

Список літератури

1. Зайцев Ю.В. Механика разрушения для строителей.: Учеб. пособие для строит. вузов. – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
2. Партон В.З., Морозов Е.М. Механика упругопластического разрушения. – М.: Наука, 1985. – 502 с.
3. Разрушение / Под ред. Г. Либовиц. – М.: Мир, 1973. – 1977. – Т. 1, 2, 4, 5, 7.
4. Loeber J.F., Sih G.C., J. Appl. Mech., 34 /1967/. Рус. пер. №1, 131.
5. Колчунов В.И. Развитие гипотез механики разрушения в расчете железобетонных конструкций / Киевск. гос. техн. ун-т стр-ва и архитектуры. – К., 1994. – 50 с. – Деп. в ВИНТИ 27.10.94, № 2076-Ук94.
6. Мурашев В.И. Трещиностойчивость, жесткость и прочность железобетона. – М.: Машстройиздат, 1950. – 268 с.
7. Гаттас Антуан Фуад. Трещиностойкость стержневых железобетонных элементов: Дис. ... канд. техн. наук. – К., 1994. – 244 с.
8. Немировский Я.М., Кочетков О.И. Влияние работы растянутой и сжатой зон бетона на деформации обычных изгибаемых железобетонных элементов после возникновения в них трещин // Особенности деформаций бетона и железобетона и использование ЭВМ для оценки их влияния на поведение конструкций / Под ред. А.А. Гвоздева, С.М. Крылова. – М.: Стройиздат, 1969. – С. 106–156.
9. Шамуратов Б.Ш. Ширина раскрытия нормальных трещин в железобетонных элементах: Дис. ... канд. техн. наук. – К., 1987. – 190 с.
10. Мохамед Дауд Попал. Податливость узлов монолитных железобетонных рам: Дис. ... канд. техн. наук. – К., 1995. – 292 с.
11. Колчунов В.И. Анализ деформирования растянутой зоны железобетонного элемента после нарушения сплошности бетона // Тр. ХГАЖТ. – Вып. 27. – Харьков, 1996. – С. 87–104.
12. Усманов В.Ф. Влияние предварительного нагружения сборных элементов на трещиностойкость и деформативность сборно-монолитных конструкций: Дис. ... канд. техн. наук. – К., 1980. – 181 с.
13. Бачинский В.Я., Каюмов Р.Х., Чернобаев В.И., Гольшев А.Б. Устойчивость внецентренно-сжатых железобетонных стержней, упруго защемленных по концам // Строительные конструкции. – Вып. XIX. – К., 1972. – С. 14–19.

Стаття надійшла до редакції 10.06.02.

УДК 541.128.13

ББК 544.3

Ю.В. Білокопитов, д-р хім. наук. старш. наук. співроб.,
С.В. Іванов, д-р хім. наук. проф.,
В.М. Ледовських, д-р хім. наук. проф.,
Ю.О. Сергучов, д-р хім. наук. проф.

МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЇ ГІДРОГЕНОЛІЗУ ХЛОРОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Досліджено механізм реакції гідрогенолізу хлорпохідних бензолу. Показано, що реакція відбувається в хемосорбованому стані, лімітуючою стадією є дисоціативна хемосорбція хлорбензолів. Доведено, що процес обміну декількох атомів хлору в поліхлорбензолах на водень здійснюється послідовно.

Проблема переробки відходів промислових виробництв з метою одержання вуглецевих матеріалів та пального є зараз дуже актуальною. При виробництві хлорорганічних сполук через недосконалість технології на різних стадіях синтезу утворюються хлорорганічні відходи. Речовини, що містяться в цих відходах, здатні викликати хронічні отруєння, проявляють мутагенну активність, ослаблюють імунний захист, призводять до небезпечних захворювань.

Найбільш перспективним способом переробки та знешкодження вказаних відходів є газофазний каталітичний гідрогеноліз. У процесі гідрогенолізу залежно від умов проведення реакції утворюються вуглеводні або їхні менш хлоровані аналоги, а також хлористий водень. Указані продукти реакції легко розділяються і в подальшому можуть знайти використання як пальне або перероблятися в корисні сполуки. Важливим є те, що в процесі гідрогенолізу хлорорганічні

речовини не утворюють токсичні сполуки типу діоксинів, що може бути при проведенні реакцій окиснення вказаних відходів.

Для свідомого та раціонального вибору оптимальних каталізаторів процесу гідрогенолізу потрібно знати механізм цієї реакції.

Об'єктами дослідження реакцій каталітичного гідрогенолізу вибрано гексахлорбензол та ізомери різних поліхлорбензолів, які утворюються як проміжні сполуки при гідрогенолізі гексахлорбензолу (1,2,4,5-тетрахлорбензол (1,2,4,5-ТетХБ), 1,2,4-трихлорбензол (1,2,4-ТХБ), 1,2-дихлорбензол (1,2-ДХБ), хлорбензол) і входять до складу відходів багатьох промислових виробництв.

Дослідження проводили на нікель-хромовому каталізаторі при температурах 400–600 К.

Кінетичні експерименти здійснювали в скляному безградієнтному реакторі Корнійчука [1], а досліди із спільного гідрування хлорбензолу та бензолу – у скляному проточному реакторі (внутрішній діаметр 5 мм) з тим же зразком каталізатора. Час контакту підтримували 1–10 с. Реакційну суміш готували насиченням водню або гелієво-водневої суміші парою хлорорганічних сполук, які знаходилися у випарювачі при заданій температурі.

Кінетичні дослідження проводили при зміні концентрації водню в діапазоні 0,005–0,04 моль/л, а хлорорганічних сполук 1×10^{-5} – $1,5 \times 10^{-3}$ моль/л. У зв'язку з низьким парціальним тиском пари гексахлорбензолу дослідження проводили в діапазоні концентрацій 1×10^{-5} ÷ $7,6 \times 10^{-5}$ моль/л.

Залежності швидкості реакцій від концентрації вихідних речовин вивчали, підтримуючи постійною концентрацію одного з реагентів – водню або хлорорганічної сполуки.

Продуктами гідрогенолізу хлорбензолів були бензол та хлорбензоли з меншою кількістю атомів хлору ніж у вихідній сполуці. При цьому продукти гідрування ароматичного кільця – циклогексен, циклогексадієн, циклогексан – не утворюються.

При спільному гідруванні хлорбензолу та бензолу кількість останнього при підвищенні температури реакції збільшується (рис. 1, крива 1), а хлорбензолу спадає до нуля (крива 2). При проведенні цього досліду у вихідній реакційній суміші концентрації бензолу і хлорбензолу у водні підтримували відповідно 8×10^{-4} та 6×10^{-4} моль/л, а об'ємну швидкість – 2400 год^{-1} .

Розрахунок матеріального балансу за вуглецем показав, що кількість бензолу на виході з реактора збільшується саме на ту величину, на яку спадає концентрація хлорбензолу. Бензол не гідрується і при припиненні подачі хлорбензолу в реактор. Однак через деякий час (≈ 1 год) у продуктах реакції з'являються циклогексен та циклогексан. Повністю активність каталізатора в реакції гідрування бензолу відновлюється прогрівом його при 573 К в потоці водню, коли вже припинялося виділення хлористого водню з поверхні.

Отже, при наявності на поверхні нікель-хромового каталізатора хемосорбованих атомів хлору або хлороводню процес гідрування ароматичного кільця не відбувається.

Продуктами гідрування бензолу є циклогексен та циклогексан. Циклогексадієну не виявлено. У присутності Cr_2O_3 ефективно відбувається реакція трансгалогенування галоїдбензолів [2]. Перехід атома галоїду від однієї молекули галоїдбензолу до іншої молекули на поверхні каталізатора є можливим лише у разі дисоціативної адсорбції молекули з утворенням фенільної групи та атомів галоїду або водню. Можна припустити, що присутність на поверхні каталізатора атомів хлору в наших експериментах сприяє дисоціативній адсорбції водню в реакції гідрогенолізу.

Для перевірки можливості взаємодії хлорбензолів із хемосорбованим воднем після проведення реакції гідрогенолізу 1,2,4,5-ТетХБ при 483 К водень у реакційній суміші був замінений на гелій. Незважаючи на відсутність водню в газовій фазі, реакція гідрогенолізу 1,2,4,5-ТетХБ продовжувалася довгий час (рис. 2). Ці дані підтверджують той факт, що реакція гідрогенолізу хлорбензолів відбувається за рахунок водню, який хемосорбований на поверхні та в об'ємі каталізатора.

Результати досліджень гідрогенолізу 1,2-ДХБ (рис. 3, а) показують, що селективність щодо хлорбензолу з підвищенням температури реакції спадає, а для бензолу зростає. Це свідчить про те, що хлорбензол, який утворюється в реакції, у подальшому перетворюється в бензол.

При гідрогенолізі 1,2,4-ТХБ (рис. 3, б) із підвищенням температури селективність щодо 1,2-ДХБ та 1,4-ДХБ спадає, для бензолу неперервно зростає, а для хлорбензолу проходить через максимум. Це свідчить про те, що 1,2-ДХБ та 1,4-ДХБ і хлорбензол є проміжними продуктами гідрогенолізу 1,2,4-ТХБ до бензолу.

Варіювання часу контакту τ реакційної суміші, що містить гексахлорбензол та водень, показує, що при збільшенні τ селективність щодо пентахлорбензолу, 1,2,4,5-ТетХБ та 1,2,3,4-ТетХБ спадає, а для 1,2,3-ТетХБ, 1,2,4-ТХБ, 1,2-ДХБ проходить через максимум тоді, як для хлорбензолу та бензолу неперервно зростає (рис. 4).

Таким чином, збільшення часу контакту сприяє послідовному перетворенню більш хлорованих бензолів у менш хлоровані. Ці дані свідчать про те, що гідрогеноліз хлорзаміщених бензолів відбувається за подібними механізмами через послідовне утворення менш хлорованих бензолів. Схожість механізмів реакцій гідрогенолізу хлорбензолів підтверджується також близькістю величин порядків реакцій для реагентів та теплоти активації реакцій (див. таблицю).

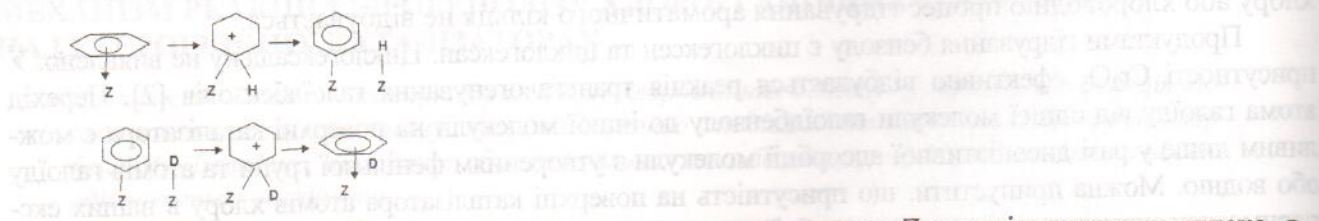
Порядки реакцій щодо речовин та теплоти активації реакцій гідрогенолізу хлорбензолів

Параметр	Речовина				
	C_6H_5Cl	1,2- $C_6H_5Cl_2$	1,2,4- $C_6H_5Cl_3$	1,2,4,5- $C_6H_5Cl_4$	C_6Cl_6
Порядок щодо вихідної речовини	0,4	0,3	0,4	0,3	0,8
Порядок щодо водню	0,5	0,4	0,5	0,3	0,2
Теплота активації, кДж/моль	75 ± 4	71 ± 4	75 ± 6	62 ± 5	56 ± 4

Значення порядків реакції для гексахлорбензолу дещо відрізняється від цих величин для інших хлорбензолів, оскільки дослідження для нього проводилися при більш низьких концентраціях його у водні, що повинно призводити до збільшення порядку [3].

Видно, що порядки реакції для вихідних реагентів для різних хлорбензолів менше за одиницю. Отже, реакція гідрогенолізу відбувається у хемосорбованому стані. Кінетичні залежності швидкості реакції від концентрації для всіх досліджених хлорбензолів не мають максимумів, що дає підставу для припущення про адсорбцію молекул хлорбензолів та водню на різних активних центрах катализатора.

Зараз вважається встановленим той факт, що адсорбція бензолу в багатьох випадках відбувається за дисоціативним механізмом [4–7]. Наприклад, реакцію дейтерообміну в молекулі бензолу уявляють таким чином [8]:



Спочатку молекула бензолу утворює з активним центром Z катализатора π -комплекс, в якому ароматичне кільце розташовується паралельно поверхні. У процесі реакції молекула повертається на $90^\circ C$ і поверхневий π -комплекс переходить у σ -комплекс (із sp^2 -гібридизації атом вуглецю переходить у sp^3 -гібридизацію) з подальшим відщепленням водню або дейтерію. Хемосорбована фенільна група взаємодіє з хемосорбованим атомом дейтерію і знову повертається в π -зв'язаний стан. Такі процеси можуть повторюватися декілька раз, поки не відбудеться десорбція молекули з поверхні катализатора.

На користь дисоціативної адсорбції свідчать також результати досліджень обміну атома галогена галогенбензолів на атом водню з другої молекули в присутності гетерогенного катализатора.

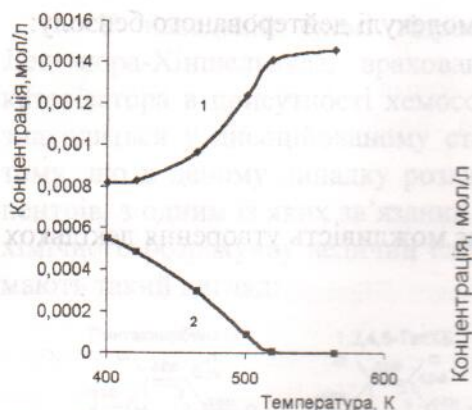


Рис. 1. Залежність концентрацій бензолу (1) та хлорбензолу (2) у реакційній суміші від температури при їх спільному гідруванні на нікель-хромовому каталізаторі

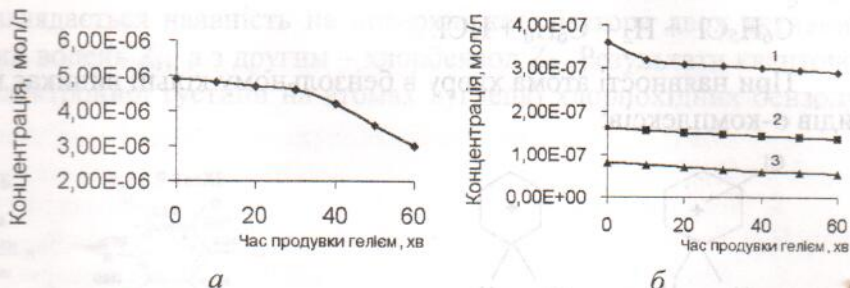


Рис. 2. Зміна в часі концентрації продуктів гідрогенізу 1,2,4,5-ТетХБ після видалення з реакційної суміші водню і продукції каталізатора гелієм: а – 1,2,4-ТХБ; б – бензол (1), 1,2-ДХБ (2), 1,4-ДХБ (3)

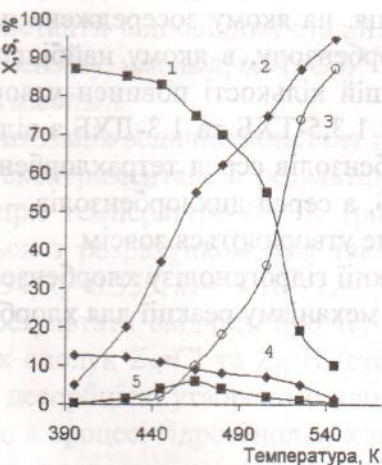
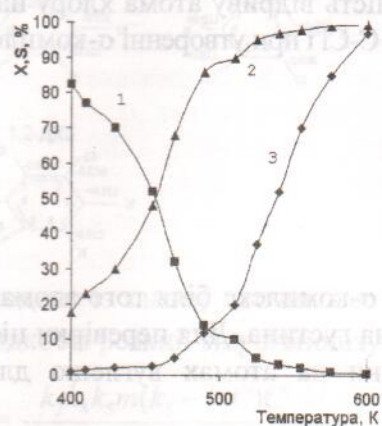


Рис. 3. Залежність конверсії X та селективностей S від температури: а: 1 – хлорбензол; 2 – бензол; 3 – 1,2-ДХБ; б: 1 – 1,2-ДХБ; 2 – 1,2,4 –ТХБ; 3 – бензол; 4 – 1,4-ДХБ; 5 – хлорбензол

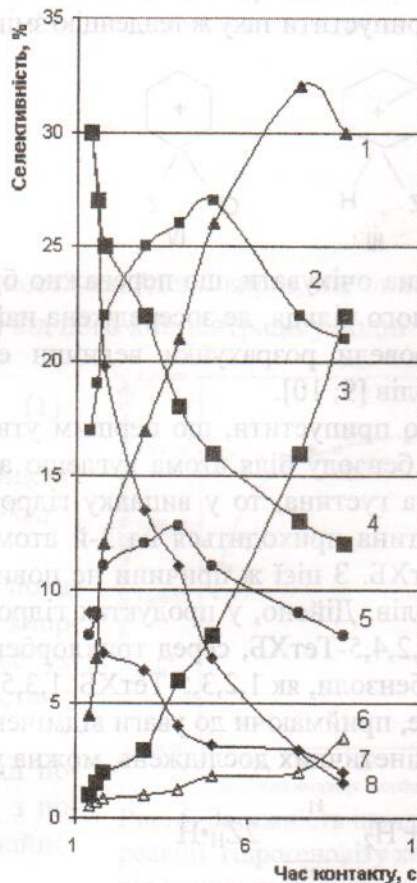
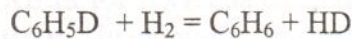
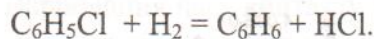


Рис. 4. Залежність селективностей щодо продуктів гідрогенізу гексахлорбензолу від часу контакту при 440 К: 1 – 1,2-ДХБ; 2 – 1,2,3-ТХБ; 3 – бензол; 4 – 1,2,3,4-ТетХБ; 5 – 1,2,4-ТХБ; 6 – хлорбензол; 7 – 1,2,4,5-ТетХБ; 8 – пентахлорбензол

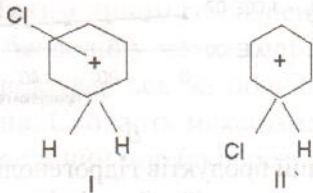
Реакція ізотопного обміну атомів дейтерію на водень в молекулі дейтерованого бензолу:



подібна реакції гідрогенолізу хлорбензолу:

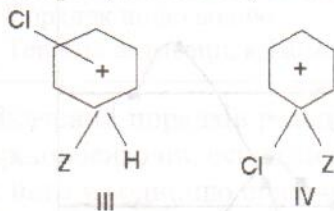


При наявності атома хлору в бензольному кільці виникає можливість утворення декількох видів σ -комплексів:



Проведені авторами квантово-хімічні розрахунки різних σ -комплексів методом самоузгодженого поля в напівемпіричному наближенні метода повного нехтування диференціалами перекривання (CNDO) показали, що відстань C-Cl у σ -комплексі I зменшується, а в σ -комплексі II

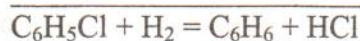
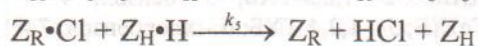
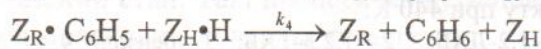
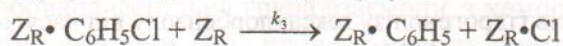
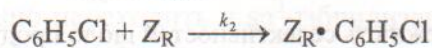
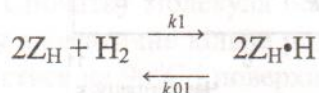
збільшується в порівнянні з відповідним значенням у молекулі хлорбензолу (1,793 Å та 1,752 Å) [9; 10]. Це свідчить про те, що для σ -комплексу II ймовірність відриву атома хлору найбільша. Логічно припустити таку ж тенденцію зміни довжини зв'язку C-Cl і при утворенні σ -комплексів:



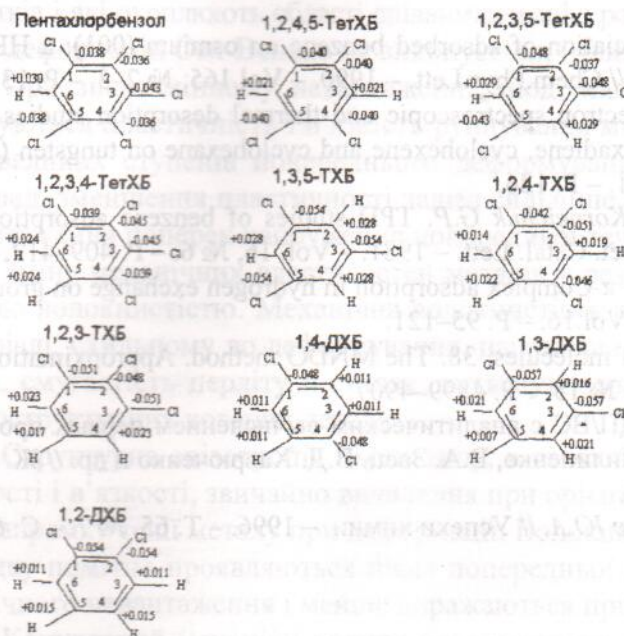
Можна очікувати, що переважно буде утворюватися σ -комплекс біля того атома вуглецю ароматичного кільця, де зосереджена найбільша електронна густина. Для перевірки цієї гіпотези ми провели розрахунки величин електронної густини на атомах вуглецю для різних хлорбензолів [9; 10].

Якщо припустити, що першим утворюється σ -комплекс каталізатора і молекули хлорзаміщеного бензолу біля атома вуглецю ароматичного кільця, на якому зосереджена найбільша електронна густина, то у випадку гідрогенолізу пентахлорбензолу, в якому найбільша електронна густина приходить на 3-й атом вуглецю, у більшій кількості повинен утворюватися 1,2,4,5-ТетХБ. З цієї ж причини не повинні утворюватися 1,3,5-ТХБ та 1,3-ДХБ з відповідних хлорбензолів. Дійсно, у продуктах гідрогенолізу трихлорбензолів серед тетрахлорбензолів переважає 1,2,4,5-ТетХБ, серед трихлорбензолів – 1,2,4-ТХБ, а серед дихлорбензолів – 1,2-ДХБ. Такі хлорбензоли, як 1,2,3,5-ТетХБ, 1,3,5-ТХБ та 1,3-ДХБ не утворюються зовсім.

Отже, приймаючи до уваги відмічені факти щодо реакції гідрогенолізу хлорбензолів та результати кінетичних досліджень, можна уявити таку схему механізму реакції для хлорбензолу:



У наведеній схемі гідрогенолізу хлорбензолу, яка відповідає, переважно, моделі Ленгмюра-Хіншельвуда, враховані експериментальні відомості про те, що на поверхні каталізатора в присутності хемосорбованого хлору водень міцно пов'язаний з поверхнею та знаходиться у дисоційованому стані. Відмінність запропонованої схеми від відомих [11] в тому, що в даному випадку розглядається наявність на поверхні каталізатора двох активних центрів, з одним із яких зв'язаний водень Z_H , а з другим – хлорбензол Z_R . Результати квантово-хімічного розрахунку величин електронної густини на атомах вуглецю хлорпохідних бензолу, мають такий вигляд:



Виходячи із закону діючих мас та умов стаціонарності, знайдено вираз, що описує залежність швидкості реакції гідрогенолізу хлорбензолу ($r_{ХБ}$) від його концентрації у водні:

$$r_{ХБ} = \frac{k_2 k_4 k_5 m (k_3 - k_2 C)}{k_3 (k_4 k_5 m + k_2 C (k_4 + k_5))} \quad (1)$$

де k_i – константи відповідних стадій, $л \times с^{-1} \times м^{-2}$; C – концентрація хлорбензолу, ммоль/л; $m = (b C_H)^{0,5} / (1 + (b C_H)^{0,5})$, $b = k_1 / k_{01}$, $C_H = 44,68$ ммоль/л.

Оптимізація величин констант швидкостей стадій показала, що експериментальні результати з гідрогенолізу хлорбензолу при температурі 400 К (рис. 5) краще за все узгоджуються з розрахунком при таких значеннях констант: $k_1/k_{01} = 0,054$, $k_2 = 0,355$, $k_3 = 3 \times 10^8$, $k_4 = 3,65$ и $k_5 = 0,038$.

Ці результати свідчать про те, що стадія взаємодії поверхневих сполук $Z_R \cdot Cl$ та $Z_H \cdot H$ (стадія 5) між собою з подальшою десорбцією утвореного хлористого водню є найповільнішою в процесі гідрогенолізу хлорбензолу.

Отже, проведені дослідження показали, що для перебігу реакції гідрогенолізу хлорбензолів необхідна наявність на поверхні каталізатора двох типів центрів, на яких відбувається відповідно дисоціативна адсорбція водню та хлорбензолів.

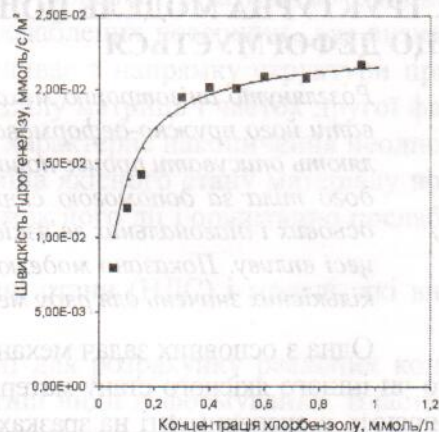


Рис. 5. Залежність швидкості реакції гідрогенолізу хлорбензолу від концентрації його у водні на нікель-хромовому каталізаторі при 400 К та об'ємній швидкості 2400 год⁻¹: точки – експеримент; лінія – розрахунок за рівнянням (1)

Список літератури

1. Корнейчук Г.П., Остатюк В.А., Болдырева Н.А. Безградиентный реактор с раздельным вводом составляющих реакционной смеси в слой зернистого катализатора // Катализ и катализаторы. – 1984. – Вып. 22. – С.77–80.
2. Eur. Pat. EP 233035.
3. Кутерман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. – М.: Наука, – 1964. – 600 с.
4. Fried C.M. Adsorption structure of organic molecules on molybdenum // Springer Scr. Surf. Sci. –1988. – Vol. 17. – P. 67–88.
5. Identification of precursor states in dissociation of adsorbed benzene on osmium (001): a HREELS study H.H. Graen, M. Neumann, J. Wambach et al. // Chem.Phys.Lett. – 1990. – Vol.165, № 2–3. – P. 137–141.
6. Bhattacharya A.K. Ultraviolet photoelectron spectroscopic and thermal desorption studies of the chemisorption and desorption of benzene, cyclohexadiene, cyclohexene and cyclohexane on tungsten (100) // J.Chem.Soc.Faraday Trans.I. – 1980. – Vol. 76, № 1. – P. 126.
7. Belokopytov Yu.V., Grebennikov Yu.N., Korneichuk G.P. TPD studies of benzene adsorption over vanadium-molybdenum oxide catalysts // React. Kinet. Catal. Lett. – 1981. – Vol. 16, № 6. – P. 409–412.
8. Garnett J.L., Sollich-Baumgartner W.D. π -Complex adsorption in hydrogen exchange on group VIII transition metal catalysts // Adv.in Catal. – 1966. – Vol.16. – P. 95–121.
9. Dewar M.I.S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters // J. Amer.Chem.Soc. – 1977. – Vol. 99, № 15. – P. 4899–4907.
10. Програма, реалізуюча метод МПДП/ВС з аналітичним вичисленням перших производних і розрахунком коливальних спектрів /А.Т. Пилипенко, В.А. Заец, В.Д. Хаврюченко і др. // Ж. структурної хімії. – 1987. – Т. 28, № 5. – С. 155–156.
11. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Трегер Ю.А. // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 7. – С. 667.

Стаття надійшла до редакції 24.09.02.

УДК 539.4:539.3:539.375

ББК В 251.04

Т.І. Матченко, канд. техн. наук

СТРУКТУРНА МОДЕЛЬ ПОШКОДЖЕНОСТІ ТВЕРДОГО ТІЛА, ЩО ДЕФОРМУЄТЬСЯ

Розглянуто анізотропію механічних характеристик твердого тіла, які дозволяють описувати його пружно-деформований стан, і анізотропію міцнісних характеристик, які дозволяють описувати процес пошкодження. Запропоновано моделювання пошкодження твердого тіла за допомогою структур з різною формою чарунок, які зображують системи осевих і діагональних зв'язків, що змінюють свої характеристики або вилучаються в процесі впливу. Показано моделювання структурами якісного характеру пошкодження і їх кількісних значень для ряду металів.

Одна з основних задач механіки твердого тіла, що деформується, – визначення умови зміни того чи іншого якісного стану матеріалу або конструкції. Проте існує невідповідність між тим, що вимірюють в експерименті на зразках, і тим, що закладають у розрахунок у вигляді гіпотез і співвідношень, які в дійсності відповідають за якісний перехід матеріалу з одного стану в інший.

Зв'язок між орієнтованістю структур матеріалів з механічними властивостями і міцнісними характеристиками заслуговує уваги. Сумісний вплив таких структурних факторів, як механічна волокнистість, знижена схильність до деформаційного зміцнення, остаточні напруги, створення попередньої пластичної деформації поблизу концентраторів, деформаційне старіння, внутрішнє розтріскування і виділення часток визначають міцнісні характеристики матеріалів [1].

На сьогодні не існує єдиної теорії, яка пов'язує зв'язок руйнування зі складною структурою матеріалів. Причому оцінити вклад кожного фактору окремо важко.

Теорія пружності і пластичності потрапляє під вплив гіпотез, які роблять ці теорії зручними у використанні. Вказані теорії задовольняють умови рівноваги сил, граничні умови при ма-