

жанием меди характеризуются большей механической прочностью в сравнении с $12\text{Cu}/\text{ZnO}-2\text{ZrO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, уменьшение содержания меди в бифункциональных катализаторах $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ способствует сдвигу условий появления ацетальдегида в продуктах реакции в сторону более высоких температур и нагрузок на катализатор. Это позволяет повысить селективность и производительность по целевому продукту — этилацетату — за счет подавления процесса образования кетонов. Получение этилацетата с высокой производительностью и малым содержанием уксусного альдегида достигается в условиях, когда на катализаторе не создается избыток ацетальдегида, а конверсия этанола находится на уровне 10—15 % ниже равновесного значения.

РЕЗЮМЕ. Вивчено прямий синтез етилацетату з етанолу на катализаторі $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ з різним вмістом міді. Знайдено, що оптимальний вміст міді в катализаторі складає 50—45 % мол. Показано, що одержання етилацетату з високою селективністю (99 %) та продуктивністю ($9 \text{ ммоль}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$) досягається в умовах,

коли на катализаторі не утворюється надлишок ацетальдегіду, а конверсія етанолу знаходиться на рівні 10—15 % нижче за рівноважне значення.

SUMMARY. Direct synthesis of ethylacetate from ethanol over a $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst with different content of copper has been studied. The optimal Cu content in catalyst was found to be 50—45 % mol. High selectivity (99 %) and productivity ($9 \text{ mmol}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$) of ethylacetate obtaining process was achieved when there was no excess of acetaldehyde formed on the catalyst, and the conversion of ethanol was 10—15 % below of equilibrium value.

1. Долгов Б.Н., Котон М.М., Лельчук С.Ш. // Журн. орган. химии. -1935. -5. -С. 1611—1615.
2. А.с № 92622 СССР. -Опубл. 1959.
3. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. // Appl. Catal. A: G. -2002. -237. -P. 53—61.
4. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. // J. Catal. -2002. -212. -P. 207—215.
5. Inui K., Kurabayashi T., Sato S., Ichikawa N. // J. Mol. Catal. A Chem. -2004. -216. -P. 147—156.
6. ICSD-International Center for diffraction data. -1990, Card N 72-0629.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 03.06.2008

УДК 547.722:544.3

В.В. Колесник, В.Н. Орлик, С.Ю. Олейник, А.В. Россоха

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ДИОКСИНОВ *

Предложена методика расчета процесса образования диоксинов при обезвреживании хлорсодержащих органических отходов. На основе метода термодинамических функций получены зависимости для расчета констант равновесия реакций образования бензола и диоксинов, используемых в вычислительных экспериментах с целью получения исходных данных для проектирования установок обезвреживания.

При широко распространенном термическом обезвреживании и утилизации отходов различного происхождения существует угроза образования вторичных токсичных соединений, влияние которых на окружающую среду может превосходить вредное влияние исходных загрязнителей. Примером может быть образование диоксинов и фуранов при переработке отходов, содержащих хлор.

Стратегия термической обработки таких от-

ходов должна состоять в правильном подборе технологического режима, включая исходный состав и температуру теплоносителя, а также время пребывания продуктов переработки в реакционной зоне в зависимости от вида отходов. Создание соответствующих технологий и аппаратуры возможно только при наличии надежных данных, позволяющих с достаточной степенью точности моделировать процессы образования диоксинов и фу-

* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований МОН Украины.

ранов при различных условиях.

Однако имеющиеся данные носят в основном описательный характер, иногда достаточный для принятия решений в ряде практических случаях, сопоставимых с теми, при которых были проведены эксперименты. В то же время для ситуаций, когда условия проведения того или иного процесса существенно отличаются от исследованных ранее, необходимо более детальное понимание процессов, приводящих к образованию указанных соединений [1—3].

Недостаток информации о процессах образования диоксинов и фуранов связан главным образом с трудностью и высокой стоимостью проведения необходимых натуральных экспериментов. В качестве возможного выхода из сложившейся ситуации можно рассматривать процедуру получения необходимых данных с помощью вычислительных экспериментов. Первым шагом в этом направлении может быть использование программных комплексов, позволяющих с помощью термодинамических расчетов анализировать равновесное состояние реакций при различных условиях их проведения.

В рассматриваемом случае термодинамический анализ показал, что учет конденсированного углерода, который практически всегда образуется в процессах термической переработки отходов, приводит к тому, что диоксины и фураны не образуются при любом варьировании исходных расчетных параметров, что явно противоречит экспериментальным данным. Так, в литературе имеются данные о том, что присутствие конденсированного углерода (мелкодисперсных частичек сажи) не только не препятствует образованию диоксинов и фуранов, но и в некоторой степени катализирует данный процесс [4]. Для устранения указанного противоречия в работе [3] предлагается исключать конденсированный углерод при использовании программ термодинамического расчета высокотемпературных реакций путем директивного перевода всего углерода в газовую фазу.

На наш взгляд, более естественное решение этой проблемы может быть получено, если принять во внимание, что реальные процессы с участием газообразных компонентов и конденсированного углерода следует рассматривать как совокупность газофазных (гомогенных) реакций и гетерогенных реакций, протекающих на поверхности частиц. При этом тепло- и массообмен между этими группами реакций осуществляется через пограничный слой на границе раздела фаз за счет процессов теплопроводности, конвекции и диф-

фузии, скорость которых всегда остается конечной. Данное обстоятельство позволяет считать, что между гомогенными и гетерогенными реакциями существует своеобразный барьер, в силу чего расчет процессов в газовой фазе (не важно, термодинамический или с учетом кинетики) должен проводиться при условии отсутствия в ней углерода.

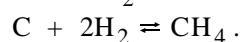
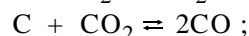
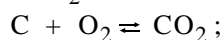
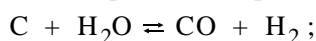
Другим следствием учета лимитирующего влияния пограничного слоя на скорости процессов тепло- и массообмена между фазами, а также инерционности процесса изменения температуры каждой из фаз является то, что результирующие скорости изменения параметров обеих фаз имеют конечные значения, даже если принято допущение о равновесном характере протекания всех реакций, учитываемых в каждой из фаз. В последнем случае можно говорить о квазистатическом характере протекания всех реакций, равновесное состояние которых в каждый момент определяется текущей температурой каждой из фаз и значениями массообменных потоков между ними. При этом сохраняется возможность использования имеющихся данных о кинетике отдельных реакций в каждой из фаз.

Сделанное допущение позволяет пользоваться знанием констант равновесия реакций, учитываемых при расчете текущего состояния газовой фазы, используя для этого систему алгебраических уравнений, отражающих условия равновесия и материального баланса. При этом изменение температуры газовой фазы описывается дифференциальным уравнением, отражающим влияние внутренних источников (стоков) тепла за счет протекания реакций в газовой фазе, и влияние процессов тепло- и массообмена между твердой и газовой фазами.

В то же время изменение параметров твердой фазы (температуры, характерных размеров частиц и т.п.) описывается дифференциальными уравнениями, независимо от того, учитывается кинетика протекания соответствующих реакций на поверхности частиц или используются соотношения, отражающие равновесие таких реакций. Следует отметить, что при высоких температурах, когда реакции с участием твердой фазы протекают в диффузионной области, можно без всяких ограничений пользоваться соответствующими уравнениями. В то же время при низких температурах, когда скорость таких реакций определяется кинетической составляющей и, соответственно, температурой твердой фазы, использование условий равновесия может привести к значительным

погрешностям. В первую очередь это касается тех реакций, у которых равновесие при низких температурах сдвинуто в область исходных продуктов.

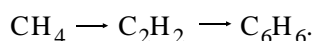
В настоящей работе были выбраны следующие реакции на поверхности твердой фазы:



Эти реакции детально изучены многими исследователями, поэтому в литературе имеется достаточно данных относительно кинетики их протекания и констант равновесия.

После принятия указанных допущений относительно механизма протекания реакций важным является выбор совокупности реакций получения тех или иных конечных продуктов.

Поскольку диоксины содержат по два бензольных кольца, то совокупная система реакций должна состоять из уравнений, описывающих образование бензола. В работе был принят следующий маршрут их образования в газовой фазе:



Для образования различных диоксинов система должна также содержать уравнения, описывающие образование этих веществ из бензола в присутствии кислородсодержащих и хлорсодержащих компонентов.

Поскольку равновесное состояние системы не зависит от пути его достижения, то для расчета процессов в газовой фазе можно ограничиться необходимым минимальным набором реакций, содержащих все компоненты, которые, по мнению исследователя, нужно принимать во внимание.

Для практических расчетов процессов обезвреживания более удобным, с учетом принятого квазистатического механизма их протекания, является подход, в основе которого лежит использование констант равновесия.

Для реакций, по которым отсутствуют данные о константах равновесия, последние могут быть получены с помощью проведения вычислительных экспериментов с использованием метода термодинамических функций. Преимущество такого подхода состоит также в том, что можно получить данные об условиях равновесия таких реакций, экспериментальное исследование которых в реальных условиях чрезвычайно затруднено или на данном этапе вообще невозможно. Процессы образования диоксинов как раз являются примерами таких реакций.

В этом случае для выбранной реакции производится термодинамический расчет в определенном диапазоне изменения температур. Далее для каждого значения температуры по полученным расчетным значениям концентраций (или парциальных давлений) в соответствии со стехиометрией исследуемой реакции вычисляется текущее значение константы равновесия K_c (соответственно K_p), после чего с помощью процедуры аппроксимации находятся значения коэффициентов, входящих в выражение для выбранной структуры зависимости константы равновесия от температуры.

В настоящей работе температурная зависимость константы равновесия аппроксимировалась с помощью выражения

$$\lg(K_p(T)) = c_1/T + c_2 \lg(T) + c_3 \cdot T + c_4 \cdot T^2 + c_5 \cdot T^3 + c_6 \cdot T^4 + c_7.$$

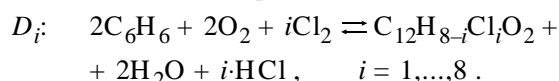
После определения константы равновесия для выбранных значений температуры $K_j = K_p(T_j)$, $j = 1, 2, \dots, n$ с помощью метода наименьших квадратов с весовыми коэффициентами $\{\beta_j\}$, $j = 1, 2, \dots, n$ осуществлялся подбор значений коэффициентов c_i , $i = 1, \dots, 7$, обеспечивающих минимальное значение выражению

$$\sum_{j=1}^n \beta_j [\lg(K_j) - (c_1/T + c_2 \lg(T) + c_3 + c_4 T^2 + c_5 T^3 + c_6 T^4 + c_7)]^2.$$

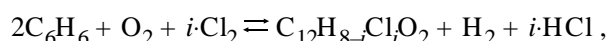
Выбор весовых коэффициентов позволяет обеспечить в исследуемом поддиапазоне температур максимальную близость между значениями $\{K_j\}$, $j = 1, \dots, n$ и расчетными значениями константы равновесия, вычисленными по аппроксимационной формуле.

В основе структуры диоксинов находятся два бензольных кольца, соединенных с помощью двух атомов кислорода, расположенных в местах отщепления двух атомов водорода от каждого кольца. Номер диоксина, в дальнейшем обозначаемом как D_i , $i = 1, \dots, 8$, определяется количеством атомов хлора, присоединенных к этой структуре вместо атомов водорода.

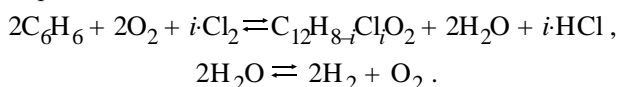
Для моделирования процессов образования соответствующих диоксинов была выбрана следующая исходная система реакций:



В случае необходимости вместо данной системы может быть использована эквивалентная ей:



получаемая как комбинация исходной и реакции образования молекулы воды из водорода и кислорода:



Подчеркнем, что выбор исходной системы реакций совершенно не влияет на расчет установившегося состояния.

Для констант равновесия реакции образования диоксида D_i , $i = 1, \dots, 8$ имеем выражения

$$K_p^{D_i}(T) = \frac{P_{C_{12}H_{8-i}Cl_iO_2} \cdot (P_{H_2O})^2 \cdot (P_{HCl})^i}{(P_{C_6H_6})^2 \cdot (P_{O_2})^2 \cdot (P_{Cl_2})^i}.$$

Значения соответствующих парциальных давлений компонентов реакции равняются:

$$p_j = m_j P / M, \quad j = C_{12}H_{8-i}Cl_iO_2, H_2O, HCl, C_6H_6, O_2, Cl_2,$$

здесь P — давление смеси; m_j — количество молей соответствующего компонента в смеси; M — общее количество молей в смеси.

Для косвенной оценки результатов исследования может оказаться полезным расчет степени сдвига равновесия реакции x в сторону образования продуктов реакции как функции температуры. Для величины x с [0,1] имеем соотношения:

$$m_{C_{12}H_{8-i}O_2} = x, \quad m_{H_2O} = 2x, \quad m_{HCl} = ix,$$

$$m_{C_6H_6} = 2(1-x), \quad m_{O_2} = 2(1-x), \quad m_{Cl_2} = i(1-x),$$

$$M = m_{C_{12}H_{8-i}Cl_iO_2} + m_{H_2O} + m_{HCl} + m_{C_6H_6} +$$

$$+ m_{O_2} + m_{Cl_2} = 4 + i - x,$$

откуда

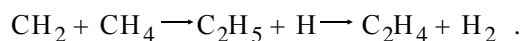
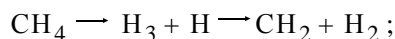
$$K_p^{D_i}(T) = [(4 + i - x)x^{3+i}] / [4P(1-x)^{4+i}].$$

Данное уравнение позволяет (с использованием тех или иных числовых методов) найти значения величины x при текущей температуре T для любого из диоксинов.

В таблице приведены результаты расчетов параметров температурной зависимости констант равновесия для группы реакций, связанных с образованием диоксинов $D_1 - D_8$. Значения констант равновесия в исследуемом диапазоне параметров, при которых протекают реакции образования диоксинов, были получены с применением вычислительного комплекса Терра [5, 6].

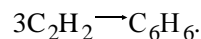
Для процесса пиролиза углеводородов характерно одновременное протекание реакций термического разложения и синтеза более сложных соединений в результате радикально-цепных химических превращений.

Термодинамически наиболее вероятно, что пиролиз метана происходит через образование метиленовой группы (CH_2):



При дальнейшем протекании процесса пиролиза следует ряд реакций термического разложения с образованием ацетилена, соединения с тройной углеродной связью, а также соединения с двумя свободными углеродными валентностями (бирадикал ацетилена). Подобный механизм процесса описан в работе [7].

В органической химии также известен синтез бензола из ацетилена:



Параметры температурной зависимости констант равновесия для реакций образования диоксинов

Диоксин	Коэффициенты констант равновесия						
	c_1	c_2	$c_3 \cdot 10^2$	$c_4 \cdot 10^6$	$c_5 \cdot 10^{18}$	$c_6 \cdot 10^{21}$	$c_7 \cdot 10^9$
$C_{12}H_7ClO_2$	38247.86	-6.974	-0.9637	1.0051	0.4229	-0.3410	1.2382
$C_{12}H_6Cl_2O_2$	43392.62	-6.944	-1.0304	1.1025	0.5942	-0.4792	1.7410
$C_{12}H_5Cl_3O_2$	48571.87	-7.921	-0.9702	1.0256	0.5551	-0.4476	1.6262
$C_{12}H_4Cl_4O_2$	53714.60	-8.454	-0.9662	1.0224	0.6996	-0.5642	2.0517
$C_{12}H_3Cl_5O_2$	58853.81	-8.945	-0.9729	1.0433	0.9058	-0.7304	2.6571
$C_{12}H_2Cl_6O_2$	64025.07	-9.535	-0.9604	1.0220	0.6874	-0.5543	2.0119
$C_{12}HCl_7O_2$	69030.01	-10.07	-0.9667	1.0401	0.8034	-0.6478	2.3505
$C_{12}Cl_8O_2$	74061.56	-10.69	-0.9563	1.0208	0.5193	-0.4132	1.5932

Поскольку в работе исследуются равновесные состояния, то для моделирования процесса образования бензола (как исходного продукта для образования диоксинов) можно ограничиться рассмотрением реакции образования ацетилена путем пиролиза метана и реакции последующего образования бензола.

Результаты исследования данных реакций, в соответствии с описанной выше методикой, приведены ниже.

Реакция образования ацетилена:



Параметры константы равновесия $K_p(T) = [P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3] / (P_{\text{CH}_4})^2$:

$$\lg(K_p(T)) = -128236.61/T - 1213.638 \cdot \lg(T) + 0.9561 \cdot T - 0.4086 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1.1107 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 1.306 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 + 3.1168 \cdot 10^3.$$

Реакция образования бензола: $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6$.

Параметры константы равновесия $K_p(T) = [P_{\text{C}_6\text{H}_6}] / (P_{\text{C}_2\text{H}_2})^3$:

$$\lg(K_p(T)) = 26480/T - 50.625 \cdot \lg(T) + 3.009 \cdot 10^{-2} \cdot T - 0.9701 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 2.0336 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 1.8852 \cdot 10^{-13} \cdot T^4 + 1.165 \cdot 10^2.$$

Предложена методика качественного и количественного анализа процесса образования диоксинов в процессе высокотемпературной переработки хлорсодержащих отходов, которая, в условиях отсутствия надежных данных для расчета указанных процессов и чрезвычайно высокой стоимости проведения натурных экспериментов, является достаточно эффективным инструментом при

разработке исходных данных для проектирования соответствующих установок обезвреживания.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано методику розрахунку процесу утворення діоксинів при знешкодженні хлорвмісних органічних сполук. На основі методу термодинамічних функцій отримано залежності для визначення констант рівноваги реакцій утворення бензолу та діоксидів, які використовуються в обчислювальних експериментах з метою отримання вихідних даних для проектування установок знешкодження шкідливих викидів.

SUMMARY. Some principles for simulation of dioxins formation while decontamination of chloride-bearing wastes. On basis of thermodynamic analysis the equilibrium constants for benzene and dioxines formation were calculated. Obtained results can be used for waste neutralization plants designing and elaboration of their operating practices by means of computational experiments.

1. Гурвич Л.В., Дорофеева О.В., Иорши В.С. // Журн. физ. химии. -1993. -**67**, № 10. -С. 2030—2032.
2. Дорофеева О.В., Гурвич Л.В. // Там же. -1996. -**70**, № 11. -С. 7—12.
3. Четвериков В.В., Гринченко Н.Н. // Матеріали міжнарод. наук.-техн. конф. "Проблеми і рішення у сфері поводження з небезпечними відходами", 19–23 червня 2006 р. (с. Пішане, Крим), Київ: Знання, 2006. -С. 103—109.
4. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. -М.: Наука, 1993.
5. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. -М.: Металлургия, 1994.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. -М.: Наука, 1982.
7. Лавров Н.В., Стаскевич Н.Л., Комина Г.П. О механизме образования бенз(а)пирена // Докл. АН СССР. -1972. -**206**, № 6. -С. 1363—1366.

Институт газа НАН Украины, Киев
Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев

Поступила 21.03.2008

УДК 547.82.+513.71

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, В.П. Маковецкий

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ N-ОКИСЛЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА С САЛИЦИЛОВОЙ И АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

По сдвигам полос $\nu(\text{NO})$ в ИК-спектрах определены энтальпии водородных связей в эквимольных и тримольных комплексах N-оксидов пиридина, 2-пиколина и 2,6-лутидина с салициловой и ацетилсалициловой

© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, В.П. Маковецкий, 2008