти з атомом Сl на α -С, тоді як основний - з атомом Н на β -С, і, таким чином, це призводить до утворення цис-ДХЕ і транс-ДХЕ. Однак також можливо, що взаємодія між кислотним центром та атомом Сl на β -С та між основним центром та атомом Н на α -С призводить до утворення ВДХ. Судячи з селективності, отриманої на нейтральних каталізаторах, здається, що перша реакція (Сl на α -С реагує з

кислотним центром, а Н на β-С - основним), швидше за все, відбувається, ніж друга (Сl на β-С реагує з кислотним центром поверхі і Н атом на α-С реагує з основним).

Для кислотних каталізаторів (каталізатор Cu-Cr-Zn-Al, досліджений у ході виконання цієї роботи, TiO₂, ZnO), виходячи з аналізу, можна запропонувати механізм E₁. Атом Сl на α-С буде відщеплений у ході взаємодії з кислим центром каталізатора, що призведе до утворення проміжного продукту - карбокатиону. А відхід атома Н на β-С, призводить до утворення цис-ДХЕ і транс-ДХЕ.

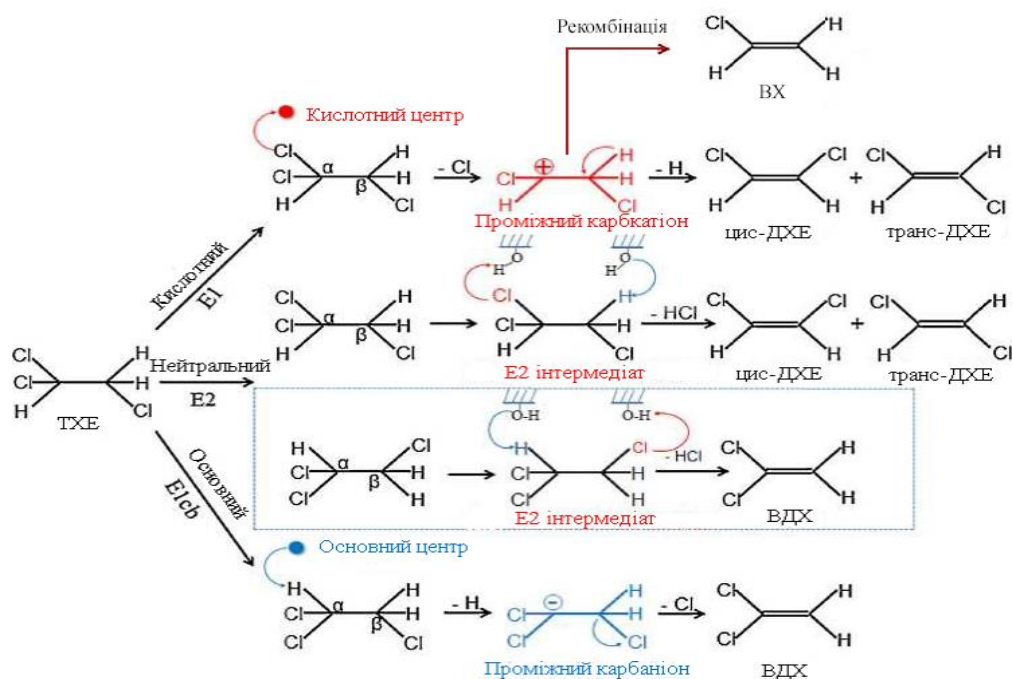


Рис 4.4 Можливий механізм реакції на різних каталізатора

Слід зауважити, що запропоновані реакційні механізми є досить спрощеними, і фактична реакція, що відбувається на каталізаторі, може відбуватись змішаними шляхами, що призводить до утворення різних продуктів. Наприклад, селективність до 1,2-ДХЕ (близько 20%) на для досліджених раніше нами каталізаторів на основі лужних і лужноземельних металів, нанесених на SiO₂ може бути результатом окремих внесків основних металів та нейтрального SiO₂, але також здається, що внесок від основного металу більш виражений, ніж від носія (SiO₂), оскільки переважним продуктом реакції був все ж ВДХ. Тим не менш, на основі вищезазначених результатів та обговорення можна скласти загальну картину.

Для кращого сприйняття наведеної інформації, ми підсумували її у вигляді рис 4.5

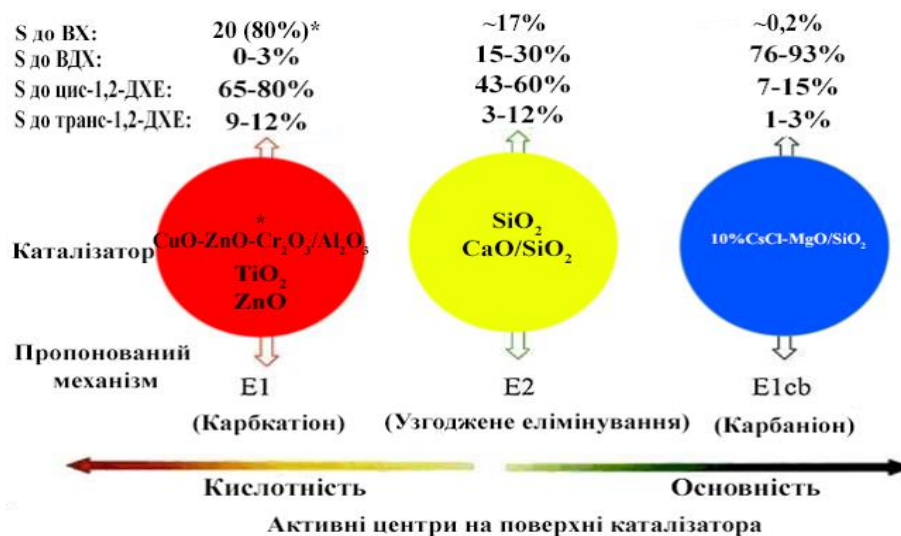


Рис. 4.5. Вплив кислотно-основних властивостей каталізатора на селективність реакції

4.3 Висновки до четвертого розділу

На основі спостережуваної поведінки каталізаторів у ході реакції ДГХ і квантовохімічних розрахунків розподілу електронної густини молекули ТХЕ можна запропонувати можливі механізми реакцій на різних каталізаторах: для основних каталізаторів ми пропонуємо механізм E_{1cb} , що призводить до утворення ВДХ; на нейтральних каталізаторах реакція може протікати за механізмом E_2 , що призводить до утворення 1,2-ДХЕ як основного продукту і незначних кількостей ВДХ; на кислотних каталізаторах можливий перебіг реакції за механізмом E_1 , який призводить до утворення майже виключно 1,2-ДХЕ.

Це підтверджує припущення, що змінюючи кислотно-основні властивості поверхні каталізатора можна контролювати його селективність у даному процесі.

РОЗДІЛ 5

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Метою даного розділу дипломної роботи є визначення впливу промислових виробництв хлорорганічних сполук на навколишнє середовище. У розділі розглянуто правову сторону проблеми викидів виробництв хлорорганічних сполук, досліджено їх шкідливість та запропоновано деякі рішення по зменшенню обсягів шкідливого впливу виробництв на біосферу.

При промисловому синтезі хлорвмісних вуглеводнів, зокрема вінілхлориду, утворюється значна кількість побічних хлорвмісних продуктів. Одним із таких побічних продуктів, що утворюється у значних кількостях, є 1,1,2-трихлоретан [34].

5.1 Нормативно-правові аспекти охорони навколишнього середовища.

Охорона атмосферного повітря від промислових викидів

Основні напрями державної політики України у галузі охорони довкілля, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки розроблено відповідно до статей 16, 50 і 66 Конституції України, якими визначено, що забезпечення екологічної безпеки і підтримання екологічної рівноваги на території України, збереження генофонду Українського народу є обов'язком держави [82].

Поряд з ними основними документами, які регулюють державну екологічну політику в Україні, є Закон України “Про охорону навколишнього природного середовища”, який був прийнятий 25.06.1991 (станом на 2020 р. внесено ряд змін), та Постанова Верховної Ради України “Про основні напрями державної політики України у галузі охорони довкілля, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки” (5.03.1998), Постанова КМУ Про затвердження Державної цільової екологічної програми проведення моніторингу навколишнього природного середовища (5.12.2007). Вони гарантують громадянам України право на екологічну безпеку; формулюють основні принципи охорони природи і раціонального

використання ресурсів; передбачають екологізацію матеріального виробництва та інших сфер господарювання, збереження природних комплексів, гласність і демократизацію у вирішенні екологічних проблем, дисциплінарну, адміністративну, цивільну і кримінальну відповідальність за порушення норм екологічного законодавства. Документами передбачено: введення економічного механізму регулювання природокористування (платежі за ресурси і забруднення, створення екологічних фондів і т.п.), обов'язковість проведення екологічної експертизи екологічно-небезпечних об'єктів, формування державного моніторингу за станом навколишнього середовища, розробка державних стандартів якості навколишнього середовища і нормування впливів на нього [135]. Крім системи стандартів з охорони природи, в Україні діє система санітарних норм і правил (СанПіН), що також не має чіткої структури.

Хімічна промисловість України характеризується значною кількістю підприємств з підвищеним ступенем екологічної небезпеки. Особливістю її є дещо менші обсяги загальних викидів у навколишнє середовище у порівнянні наприклад з металургійною промисловістю, але велика кількісна диференціація останніх. Це при тому, що в навколишнє середовище викидаються дуже небезпечні речовини, які не існують у природі і не залучаються в кругообіг речовин. Для знешкодження їх виникає потреба в утилізації відходів, будівництві дорогих очисних споруд, удосконалення технології хімічного синтезу. Нерозвинена технічна база з утилізації, переробки відходів хімічних виробництв, недостатнє використання безвідходних технологій приводять до підвищення негативного впливу на екологічну ситуацію та умови проживання людей.

Речовини, які забруднюють атмосферу класифікують за агрегатним станом та кількістю викидів згідно ДСТУ 8726:2017.

У відповідності із Законом України «Про охорону атмосферного повітря» проводиться нормування якості повітря та нормування антропогенного навантаження на повітряне середовище.

Нормування якості атмосферного повітря реалізується концепцією гранично допустимих концентрацій (ГДК) речовин, що забруднюють атмосферу.

Нормування антропогенного навантаження на повітряне середовище здійснюється в таких основних напрямках:

встановлення гранично допустимих викидів (ГДВ) для речовин, що забруднюють атмосферу;

проведення інвентаризації викидів в атмосферу;

визначення категорії небезпечності промислових підприємств по впливу на стан повітря і встановлення санітарно-захисних зон.

ГДВ для речовин, що забруднюють повітря встановлюються як для стаціонарних, так і для пересувних джерел забруднення. ГДВ для кожного стаціонарного джерела (ДСТУ 8726:2017) встановлюється із умови, що викиди шкідливих речовин від даного джерела сумісно з фоновим забрудненням не створять в приземному шарі концентрацію, яка перевищує ГДК. Розрахунок впливу стаціонарних джерел забруднення атмосфери проводиться згідно з методикою розрахунку концентрацій в атмосферному повітрі шкідливих речовин, що містяться у викидах підприємств (ОНД-86) або за Збірником методик розрахунку концентраційних викидів в атмосферу забруднювальних речовин різними виробництвами.

Для забезпечення ефективного захисту повітряного басейну та контролю за ступенем забрудненості повітря проводять визначення категорії небезпечності підприємств (існує 4 категорії небезпечності), залежно від маси, виду та складу забруднюючих речовин, що викидаються в атмосферу. В залежності від категорії небезпечності підприємства здійснюється облік викидів забруднюючих речовин в атмосферу і запроваджується періодичність контролю за викидами підприємств, а також визначається розмір санітарно-захисних зон від джерел забруднень до житлових районів.

5.2 Шкідливість викидів, що містять хлороганічні сполуки та продукти їх знешкодження

Виробництво та застосування хлороганічних продуктів супроводжується утворенням значної кількості відходів (приблизно 1,5 млн. т/рік). При цьому вони містять компоненти 1-го та 2-го класів небезпеки. Витрати на знешкодження хлороганічних відходів значно вищі, ніж на знешкодження звичайних органічних відходів. Вартість установок знешкодження хлороганічних відходів на підприємствах хлороганічного синтезу в залежності від кількості, властивостей та засобу знешкодження складає від 5 до 30% витрат всього виробництва [84].

Продукти хлороганічного синтезу, що потрапляють у навколишнє середовище, є високотоксичними і можуть бути попередниками таких надзвичайно небезпечних речовин як ПХБ, ПХДД і ПХДФ. Саме ці речовини увійшли до “брудної дюжини” – 12 стійких органічних забруднювачів, визначених Стокгольмською конвенцією, яка була відкрита для підписання у травні 2001 р., а вступила в дію у травні 2004 р.

ПХБ, ПХДД і ПХДФ – це екотоксиканти та суперекотоксиканти, що є клітинними отрутами, які отруюють живі організми. Вони розповсюджуються у всіх складових біосфери і є надзвичайно стабільними та існують в середовищі десятки і сотні років. Ці речовини здатні переноситися на великі відстані з повітряними масами, а також з біотою. Потрапляючи до харчових ланцюгів, ПХБ, ПХДД і ПХДФ накопичуються і викликають різноманітні тяжкі захворювання [3,120,135].

Деякі хлороганічні продукти, такі як чотирихлористий вуглець, 1,1,1- та 1,1,2-трихлоретан, фреони-11 і 12, увійшли до переліку найбільш сильних озоноруйнуючих речовин, що відзначено у заключному акті 1987 р. Монреальського протоколу стосовно речовин, що руйнують озоновий шар, та у Рішенні першої сесії третьої наради робочої групи, Женева, 1990 р. [4].

Проблеми, пов'язані з забруднювачами хлороганічного походження, мають глобальний характер, що змусило світове співтовариство вжити ряд превентивних заходів, які виключають або обмежують їхнє потрапляння в навколишнє середовище.

Гранично допустимі концентрації і клас небезпеки деяких хлорорганічних речовин в атмосферному повітрі

| Хлорорганічна речовина | Гранично допустима концентрація, мг/м ³ | |
|------------------------|--|----------------|
| | Максимальна разова | Клас небезпеки |
| 1,1,2-трихлоретан | 2 | 3 |
| 1,1-дихлоретен | 0,2 | 2 |
| цис- 1,2-дихлоретен | 2 | 3 |
| транс-1,2-дихлоретен | 2 | 3 |
| хлорвініл | 0,005 | 1 |
| хлороводень | 0,01 | 1 |
| хлорбензол | 0,1 | 3 |
| гексахлоретан | - | 3 |
| 1,2-дихлорпропан | - | 3 |
| трихлоретилен | 4 | 3 |
| 1,1,2,2-тетрахлоретан | 0,06 | 1 |
| 1,1,1-трихлоретан | 2 | 3 |

5.3 Методи та технології утилізації і переробки хлорорганічних відходів

Відомо ряд способів переробки хлорорганічних відходів. Найбільш розповсюдженим є високотемпературне спалювання при 750-1100°C [136]. Це вирішує проблему знешкодження хлорорганічних відходів тільки частково, оскільки при цьому можуть утворюватись фосген та діоксини, крім того, одержаний HCl забруднений домішками хлорорганічних відходів, що ускладнює його подальше використання або нейтралізацію. Крім того, вартість установок для вогневого знешкодження хлорорганічних відходів на подібних виробництвах відомих світових фірм складає від 5 до 10 % всіх затрат, а кількість утворених при цьому відходів - 3-5 % від загальної продуктивності виробництва хлорорганічних продуктів, тому вирішення цієї екологічної проблеми є актуальним завданням.

Хлорорганічних відходи можна піддавати хлоролізу в рідкій фазі, при 550-600°C і тиску 20МПа. При цьому утворюються перхлорвуглеводні і HCl. Але апаратне оформлення цього процесу складне, потребує великих витрат, а виробництво і використання перхлорвуглеводнів заборонені [34].

Також, утилізацію ХОВ можна здійснювати шляхом лужного дегідрохлорування сумішшю NaOH і Ca(OH)₂ [120] без використання розчинників, що дозволяє ефективно переробити 1,2-ДХЕ і 1,1,2-трихлоретан (ТХЕ), основні складові ХОВ, у цінні мономери – вінілхлорид та вініліденхлорид, з подальшою спільною полімеризацією і сополімеризацією одержаних після лужного дегідрохлорування мономерів ВХ і ВДХ, з ненасиченою фракцією C₅-C₉, – побічними продуктами виробництва олефінів. Такий процес дає можливість переробити ХОВ в олігомерні, мало токсичні продукти. Але запропонований спосіб дуже складний, багатостадійний, потребує великих витрат реагентів і не вирішує проблему утилізації залишкових 30-40% в'язких смолоподібних речовин - токсичних самих по собі.

Також, використовують плазмовий спосіб утилізації відходів для переробки високотоксичних рідких і газоподібних відходів. При цьому не тільки знешкоджуються небезпечні відходи, а й виходять цінні товарні продукти. Процес здійснюється в плазмотроні за рахунок енергії електричної дуги при температурі вище 4000 °C [136]. При такій температурі кисень і будь-які відходи розщеплюються до електронів, іонів і радикалів. Ступінь розкладання токсичних відходів сягає 99,9998%, а в окремих випадках 99,99995%. Перспективно застосування плазмового методу для переробки відходів в відновної середовищі з метою отримання цінних товарних продуктів. У нашій країні розроблена технологія піролізу рідких хлорорганічних відходів в осередку низькотемпературно-відновної плазми, що дозволяє отримувати ацетилен, етилен, хлористий водень і продукти на їх основі. Схема плазмового агрегату для переробки рідких хлорорганічних відходів представлена на рис. 5.1.

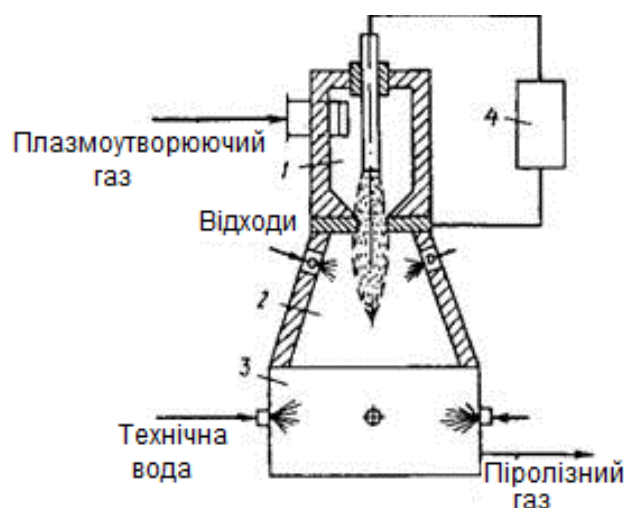


Рис. 5.1. Схема плазмового агрегату для переробки рідких хлорорганічних відходів

Плазмоутворюючий газ (водень, азотоводнева суміш і ін.) нагрівається електричною дугою в плазмотроні 7 до 4000 - 5000 °С. Утворена низькотемпературна плазма з сопла плазмотрона надходить в плазмохімічний реактор 2, куди форсунками впорскується хлороганічні відходи. При змішуванні відходів з плазмою відбувається їх випаровування, термічний розклад (піроліз) з отриманням олефінових вуглеводнів, хлористого водню і технічного вуглецю (сажі). Піролізний газ піддають швидкісному загартуванню у спеціальному гартівному пристрої, а потім охолоджують і очищають від сажі. Очищений газ використовується при синтезі хлорорганічних продуктів. Процес є замкнутим, безвідходним і рентабельним.

Проте, через високі витрати енергії і складності устаткування плазмохімічна технологія застосовується для ліквідації тільки тих відходів, знешкодити які іншими способами не вдається, наприклад для утилізації фреонів, які є озоноруйнуючими речовинами і представляють серйозну небезпеку для озонового шару Землі.

Тому, альтернативою усім вище перерахованим методам знешкодження хлорорганічних сполук є їх каталітичне розкладання, яке дозволяє уникнути утворення ПХДД, ПХДФ у відхідних газах [15]. Порівняно низькі температури процесів каталітичного розкладання хлорорганічних відходів також виключають присутність у продуктах окиснення оксидів азоту. Основними продуктами каталітичного розкладання хлорорганічних сполук окрім цільових речовин є CO_2 ,

H₂O, HCl і хлор. Існують методи застосування і утилізації HCl і хлору, що утворюються внаслідок цього процесу.

5.4 Екологічний аспект каталітичного розкладання хлорорганічних сполук

Гетерогенно-каталітичне розкладання хлорвмісних сполук є одним з найперспективніших методів знешкодження відходів з точки зору екологічної безпеки, оскільки за допомогою каталізаторів досягається висока селективність за продуктами розкладу – в даному випадку вініліденхлоридом, також може утворюватися CO₂, H₂O, HCl, хлор. Хоча температурний діапазон каталітичних процесів дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану сприятливий для утворення ПХДД і ПХДФ, дослідження із цього питання не виявили наявності цих сполук у продуктах реакції [18].

Процеси каталітичного знешкодження хлорорганічних відходів дозволяють одержувати абгазну соляну кислоту високої якості, що дозволяє направити її на стадію електролізу з одержанням молекулярного хлору, що рециклізується в процес одержання цільових продуктів хлорорганічного синтезу.

Принциповим завданням каталітичного розкладання є одержання моделей селективності за цільовими продуктами, що представляють собою інструмент мінімізації кількостей побічних продуктів, таких як CO і Cl₂. Вирішення подібних завдань є величезною складністю, пов'язаною з різноманіттям стадій процесів, їхнім гетерогенним характером, ускладненим сорбційними, дифузійними й тепловими явищами, можливістю реалізації багатостадійних реакцій у поверхневому шарі каталізаторів, необхідністю використання широкого арсеналу інструментальних методів для вивчення елементарних каталітичних процесів. Проте, наявні дані з впливу різних факторів на утворення побічних продуктів дозволяють вирішувати прагматичне завдання їхнього придушення.

Якщо газоподібні продукти каталітичного перетворення містять хлор, то їхня утилізація може бути організована за схемою Transcat-процес [82], відповідно до якої HCl і Cl₂ вилучаються потоком розплаву солей – хлоридів міді:



Отриманий у результаті цього CuCl_2 направляється на стадію оксихлорування основного виробництва. Таке комбінування стадії оксихлорування, каталітичного перетворення хлорвмісних сполук й Transcat-процесу забезпечує ряд переваг. По-перше, відпадає необхідність вживання заходів по придушенню утворення хлору в процесі знешкодження, тому що він повертається в основний процес у вигляді CuCl_2 . По-друге, зі схеми вогневого знешкодження виключається стадія адсорбції хлористого водню, оскільки останній також у вигляді CuCl_2 направляється на стадію оксихлорування. По-третє, відпадає необхідність у вузлі лужного очищення абгазів, що виходять після водяної абсорбції.

Завдання знешкодження або утилізації промислових ХОВ можна вирішити також, використовуючи технологію аерозольного нанокаталізу (AnC) [26].

Вона є принципово новим способом проведення гетерогенно-каталітичних процесів. Основні відмінності AnC від традиційного каталізу - відмова від носія і застосування каталітичної системи, що складається з псевдо- чи віброзрідженого шару інертного матеріалу і аерозолу частинок каталізатора розміром 8-100 нм. Кількість каталізатора, що використовується знижується до 1-10 г/м³. В якості каталізаторів застосовуються нетоксичні доступні речовини, з вирішенням проблеми термостійкості і міцності.

Процес оксидегідрохлорування аерозольним нанокаталізом у віброзрідженому шарі (AnCVB) запропонований як екологічно ефективний метод переробки ХОВ з утилізацією зв'язаного хлору. Лабораторні дослідження з вивчення процесу ОДГХ проводяться в віброреакторі змішання. Досліджувався процес перетворення 1,2-дихлоретану на оксидних каталізаторах Fe_2O_3 і CuO при 500-600 °С. При цьому перебігають реакції повного і парціального окиснення 1,2-ДХЕ і проміжних продуктів. Весь хлор сировини зв'язується в HCl , який можливо повертати у виробничий цикл. При цьому забезпечується відсутність в продуктах токсичних речовин, вміст CO не більше 20 мг/м³.

Результати процесу перетворення 1,2-ДХЕ за допомогою процесу
аерозольного нанокаталізу

| Температура, °C | Кількість утворених продуктів, мг | | Ступінь перетворення ДХЕ, % |
|--------------------|-----------------------------------|--------|--------------------------------|
| | Cl ₂ | HCl | |
| 500 | 30,8 | 834,2 | 29,5 |
| 550 | 19,61 | 5727,3 | 64,67 |
| 600 | 0 | 8592,1 | 87,22 |

5.4.1 Вплив процесу каталітичного дегідрохлорування 1,1,2-ТХЕ на екологічний стан навколишнього середовища

Процес, який розглянуто у моїй дипломній роботі, а саме реакція каталітичного дегідрохлорування 1,1,2-ТХЕ з метою одержання вініліденхлориду, теж є прикладом каталітичної утилізації хлорорганічних відходів.

У ході вивчення та дослідження цієї речовини, використовувались каталітичні системи на основі оксидів металів та, власне, хлорорганічні відходи, такі як 1,1,2-ТХЕ.

1,1,2-ТХЕ – безбарвна рідина з легким солодким запахом. Трихлоретан є токсичною речовиною, яка чинить негативний вплив як на навколишнє середовище так і на людину, а саме на нервову систему. Міжнародне агентство з вивчення раку (IARC) визначило, що 1,1,2-трихлоретан слід розглядати як потенційний канцероген, оскільки лабораторні дані свідчать про те, що низька молекулярна вага хлорованих вуглеводнів може бути канцерогенною. Тому, актуальність утилізації цього хлорорганічного вуглеводню набуває ще більшого значення. Після перебігу реакції утворюється цінний для нас вініліденхлорид, та не менш цінна хлоридна кислота. Хлоридна кислота – сильна одноосновна кислота. Безбарвна (технічна соляна кислота жовтувата через домішки Fe, Cl₂ та ін.), «димить» на повітрі, їдка рідина. Дуже небезпечні для екологічного стану є туман і пари хлороводню, що утворюються при взаємодії з повітрям концентрованої кислоти.

Щодо каталітичних систем, вказаних вище, то вони не чинять згубного впливу на екологічний стан навколишнього середовища, як і носії, на які вони були нанесені, а саме $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та макропористий силікагель. Останні є хімічно інертними. Єдиною небезпекою пов'язаною з використанням каталізаторів як у лабораторії так і в промислових масштабах є винос каталітичного пилу з реактора. При завантаженні чи вивантаженні каталізаторних гранул, гострі краї останніх оббиваються і утворений каталітичний пил виноситься з реактора у повітря робочої зони чи у промисловому масштабі – у повітря навколишнього середовища. У випадку лабораторних умов це є небезпечним для дослідника, адже при вдиханні каталітичного пилу, він може осідати на дихальних шляхах та чинити подразнення, у випадку ж промислової технології, така втрата каталізатора є економічно збитковою. Тому для вирішення цієї проблеми було запропоновано встановити додатковий фільтр-насадку зверху та знизу шару каталізатора, що суттєво зменшить винос каталітичного пилу. Такі фільтри-насадки можна використовувати і в промислових реакторах.

Підбиваючи підсумки, варто відмітити, що даний процес має ряд переваг у плані екологічного аспекту:

Хлороганічні відходи використовують та переробляють у самому процесі, без виведення їх за межі устаткування, що мінімізує можливість потрапляння їх у повітря робочої зони чи у навколишнє середовище;

Виключена необхідність подавляти утворення вільного хлору, оскільки він використовується у самому процесі для приєднання H^+ . Ефект зв'язування дозволяє задіяти утворений хлор та отримати хлоридну кислоту;

ступінь використання хлору досягає 99,0 %.

відсутня стадія виділення гідрогенхлориду з водного розчину, що дозволяє уникнути ще одного процесу утилізації – нейтралізації кислотних стічних вод.

Оскільки процес на даних каталізаторах на даний момент не є комерційно запатентованим, а дослідження проводилися у лабораторних умовах, висновки щодо екологічності даного процесу є доволі суб'єктивними і для промислового процесу можуть бути не повністю справедливими.

5.5 Висновки до шостого розділу

Підбиваючи підсумки щодо вищерозглянутих методів утилізації ХОВ, слід відмітити, що шляхом переробки та утилізації ХОВ, що наданий час спалюються, можна отримати вінілхлорид та вініліденхлорид, високомолекулярні речовини та сірковмісні полімерні продукти з виходом 26-50 %, які можуть використовуватися як модифікатор асфальтобетонних і бітумних та інших полімерних композицій, що збільшує їх морозостійкість. Але методи спалювання на даний момент втрачають свою актуальність через викиди шкідливих речовин у газах, що утворюються при спалюванні та досить низький вихід кінцевих продуктів.

Не каталітичними методами можна переробляти в цільові продукти та утилізувати з конверсією 55-85% хлорорганічних рідких відходів виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду. Проте, такі процеси частіш усього є складними у плані апаратурного оформлення та потребують додаткових витрат на спеціальні реагенти чи обладнання.

Отже, завдяки тому, що процеси каталітичного розкладання хлорорганічних сполук забезпечують повноту переробки хлор вуглеводнів до 89-99%, характеризуються компактністю обладнання, меншою витратою додаткового палива, м'якими умовами проведення процесу, відсутністю високотоксичних продуктів у газах, що відходять, їх можна віднести до екологічно безпечних.

РОЗДІЛ 6

ОХОРОНА ПРАЦІ

Метою даного розділу дипломної роботи є визначення шкідливих та небезпечних виробничих факторів на робочому місці дослідника при вивченні процесу дегідрогалогенування 1,1,2-трихлоретану в хімічній лабораторії, а також розробка заходів, спрямованих на створення умов праці, що відповідають вимогам норм і стандартів з техніки безпеки та охороні праці. Для аналізу умов праці було обрано аспірантську лабораторію кафедри хімії і хімічної технології - 12.119

Аналіз умов праці

Метою аналізу умов праці є визначення небезпечних і шкідливих чинників при виконанні певної роботи, та потреби в розробленні засобів і заходів для усунення ризику травмування та професійних захворювань і створення умов для високопродуктивної праці [137].

Робоче місце— місце постійного або тимчасового перебування працівника або групи працівників в процесі трудової діяльності, оснащене всім необхідним для успішного здійснення роботи [137].

Геометричні розміри приміщення, в якому проводилися досліди, становлять:

довжина $a = 7,0$ м;

ширина $b = 5,0$ м;

висота $h = 3,2$ м.

Таким чином, площа цього приміщення $S' = a \cdot b = 35 \text{ м}^2$, загальна площа столів, шаф, приладів $S_{\text{п}} = 20 \text{ м}^2$, а корисна площа $S = S' - S_{\text{п}} = 15 \text{ м}^2$.

Об'єм приміщення становить $V = S \cdot h = 48 \text{ м}^3$.

В приміщенні працює 2 особи.

Розрахуємо значення площі і об'єму приміщення на одну особу (табл. 6.1).

Дійсні і нормативні параметри приміщення, що приходяться на одну людину

| Параметр приміщення | Норма | Дійсне значення |
|---------------------|-----------------------------|--------------------|
| Площа, S | Не менше 4,5 м ² | 7,5 м ² |
| Об'єм, V | Не менше 15 м ³ | 24 м ³ |
| Висота | Не менше 3 м | 3,2 м |

значення об'єму приміщення, що приходиться на одну людину і корисної площі більші за нормативні у відповідності з ДСН 3.3.6.042-99 Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень [138].

Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників.

До основних шкідливих і небезпечних факторів, що впливають на дослідника в хімічній лабораторії відносять:

- несприятливі параметри мікроклімату;
- наявність шкідливих речовин;
- електронебезпека;
- вибухо-пожежна безпека.

6.1 Аналіз шкідливих та небезпечних чинників

Мікроклімат приміщення.

Мікрокліматичні умови виробничих приміщень характеризуються такими показниками [98]:

- температура повітря,
- відносна вологість повітря,
- швидкість руху повітря,
- інтенсивність теплового (інфрачервоного) випромінювання,
- температура поверхні

За ступенем впливу на тепловий стан людини мікрокліматичної умови поділяють на оптимальні та допустимі.

Відповідно до ДСН 3.3.6.042-99, робота, яка проводиться в розглянутому мною приміщенні, відноситься до категорії Іб, до якої належать роботи, що виконуються сидячи, стоячи або пов'язані з ходінням та супроводжуються деяким фізичним навантаженням. Величини показників мікроклімату у робочій зоні для робіт категорії Іб наведені в табл 5.2.

В розглянутому приміщенні підтримуються належні вимоги метеорологічних умов для виконання робіт І (легкої) категорії. Дані наведені в таблиці 6.2

Таблиця 6.2

Оптимальні і припустимі норми температури, відносної вологості повітря і швидкості руху повітря в робочій зоні виробничих приміщень для категорії робіт Іб

| Пора року | Температура повітря, °С | | Відносна вологість повітря, % | | Швидкість руху повітря, м/с | |
|---------------------------------|-------------------------|-----------|-------------------------------|----------------|-----------------------------|---------------|
| | Оптимальна | Допустима | Оптимальна | Допустима | Оптимальна | Допустима |
| Холодна | 21-23 | 20-24 | 60-40 | Не більше 75 | 0,1 | не більше 0,1 |
| Тепла | 22-24 | 21-28 | 60-40 | 60 - при 27 °С | 0,1 | 0,3-0,1 |
| Існуючі умови на робочому місці | 22-23 | | 50 | | 0,1 | |

Освітлення

Відповідно до ДБН В.2.5-28-2006 [139] дослідження, що проводились для цієї роботи за характером зорової роботи відноситься до робіт середньої точності, розряд зорової роботи ІV.

Для нормативного виконання роботи, у лабораторії використовується як природне так і штучне освітлення. У приміщенні знаходиться 11 світильників на стелі, загальна кількість ламп в них – 44 шт. Тип - лампа люмінесцентна Т8 TL-D Standard Colours 18W/54-765 G13 Philips. А також місцеве штучне освітлення у витяжних шафах, кількість ламп- 3 шт., тип - Т8 TL-D Standard Colours 36W/54-765 G13 Philips. Такої кількості освітлення достатньо, для проведення вказаного типу робіт, тому необхідності у застосуванні додаткових джерел загального, чи місцевого освітлення у даному випадку немає.

6.2 Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

Згідно з ГОСТ 12.1.007-76 "ССБТ Шкідливі речовини. Класифікація і загальні вимоги безпеки" шкідливі речовини поділяються за ступенем впливу на організм людини на чотири класи небезпеки: 1 – надзвичайно небезпечні; 2 – високо небезпечні; 3 – помірно небезпечні; 4 – мало небезпечні. У роботі використовувалися речовини з I, II та III класами небезпеки.

У ході процесу каталітичного дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану використовувались наступні речовини:

1,1,2-трихлоретан – безбарвна рідина з легким солодким запахом. Температура спалаху 29°C. Гранично-допустима концентрація 2 мг/м³. Клас небезпеки III. [120]

ТХЕ може всмоктуватися в організм при вдиханні парів і через рот. При попаданні на шкіру викликає відчуття печіння. Трихлоретан подразнює очі, шкіру і дихальні шляхи. Може впливати на серце і центральну нервову систему, нирки і печінку, приводячи до серцевих розладів і дихальної недостатності. Вплив у високих дозах може викликати смерть. Міжнародне агентство з вивчення раку (IARC) визначило, що 1,1,2-трихлоретан слід розглядати як потенційний канцероген, оскільки лабораторні дані свідчать про те, що низька молекулярна вага хлорованих вуглеводнів може бути канцерогенною. Національний науково-дослідний інститут промислової безпеки та охорони встановив ліміт-дозу впливу 1,1,2-трихлоретану – 10 ppт [99].

1,1-дихлоретен – безбарвна рідина з запахом, що нагадує запах хлороформу. Температура спалаху – 32 °C. ОБРД (Орієнтовні безпечні рівні дії) – 0,2 мг/м³ [120]. Клас небезпеки II.

Дана речовина є високотоксичною, що проявляє політропну дію: чинить вплив на ЦНС, в тому числі симптоми седації, сп'яніння, конвульсій, спазму і несвідомості при високих концентраціях. Продукти окиснення вражають печінку. Вважається потенційним професійним канцерогеном [120].

1,2-дихлоретилен(цис- і транс-) - легкозаймиста і реактивна, безбарвна летка речовина з різким характерним запахом. Температура спалаху: 6 °С (цис); 2-4 °С (транс). ГДК – 2 мг/м³. Клас небезпеки III.

1,2-дихлоретилен впливає на організм при вдиханні. Може подразнювати шкіру, викликаючи висип або відчуття печіння при контакті, подразнювати очі і слизову оболонку при контакті. Вплив високої концентрації може призвести до запаморочення та втрати свідомості. Є потенційним канцерогеном [120].

Вінілхлорид - безбарвний газ із слабким солодкуватим запахом Вінілхлорид є речовиною надзвичайно вогнебезпечною, його суміші з повітрям вибухонебезпечні. Температура спалаху -78 °С, ГДК - 0,005 мг/м³, клас небезпеки I.

Вінілхлорид - сильна отрута, при горінні виділяє подразнюючі токсичні і корозійно-активні речовини, серед яких – надзвичайно отруйний фосген. Спричиняє комплексний токсичний вплив на організм людини, викликаючи ураження ЦНС, кісткової системи, системне ураження сполучної тканини, мозку, серця. Вражає печінку, викликаючи ангіосаркому. Викликає імунні зміни і пухлини, надає канцерогенну, мутагенну та тератогенну дію. Хронічна інтоксикація вінілхлориду носить назву «вінілхлоридна хвороба» [120].

Хлороводень – HCl, безбарвний, термічно стійкий газ (при нормальних умовах) з різким запахом, димлячий у вологому повітрі, легко розчиняється у воді (до 500 об'ємів газу на один об'єм води) з утворенням хлороводневої (соляної) кислоти [120]. ГДК – 5 мг/м³, клас небезпеки II .

Вдихання хлороводню може привести до кашлю, задухи, запалення носа, горла і верхніх дихальних шляхів, а у важких випадках, призводить до набряку легенів, порушення роботи кровоносної системи, і навіть смерті. Контактуючи зі шкірою може викликати почервоніння, біль і серйозні опіки. Хлористий водень може викликати серйозні опіки очей і слизової оболонки.

Слід зауважити, що утворення цих речовин у ході дослідження відбувається у відносно невеликих кількостях, а в системі передбачений поглинач для уникнення випаровування та забруднення повітря робочої зони.

6.3 Електробезпека

Усі приміщення, в яких знаходиться устаткування і персонал, щодо техніки електробезпеки поділяються на приміщення з підвищеною небезпекою, особливо небезпечні приміщення та приміщення без підвищеної небезпеки. Приміщення з підвищеною небезпекою характеризуються наявністю одного із небезпечних факторів: вологість (більше 75 %); висока температура (вище +35°C); наявність струмопровідної пилюки; струмопровідна підлога; можливість одночасного дотикання до металоконструкцій, що мають з'єднання із землею, технологічним апаратом, з одного боку, і до заземленого електричного устаткування – з іншого; наявність хімічно активного середовища (пари кислот, лугів і т. д.) [137].

Лабораторія, в якій проводились дослідження для даної роботи відноситься, щодо техніки електробезпеки, до приміщення з підвищеною небезпекою.

Травмонебезпечним місцем у даній лабораторії є модельна установка та хроматографічний аналізатор. Ушкодження людини електричним струмом може відбутись внаслідок дотику до струмопровідних не струмоведучих елементів, таких як ПД (полум'яно-іонізаційний детектор), на який подається постійна напруга в 300 В.

Основними заходами захисту від ураження електричним струмом є такі:

Контроль ізоляції. В установках до 1000 В опір ізоляції повинен бути не нижче 0,5 Ом; захисне заземлення ; захисне відключення;

Для мінімізації можливості ураження електричним струмом, було проведено подвійну ізоляцію небезпечних електропровідних частин установки, встановлено магнітний пускач для запобігання повторного включення після збою мережі, усі частини установки було підключено до контуру заземлення лабораторії, на ділянках електричної схеми, які відповідають за протікання високого струму було встановлено автоматичні запобіжники.

6.4 Пожежна безпека. Підбір вогнегасників

Оскільки кількість горючих і вибухонебезпечних матеріалів, що застосовуються в хімічних лабораторіях відносно невелика, то вони відносяться до категорії В – пожежонебезпечних. Згідно з НПАОП 40.1-1.32-01 (Правила будови електроустановок) приміщення хімічних лабораторій відносяться до класу В-1б, оскільки роботи навіть з горючими і вибухонебезпечними речовинами ведуться у витяжних шафах без застосування відкритого вогню і відкритих нагрівальних пристроїв.

В лабораторії можливе займання хімічних речовин, тому клас можливої пожежі буде (В). Таким чином, вихідні дані для вирішення нашої задачі будуть такі: Площа приміщення - 35 м²;

Розміри приміщення - 7м×5м;

Клас можливої пожежі - (В);

Оснащення приміщення – дослідні установки, електрообладнання, стиснуті гази, хімічні речовини. Розмір осередку можливої пожежі – незначний.

1. Визначаємо, якого виду вогнегасники (переносні чи пересувні) слід прийняти до установки. Головним критерієм вибору виду вогнегасників є величина можливого осередку пожежі. Оскільки розмір осередку можливої пожежі очікується незначний, приймаємо рішення про оснащення приміщення переносними вогнегасниками.

2. Визначаємо рекомендовані типи вогнегасників. Для цього користуємося даними джерела [140]. Визначаємо, що для наших вихідних є рекомендації щодо оснащення порошковими і вуглекислотними вогнегасниками.

Відповідно до джерела [140] обираємо найбільш придатний для лабораторії вуглекислотний вогнегасник ВВК-3,5

Користуючись рекомендаціями джерела [140] щодо порошкових вогнегасників, визначаємо, що для захисту промислових об'єктів рекомендованими є такі типи переносних порошкових вогнегасників: ВП-5, ВП-6, ВП-9, ВП-12.

3. Визначаємо кількість вогнегасників. Знову повертаємося [140]. Для площі нашої лабораторії 35 кв. м знаходимо необхідну кількість порошкових і

вуглекислотних вогнегасників для кожного з рекомендованих типів. Результати заносимо до таблиці 6.3

4. Визначаємо ефективності вогнегасників за їх вогнегасною здатністю. Для вибраних типів вогнегасників визначаємо сумарний коефіцієнт ефективності для всіх вогнегасників за їх вогнегасною здатністю щодо гасіння модельних вогнищ пожеж (для пожежі класу А або класу В). Результати заносимо до табл. 6.3

Таблиця 6.3

Вибір вогнегасників для оснащення лабораторії

| 1 | Види вогнегасників | Вуглекислотні | | Порошкові | |
|---|---|---------------|---------|-----------|------|
| 2 | Типи вогнегасників | ВВК 1,4 | ВВК 3,5 | ВП-2 | ВП-6 |
| 4 | Їх кількість для площі 35 м ² | 4 | 4 | 2 | 2 |
| | Коефіцієнт ефективності вогнегасника для пожежі класу В | 2 | 3 | 2 | 8 |
| | Сумарний коефіцієнт ефективності для всіх вогнегасників | 8 | 12 | 4 | 16 |
| | Прийнятий тип вогнегасників | + | | + | |

5. Прийнятий тип вогнегасників

Остаточо прийнятий тип вогнегасників. Враховуючи зручність експлуатації вогнегасників, та облаштування місць їх розташування, приймаємо рішення, що 7 вогнегасників для однієї лабораторії – дещо забагато. Беручи до уваги те, що осередками можливої пожежі є електроприлади та хімічні речовини, вибираємо для оснащення лабораторії вогнегасники типу ВВК-3,5 в кількості 1 шт і ВП-6 1 шт

6. План розташування вогнегасників. Відстань від можливого осередку пожежі до місця розташування вогнегасника.

Найчастіше вогнегасники розташовують біля стін приміщення (на стінах) та в проходах. Відстань між вогнегасниками та місцем можливого займання повинна становити не більше 70 м. Цю відстань слід оцінювати на плані приміщення не по прямій, а по проходам між обладнанням. Зазвичай проходи облаштовують паралельно стінам приміщення. Для оцінки відстані від найбільш віддаленого від вогнегасників осередку можливої пожежі до найближчого вогнегасника на плані приміщення корпусу позначимо місця установки вогнегасників (рис. 6.1).

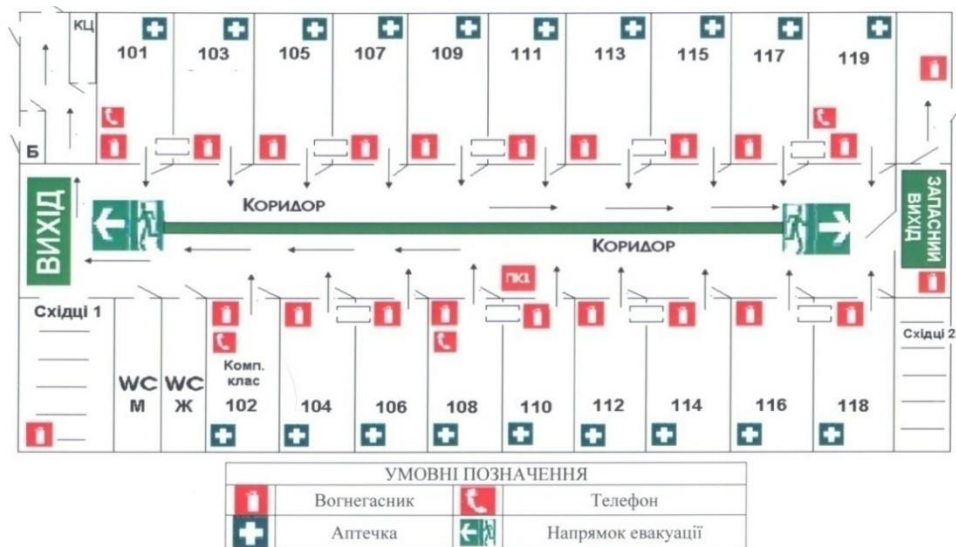


Рис. 6.1. План-схема евакуації 1 поверху 12 корпусу НАУ

В нашому випадку очевидно, що відстань між вогнегасниками та найвіддаленішим від них місцем можливого займання з урахуванням розташування обладнання і речовин в лабораторії становить значно менше 70 метрів.

Висновок. Для оснащення хімічної лабораторії, яка за вибухопожежною та пожежною небезпекою належить до категорії Д, клас можливої пожежі (В), вибрано 1 порошковий вогнегасник типу ВП-6, а також 1 вуглекислотний вогнегасник типу ВВК-3,5

Така кількість пожежного інвентарю відповідає вимогам ISO3941-87, якими передбачене обов'язкова наявність двох вогнегасників на 100 м² площі підлоги для приміщень.

У робочому приміщенні виконуються усі вимоги по пожежонебезпеці відповідно до вимог НАПБ А.01.001-2014 "Правила пожежної безпеки в Україні".

6.5 Висновки до п'ятого розділу

1. Було проведено аналіз умов праці в приміщенні робочої зони, з виділенням основних геометричних параметрів, мікроклімату, небезпечних речовин в атмосфері повітря лабораторії.

2. Для покращення умов праці при роботі із хімічними реактивами, а також для запобігання негативного впливу цих речовин при виконанні досліджень запропоновано уникати вдихання їх парів і тривалого контакту зі шкірою, проводити дослідження в лабораторному халаті, підтримувати ретельну герметизацію апаратури. Рекомендовано також виконувати дослідження під витяжною шафою, забезпечити загальну вентиляцію лабораторії.

3. Для зменшення ризику ураження електричним струмом було проведено подвійну ізоляцію небезпечних електропровідних частин установки. Також, за безпеки роботи, було встановлено магнітний пускач для запобігання повторного включення приладу після збою мережі, а також автомати короткого замикання для активних центрів високого струму.

4. Було розраховано необхідну кількість вогнегасників, враховуючи особливості оснащення лабораторії і спектр виконуваних робіт.

ВИСНОВКИ

1. Показано можливість одержання цінних мономерів шляхом гетерогенно-каталітичного дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану, одного з ключових компонентів відходів виробництва вінілхлориду.

2. Методом мінімізації вільної енергії Гіббса було розраховано термодинамічну рівновагу реакцій перетворення 1,1,2-трихлоретану. Розрахунки проводили в програмному забезпеченні Aspen HYSYS V9. Показано, що повне перетворення 1,1,2-трихлоретану можливе вже за температури 170 °С. А вихід вініліденхлориду зростає при підвищенні температури.

3. На основі оксидів перехідних металів синтезовано зразок каталізатора і досліджено властивості його поверхні. Результати програмованої термодесорбції аміаку та вуглекислого газу вказують на наявність на поверхні досліджуваного каталізатора енергетично неоднорідних, різних за природою кислотних і основних активних центрів.

4. Реакція дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану на даному каталізаторі перебігає з високою селективністю до утворення вінілхлориду, каталізатор забезпечував перетворення ТХЕ на рівні 96-100% протягом 24 годин роботи.

5. На нашу думку спостережувана у ході дослідження дезактивація каталізатора, спричинена насамперед процесами олігомеризації напівпродуктів на поверхні каталізатора, чому сприяє наявність кислотних центрів. Окиснювальна регенерація повітрям при підвищених температурах відновила втрачену активність каталізатора.

6. На основі отриманих даних можна запропонувати можливі механізми перебігу реакції дегідрохлорування ТХЕ на різних за хімічною природою каталізаторах: механізм E_{1cb} на основних каталізаторах, E_2 - на нейтральних каталізаторах та механізм E_1 на кислотних каталізаторах.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Schmittinger P. Chlorine: Principles and Industrial Practice // Chlorine: Principles and Industrial Practice. 2007.
2. Chlor-alkali industry review 2019-2020. 2020.
3. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2018 році.
4. Ozone Secretariat. Twelfth edition (2018). 2018. 918 p.
5. Kester J.E. Vinylidene Chloride (VDC) // Encyclopedia of Toxicology: Third Edition. Third Edit. Elsevier, 2014. Vol 4, № April 2013. 942–947 p.
6. Tang C. et al. Highly efficient Mg(OH)Cl/SiO₂ catalysts for selective dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane // Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V., 2015. Vol 508. P 10–15.
7. Wessling R.A. et al. Vinylidene Chloride Monomer and Polymers // Van Nostrand's Encycl. Chem. 2005. № 105.
8. Turton D.A., Martin D.F., Wynne K. Optical Kerr-effect study of trans- and cis-1,2-dichloroethene: Liquid-liquid transition or super-Arrhenius relaxation // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. Vol 12, № 16. P 4191–4200.
9. Stach J. et al. Dechlorination of hexachlorobenzene on MWI fly ash // Chemosphere. 1999. Vol 39, № 14. P 2391–2399.
10. De Rivas B. et al. Low-temperature combustion of chlorinated hydrocarbons over CeO₂/H-ZSM5 catalysts // Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V., 2012. Vol 417–418. P 93–101.
11. Yu J. et al. Aerobic biodegradation of chlorinated hydrocarbons by bacillus circulans WZ-12 CCTCC M 207006 under saline conditions // Chinese J. Chem. Eng. Chemical Industry and Engineering Society of China (CIESC) and Chemical Industry Press (CIP), 2013. Vol 21, № 7. P 781–786.
12. Trillas M., Peral J., Domenech X. Photocatalyzed Degradation of Phenol, TiO₂ in a Flow System // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1996. Vol 67. P 237–242.
13. Park Y. et al. Finely-dispersed Ni/Cu catalysts supported on mesoporous silica for the hydrodechlorination of chlorinated hydrocarbons // Stud. Surf. Sci. Catal. 2003.

Vol 146. P 637–640.

14. Van Der Heijden A.W.A.M. et al. Dehydrochlorination of intermediates in the production of vinyl chloride over lanthanum oxide-based catalysts // *Catal. Letters*. 2008. Vol 122, № 3–4. P 238–246.
15. Гликин М.А. et al. К вопросу переработки отходов производства винилхлорида с утилизацией хлора До питання переробки відходів виробництва вінілхлориду з утилізацією хлору. 2000. P 66–68.
16. Pinder A.R. The hydrogenolysis of organic halides // *Synthesis (Germany)*. 1980.
17. Johnstone R.A.W., Wilby A.H., Entwistle I.D. Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation and Its Relation to Other Methods for Reduction of Organic Compounds // *Chem. Rev.* 1985.
18. Lich B. *Applied industrial catalysis*. 1983.
19. Louw R., Manion J.A., Mulder P. Gas-phase thermal hydrogenolysis of organic chlorine compounds: An alternative to incineration // *Resour. Conserv.* 1987.
20. Converti A. et al. Hydrogenolysis of organochlorinated pollutants: Kinetics and thermodynamics // *J. Hazard. Mater.* 1991.
21. WEISS A. Hydrodechlorination kinetics and reaction mechanisms // *J. Catal.* 1966. Vol 6, № 2. P 167–185.
22. Brassler L.J., Mulder W.C. Man and his ecosystem. Proceedings 8th World Clean Air Congress 1989, The Hague, September, 1989. Volume 1 // *Man his Ecosyst. Proc. 8th World Clean Air Congr.* 1989, Hague, Sept. 1989. Vol. 1. 1989.
23. Johnson, Russell W. Hilfman L. Non-catalytic process for the conversion of a hydrocarbonaceous stream containing halogenated organic compounds. US, 1989. № 19.
24. Zhanaveskin L.N., Aver'yanov V.A., Treger Y.A. Prospects for the development of methods for the processing of organohalogen waste. Characteristic features of the catalytic hydrogenolysis of halogen-containing compounds // *Russ. Chem. Rev.* 1996.
25. Hudlicky M. *Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses* (Rylander, Paul N.) // *J. Chem. Educ.* 1980.

26. Tundo P. et al. Chemistry beyond chlorine // Chemistry Beyond Chlorine. 2016.
27. Ohnishi R., Wang W.L., Ichikawa M. Selective hydrodechlorination of CFC-113 on Bi- and Tl-modified palladium catalysts // Appl. Catal. A, Gen. 1994.
28. Coq B., Tijani A., Figuéras F. Particle size effect on the kinetics of p-chloronitrobenzene hydrogenation over platinum/alumina catalysts // J. Mol. Catal. 1991. Vol 68, № 3. P 331–345.
29. Dafinger W.D. et al. Verfahren zur Herstellung von Trichlorethylen: лист EP0432636A1 USA. 1989.
30. Зайдман О. А., Верхутова Е.И., Занавескин Л.Н. Т.Ю.А. Заместительное каталитическое гидрирование хлор производных C2 // Химическая Промышленность. 1991. Vol 9. P 517–522.
31. Heinrichs B. et al. Pd-Ag/SiO₂ sol-gel catalysts designed for selective conversion of chlorinated alkanes into alkenes // Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Masson SAS, 1998. Vol 118. 707–716 p.
32. Ordóñez S., Díez F. V., Sastre H. Catalytic hydrodechlorination of chlorinated olefins over a Pd/Al₂O₃ catalyst: Kinetics and inhibition phenomena // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol 41, № 3. P 505–511.
33. Bozzelli J.W., Chen Y., Steven C. 1, 2-DICHLOROETHANE AND TRICHLOROETHYLENE OVER Rh / SiO₂ CATALYSTS // Chem. Eng. Commun. 1992. Vol 115. P 1–11.
34. Флид М.А., Трегер Ю.А. Винилхлорид: химия и технология. Москва: Калвис, 2008. 584 p.
35. Timmons R.B. et al. Catalytic hydrodehalogenation of polyhalogenated hydrocarbons. US, 1992. № 19.
36. Ordóñez S., Sastre H., Díez F. V. Hydrodechlorination of aliphatic organochlorinated compounds over commercial hydrogenation catalysts // Appl. Catal. B Environ. 2000.
37. Martino M. et al. Hydrodechlorination of dichloromethane, trichloroethane, trichloroethylene and tetrachloroethylene over a sulfided Ni/Mo- γ -alumina catalyst // Appl. Catal. B Environ. 1999. Vol 20, № 4. P 301–307.

38. Weiss A.H., Valinski S., Antoshin G. V. Hydrodechlorination and oligomerization of carbon tetrachloride over nickel Y zeolites // *J. Catal.* 1982.
39. Meyer R.J. et al. Catalytic hydrodechlorination of 1,3-dichl // *Chem. Eng. Sci.* 1999.
40. Gómez-Sainero L.M. et al. Hydrodechlorination of carbon tetrachloride to chloroform in the liquid phase with metal-supported catalysts. Effect of the catalyst components // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000.
41. Gómez-Sainero L.M. et al. Liquid-phase hydrodechlorination of CCl₄ to CHCl₃ on Pd/carbon catalysts: Nature and role of Pd active species // *J. Catal.* 2002.
42. Gao Y. et al. Active catalyst for the hydrodechlorination of perchlorobenzene // *React. Funct. Polym.* 2000.
43. Kulkarni P.P., Kovalchuk V.I., D'Itri J.L. Oligomerization pathways of dichlorodifluoromethane hydrodechlorination catalyzed by activated carbon supported Pt-Cu, Pt-Ag, Pt-Fe, and Pt-Co // *Appl. Catal. B Environ.* 2002.
44. Golubina E. V. et al. The role of Fe addition on the activity of Pd-containing catalysts in multiphase hydrodechlorination // *Appl. Catal. A Gen.* 2006.
45. Wang C. Bin, Lin H.K., Ho C.M. Effects of the addition of titania on the thermal characterization of alumina-supported palladium // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2002.
46. Gregori M. et al. Preparation of Pd/Cu MCM-41 catalysts for hydrodechlorination: Influence of the synthesis procedure // *Microporous Mesoporous Mater.* Elsevier Inc., 2014. Vol 190. P 1–9.
47. Lunin V. V., Lokteva E.S. Catalytic hydrodehalogenation of organic compounds // *Russ. Chem. Bull.* 1996. Vol 45, № 7. P 1519–1534.
48. Dafinger, Willi Dr. chmidhammer L.D. Process for the hydrogenation of chloromethanes // <https://patents.google.com/patent/EP0523553A1/en?q=0523553>. 1991.
49. Bonarowska M. et al. Supported palladium-copper catalysts: Preparation and catalytic behavior in hydrogen-related reactions // *Catal. Today.* 2014.
50. Pirard S.L. et al. Development by the sol–gel process of highly dispersed Ni–Cu/SiO₂ xerogel catalysts for selective 1,2-dichloroethane hydrodechlorination into ethylene // *Microporous Mesoporous Mater.* Elsevier, 2015. Vol 209. P 197–207.

51. Baran R. et al. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on nickel loaded Beta zeolite modified by copper: Influence of nickel and copper state on product selectivity // *Catalysis Today*. 2014.
52. Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing // *Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing*. 2002.
53. Díaz E., Faba L., Ordóñez S. Effect of carbonaceous supports on the Pd-catalyzed aqueous-phase trichloroethylene hydrodechlorination // *Appl. Catal. B Environ.* 2011. Vol 104, № 3–4. P 415–417.
54. Bae J.W., Lee J.S., Lee K.H. Hydrodechlorination of CCl₄ over Pt/γ-Al₂O₃ prepared from different Pt precursors // *Appl. Catal. A Gen.* 2008. Vol 334, № 1–2. P 156–167.
55. Amorim C. et al. Catalytic hydrodechlorination over Pd supported on amorphous and structured carbon // *J. Catal.* 2005.
56. Relations between homogeneous and heterogeneous catalysis VI International Symposium // *Polyhedron*. 1988.
57. Kavalerskaya N.E. et al. Hydrodechlorination of chlorobenzene in the presence of Ni/Al₂O₃ prepared by laser electrodispersion and from a colloidal dispersion // *Kinet. Catal.* 2013. Vol 54, № 5. P 597–606.
58. Yoneda T., Takido T., Konuma K. Hydrodechlorination of para-substituted chlorobenzenes over a ruthenium/carbon catalyst // *Appl. Catal. B Environ.* 2008. Vol 84, № 3–4. P 667–677.
59. Bae J.W. et al. Hydrodechlorination of CCl₄ over Pt/γ-Al₂O₃: Effects of reaction pressure and diluent gases on distribution of products and catalyst stability // *Appl. Catal. A Gen.* 2001. Vol 217, № 1–2. P 79–89.
60. Keane M.A. Hydrodehalogenation of haloarenes over Silica supported Pd and Ni: A consideration of catalytic activity/selectivity and haloarene reactivity // *Appl. Catal. A Gen.* 2004. Vol 271, № 1–2. P 109–118.
61. Карташов Л.М. et al. Квалифицированная переработка хлорорганических отходов промышленных производств // *Химическая Промышленность*. 2004. Vol 7. P 33–39.

62. Gambhir B. Depletion of reactants on a catalytic surface during reaction // *J. Catal.* 1972. Vol 26, № 1. P 82–91.
63. Heinrichs B. et al. Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene: I. Synthesis and characterization // *J. Catal.* 1997.
64. Śrebowata A. et al. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane and dichlorodifluoromethane over Ni/C catalysts: The effect of catalyst carbiding // *Appl. Catal. A Gen.* 2007. Vol 319. P 181–192.
65. Śrebowata A. et al. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on active carbon supported palladium-nickel catalysts // *Catal. Today.* 2007.
66. Kalnes T.N., James R.B. Hydrogenation and recycle of organic waste streams // *Environ. Prog.* 1988.
67. Jin Y.X. et al. Highly stable CsNO₃/SiO₂ catalysts for the synthesis of vinylidene chloride using a gaseous phase method // *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Phys. - Chim. Sin.* 2016. Vol 32, № 2. P 510–518.
68. Hu Y.H. et al. Gas phase dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane over Zn/SiO₂ catalysts: Acidity and deactivation // *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Phys. - Chim. Sin.* 2017. Vol 33, № 5. P 1017–1026.
69. Mochida I. et al. Catalytic Dehydrochlorination of 1,1,2-Trichloroethane(TCE) into 1,1-Dichloroethene(DCE) over Cesium Nitrate Supported on Silica Gel // *Chem. Lett.* 1992. Vol 21, № 3. P 461–464.
70. Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing // *Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing.* 2002.
71. Frankel K.A. et al. Deactivation of hydrodechlorination catalysts. I. Experiments with 1,1,1-trichloroethane // *Appl. Catal. A Gen.* 2001. Vol 205, № 1–2. P 263–278.
72. Moulijn J.A., Van Diepen A.E., Kapteijn F. Catalyst deactivation: Is it predictable? What to do? // *Appl. Catal. A Gen.* 2001.
73. Hughes R. Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts. // *Chem. Eng. Sci.* 1989.
74. Tang C. et al. Highly selective gas-phase synthesis of 1,1-dichloroethylene from

- 1,1,2-trichloroethane over supported amine catalysts // Chem. Res. Chinese Univ. 2015. Vol 31, № 5. P 787–791.
75. Light B.A. et al. Method for producing fluorinated organic compounds. 2007. Vol 2007, № July.
76. Wang H., Tung H.S. Dehydrochlorination of hydrochlorofluorocarbons using pre-treated activated carbon catalysts. 2011. Vol 1, № 19.
77. Tian C. et al. Mesoporous carbon nitride as a basic catalyst in dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane into 1,1-dichloroethene // RSC Adv. 2015. Vol 5, № 126. P 103829–103833.
78. Denny P.J., Twigg M. V. Factors determining the life of industrial heterogeneous catalysts // Stud. Surf. Sci. Catal. 1980.
79. Bartholomew C.H. Mechanisms of nickel catalyst poisoning // Studies in Surface Science and Catalysis. 1987.
80. Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation // Appl. Catal. A Gen. 2001.
81. RESCHETIŁOWSKI W. B. Delmon and G.F. Froment, Editors, Catalyst Deactivation 1994, Elsevier Science BV, Amsterdam (1994), p. 678 ISBN 0-444-81682-8, xiv f465.00/\$265.50. // Appl. Catal. A Gen. 1995.
82. Kim D.I., Allen D.T. Catalytic Hydroprocessing of Chlorinated Olefins // Ind. Eng. Chem. Res. 1997.
83. Scharfe G., ; Wilhelms R.-E. Catalytic conversion of hydrocarbon chlorides to hydrogen chloride and hydrocarbons: лист 3892818 USA. US. № 19. P 1–6.
84. Занавескин Л.Н., Першикова Е.В., Конорев О.А. Переработка четыреххлористого углерода и содержащих его отходов в хлористый метил. 2006. P 10–21.
85. Creighton E.J. et al. Vapour-phase hydrodehalogenation of chlorobenzene over platinum/H-BEA zeolite // Appl. Catal. A, Gen. 1995. Vol 128, № 2. P 275–288.
86. Bodnariuk P. et al. Carbon-chlorine hydrogenolysis over PdRh and PdSn bimetallic catalysts // J. Catal. 1989.
87. Hölderich W., Barfod R., Lindström B. 9th International Symposium on Catalyst Deactivation Lexington, Kentucky, USA // CATTECH. 2002.

88. LaPierre R.B. et al. Hydrodechlorination of 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2-dichloroethylene (p,p'-DDE) in the vapor phase // *J. Catal.* 1978. Vol 52, № 1. P 59–71.
89. Gioia F., Famiglietti V., Murena F. Catalytic hydrodechlorination of 1,2,3-trichlorobenzene // *J. Hazard. Mater.* 1993. Vol 33, № 1. P 63–73.
90. WEISS A. Hydrodechlorination of carbon tetrachloride // *J. Catal.* 1971. Vol 22, № 2. P 245–254.
91. Kim S.Y. et al. Hydrodechlorination of tetrachloromethane over supported Pt catalysts // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995.
92. Campbell J.S., Kemball C. Catalytic fission of the carbon-halogen bond. Part 1. - Reactions of ethyl chloride and ethyl bromide with hydrogen on evaporated metal films // *Trans. Faraday Soc.* 1961.
93. Coq B., Ferrat G., Figueras F. Conversion of chlorobenzene over palladium and rhodium catalysts of widely varying dispersion // *J. Catal.* 1986. Vol 101, № 2. P 434–445.
94. Sharf V.Z. et al. Catalytic activity of metal complexes fixed on a solid support. 4. Hydrogenolysis of chlorobenzenes in the presence of palladium chloride complex deposited on modified silica gel // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1980.
95. Jang B.W.L. B.W.L. Jang, Conversion of polychlorinated hydrocarbons and acetylene over a nickel modified shape selective zeolite catalyst, Ph.D. Dissertation. Arlington, 1992. 112 p.
96. Wiersma A. et al. Process for the selective hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32) // *Catal. Today.* 1996.
97. Bucsi I., Olah G.A. Selective monochlorination of methane over solid acid and zeolite catalysts // *Catal. Letters.* 1992.
98. Song T.Y. et al. Dehydrochlorination of 1, 1, 2-trichloroethane over SiO₂-supported alkali and transition metal catalysts: Tunable selectivity controlled by the acid-base properties of the catalysts // *Appl. Catal. B Environ.* Elsevier, 2018. Vol 236, № April. P 368–376.
99. Anderson J.R., McConkey B.H. Reactions of methyl chloride and of methylene

- chloride at metal surfaces. II. Reactions over evaporated films of titanium and other metals // J. Catal. 1968.
100. van Barneveld W.A.A., Ponc V. On the apparent controversy regarding the effect of alloying on the selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis // J. Catal. 1984.
 101. Zhang Z. Treatment to improve the durability of a hydrodechlorination catalyst and catalyst.pdf: лист WO1999017876B1 USA. 1998.
 102. Choi H.C. et al. Hydrodechlorination of carbon tetrachloride over Pt/MgO // J. Catal. 1996. Vol 161, № 2. P 790–797.
 103. Prati L., Rossi M. Reductive catalytic dehalogenation of light chlorocarbons // Appl. Catal. B Environ. 1999.
 104. Kartashov L.M. et al. Processing the wastes from the production of methyl chloride in the synthesis of olefins from natural gas // Catal. Ind. 2010.
 105. Kirk-Othmer. ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY // Chemical & Engineering News. 1994. Vol 6. 535 p.
 106. WANG Yun, LIANG Yan H.J. Catalytic Behavies of Cr₂O₃ and CrO₃/Cr₂O₃ Catalysts for Gas Phase Fluorination of 2-Chloro-1, 1, 1-trifluoroethane: Active Spedes and Catalyst Deactivation // Chinese J. Inorg Chem. 2017. Vol 33, № 123. P 133.
 107. Han W. et al. Preparation of fluorinated Cr₂O₃ hexagonal prism and catalytic performance for the dehydrofluorination of 1,1-difluoroethane to vinyl fluoride // J. Nanoparticle Res. 2015.
 108. Kovenklioglu S. et al. Direct catalytic hydrodechlorination of toxic organics in wastewater // AIChE J. 1992. Vol 38, № 7. P 1003–1012.
 109. Johnson C.A., Thomas K.M. Applications of Raman microprobe spectroscopy to the characterization of carbon deposits on catalysts // Fuel. 1984.
 110. Mochida I. et al. Catalytic dehydrochlorination over alumina promoted by steam // J. Catal. 1978.
 111. Van Der Avert P., Weckhuysen B.M. Low-temperature catalytic destruction of CCl₄, CHCl₃ and CH₂Cl₂ over basic oxides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004.
 112. Der Avert P. Van, Weckhuysen B.M. Low-temperature destruction of chlorinated

- hydrocarbons over lanthanide oxide based catalysts // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2002.
113. Sofyan Y., Ghajar A.J., Gasem K.A.M. Multiphase equilibrium calculations using Gibbs minimization techniques // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. Vol 42, № 16. P 3786–3801.
114. Nichita D.V., Gomez S., Luna E. Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method // *Comput. Chem. Eng.* 2002. Vol 26, № 12. P 1703–1724.
115. McDonald C.M., Floudas C.A. Global optimization for the phase stability problem // *AIChE J.* 1995. Vol 41, № 7. P 1798–1814.
116. Chan S.H., Wang H.M. Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2000. Vol 25, № 5. P 441–449.
117. Guide O. Aspen HYSYS // *aspentech Oper. Guid.* 2009.
118. Øi L.E. Aspen HYSYS Simulation of CO₂ Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant // *SIMS2007 Conf.* 2007. P 73–81.
119. Peng D., Robinson D.B. A New Two-Constant Equation of State // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976. Vol 15, № 1. P 59–64.
120. Ошин Л. Промышленные хлорорганические продукты. Москва, 1978. 646 p.
121. Перельман Б.В. Краткий справочник химика / ed Некрасов В.. Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1956. 562 p.
122. Mochida I. et al. Linear Free-Energy Relationships in Heterogeneous Catalysis. VI.1 Catalytic Elimination Reaction of Hydrogen Chloride from Chloroethanes on Solid Acids and Bases // *J. Org. Chem.* 1967. Vol 32, № 12. P 3894–3898.
123. Mochida I., Yoneda Y. Elimination Reaction of Hydrogen Chloride from 1,1,2-Trichloroethane on Ion-Exchanged Molecular Sieves // *J. Org. Chem.* 1968. Vol 33, № 5. P 2161–2163.
124. Fujitsu H., Takagi T., Mochida I. Influences of Supporting Silica Gel on the Catalytic Activity of B-18 Crown Ether–KCl Complex for the Selective Dehydrochlorination of 1,1,2-Trichloroethane // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1985. Vol 58,

№ 5. P 1589–1590.

125. Mochida I. et al. Catalytic dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane into 1,1-dichloroethylene over alumina promoted by water // Chem. Lett. 1975. Vol 4, № 7. P 745–746.
126. Степасюк Б.В, Зуєв Д.В. Г.Т.. Синтез вініліденхлориду каталітичним дегідрохлоруванням 1,1,2-трихлоретану // XVIII Міжнародна науково-практична конференція молодих учених і студентів «Політ. Сучасні проблеми науки». Київ: НАУ, 2018. P 7–8.
127. Б.В. Степасюк, І.М. Ремезовський., С.В. Клешня, Т.А. Гаєвська. Гетерогенно-каталітичне дегідрохлорування 1,1,2- трихлоретану // Інноваційні технології: Матеріали науково-технічної конференції студентів, аспірантів, докторантів та молодих учених / ed Бабікова К.О. Київ: НАУ, 2018.
128. Б. В. Степасюк, О. В. Зікрата, Т. А. Гаєвська, О.А. Спаська. Вплив природи поверхні оксидного каталізатора на його активність в реакції дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану // матеріали XVI науково-технічної конференції студентів, аспірантів, докторантів та молодих учених «ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ». Київ, 2019.
129. Степасюк Б. В., Гаєвська Т. А. Білокопитов Ю.В. Гетерогенно-каталітична переробка відходів виробництва вінілхлориду // Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт зі спеціальності « Хімічні технології та інженерія » Збірник тез доповідей науково-практичної конференції / ed Д.В. Б. Дніпро: УДХТУ, 2020. P 70.
130. Степасюк Б.В, Гаєвська Т.А Ляшенко В.О. Гетерогенно-каталітична переробка 1,1,2-трихлоретану зодержанням цінних мономерів // Матеріали XVI науково-технічної конференції студентів, аспірантів, докторантів та молодих учених "Інноваційні технології / ed Горінов П.В Б.К.. Київ: НАУ, 2020. P 430.
131. Stepasiuk B., Haievska T. Selective gas-phase synthesis of 1,1-Dichloroethylene from 1,1,2-Trichloroethane over metal-oxides supported on SiO₂ catalysts // Polit. Challenges of science today. Environmental safety, engineering and technologies. / ed Isaenko V., Boichnko S K. V. Kyiv: NAU, 2020. Vol 20. P 93.

132. Stepasiuk B., Haievska T., Spaska O. Bilokopytov.Y. Catalytic processing of organochlorine wastes into valuable monomers // Ninth World Congress «AVIATION IN THE XXI-st CENTURY» – «Safety in Aviation and Space Technologies». Kyiv: NAU, 2020.
133. Milchert E., Paździoch W. Optimization of dehydrochlorination of waste 1,1,2-trichloroethane to vinylidene chloride // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol 38, № 2. P 391–395.
134. Song T.Y. et al. Dehydrochlorination of 1, 1, 2-trichloroethane over SiO₂-supported alkali and transition metal catalysts: Tunable selectivity controlled by the acid-base properties of the catalysts // Appl. Catal. B Environ. Elsevier B.V., 2018. Vol 236. P 368–376.
135. Бобильов Ю.П. et al. Екологія: базовий підручник для студентів вищих навчальних закладів // วารสารสังคมศาสตร์วิชาการ. Харків: Фоліо, 2014. Vol 7, № 2. 666 p.
136. Бернадинер М.Н. Ш.А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. Москва, 1990. 304 p.
137. Заїкіна Д., Глива В. Основи охорони праці та безпека життєдіяльності // Основи охорони праці та безпека життєдіяльності. 2019.
138. ДСН 3.3.6.042-99 Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. 1999. Р 1–10.
139. ДБН В.2.5-28-2006.Інженерне обладнання будинків і споруд ПРИРОДНЕ І ШТУЧНЕ ОСВІТЛЕННЯ. 2006.
140. Русаловський А.В., Кошуков О.В. П.Т.. Вибір типу та визначення необхідної кількості первинних засобів пожежегасіння // Завдання та методичні матеріали для самостійної роботи студентів з нормативної дисципліни “основи охорони праці”. Київ, 2006.