

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 544.47:544.344(045)

¹Т.А. Гасвська²Є.С. Бурлаченко³Н.Л. Красільнікова⁴С.М. Плескун⁵С.В. Іванов, д-р хім. наук⁶Ю.В. Білокопитов, д-р хім. наукГЛИБОКЕ ОКИСНЕННЯ ТЕТРАХЛОРМЕТАНУ ТА ГЕКСАХЛОРЕТАНУ
НА ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРАХ^{1, 2, 3, 4}Інститут екології та дизайну, НАУ, e-mail:itt@nau.edu.ua^{5, 6}Кафедра хімії і хімічної технології, НАУ

Проведено порівнювальне дослідження каталітичних властивостей різних оксидів металів у реакції окиснення тетрахлорметану та гексахлоретану. Показано, що активним і стабільним каталізатором при окисненні хлорвуглеців буде той, для якого процеси розкладу хлоридів на поверхні переважають їх утворенню.

Вступ

Хлоровані леткі органічні сполуки типу тетра-хлорметану CCl_4 та гексахлоретану C_2H_6 складають значну частину небезпечних забруднюючих речовин як у повітрі, так і у воді через їх низьку реакційну здатність і широке використання в промисловості. У працях [1–3] є повідомлення щодо способів знешкодження вогнем хлорвмісних продуктів.

Однак ці повідомлення недостатньо інформативні, щоб судити про те якою мірою вони можуть бути реалізовані на практиці та чим вони відрізняються. У багатьох повідомленнях не згадується про необхідність застосування додаткового пального, хоча stále горіння багатьох хлорвуглеців без цього неможливе.

Калорійність хлорвуглеців, що містять 40–70% хлору, становить $(2–3) \times 10^3$ ккал/кг, що недостатньо для стабільного спалювання їх у повітряних сумішах. Завдяки цьому хлорорганічні відходи спалюють у спеціальних пальниках при 1673–2273 К, використовуючи додаткове пальне.

При неповному знешкодженні хлорованих відходів під час їх спалювання може утворюватися фосген, поліхлоровані діоксини та бензофурані. Ці токсичні сполуки поряд з хлорованими алканами, алкенами, ароматикою можуть одержуватися і при високотемпературному спалюванні суміші метану, хлористого водню та кисню.

Аналіз продуктів, які виходять з печей спалювання промислових відходів, показав, що поліхлоровані діоксини і бензофурані з'являються переважно в електроосаджувачах, тобто на виході з печі.

Основний внесок у виникнення діоксинів і бензофурану в процесі спалювання вносять реакції, що каталізуються вкритою сажею та попелом поверхнею.

Уловлений попіл обробляють 1н HCl у киснезбагаченому середовищі при температурі понад 573 К, вводять оброблений попіл у закриту сталеву камеру для термічного розкладання залишкових галоїдних сполук в попілі при температурі понад 833 К та тиску 100 атм [4].

Таким чином, викладені факти дозволяють зробити висновок, що переробка хлоропохідних в полум'ї не гарантує повноти дефіксації зв'язаного хлору навіть при спалюванні в струмені і з використанням додаткового пального. Після перебування в полум'ї горючих хлорвмісних вуглеводнів зберігається ймовірність того, що дефіксація хлору буде незавершеною. Крім цього є ймовірність утворення високотоксичних сполук типу діоксинів.

Високі температури процесу потребують застосування складного, громіздкого, багатоступеневого охолодження продуктів спалювання перед їх абсорбцією. Наявність агресивного середовища в умовах підвищених температур викликає швидку корозію апаратури та передчасний її знос. Знешкодження вогнем неутілізованих хлоропохідних не є ефективним для вирішення існуючої проблеми, хоча на сьогодні використання цього методу завдає менше шкоди порівняно з неконтрольованими викидами або похованням у відвалах.

Найбільш раціональним методом утилізації хлороорганічних відходів є глибоке гетерогенно-каталітичне окиснення.

Використання каталітичних методів дозволяє здійснити практично повну дефіксацію хлору з вихідного хлоровмісного вуглеводню і зробити процес очищення екологічно безвідходним.

Сьогодні єдиною перешкодою щодо впровадження каталітичних методів знешкодження хлоровмісних відходів є відсутність стабільно працюючих активних каталізаторів.

Каталізатори на основі благородних металів проявляють вищу активність у реакціях глибокого окиснення хлоровмісних сполук порівняно з оксидними каталізаторами [5]. Однак їх недоліками є висока вартість і короткий термін активної роботи внаслідок швидкої дезактивації. Перевагою оксидних каталізаторів є їх більш висока стабільність та менша собівартість.

Робіт, в яких вивчали глибоке окиснення хлороорганічних сполук на оксидних каталізаторах, немало [6–7], але систематичних досліджень, в яких було би проведено аналіз вимог до хімічного складу активного і тривало працюючого каталізатора, до цього часу ще не зроблено.

Результати досліджень

За модельні молекули хлоровмісних сполук нами було взято тетрахлорметан та гексахлоретан і досліджено їх окиснення на гетерогенних оксидних каталізаторах.

Для того, щоб рівні між собою об'єми каталізатора мали однакову величину поверхні, зразки каталізаторів готували нанесенням активної маси на інертний носій з великою поверхнею.

Поверхня носія ($S_{\text{пит}} = 166 \text{ м}^2/\text{г}$) виробляється Калуським дослідним заводом і Інститутом хімії НАН України шляхом спікання кварцевого скла та аеросилу.

Для нанесення активної маси – оксидів металів – використовували азотнокислі солі, розчинами яких просочували носій, сушили, а потім прожарювали за умов, які описані в праці [8], з тим щоб з азотнокислих солей одержати Fe_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 , MnO_2 та CuO .

Кількість металу в активній масі для всіх оксидів дорівнювала 2×10^{18} атомів на 1 м^2 поверхні носія.

Досліди проводили в проточному скляному реакторі з нерухомим шаром каталізатора об'ємом 5 мл на експериментальній установці (рис. 1).

Реакційну суміш певного вмісту CCl_4 (або гексахлоретану) в повітрі готували насичення останнього при заданій температурі в системі “випарник–конденсатор”. Аналіз вихідних речовин та продуктів реакції проводили хроматографічно із застосуванням колонок з цеолітами CaX (аналіз на CO , O_2 та N_2) та з тефлоном, на який нанесено 10 % дибутилфталату (аналіз на COCl_2 та Cl_2).

Кран 4 виконує функції перемикача потоку. Він подає на кран-дозатор 5 продукти реакції або вихідну реакційну суміш. Це робить можливим використання одного і того самого дозуючого об'єму при аналізі продуктів реакції і початкової реакційної суміші, а отже, дозволяє точно визначити ступінь перетворення CCl_4 (або гексахлоретану). У випадку, коли кран 4 встановлено так, як показано на рис. 1 (суцільні лінії), на кран-дозатор 5 подаються продукти реакції.

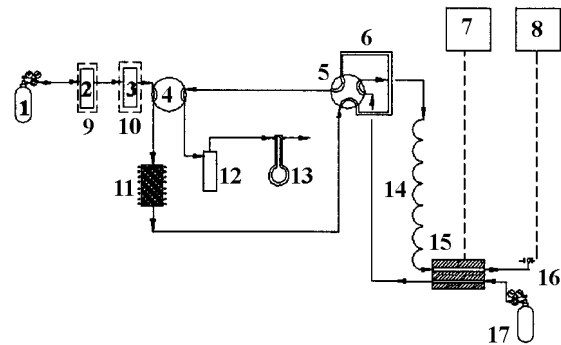


Рис. 1. Принципова схема дослідної установки: 1 – балон з воднем; 2 – випарник з CCl_4 (або C_2Cl_6); 3 – конденсатор; 4 – чотириходовий кран; 5 – шестиходовий кран; 6 – калібрований об'єм; 7, 8 – потенціометри; 9, 10 – термостати; 11 – реактор; 12 – пастка для продуктів; 13 – реометр; 14 – хроматографічна колонка; 15 – катарометр; 16 – полум'яно-іонізаційний детектор; 17 – балон з гелієм

Якщо кран 4 повернути на 90° (пунктирні лінії), на кран-дозатор 5 буде подаватися вихідна реакційна суміш. Попередні досліди показали, що без каталізатора або лише в присутності носія тетрахлорметан і гексахлоретан практично не окиснюються майже до температури 523 К.

Порівнювальне дослідження каталітичних властивостей різних оксидів металів у реакції окиснення тетрахлорметану і гексахлоретану проводили в однакових умовах.

У процесах окиснення між реакційною здатністю поверхні оксидів та їх каталітичною активністю існує певна залежність. Цю реакційну здатність можна характеризувати енергією зв'язку кисню з поверхнею каталізатора q .

Залежність між q та каталітичною активністю оксидів щодо великої кількості процесів окиснення передається графічно вулканоподібною кривою, причому максимум активності приблизно відповідає половині теплового ефекту каталітичної реакції [9].

Тепловий ефект реакції

$\text{CCl}_4 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{Cl}_2$
становить 70,54 ккал/моль або 35,2 ккал/г-атом кисню, тобто половина теплового ефекту дорівнює 17,6 ккал/г-атом кисню.

Отже, оптимальними каталізаторами можуть бути оксиди металів з $q_s = 17,6$ ккал/г-атом кисню. Значення величин енергії зв'язку кисню з поверхнею взято з праці [10].

Каталітичну активність оксидів металів оцінювали за ступенем перетворення тетрахлорметану або гексахлоретану при одній і тій самій температурі 523 К (об'ємна концентрація хлоровуглеців в повітрі – 0,3%, об'ємна швидкість – 180 г^{-1}). Результати дослідів показано на рис. 2.

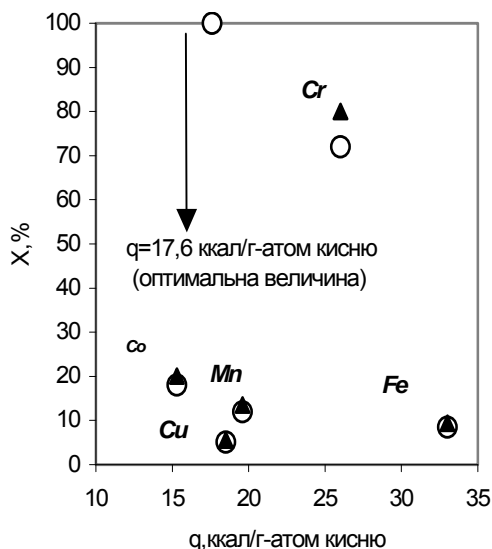


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення тетрахлорметану (○) і гексахлоретану (▲) від енергії зв'язку кисню з поверхнею каталізатора

Із рис. 2 видно, що принцип енергетичної відповідності не виправдовується: оксиди міді, кобальту та марганцю, для яких енергія зв'язку близька до оптимальної 17,6 ккал/г-атом кисню, є менш активні за оксид хрому.

На рис. 2 наведено дані про ступінь перетворення тетрахлорметану та гексахлоретану на зразках каталізаторів після виходу їх на практично стаціонарний режим роботи. На початку проведення реакції усі каталізатори працювали більш активно, ніж в стаціонарному стані. Це можна пояснити тим, що поряд з окисненням хлоровуглеців на поверхні каталізаторів відбуваються процеси утворення та руйнування хлоридів металів.

При сучасному стані каталітичної науки принцип енергетичної відповідності необхідно розглядати як напівемпіричний та розрахунки на його основі придатні тільки для наближеного орієнтування при підборі каталізаторів.

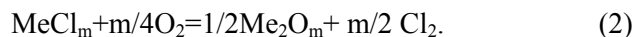
Задача передбачення каталітичної дії навіть для реакцій глибокого окиснення залишається і на сьогодні досить складною тому, що на просту залежність від енергії зв'язку кисню впливає велика кількість інших факторів.

Так, присутність атомів галоїду, зокрема хлору, в молекулах органічних речовин значно ускладнює процес їх глибокого окиснення порівняно з іншими органічними речовинами.

Утворення хлору в продуктах реакції буде сприяти хлоруванню поверхні каталізаторів:



Тому важливо, щоб поверхневі хлориди легко розкладалися, тобто щоб легко відбувалася реакція



Наскільки можливим є перебіг реакцій (1) та (2) може свідчити величина зміни вільної енергії Гібса цієї реакції.

Величини зміни вільної енергії Гібса реакцій (1) і (2) розраховували при температурі 523 К і співставили їх зі ступенем перетворення тетрахлорметану (або гексахлоретану) при цій самій температурі. Результати показано на рис. 3.

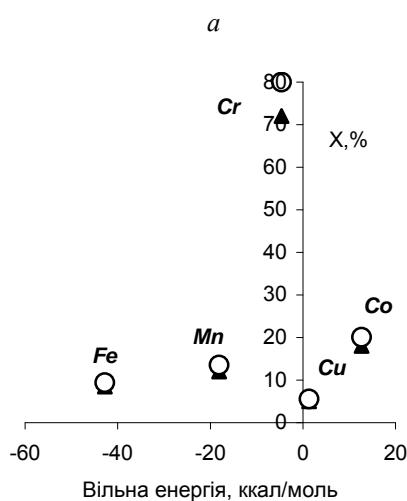
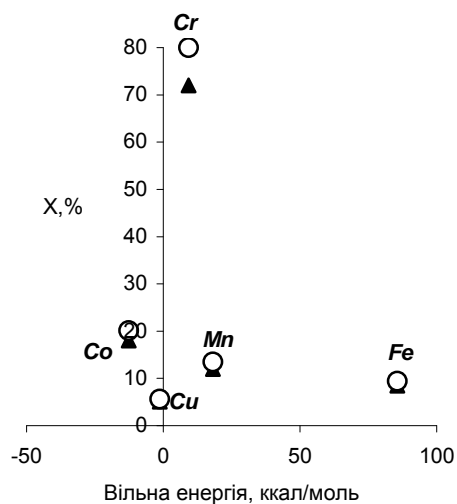


Рис. 3. Залежність ступеня перетворення тетрахлорметану (○) і гексахлоретану (▲) від вільної енергії реакції хлорування оксидів металів (а) окиснення хлоридів металів (б)

Найбільш активним серед оксидів металів є оксид хрому, для якого вільні енергії Гібса мають невеликі значення, причому для реакції утворення хлориду хрому воно є позитивним, а для окиснення хлориду хрому – негативним, тобто реакція розкладання хлориду хрому є самочинною і переважає. Цим, очевидно, можна пояснити, чому каталізатор CrCl_3 працює практично так само, як Cr_2O_3 .

В окремо поставленому досліді при продуванні повітря над CrCl_3 при температурі 523 К дійсно спостерігали виділення хлору. Звичайно, розгляд проблеми утворення та розкладу хлоридів ми спростили, припустивши, що утворюються лише хлориди, а не інші хлоровмісні сполуки на поверхні, наприклад, оксихлориди. В подальших дослідженнях ми сподіваємося застосувати спектроскопічні методи і розглянути також природу хлоровмісних сполук на поверхні каталізаторів.

Висновок

Співставлення результатів дослідів щодо окиснення тетрахлорметану і гексахлоретану на оксидах металів з розрахованими величинами вільної енергії реакцій хлорування оксидів металів та окиснення хлоридів металів показали, що активним та стабільним каталізатором при окисненні хлорувуглеців буде той, для якого процеси розкладу хлоридів на поверхні переважають їх утворення.

Література

1. Фокин А.В. Защита окружающей среды и химическая экология // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, №3. – С. 499–506.
2. Толстиков Г.А., Шаванов С.С. Разработка экологически сбалансированных промышленных технологий получения хлорсодержащих мономеров // Успехи химии. – 1991. – Т.60, №3. – С. 620–626.
3. *Thermolys* of chlorinated organic compounds / E.S. Lahaniatis, E. Clausen, K. Fytianos et al. // *Naturwissenschaften*. – 1988. – Vol. 75, N2. – P. 93–94.
4. *Factors* affecting the gas-phase thermal decomposition of chlorinated aromatic hydrocarbons / B. Dellinger, D.L. Yall, W.A. Rubey et al. // *U.S. Environ. Prot. Agency, Res. Dev.-[Rep.] EPA 1994, EPA 600/9-94/015. Incineration Treat. Hazard. Waste*. – P. 65–78.
5. *Activity* and product distribution of alumina supported platinum and palladium catalysts in the gas-phase oxidative decomposition of chlorinated hydrocarbons / J.R. González-Velasco, A. Aranzabal, J.I. Gutiérrez-Ortiz et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1998. – Vol. 19, N 3–4. – P. 189–197.
6. *Sung D. Y., In-Sik N.* Characteristics of chromium oxides supported on TiO_2 and Al_2O_3 for the decomposition of perchloroethylene // *J. Catalysis*. – 2004. – Vol. 221, N2. – P. 601–611.
7. $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ catalysts for the total oxidation of methane and chloromethane / D. Döbber, D. Kießling, W. Schmitz et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – Vol. 52. – P. 135–143.
8. *Каталитические* свойства окислов металлов IV периода периодической системы в отношении окислительных реакций. III. Окисление бензола / О.Н. Кимхай, В.В. Поповский, Г.К. Боресков и др. // *Кинетика и катализ*. – 1971. – Т.12, № 2. – С. 371–377.
9. *Голодец Г.И.* Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – К.: Наук. думка, 1977. – 359 с.
10. *Сазонов В.А., Поповский В.В., Боресков Г.К.* Каталитическая активность окислов металлов и энергия связи кислорода // *Кинетика и катализ*. – 1968. – Т.9, №2. – С. 312–318.

Стаття надійшла до редакції 03.03.05.

Т.А. Гаевская, Е.С. Бурлаченко, Н.Л. Красильникова, С.М. Плескун, С.В. Иванов, Ю.В. Белокопытов
Глубокое окисление тетрахлорметана и гексахлорэтана на гетерогенных катализаторах

Проведено сравнительное исследование каталитических свойств различных оксидов металлов в реакции окисления тетрахлорметана и гексахлорэтана. Показано, что активным и стабильным катализатором при окислении хлоруглеродов будет тот, для которого процессы разложения хлоридов на поверхности преобладают над их образованием.

Т.А. Gaievskaya, E.S. Burlachenko, N.L. Krasil'nikova, S.M. Pleskun, S.V. Ivanov, Yu.V. Belocopitov
Deep oxidation of tetrachloromethane and hexachloroethane on the heterogeneous catalysts

The comparative research of catalytic properties of various oxides of metals in an oxidation reaction of a tetrachloromethane and hexachloroethane is conducted and is exhibited, that active and stable catalyst at oxidation chlorocarbons will be for which the processes of decomposing of chlorides on a surface dominate above their formation.