УДК 542.942+632.95

**Н.В.Губанова, А.М.Кутьин, И.А.Супрунова, А.Д.Зорин, В.Ф.Занозина, Е.Н.Каратаев**

***Нижегородский университет им. Н.И.Лобачевского***

# МАКРОКИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО ПРОЦЕССА ТЕРМОЛИЗА ГЕКСАХЛОРЦИКЛОГЕКСАНА (ГЕКСАХЛОРАНА)

Исследован термолиз гексахлорана в проточной насадочной системе в атмосфере инертного газа. Для обработки полученных кинетических данных использована стационарная модель поршневого реактора с произвольным числом последовательных и параллельных гетерогенных реакций, протекающих в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. По результатам решения обратной задачи установлены механизм процесса и его кинетические параметры. Результаты работы могут быть использованы при переработке устаревших и запрещенных к применению пестицидных препаратов.

Thermolysis of hexachloran in the inert gas flow packing system has been thoroughly studied. For kinetic data processing a stationary model piston reactor with effected in a mixed diffusion-kinetic mode sequential and concurrent heterogenous reactions chosen arbitrarily was employed. The results obtained in the course of solving the inverse problem helped to determine the mechanism of the process and its kinetic parameters. These results can be taken into account when processing unfit for use or forbidden for application pesticides.

Цель прикладного макрокинетического исследования в настоящей работе – нахождение активационных параметров, входящих в кинетическую схему процесса, что позволяет осуществить масштабный переход к технологической установке для термолиза гексахлорциклогексана в менее опасные и пригодные для последующего использования хлорсодержащие компоненты. Выполненное исследование учитывает набор тепломассообменных характеристик и термодинамические функции всех участников процесса.

Терморазпад изучали в динамических условиях путем пропускания гексахлорана через нагреваемый U-образный реактор, изготовленный из пирексного стекла. Для увеличения площади поверхности в качестве насадки использовали стекло фракции 0,4-0,63 мм. Работу проводили на хромато-

графе «Цвет-530»: реактор, нагреваемый в термоизолируемой рубашке, устанавливали в термостат колонок, вход реактора подсоединяли непосредственно к испарителю. Температура в реакторе задавалась последовательно от 250 до 500 °С с интервалом в 50 °С. В работе использовали четыре насадочных реактора различной длины: 0,107, 0,215, 0322 и 0,427 м.

Температурный режим реактора обеспечивался кварцевой печью; для задания и поддержания стабильной температуры использован микропроцессорный регулятор температуры «Протерм-100». Колебания температуры от заданного значения в процессе термостатирования не превышали ±2 °С.

Смешение и разбавление вводимой пробы с инертным газом происходили в испарителе хроматографа. Этот же газноситель обеспечивал поршневой режим течения реакционной смеси в нагреваемой зоне реактора. Проведенные исследования, с экспериментальной точки зрения, были подобны импульсному варианту хроматографического метода.

В выбранных условиях хроматографирования контролировались пять компонентов: 1,2,4-трихлорбензол, тетрахлорбензол, пентахлорциклогексен, α-гексахлорциклогексан, γ-гексахлорциклогексан [4]. Для идентификации продуктов было проведено предварительное разложение гексахлорана в статических условиях и хромато-масс-спектрометрический анализ на приборе MD800/GC8060 (колонка HP 5MS длиной 60 м, диаметром 0,32 мм).

Информационный блок данных для решения макрокинетической задачи включал следующие элементы:

- стандартные термодинамические функции, аппроксимационная температурная зависимость которых представлена в работе [6] (в ряде случаев для неизученных веществ потребовалась их предварительная оценка по методу групповых вкладов [5]);
- коэффициенты переноса (вязкость, теплопроводность), рассчитанные по методикам работы [5];
- коэффициенты тепло- и массоотдачи в виде критериальных соотношений для зернистого слоя (по работам [2, 3]).

Первичные экспериментальные данные (площади хроматографических пиков), преобразованные в мольные доли для последующего решения обратных задач, подвергались аппроксимационной, сглаживающей обработке.

При выборе кинетической схемы мы ориентировались на наиболее вероятный в данных условиях механизм термолиза гексахлорциклогексана и его изомеров, который протекает ступенчато путем отщепления HCl через образование промежуточных продуктов, одним из которых является пентахлорциклогексен (обнаружен экспериментально). По логике образующийся из него и ненаблюдаемый тетрахлорциклогексадиен быстро разлагаясь дает стабильное соединение трихлорбензол. Именно поэтому реакция (2) фактически включает в себя две последовательные реакции (см. таблицу). Реакции (3)-(5) объясняют образование побочных продуктов тетра- и дихлорбензола. Кинетическая схема термораспада гексахлорциклогексана, ориентированная на набор наблюдаемых продуктов, включает в себя набор брутто-реакций, которые лишь косвенным образом учитывают ряд возможных промежуточных частиц, в том числе радикальных. Вопросу термического разложения гексахлорана посвящена работа [1].

**Кинетическая схема термолиза гексахлорциклогексана**

| Номер реакции | Уравнения реакций | T, K | $E_a$, Дж/моль |
|---|---|---|---|
| 1 | $C_6H_6Cl_6=C_6H_5Cl_5+HCl$ | 10257,5 | 35802,6 |
| 2 | $C_6H_5Cl_5=C_6H_3Cl_3+2HCl$ | 16118,2 | 28240 |
| 3 | $2C_6H_6Cl_6=C_6H_7Cl_5+C_6H_5Cl_7$ | 822,729 | 151652 |
| 4 | $C_6H_6Cl_7=C_6H_2Cl_4+3HCl$ | 2136,06 | 34282,2 |
| 5 | $C_6H_7Cl_5=C_6H_4Cl_2+3HCl$ | | |

Область исследования не включала в себя более глубокие стадии термолиза бензольного кольца, а потому не отражена в кинетической схеме.

По результатам решения обратных задач макрокинетики найдены кинетические параметры реакций (см. таблицу). Анализ результирующего среднеквадратического отклонения рассчитанных кривых от эксперимен-

тальных в отношении искомых параметров, в частности, показал, что реакция (5) протекает в чисто диффузионном режиме, определяемом только коэффициентами массоотдачи.

## Выводы

1. С использованием газо-хроматографического метода выполнено экспериментальное исследование термолиза гексахлорана в проточной насадочной системе в атмосфере инертного газа.

2. Для процесса, протекающего в смешанном диффузионно-кинетическом режиме установлен механизм и найдены кинетические параметры.

3. Результаты работы позволяют совершить масштабный переход к укрупненной установке по переработке устаревших и запрещенных к применению пестицидных препаратов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Безобразов Ю.Н.* Гексахлоран / Ю.Н.Безобразов, А.В.Молчанов. М.: Госхимиздат, 1949.

2. *Гольдштик М.А.* Процессы переноса в зернистом слое / Ин-т теплофизики СО АН СССР. Новосибирск, 1984.

3. *Кутателадзе С.С.* Теплопередача и гидродинамическое сопротивление. М.: Энергоиздат, 1990.

4. Математическое моделирование и оптимальное управление / А.М.Кутьин, Д.В.Пядушкин, А.Д.Зорин, К.М.Кацнельсон // Вестник ННГУ. 1998. № 1(18).

5. *Рид Р.* Свойства газов и жидкостей / Р.Рид, Дж.Праусниц, Т.Шервуд; Пер.с англ. Л.: Химия, 1982.

6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л.В.Гурвич, И.В.Войц, В.А.Медведев и др. М.: Химия, 1982.