

На правах рукописи



**Терехов Антон Владимирович**

**Особенности каталитического  
гидродехлорирования  
четырёххлористого углерода в среде  
растворов гидроксида натрия**

Специальность 05.17.04 – технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва - 2013**

Работа выполнена в химико-технологической лаборатории Федерального государственного унитарного предприятия «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»

Научный руководитель

кандидат химических наук  
**Занавескин Леонид Николаевич**  
руководитель НТЦ промышленных технологий  
– заведующий химико-технологической  
лабораторией

Официальные оппоненты

доктор химических наук  
**Ростовщикова Татьяна Николаевна**  
ведущий научный сотрудник кафедры химической  
кинетики, химического факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова

доктор химических наук, профессор  
**Леванова Светлана Васильевна**  
заведующая кафедры технологии органического  
и нефтехимического синтеза, химико-  
технологического факультета СамГТУ

Ведущая организация

Российский государственный университет  
нефти и газа имени И.М. Губкина

Защита состоится 6 декабря 2013 года в 10:00 на заседание диссертационного совета Д. 212.204.02 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан \_\_\_\_ ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д.212.204.02



Староверов Д.В.

## Общая характеристика работы

**Актуальность проблемы.** Четыреххлористый углерод (ЧХУ) являлся одним из крупнотоннажных хлорорганических продуктов. Но в 1987 г. ЧХУ был отнесен к озоноразрушающим веществам и как коммерческий продукт в настоящее время не производится. Однако он образуется в качестве побочного продукта в производстве хлорметанов (хлороформа и метиленхлорида) и в производстве перхлорэтилена исчерпывающим хлорированием углеводородов, или хлоруглеводородов. В случае если не удастся избежать образования ЧХУ, приходится решать вопрос его утилизации.

Сегодня в России хлорметаны выпускаются двумя предприятиями – Чебоксарским и Волгоградским ОАО «Химпром». Суммарный объем кубовых продуктов этих производств составляет 3500—4000 тон в год. Они содержат 82—90% ЧХУ, 1—2% хлороформа, 10—15% хлоруглеводородов  $C_2$ .

Процессы каталитического гидродехлорирования хлоруглеводородов могут быть весьма перспективными при их использовании в технологии переработки хлорорганических отходов. Одним из очевидных достоинств этих процессов является возможность регенерации углеводородного сырья или получения других коммерчески востребованных продуктов. В отличие от сжигания, процессы гидродехлорирования протекают в восстановительной среде, что исключает возможность образования полихлордифенилоксинов и полихлордифенилофуранов, т.е. процесс является экологически предпочтительным.

Физикохимия каталитического гидродехлорирования четыреххлористого углерода в среде водных растворов щелочи в настоящий момент практически не изучена. Не подобрана оптимальная каталитическая система, отсутствуют кинетические данные, нет информации о влиянии воды с растворенным в ней NaOH (NaCl).

Таким образом, исследование процесса каталитического гидродехлорирования ЧХУ и использование полученной информации для разработки промышленной технологии утилизации отходов, содержащих ЧХУ, является актуальной задачей.

**Цель работы.** Установление физико-химических особенностей процесса каталитического гидродехлорирования четыреххлористого углерода в среде растворов гидроксида натрия, определение оптимальных условий процесса и разработка принципиальной технологической схемы утилизации отходов, содержащих четыреххлористый углерод.

**Задачи исследования.**

1. Исследование влияния характеристик катализатора (диаметра зерна и концентрации активного компонента) на процесс гидродехлорирования четыреххлористого углерода.
2. Исследование влияния концентрации раствора NaOH на процесс гидродехлорирования четыреххлористого углерода.
3. Исследование кинетики реакции каталитического гидродехлорирования четыреххлористого углерода.
4. Исследование кинетики реакции каталитического гидродехлорирования гексахлорэтана.
5. Исследование влияния строения полихлорэтанов на скорость и направление процесса гидродехлорирования.
6. Определение оптимальных условий процесса каталитического гидродехлорирования четыреххлористого углерода и разработка принципиальной технологической схемы процесса утилизации отходов, содержащих четыреххлористый углерод.

**Научная новизна.**

1. Впервые изучена кинетика реакции каталитического гидродехлорирования четыреххлористого углерода с получением гексахлорэтана и формиата натрия.
2. Впервые изучена кинетика реакции каталитического гидродехлорирования гексахлорэтана с получением перхлорэтилена.
3. Впервые определены закономерности в реакциях каталитического гидродехлорирования полихлорэтанов в присутствии водного раствора гидроксида натрия.

### **Практическая значимость работы.**

1. Выбран оптимальный катализатор процесса гидродехлорирования четыреххлористого углерода.
2. Определены параметры кинетических уравнений реакций каталитического гидродехлорирования ЧХУ до формиата натрия и гексахлорэтана, а так же реакции гидродехлорирования гексахлорэтана до перхлорэтилена.
3. Определены оптимальные условия процесса гидродехлорирования отходов, содержащих четыреххлористый углерод.
4. Разработана принципиальная технологическая схема процесса утилизации отходов, содержащих четыреххлористый углерод.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), на VI конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2011), на IV Всероссийской конференции по химической технологии (г. Москва, 2012), на XIV международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2012» (Тула, 2012).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 2 статьи, 3 патента и тезисы 4-х докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 106 страницах и включает 18 рисунков и 27 таблиц. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературных источников, включающего 114 ссылок.

### **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, указаны научная новизна и практическая значимость работы, даны основные положения, вынесенные на защиту.

**В первой главе** дан анализ опубликованной научно-технической информации о процессах переработки хлорсодержащих органических отходов. Рассмотрены различные методы переработки четыреххлористого углерода, а также особенности применения различных катализаторов гидродехлорирования четыреххлористого углерода. На основании проведенного анализа литературы сформулированы цели и задачи научного исследования.

**Во второй главе** приводится описание лабораторной установки по гидродехлорированию хлоруглеводородов, методик проведения экспериментов, анализов и обработки экспериментальных данных.

Эксперименты проводились в интервале температур 353-393 К и давлений 101-810 кПа, в автоклаве объемом 300 мл, снабженном мешалкой, клапанами для подачи газов и сброса давления, термопарой, пробоотборником, электронным датчиком давления. Органические продукты анализировали методом газожидкостной хроматографии.

**В третьей главе** приводятся результаты экспериментальных исследований по определению оптимального катализатора процесса, влиянию концентрации щелочи, соотношения водной фазы к органической, концентрации реагентов, давления, температуры и времени проведения опыта на скорость процессов гидродехлорирования четыреххлористого углерода и гексахлорэтана. А также результаты гидродехлорирования хлоруглеводородов этанового ряда.

**В четвертой главе** приводится обсуждение полученных экспериментальных данных.

Основными продуктами реакции гидродехлорирования четыреххлористого углерода на палладиевом катализаторе являются формиат натрия (ФН), гексахлорэтан (ГХЭ) и перхлорэтилен (ПХЭ):



Каталитическое гидродехлорирование  $\text{CCl}_4$  в присутствии растворов гидроксида натрия является гетерофазным процессом, в котором участвуют частицы гетерогенного катализатора, газообразный водород и две несмешивающиеся жидкие фазы — хлорорганические продукты и водный раствор  $\text{NaOH}$  ( $\text{NaCl}$ ), имеющие низкую взаимную растворимость. Анализ катализатора, извлеченного с реакционной массой из реактора, показал, что его частицы содержат, главным образом, воду с незначительными примесями хлорорганических веществ. Этот факт позволил предположить, что основная масса катализатора находится в водной фазе, а  $\text{CCl}_4$  и

другие органические продукты подводятся к частицам катализатора в виде растворов в воде.

Нами экспериментально было показано, что в условиях проведения реакции концентрации растворенных  $\text{CCl}_4$  и  $\text{H}_2$  не зависят от количества растворителя, а определяются условиями растворения: температурой, давлением в системе, концентрацией растворов и пр. Именно этим можно объяснить результаты экспериментов, которые показали независимость скорости процесса гидродеchlorирования  $\text{CCl}_4$  от объема раствора гидроксида натрия при прочих равных условиях.

### Исследование влияния характеристик катализатора

Из литературы известно, что наиболее активными и стабильными в процессах гидрирования хлорорганических продуктов являются палладиевые катализаторы. В работе использовались палладиевые катализаторы на сибуните. Выбор сибунита в качестве носителя катализатора для процесса гидродеchlorирования объясняется тем, что по активности такие катализаторы не уступают катализаторам на активированных углях, имеют высокую механическую прочность и устойчивость к истиранию.

Для определения оптимального размера частиц катализатора была

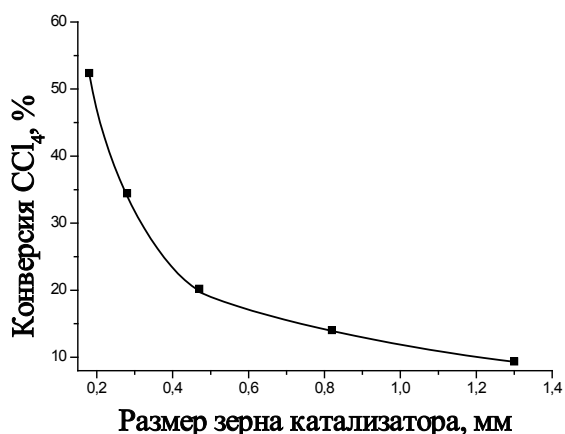


Рис. 1. Конверсия ЧХУ в зависимости от размера частиц катализатора. ( $T=388\text{ K}$ ,  $P_{\text{H}_2}=507\text{ кПа}$ ,  $C_{\text{кат}}=9,5\text{ г/л}$ ,  $C^0_{\text{ЧХУ}}=1,23\text{ моль/л}$ ,  $C_{\text{NaOH}}=3,41\text{ моль/л}$ ,  $\tau=60\text{ мин}$ ,  $C_{\text{Pd}}=2\%\text{ масс.}$ )

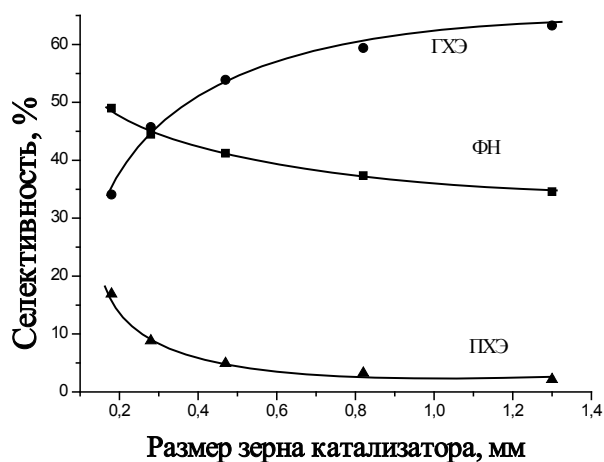


Рис. 2. Селективности продуктов реакции гидродеchlorирования ЧХУ в зависимости от размера частиц катализатора. ( $T=388\text{ K}$ ,  $P_{\text{H}_2}=507\text{ кПа}$ ,  $C_{\text{кат}}=9,5\text{ г/л}$ ,  $C^0_{\text{ЧХУ}}=1,23\text{ моль/л}$ ,  $C_{\text{NaOH}}=3,41\text{ моль/л}$ ,  $\tau=60\text{ мин}$ ,  $C_{\text{Pd}}=2\%\text{ масс.}$ )

приготовлена серия из пяти образцов с разными размерами зерен. Результаты проведенных опытов и условия их проведения представлены на рис. 1 и рис. 2.

Вид зависимости конверсии  $\text{CCl}_4$  от размера зерен катализатора (рис. 1) свидетельствует о том, что на сравнительно крупных образцах процесс, вероятнее всего, протекает в области внутренней диффузии. При размере частиц менее 0,5 мм внутридиффузионное торможение начинает ослабевать, так как увеличивается доля использования внутренней поверхности пор катализатора, и процесс смещается во внутреннюю переходную область.

С увеличением размера частиц влияние внутридиффузионного торможения в большей мере проявляется при протекании той реакции, молекулярность которой выше (рис. 2). В случае гидродеchlorирования  $\text{CCl}_4$  увеличение размера частиц катализатора должно привести к снижению селективности по формиату натрия и увеличению селективности по гексахлорэтану, что и наблюдалось в экспериментах

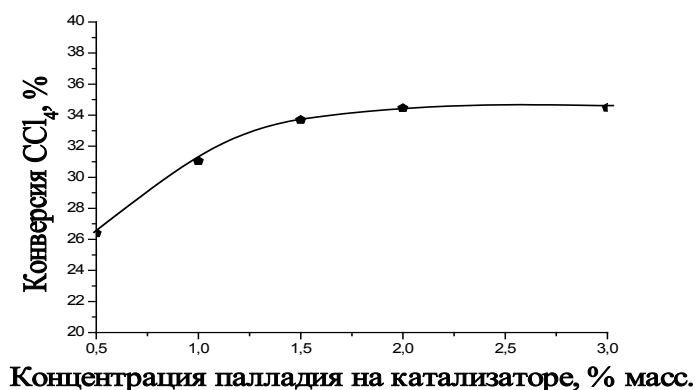


Рис. 3. Конверсия ЧХУ в зависимости от концентрации палладия на катализаторе ( $T=388\text{ K}$ ,  $P_{\text{H}_2}=507\text{ кПа}$ ,  $C_{\text{кат}}=9,5\text{ г/л}$ ,  $C^0_{\text{ЧХУ}}=1,23\text{ моль/л}$ ,  $C_{\text{NaOH}}=3,41\text{ моль/л}$ ,  $\tau=60\text{ мин}$ )

3 раза она выросла только на 7 %. При концентрации  $\text{Pd} \geq 1,5\text{ мас.}\%$  конверсия  $\text{CCl}_4$  практически перестает зависеть от его содержания в катализаторе.

Наблюдаемая зависимость может быть объяснена особенностью текстуры носителя и методикой приготовления катализатора. При небольшом содержании активного компонента (0,5—1,5 мас.%) палладий более или менее равномерно распределен по всей поверхности мезопор. С увеличением концентрации металла

Для определения влияния концентрации палладия на катализаторе были проведены эксперименты, результаты которых представлены на рис. 3. Анализ полученных данных показывает слабую зависимость конверсии  $\text{CCl}_4$  от количества нанесенного на носитель палладия: при увеличении массовой доли Pd в



укрупнение частиц палладия, естественно, не увеличивает поверхность металла и, как следствие, не приводит к увеличению активности катализатора.

На основании результатов проведенных исследований для процесса гидродеchlorирования  $\text{CCl}_4$  выбран катализатор, содержащий 1,5% масс. Pd на микросферическом сибуните фракцией 0,315—0,63 мм. Часовая производительность 1 г этого катализатора составляла 4,5—9,7 г  $\text{CCl}_4$ , в зависимости от условий проведения процесса.

### Влияние концентрации раствора гидроксида натрия

Следующим этапом работы было исследование влияния концентрации раствора NaOH на конверсию  $\text{CCl}_4$  и селективность образования продуктов реакции. Полученные результаты представлены на рис. 4.

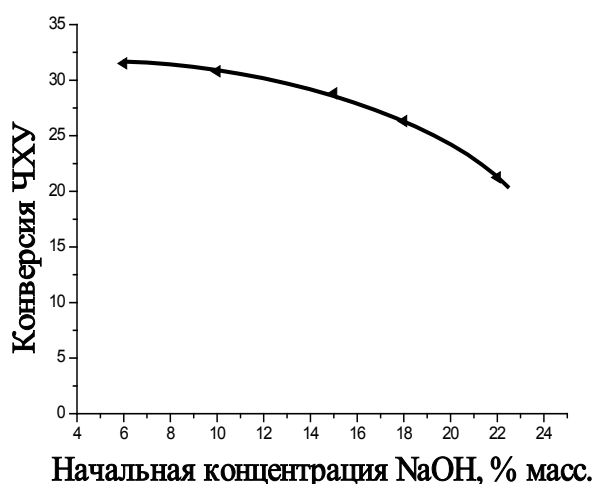


Рис. 4. Конверсия ЧХУ в зависимости от концентрации NaOH. ( $T=383\text{ K}$ ,  $P_{\text{H}_2}=507\text{ кПа}$ ,  $C_{\text{кат}}=9,5\text{ г/л}$ ,  $C^0_{\text{ЧХУ}}=1,23\text{ моль/л}$ ,  $\tau=60\text{ мин}$ )

Снижение конверсии  $\text{CCl}_4$  с ростом концентрации щелочи объясняется высаливающим эффектом NaOH. С учетом уменьшения производительности оборудования с разбавлением раствора для реализации процесса гидродеchlorирования  $\text{CCl}_4$  целесообразно использовать концентрированные растворы

гидроксида натрия.

### Кинетика реакций гидродеchlorирования четыреххлористого углерода до формиата натрия и гексахлорэтана

В процессе гидродеchlorирования  $\text{CCl}_4$  протекают две параллельные реакции образования гексахлорэтана и хлороформа, и обе реакции имеют общую первую стадию диссоциативной адсорбции  $\text{CCl}_4$  на активной поверхности металла с образованием трихлорметильного фрагмента.



Соотношение продуктов реакции гидродеchlorирования  $CCl_4$  определяется условиями проведения процесса (температурой, давлением, концентрациями реагирующих веществ). Такие условия могут быть предсказаны на основании кинетических данных.

Исследование кинетики проводилось в периодическом реакторе при постоянном давлении водорода. Результаты обрабатывались интегральным методом.

Кинетика реакции гидродеchlorирования  $CCl_4$  на палладиевом катализаторе изучена в интервале температур 353-393 К и давлений 101-810 кПа. С учетом того, что исследование процесса проводили в достаточно узком интервале температур и давлений, было сделано допущение о том, что скорость реакции гидродеchlorирования может быть описана степенным уравнением:

$$w_{CCl_4} = k_A \cdot C_{CCl_4}^{mA} \cdot P_{H_2}^{nA} + 2k_B \cdot C_{CCl_4}^{mB} \cdot P_{H_2}^{nB} \quad (5)$$

где  $k_A$ ,  $k_B$  – константы скоростей образования формиата натрия и гексахлорэтана соответственно;  $C_{CCl_4}$ ,  $P_{H_2}$  – концентрации  $CCl_4$  и парциальное давление водорода соответственно.

Для этой цели были проведены эксперименты с варьированием одного из

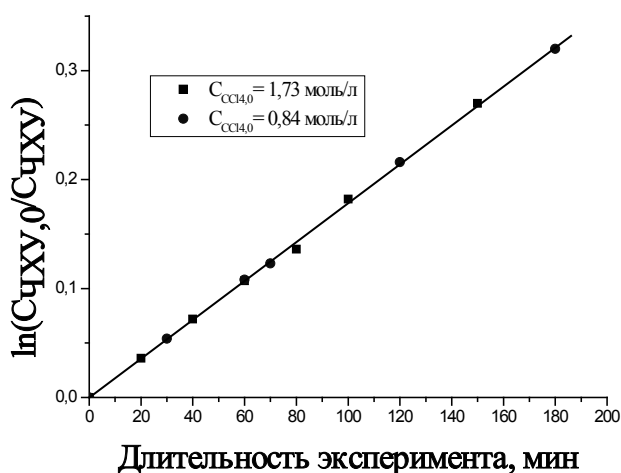


Рис. 5. Линеаризация опытов при интегральной обработке кинетических данных для реакции первого порядка, изученной в периодических условиях ( $T=383$  К,  $P_{H_2}=507$  кПа,  $C_{кат}=13,3$  г/л)

параметров процесса (начальной концентрации  $CCl_4$ , парциального давления водорода, или температуры) при постоянстве других параметров.

Обработка результатов экспериментов по определению порядка по  $CCl_4$ , проведенных при двух различных начальных концентрациях  $CCl_4$ , дала наилучшую сходимость при первом порядке. Графическая интерпретация результатов

представлена на рис. 5.

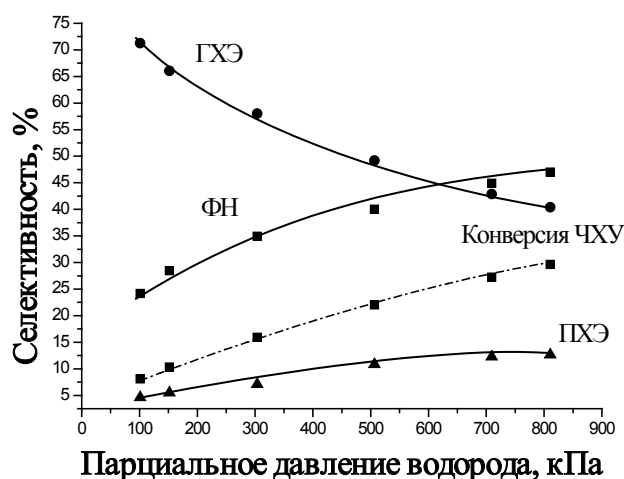


Рис. 6. Конверсия ЧХУ и селективности продуктов реакции в зависимости от парциального давления водорода. ( $T=383$  К,  $C_{кат}=13,3$  г/л,  $C^0_{CHXU}=1,25$  моль/л,  $\tau=60$  мин)

На рис. 6 приведены экспериментальные данные по влиянию парциального давления водорода на конверсию  $CCl_4$  и селективность образования продуктов реакции.

Увеличение парциального давления водорода от 101 до 810 кПа приводит к увеличению селективности по формиату натрия в 2 раза при соответствующем снижении скорости образования гексахлорэтана.

Выражение для интегральной селективности формиата натрия в системе из двух продуктов имеет вид:

$$\frac{1}{\Phi_A} = 1 + \frac{2k_B}{k_A} p_{H_2}^{(nB-nA)} \quad (6)$$

При подстановке в это уравнение экспериментальных данных были получены первый порядок по водороду при образовании формиата натрия и 0,5 для гексахлорэтана.

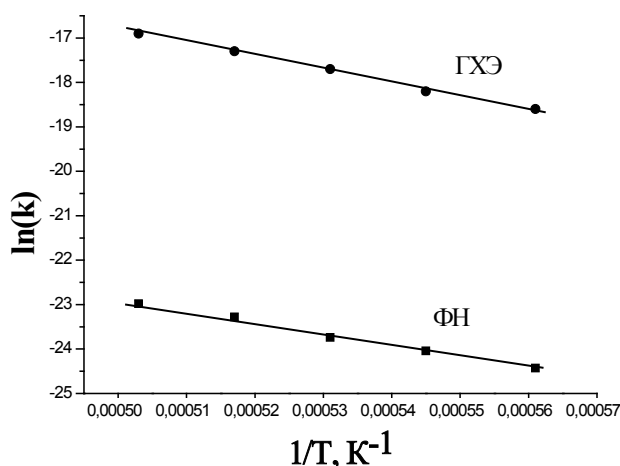


Рис. 7. Линеаризация уравнения Аррениуса для реакции гидродеchlorирования  $CCl_4$ . ( $P_{H_2}=304$  кПа,  $C_{кат}=13,3$  г/л,  $C^0_{CHXU}=1,25$  моль/л,  $\tau=60$  мин)

Для нахождения энергий активации и предэкспоненциальных множителей в кинетических уравнениях были проведены эксперименты при различных температурах процесса.

С помощью экспериментальных данных были рассчитаны константы скорости реакции гидродеchlorирования  $CCl_4$ . Обработка

полученных данных представлена на рис. 7 в координатах линеаризации уравнения Аррениуса.

Увеличение температуры процесса гидродехлорирования  $\text{CCl}_4$  способствует повышенному выходу хлоруглеводородов  $\text{C}_2$ . Результаты эксперимента показали, что энергия активации образования гексахлорэтана на 20% выше, чем у формиата.

Определен вид кинетического уравнения, описывающего скорость реакции гидродехлорирования  $\text{CCl}_4$  до формиата натрия и гексахлорэтана:

$$w_{\text{ЧХУ}} = w_{\text{ФН}} + 2w_{\text{ГХЭ}} \quad [\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{г}_{\text{кат}})], \quad (7)$$

$$w_{\text{ФН}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \cdot \exp[-(41900 \pm 100)/(R \cdot T)] \cdot C_{\text{ЧХУ}} \cdot P_{\text{H}_2} \quad [\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{г}_{\text{кат}})] \quad (8)$$

$$w_{\text{ГХЭ}} = 2,67 \cdot 10^{-1} \cdot \exp[-(50800 \pm 120)/(R \cdot T)] \cdot C_{\text{ЧХУ}} \cdot P_{\text{H}_2}^{0,5} \quad [\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{г}_{\text{кат}})] \quad (9)$$

где  $w_{\text{ФН}}$  и  $w_{\text{ГХЭ}}$  – скорости образования формиата натрия и гексахлорэтана соответственно.

Найденные величины наблюдаемых энергий активации могут свидетельствовать о протекании реакций гидродехлорирования  $\text{CCl}_4$  во внутридиффузионной области.

#### **Кинетика реакций гидродехлорирования гексахлорэтана.**

Образующийся в результате гидродехлорирования ЧХУ гексахлорэтан вступает в дальнейшую реакцию с водородом (уравнение 3).

При гидродехлорировании происходит его адсорбция на поверхность палладия. Симметричность строения молекулы ГХЭ предопределяет его адсорбцию с разрывом сразу двух равноценных связей  $\text{C}-\text{Cl}$ , принадлежащих разным атомам углерода. При этом образуются новые связи палладий–хлор и палладий–тетрахлорэтановая частица ( $^*\text{CCl}_2-\text{Cl}_2\text{C}^*$ ). Диссоциативная адсорбция гексахлорэтана на палладии завершается взаимодействием адсорбированных атомов хлора и водорода с образованием хлористого водорода. После взаимодействия адсорбированных атомов хлора и водорода связи углерод–палладий быстро разрываются, и образуется достаточно прочная двойная связь между атомами углерода.

Кинетика гидродехлорирования гексахлорэтана изучалась в тех же условиях, что и кинетика гидродехлорирования  $\text{CCl}_4$ : в интервале температур 353-393 К и давлений 110-810 кПа. Общий вид уравнения скорости гидродехлорирования гексахлорэтана:

$$w_{ГХЭ} = k_{ГХЭ} \cdot C_{ГХЭ}^m \cdot P_{H_2}^n \quad (10)$$

Графическая интерпретация обработки результата для определения порядка по гексахлорэтану представлена на рис. 8. Обработывая результаты интегральным способом, наилучшая их сходимость наблюдалась при первом порядке по гексахлорэтану.

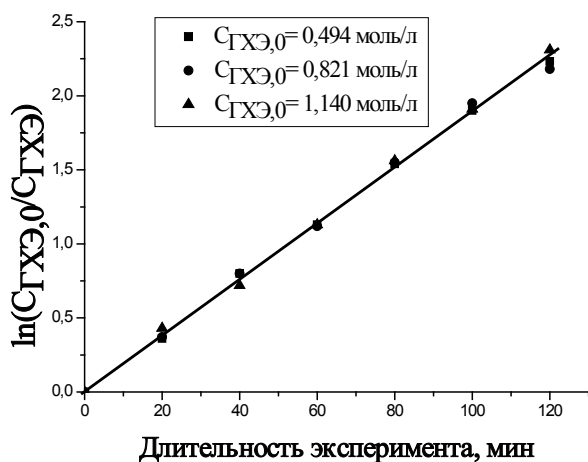


Рис. 8. Линеаризация опытов при интегральной обработке кинетических данных для реакции первого порядка, изученной в периодических условиях ( $T=393\text{ K}$ ,  $P_{H_2}=507\text{ кПа}$ ,  $C_{кат}=9,1\text{ г/л}$ ,  $C_{NaOH}=6,25\text{ моль/л}$ )

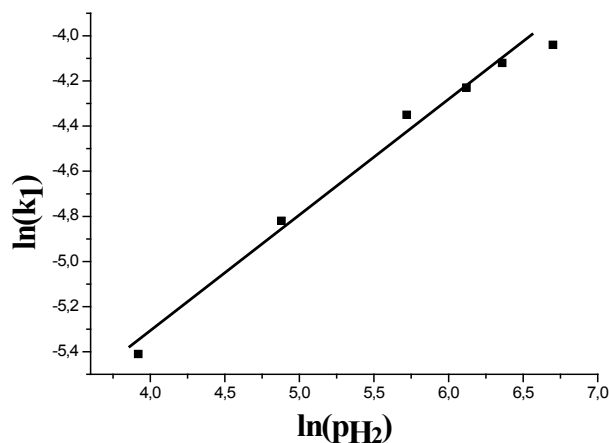


Рис. 9. Линеаризация зависимости  $k_1$  от парциального давления водорода ( $\tau=60\text{ мин}$ ,  $T=373\text{ K}$ ,  $C_{кат}=9,1\text{ г/л}$ ,  $C_{NaOH}=6,25\text{ моль/л}$ )

Обработка экспериментальных данных позволила получить по водороду порядок  $n=0,5$ . Графическая интерпретация обработки результатов представлена на рис. 9.

На рис. 10 представлена линеаризация уравнения Аррениуса для реакции гидрохлорирования гексахлорэтана, после проведения эксперимента при различных температурах. Обработка полученных данных позволила определить наблюдаемую энергию активации, величина которой составляет  $16200 \pm 45\text{ Дж/моль}$  и предэкспоненциальный множитель  $k_0 = 19 \cdot 10^{-6}\text{ л}/(\Gamma_{кат} \cdot \text{Па}^{0,5})$ .

Полученная низкая величина наблюдаемой энергии активации вряд ли может характеризовать реакции, протекающие в кинетической или внутридиффузионной области, но в тоже время соизмерима с теплотой растворения органических веществ в

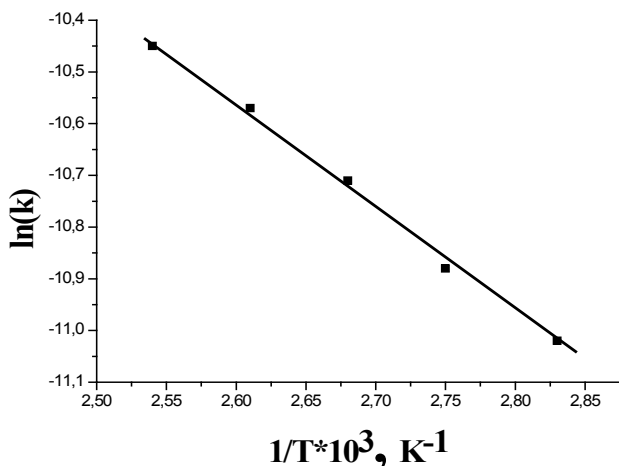


Рис. 10. Линеаризация уравнения Аррениуса для реакция гидродехлорирования гексахлорэтана в среде водного раствора гидроксида натрия ( $P_{H_2}=507$  кПа,  $C_{кат}=9,1$  г/л,  $C_{NaOH}=6,25$  моль/л)

воде. Вероятней всего именно растворимость гексахлорэтана в реакционной массе является лимитирующей стадией процесса его гидродехлорирования.

Таким образом, кинетическое уравнение реакции гидродехлорирования гексахлорэтана на палладиевом катализаторе будет иметь вид:

$$w = 2,1 \cdot 10^{-6} \exp[-(16200 \pm 45)/RT] \cdot C_{ГХЭ} \cdot P_{H_2}^{0,5} \text{ [моль/(л} \cdot \text{с} \cdot \text{г}_{кат})]} \quad (11)$$

### **Особенности протекания реакций каталитического гидродехлорирования пентахлорэтана, 1,1,2,2-тетрахлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана и 1,2-дихлорэтана**

При гидродехлорировании полихлорэтанов, в молекуле которых содержится водород, в присутствии воды имеют место не только реакции отщепления хлора с образованием олефинов, но и реакции заместительного гидрирования (гидрогенолиза). На рис. 11 представлены данные по величине доли реакций отщепления в процессе гидродехлорирования хлорэтанов в зависимости от содержания атомов хлора в их молекуле.

Снижение количества атомов хлора в молекуле хлорэтана приводит к существенному росту доли реакций гидрогенолиза:



В зависимости от количества атомов хлора в молекуле хлорэтана изменяется не только соотношение скоростей реакций замещения и отщепления хлора, но и суммарная скорость процесса гидродехлорирования. На рис. 12 представлена конверсия различных хлорэтанов в зависимости от содержания атомов хлора в их молекуле.

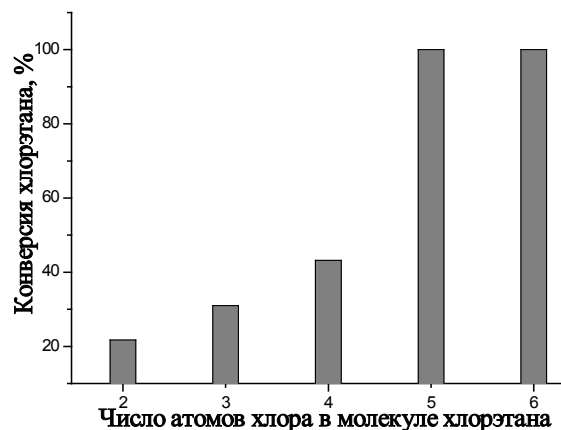
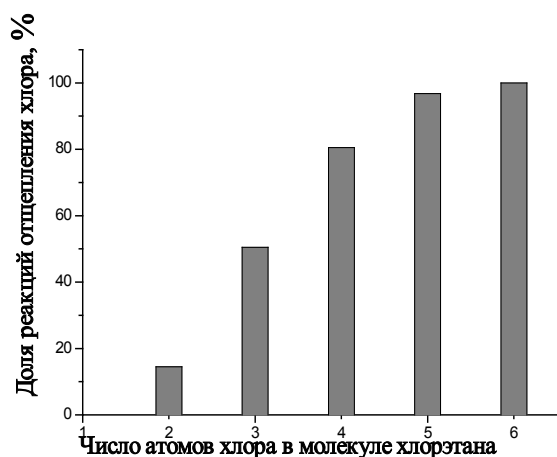


Рис. 11. Доля реакций отщепления при гидродегидрохлорировании хлорэтано в зависимости от числа атомов хлора в их молекуле (*Скат.* = 9,1 г/л;  $T = 373\text{ K}$ ;  $\tau = 60\text{ мин.}$ )

Рис. 12. Конверсия хлорэтано в зависимости от числа атомов хлора в их молекуле (*Скат.* = 9,1 г/л;  $T = 373\text{ K}$ ;  $\tau = 60\text{ мин.}$ )

Полная конверсия и, следовательно, максимальная скорость процесса гидродегидрохлорирования наблюдаются у гексахлорэтано и пентахлорэтано. Конверсия 1,1,2,2-тетрахлорэтано не превышает 43%, а у менее хлорированных продуктов она еще ниже. Уменьшение количества атомов хлора в молекуле хлорэтано приводит к снижению адсорбционной способности этих веществ на палладиевом катализаторе. Вероятней всего именно это является основной причиной снижения скорости процесса гидродегидрохлорирования хлорэтано по мере уменьшения их молекулярной массы. Также это может служить причиной уменьшения не только общей скорости, но и скорости реакций образования олефинов.

Иная картина наблюдается при гидродегидрохлорировании этих же хлорэтано в присутствии водных растворов гидроксида натрия. Анализ состава продуктов реакции показывает, что при проведении реакции гидродегидрохлорирования хлорэтано в присутствии раствора гидроксида натрия (5,72 моль/л) доля собственно реакций каталитического гидрирования крайне низка и не превышает нескольких процентов.

**В пятой главе** приводятся оптимальные условия проведения процесса, рассчитанные с помощью кинетической модели, представлены в таблице 1, и принципиальная технологическая схема процесса гидродегидрохлорирования отходов, содержащих четыреххлористый углерод, представленная на рисунке 13.

Критерием оптимальности служила максимальная производительность аппарата гидродегидрохлорирования. Оптимальное давление определено конструкцией промышленных автоклавов, максимальная величина давления не должна превышать

15 атм. Температура процесса 110-115°C определена нежелательностью образования продуктов уплотнения и закоксовывания поверхности катализатора при более высокой температуре.

Таблица 1. Оптимальные условия процесса гидродеchlorирования ЧХУ.

Параметр	Значение
Катализатор	1,5% Pd на сибуните
Температура, °C	110-115
Давление, атм.	13-14
Время проведения реакции, час.	1,8
Концентрация катализатора, кг/м <sup>3</sup> орг.	80
Концентрация NaOH, % масс.	20

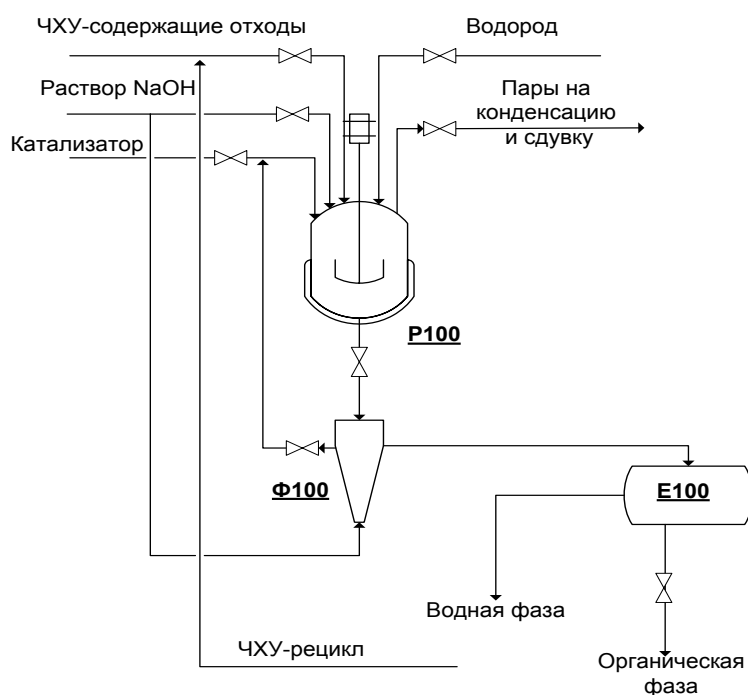


Рис. 13. Принципиальная технологическая схема реакционного узла процесса переработки отходов, содержащих ЧХУ.

Было рассчитано, что для оптимальной производительности и полной конверсии ЧХУ необходим его рецикл. Максимальная производительность аппарата достигается после 1,8 часа реакции. При этом конверсия ЧХУ равна 55%, а органический слой будет иметь следующий состав: ЧХУ 72% масс., гексахлорэтан 11% масс., перхлорэтилен 16% масс.



Результаты проведенных исследований были использованы при разработке принципиальной технологической схемы установки переработки четыреххлористого углерода и содержащих его отходов, блок схема которой представлена на рис.13.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. ГК 16.740.11.0475.

### **Выводы**

1. Определены закономерности реакции каталитического гидродеchlorирования четыреххлористого углерода в среде растворов гидроксида натрия. Показано, что продуктами являются формиата натрия, гексахлорэтан и перхлорэтилен.
2. Установлено влияние концентрации гидроксида натрия на скорость реакции превращения четыреххлористого углерода и выбрана оптимальная его концентрация (до 21% масс.).
3. Выбран оптимальный катализатор процесса гидродеchlorирования четыреххлористого углерода 1,5% масс. палладия на микросферическом сибуните с размером зерна 0,316-0,63 мм.
4. Определены кинетические закономерности реакции каталитического гидродеchlorирования четыреххлористого углерода до формиата натрия. Определены порядки по компонентам, величина наблюдаемой энергии активации и предэкспоненциальный множитель. Показано, что реакция протекает во внутридиффузионной области.
5. Определены кинетические закономерности реакции каталитического гидродеchlorирования четыреххлористого углерода до гексахлорэтана. Определены порядки по компонентам, наблюдаемая энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Показано, что реакция протекает во внутридиффузионной области.
6. Определены кинетические закономерности реакции каталитического гидродеchlorирования гексахлорэтана до перхлорэтилена. Определены порядки по компонентам, наблюдаемая энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Показано, что скорость реакции определяется скоростью растворения гексахлорэтана в водной фазе.

7. Показано, что полихлорэтаны в условиях проведения процесса гидродехлорирования четыреххлористого углерода преимущественно дегидрохлорируются с последующим гидродехлорированием соответствующих хлорэтиленов.
8. Показано, что при гидродехлорировании полихлорэтанов протекает преимущественно реакция отщепления хлора, доля которой снижается по мере уменьшения числа атомов хлора в молекуле.
9. Определены оптимальные параметры процесса гидродехлорирования четыреххлористого углерода: температура - 110-115°C, давление - 13-14 ат, концентрация NaOH – 20% масс., время проведения реакции – 1,8 часа.
10. Предложена принципиальная технологическая схема процесса гидродехлорирования отходов, содержащих четыреххлористый углерод.

#### Публикации по теме диссертации

1. Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Занавескин К.Л., Конорев О.А. Каталитическое гидродехлорирование хлоруглеводородов в среде растворов гидроксида натрия. Часть 1. Превращение четыреххлористого углерода. // Катализ в промышленности, №6, 2012, с. 39-47.
2. Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Занавескин К.Л., Конорев О.А. Каталитическое гидродехлорирование хлоруглеводородов в среде растворов гидроксида натрия. Часть 2. Гидродехлорирование гексахлорэтанов и других полихлорэтанов. // Катализ в промышленности, №2, 2013, с. 28-33.
3. Патент №2478089 РФ. Способ переработки хлорорганических отходов, содержащих четыреххлористый углерод // Занавескин Л.Н, Терехов А.В., Занавескин К.Л. от 23.02.2012. Опубликовано 27.03.2013 Бюл. №9.
4. Патент №2478090 РФ. Способ получения перхлорэтилена // Занавескин Л.Н, Терехов А.В., Занавескин К.Л. от 23.02.2012. Опубликовано 27.03.2013 Бюл. №9.
5. Патент №2484080 РФ. Способ получения формиата натрия // Занавескин Л.Н, Терехов А.В., Занавескин К.Л. от 22.02.2013. Опубликовано 10.06.2013 Бюл. №16.

6. Терехов. А.В., Занавескин Л.Н. Кинетика жидкофазного гетерогенно-каталитического гидродехлорирования четыреххлористого углерода в водно-щелочной среде. // Тез. док. VI конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем. Иваново, 8-12 ноября 2011 г, с. 137.
7. Терехов А.В., Занавескин К.Л. Гидродехлорирование полихлорэтанов. // XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2012», Тула, 21-25 мая 2012, с. 99.
8. Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Молокова Л.Я. Гидродехлорирование четыреххлористого углерода в водно-щелочной среде. // Тез. док. IV всероссийская конференция по химической технологии ХТ-12, М., 18-23 марта 2012, с. 260-263.
9. Терехов А.В., Молокова Л.Я., Занавескин Л.Н., Реакция гидродехлорирования четыреххлористого углерода в присутствии водного раствора NaOH. // Тез. док. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 25-30 сентября 2011, с 428.