

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

DOI: 10.15593/2224-9400/2019.1.6

УДК 661.419.14

В.И. Скудаев, А.Б. Соломонов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРИДА ВОДОРОДА ОКСИДОМ ХЛОРА (I)

Проблема утилизации абгазного хлорида водорода, несмотря на ее «застарелость», по-прежнему остается актуальной, особенно для предприятий хлорорганического синтеза. Подробно в научных и технологических аспектах рассмотрены технологии получения и очистки абгазной соляной кислоты, ее электролиза, непосредственное получение хлора по процессу Дикона и некоторые другие. Наиболее перспективной и в отдельных случаях реализованной в промышленном масштабе оказалась технология окислительного хлорирования углеводородного сырья ввиду целого ряда преимуществ, а именно: благоприятные термодинамические параметры процесса, возможность полного использования хлора при создании сбалансированного по хлору процесса, а также отсутствие при этом экологически опасных побочных продуктов.

Широкое внедрение данной технологии в значительной степени сдерживается существенной разницей скоростей реакций прямого и окислительного хлорирования, что создает трудности при аппаратурном оформлении процесса, т.е. стадия окислительного хлорирования оказывается лимитирующей при разработке сбалансированного процесса.

Многочисленные исследования доказали, что процесс окислительного хлорирования лимитируется окислением хлорида водорода до элементарного хлора либо регенерацией переносчиков хлора. Поиск новых катализаторов, в основном заключавшийся в подборе хлоридов металлов, не привел к существенному ускорению процесса, тогда как поиск более активного окислителя дал более ощутимый эффект уже при замене воздуха на кислород. В этом направлении был продолжен поиск еще более активного окислителя, исследованы процессы окисления хлорида водорода озоном, оксидами азота, монооксидом хлора. Исходя из сугубо кинетических оценок, наиболее эффективным окислителем оказался монооксид хлора, реакция с хлоридом водорода которого при обычной температуре протекает практически мгновенно, с чем связаны трудности проведения эксперимента. В связи с этим были созданы условия для изучения динамики расходования субстрата и накопления продуктов методом низкотемпературной инфракрасной спектроскопии. На основании полученных данных были предложены возможные механизмы реакции, определен общий порядок

реакции, а также порядок реакций по хлориду водорода (близкий к 1,0) и оксиду хлора (близкий к 0,5).

***Ключевые слова:** хлорид водорода, абгаз, утилизация, оксихлорирование, окислители, монооксид хлора, кинетика окисления, продукты, порядок реакций.*

V.I. Scudaev, A.B. Solomonov

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

STUDY OF OXIDATION KINETICS HYDROGEN CHLORIDE WITH CHLORIDE OXIDE (I)

The problem of utilization of off-gas hydrogen chloride, in spite of its “long-standing”, is still relevant, especially for the organochlorine synthesis industry. The technologies of the production and purification of the off-gas hydrochloric acid, its electrolysis, the direct production of chlorine by the Deacon process and some others are considered in detail in their scientific and technological aspects. The most promising and in some cases implemented in industry was the technology of oxidative chlorination of hydrocarbons due to a number of advantages: favorable thermodynamic parameters of the process, the ability of full use of chlorine to create a balanced in chlorine process, as well as the absence of environmentally hazardous by-products.

The lack of widespread implantation of this technology is largely hampered by a significant difference in the reaction rates of direct and oxidative chlorination, which creates difficulties in the instrumentation of the process, i.e. oxidative chlorination is the limiting stage in the case of developing a balanced process.

Many studies have shown that the process of oxidative chlorination is limited by the oxidation of hydrogen chloride to elemental chlorine, or the regeneration of chlorine transporters. The search for new catalysts, which consisted mainly in the selection of metal chlorides, did not lead to a significant acceleration of the process, whereas the search for a more active oxidant gave a more tangible effect in the case of air replaced with oxygen. In this direction, the search for an even more active oxidizing agent was continued; the processes of oxidation of hydrogen chloride with ozone, nitrogen oxides, and chlorine monoxide were investigated. On the basis of kinetic estimates, chlorine monoxide turned out to be the most effective oxidizing agent, the reaction of which with hydrogen chloride at ordinary temperature proceeds almost instantaneously, which causes difficulties of the experiment. The conditions to study the dynamics of substrate consumption and product accumulation using low-temperature infrared spectrophotometry were created. On the basis of the obtained data, possible reaction mechanisms were proposed, the general reaction order, the reaction orders for hydrogen chloride (close to the first) and chlorine oxide (close to 0.5) was determined.

***Keywords:** hydrogen chloride, off-gas, utilization, oxidative chlorination, oxidizers, chlorine monoxide, oxidation kinetics, products, reaction orders.*

Крупнотоннажные процессы получения хлорорганических продуктов, осуществляемых главным образом заместительным хлорированием углеводородов, сопровождаются образованием эквивалентного количества абгазного хлорида водорода, не находящего иного рационального применения за исключением вовлечения его в сбалансированный по хлору процесс [1]. Помимо отсутствия побочных экологически опасных продуктов, полного использования хлора, такой процесс обладает несомненными термодинамическими преимуществами перед процессом Дикона [2]. Новые технологии получения низших олефинов из природного газа через синтез и пиролиз метилхлорида также сопровождаются образованием абгазного хлорида водорода, требующего утилизации методом окислительного хлорирования [3, 4].

Несмотря на очевидные достоинства идея создания сбалансированных по хлору процессов, практическая реализация данной технологии имеет лишь единичные примеры практической реализации. Причина в том, что скорость прямого хлорирования гораздо выше скорости окислительного хлорирования, что отрицательно сказывается на аппаратном оформлении процесса в целом. Преодолеть лимитирующее влияние стадии окислительного хлорирования пытались прежде всего подбором более активных каталитических систем [5–7], однако более эффективной оказалась замена кислорода более активным окислителем [8, 9]. Фундаментальный подход к разработке данного метода сделан В.И. Скудаевым [10]. Им же изучен вопрос поведения хлоридов меди – переносчиков хлора – в процессах хлорирования метана [11].

Среди перспективных окислителей хлорида водорода в разной степени были изучены пероксид водорода [12], оксиды азота [13], однако наиболее эффективным с позиций увеличения скорости реакции и условий ее осуществления оказался монооксид хлора Cl_2O [13], который не только способен мгновенно окислять хлорид водорода в нормальных условиях, но и выступать в качестве хлорирующего агента в отношении углеводородного сырья [15].

Экспериментальная часть. Для исследования кинетики окисления хлорида водорода монооксидом хлора был избран метод инфракрасной спектроскопии. Исследования проводили на двухлучевом приборе Specord-75JR по методике, описанной нами ранее [14].

Использованная нами методика расчета кинетических констант основана на методе Вант-Гоффа и исходит из зависимости изменяю-

щейся во времени скорости реакции от концентрации реагента. Калибровочные кривые зависимости оптической плотности от концентрации хлорида водорода при различных температурах представлены на рис. 1.

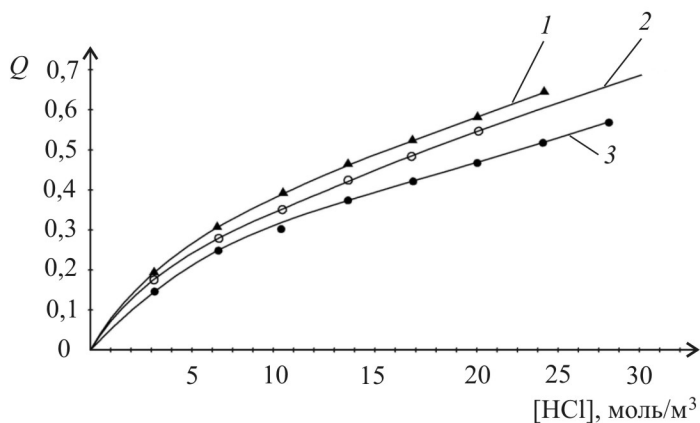


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от концентрации хлорида водорода на частоте поглощения 2926 см^{-1} при различных температурах: 1 – 20 °C ; 2 – 0 °C ; 3 – 10 °C

Результаты и их обсуждение. Полученные кривые с точностью 1,2 % аппроксимируются степенным уравнением

$$C_{\text{HCl}} = A \left\{ \frac{\ln J_0}{J} \right\}^B, \quad (1)$$

где A , B – константы; J_0 – начальная проницаемость, %; J – текущая проницаемость, %.

Значения констант A и B при разных температурах представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения констант при различных температурах

Константы	Температурная область, °C		
	$t \leq -10$	$-10 \leq t \leq 0$	$0 \leq t \leq 20$
A , моль/м ³	73,97	59,102	52,76
B	1,61	1,687	1,554

Полученная при соответствующей температуре кривая зависимости оптической плотности от времени в процессе взаимодействия реагентов пересчитывалась по уравнению (1), что позволило получить зависимость содержания хлорида водорода от времени.

Задаваясь разбиением данной кривой на ряд достаточно малых участков, считали содержание вещества в пределах данного участка постоянной величиной:

$$\bar{C}_i = \frac{C_i + C_{i+1}}{2}. \quad (2)$$

Соответственно скорость изменения концентрации на каждом участке составит

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{C_i - C_{i-1}}{\tau_i - \tau_{i-1}}.$$

В формальной кинетике зависимость скорости изменения концентрации задается в виде степенной зависимости от текущего содержания:

$$\frac{dC}{d\tau} = KC^n, \quad (3)$$

где K – константа скорости; n – порядок реакции.

Для определения конкретной функциональной зависимости $dC/d\tau = f(C)$ в уравнении (3) необходимо установить корреляционную зависимость между значениями текущих скоростей и содержанием:

$$\left\{ \frac{d\bar{C}_1}{d\tau}, \frac{d\bar{C}_2}{d\tau}, \dots, \frac{d\bar{C}_i}{d\tau}, \dots, \frac{d\bar{C}_n}{d\tau} \right\};$$
$$\{ \bar{C}_1; \bar{C}_2; \dots; \bar{C}_i; \dots; \bar{C}_n \}.$$

Для построения линейной регрессии логарифмируем обе части уравнения (3):

$$\ln \left(\frac{dC_i}{d\tau} \right) = \ln K + n \ln (C). \quad (4)$$

Введем обозначения:

$$\varphi_i = \ln \left(\frac{dC_i}{d\tau} \right);$$

$$x_i = \ln \bar{C}_i.$$

Будем находить уравнение линейной регрессии между значениями $\{y_i\}$ и $\{x_i\}$. Уравнение линейной регрессии имеет вид

$$y - \bar{y} = r \frac{\sigma_y}{\sigma_x(x - \bar{x})}; \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \bar{y} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i; \\ \bar{x} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \end{aligned} \quad (6)$$

где \bar{y} и \bar{x} – математическое ожидание (среднее) величины $\{y_i\}$ и $\{x_i\}$

$$\begin{aligned} \sigma_y^2 &= \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2; \\ \sigma_x^2 &= \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \end{aligned} \quad (7)$$

где σ_y^2 и σ_x^2 – среднеквадратичная дисперсия величин $\{y_i\}$ и $\{x_i\}$; r – коэффициент корреляции, определяемый по формуле

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sigma_x \sigma_y}}. \quad (8)$$

Преобразуем уравнения (4) и (6) к виду

$$\begin{aligned} y &= \ln K + n \ln C; \\ y &= \bar{y} - r \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \bar{x} + r \frac{\sigma_y}{\sigma_x} x. \end{aligned}$$

Из данной системы имеем искомые значения порядка реакции

$$n = r \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \quad (9)$$

и константы скорости

$$K = e^{\bar{y} - nx}. \quad (10)$$

Таким образом, методика вычисления констант реакции заключается в следующей последовательности действий:

1) по экспериментально полученной зависимости проницаемости от времени в течение взаимодействия реагентов $J = f(\tau)$ строится с помощью уравнения (1) зависимость текущего содержания реагирующего вещества от времени;

2) по кривой «содержание – время» определяются текущие значения содержаний $\bar{C}_i = \frac{C_{i+1} - C_i}{2}$ и соответствующие им значения скоростей изменения концентрации

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{\bar{C}_i}{\tau_i - \tau_{i-1}};$$

3) проводится линеаризация значений содержаний и скоростей:

$$x_i = \ln \bar{C}_i \cdot i = 1 \dots n;$$

$$y_i = \frac{\ln(d\bar{C}_i)}{d\tau} \cdot i = 1 \dots n;$$

4) по полученным значениям линеаризованных величин определяют числовые характеристики их распределения:

- математическое ожидание

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln(C_i),$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln\left(\frac{C_i}{d\tau}\right);$$

- среднее квадратичное отклонение

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2},$$

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2};$$

- центральный корреляционный момент

$$m = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y});$$

- коэффициент корреляции

$$r = \frac{m}{\sqrt{\sigma_x \sigma_y}};$$

5) по полученным числовым характеристикам определяется порядок реакции $n = r \frac{\sigma_y}{\sigma_x}$ и константа скорости $K = e^{\bar{y} - n\bar{x}}$.

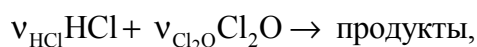
При определении порядков реакции по хлориду водорода кювету, заполненную оксидом хлора (I), устанавливали на спектрофотометр, настроенный на частоту поглощения хлорида водорода 2926 см^{-1} . После этого в кювету вводили известное количество хлорида водорода. Порядок реакции определяли расчетным путем по изложенной выше методике. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

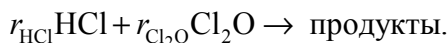
Расчётные значения порядка реакции по хлориду водорода

T, K	$K, \text{ моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$	$n \text{ HCl}$	Коэффициент корреляции
269	0,098	0,78	0,95
275	0,1054	0,96	0,93
273	0,1063	0,84	0,95
272	0,108	0,83	0,94
272	0,101	0,79	0,98
273	0,103	1,0	0,98
281	0,173	0,8	0,97
280	0,174	0,7	0,96
280	0,169	0,8	

Поскольку порядок реакции по оксиду хлора таким образом измерить было невозможно, его определяли косвенным путем. Для этого спектрофотометр настраивали на полосу поглощения хлорида водорода, но реагенты вводили в стехиометрическом соотношении. В кювету вводили определенное количество оксида хлора, затем хлорида водорода. По изменению проницаемости кюветы в ходе реакции рассчитывали порядок реакции. Поскольку стехиометрическое уравнение реакции имеет вид



кинетическое уравнение



При стехиометрическом соотношении

$$\frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{Cl}_2\text{O}}} = \frac{v_{\text{HCl}}}{v_{\text{Cl}_2\text{O}}}; \quad (11)$$

$$C_{\text{Cl}_2\text{O}} = \frac{v_{\text{Cl}_2\text{O}} \cdot C_{\text{HCl}}}{v_{\text{HCl}}}; \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{HCl}}}{d\tau} &= K \cdot C_{\text{HCl}}^{r_{\text{HCl}}} \cdot C_{\text{Cl}_2\text{O}}^{r_{\text{Cl}_2\text{O}}} = K \cdot C_{\text{HCl}}^{r_{\text{HCl}}} \left(\frac{v_{\text{Cl}_2\text{O}} \cdot C_{\text{HCl}}}{v_{\text{HCl}}} \right)^{r_{\text{Cl}_2\text{O}}} = \\ &= K \cdot C_{\text{HCl}}^{r_{\text{HCl}} + r_{\text{Cl}_2\text{O}}} \left(\frac{v_{\text{Cl}_2\text{O}}}{v_{\text{HCl}}} \right)^{r_{\text{Cl}_2\text{O}}} = K' \cdot C_{\text{HCl}}^{r_{\text{HCl}}}, \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$K' = K \cdot \left(\frac{v_{\text{Cl}_2\text{O}}}{v_{\text{HCl}}} \right)^{r_{\text{Cl}_2\text{O}}}.$$

Отсюда следует, что при расчете порядка реакции при стехиометрическом соотношении реагентов мы определяем общий порядок реакции. Порядок по оксиду хлора будет равен общему порядку реакции без ранее определенного порядка реакции по хлориду водорода. Результаты представлены в табл. 2.

Данные таблицы показывают, что порядок по хлориду водорода в среднем равен 0,83.

Расчетные значения порядка реакции по оксиду хлора приведены в табл. 3.

Таблица 3

Расчетные значения порядка реакции по оксиду хлора (I)

T, K	$K, \text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$	n	$n \text{Cl}_2\text{O}$	Коэффициент корреляции
269	0,0104	1,32	0,5	0,81
273	0,013	1,31	0,47	0,94
275	0,012	1,51	0,67	0,98
272	0,011	1,24	0,4	0,93
273	0,009	1,29	0,45	0,95
273	0,0101	1,23	0,39	0,91
273	0,0104	1,31	0,47	0,83
273	0,0107	1,2	0,36	0,7

Таким образом, исходя из данных табл. 2 и 3, можно заключить, что кинетическое уравнение взаимодействия хлорида водорода и оксида хлора (I) будет выражаться формулой

$$-\frac{d[\text{HCl}]}{d\tau} = K[\text{HCl}]^{0,83} [\text{Cl}_2\text{O}]^{0,47}.$$

Зависимость скорости реакции от температуры изучали методом ИКС по скорости расходования хлорида водорода на частоте поглощения 2926 см^{-1} . Кинетические кривые расходования хлорида водорода для различных температур представлены на рис. 2.

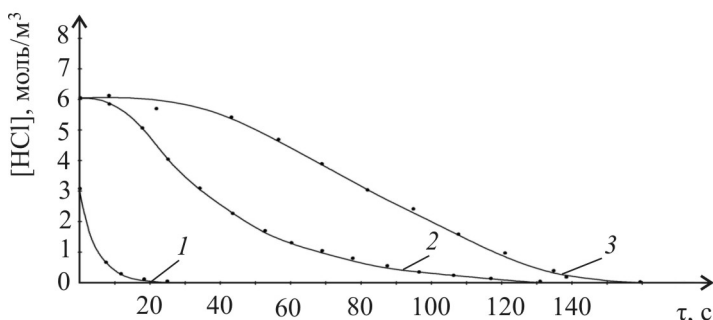


Рис. 2. Кинетические кривые расходования хлорида водорода для различных температур: 1 – 7 °C; 2 – 0 °C; 3 – минус 5 °C; $[\text{HCl}] = 4,1 \text{ моль/м}^3$, $[\text{Cl}_2\text{O}] = 5,4 \text{ моль/м}^3$

Энергию активации реакции определяли по температурной зависимости исходя из уравнения Аррениуса:

$$\lg K = \lg A - \frac{E}{2,303RT}.$$

Определив значение K , измеренные при двух температурах, получаем

$$E = \frac{2,303R \frac{\lg K_1 - \lg K_2}{T_2^{-1} - T_1^{-1}}}{k_1} = \frac{2,303RT_1T_2}{T_1 - T_2} \lg k_2.$$

Пользуясь данными табл. 3, можно получить значение энергии активации $E = 32,68 \text{ кДж/моль}$.

В результате исследований по изучению взаимодействия хлорида водорода и оксида хлора (I) установлено:

1. Реакция протекает при комнатной температуре практически мгновенно с образованием воды и хлора, что делает процесс утилизации хлорида водорода с использованием данного окислителя с этих позиций весьма перспективным.

2. Предложена методика экспериментального исследования данной реакции в широком температурном интервале методом инфракрасной спектроскопии.

3. Получены кинетические характеристики процесса: порядок реакции по хлориду водорода (0,83) и монооксиду хлора (0,47), а также величина энергии активации 32,68 кДж/моль.

Список литературы

1. Окислительное хлорирование алифатических углеводородов и их хлорпроизводных / Ю.А. Трегер, В.Н. Розанов, М.Р. Флид, Л.Н. Карташов // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, вып. 4. – С. 577–594.

2. Термодинамика процессов окислительного хлорирования непредельных углеводородов $C_3 - C_5$ / Д.Л. Рахманкулов, У.Ш. Рысаев, Д.У. Рысаев, Р.Р. Шириязданов, Р.М. Масагутов // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14, № 2. – С. 35–40.

3. Трегер Ю.А., Розанов В.Н. Получение низших олефинов из природного газа через синтез и пиролиз хлористого метила // Газохимия. – 2010. – № 12. – С. 44–50.

4. Каталитический пиролиз метилхлорида для получения этилена и пропилена / Ю.А. Трегер, В.Н. Розанов, С.А. Луньков, О.П. Мурашова, Г.С. Дасаева // Катализ в промышленности. – 2009. – № 2. – С. 3–4.

5. Пат. 2304136 Рос. Федерация, МПК C07C17/156. Способ получения 1,2-дихлорэтана и устройство для его осуществления / Каммерхофер П., Мильке И., Эртль Х., Штайб Г. – Оpubл. 10.08.2007.

6. Пат. 2220000 Рос. Федерация, МПК C07C17/156. Катализатор, способ его получения и его применение в синтезе 1,2-дихлорэтана / Кармелло Д., Гарили М., Фитутто П., Каччиалуни Л. – Оpubл. 27.12.2003.

7. Пат. 2260000 Рос. Федерация, МПК C07C17/156. Способ конверсии этилена в винилхлорид и новые каталитические композиции, полезные для указанного способа / Джоунс М., Олкен М., Хикман Д. – Оpubл. 27.11.2005.

8. Решение экологических проблем, связанных с переработкой абгазно-го хлорида водорода с применением активных окислителей / А.Б. Соломонов, В.И. Скудаев, А.Г. Миков, А.И. Морозовский // Научные полимеры и технологии технической химии: материалы II Урал. конф. – Пермь, 1997.

9. Соломонов А.Б., Скудаев В.И., Морозовский А.И. Применение активных окислителей в реакциях окисления хлорида водорода и окислитель-

ного хлорирования // Перспективные химические технологии и материалы: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Пермь, 1997.

10. Скудаев В.И. Исследование системы окислитель – хлорид водорода – хлориды меди – восстановитель в расплаве хлорида цинка: дис. ... канд. хим. наук. – Свердловск, 1983. – 163 с.

11. Хлорирование метана расплавом хлоридов меди и цинка в условиях барботажа / В.И. Скудаев, А.Б. Соломонов, П.П. Герцен, Л.А. Черенёв // Журнал прикладной химии. – 1986. – № 4. – С. 839–843.

12. Ермаков С.Г., Соломонов А.Б., Скудаев В.И. Кинетика образования хлора при взаимодействии хлорида водорода и пероксида водорода // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тр. V Всерос. студ. науч. конф. – Екатеринбург, 1995.

13. Регенерация оксида азота (V) в оксид азота (IV) в присутствии продуктов реакции окисления хлорида водорода оксидом азота IV / А.И. Морозовский, В.И. Скудаев, И.Н. Лялина, А.Б. Соломонов // Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений: сб. науч. тр. / Перм. гос. ун-т. – Пермь, 1999.

14. Скудаев В.И., Соломонов А.Б. Исследование взаимодействия хлорида водорода и оксида хлора // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2018. – № 3. – С. 93–102.

15. Галлак В.М., Белинская Н.И., Павлова Т.А. Хлорирование метана оксидом хлора // Журнал прикладной химии. – 1965. – Т. 38. – С. 1225.

References

1. Treger Iu.A., Rozanov V.N., Flid M.R., Kartashov L.N. Okislitel'noe khlorirovanie alifaticeskikh uglevodorodov i ikh khlorproizvodnykh [Oxidative chlorination of aliphatic hydrocarbons and their chlorine derivatives]. *Uspekhi khimii*, 1988, vol. 57, iss. 4, pp. 577-594.

2. Rakhmankulov D.L., Rysaev U.Sh., Rysaev D.U., Shiriazdanov R.R., Masagutov R.M. Termodinamika protsessov okislitel'nogo khlorirovaniia nepredel'nykh uglevodorodov C3 – C5 [Oxidative chlorination thermodynamics of unsaturated hydrocarbons C3 – C5]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*, 2007, vol. 14, no. 2, pp. 35-40.

3. Treger Iu.A., Rozanov V.N. Poluchenie nizshikh olefinov iz prirodnogo gaza cherez sintez i piroliz khloristogo metila [Lower olefins production from natural gas through the synthesis and pyrolysis of methyl chloride]. *Gazokhimiia*, 2010, no. 12, pp. 44-50.

4. Treger Iu.A., Rozanov V.N., Lun'kov S.A., Murashova O.P., Dasaeva G.S. Kataliticheskii piroliz metilkhlorida dlia polucheniia etilena i propilena [Catalytic pyrolysis of methyl chloride for ethylene and propylene production]. *Kataliz v promyshlennosti*, 2009, no. 2, pp. 3-4.

5. Kammerhofer P., Mil'ke I., Ertl' Kh., Shtaib G. Sposob polucheniia 1,2-dikhloretana i ustroistvo dlia ego osushchestvleniia [A method of dichloroethane production and its implementation device]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2304136 (2007).

6. Karmello D., Garilli M., Fitutto P., Kachchialuni L. Katalizator, sposob ego polucheniia i ego primenenie v sinteze 1,2-dikhloretana [Catalyst, ways of its production and its implementation in the 1,2-dichlorethane synthesis]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2220000 (2003).

7. Dzhouns M., Olken M., Khikman D. Sposob konversii etilena v vinilkhlorid i novye kataliticheskie kompozitsii, poleznye dlia ukazannogo sposoba [The method of conversion ethylene into vinyl chloride and new catalytic compositions useful for this method]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2260000 (2005).

8. Solomonov A.B., Skudaev V.I., Mikov A.G., Morozovskii A.I. Reshenie ekologicheskikh problem, svyazannykh s pererabotkoi abgaznogo khlorida vodoroda s primeneniem aktivnykh oksislitelei [The solving of environmental problems associated with the processing of abgas hydrogen chloride using active oxidizing agents.]. *Naukoemkie polimery i tekhnologii tekhnicheskoi khimii. Materialy II Ural'skoi konferentsii*, Perm, 1997.

9. Solomonov A.B., Skudaev V.I., Morozovskii A.I. Primenenie aktivnykh oksislitelei v reaktsiiakh okisleniia khlorida vodoroda i oksitel'nogo khlorirovaniia [Active oxidizing agents application in the reactions of hydrogen chloride oxidation and oxidative chlorination]. *Perspektivnye khimicheskie tekhnologii i materialy. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii*, Perm, PGU, 1997.

10. Skudaev V.I. Issledovanie sistemy oksitel' – khlorid vodoroda – khloridy medi – vosstanovitel' v rasplave khlorida tsinka [Researching of the system: oxidizer – hydrogen chloride – copper chloride – reducing agent in the melt of the zinc chloride]. Ph. D. thesis. Sverdlovsk, 1983, 163 p.

11. Skudaev V.I., Solomonov A.B., Gertsen P.P., Cherenev L.A. Khlorirovanie metana rasplavom khloridov medi i tsinka v usloviakh barbotazha [Methane chlorination with copper chloride and zinc chloride melt under bubbling conditions]. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1986, no. 4, pp. 839-843.

12. Ermakov S.G., Solomonov A.B., Skudaev V.I. Kinetika obrazovaniia khlorina pri vzaimodeistvii khlorida vodoroda i peroksida vodoroda [Kinetics of chlorine formation under the interaction of hydrogen chloride and hydrogen peroxide]. *Problemy teoreticheskoi i eksperimental'noi khimii. Trudy V Vserossiiskoi studencheskoi nauchnoi konferentsii*, Ekaterinburg, 1995.

13. Morozovskii A.I., Skudaev V.I., Lialina I.N., Solomonov A.B. Regeneratsiia oksida azota (V) v oksid azota (IV) v prisutstvii produktov reaktsii okisleniia khlorida vodoroda oksidom azota IV [Regeneration of nitric oxide (V) into nitric oxide (IV) in the presence of oxidation products of hydrogen chloride with nitrous oxide IV]. *Khimiia, tekhnologiia i promyshlennaia ekologiia neorganicheskikh soedinenii. Sbornik nauchn. trudov*, Izd-vo RAN. PGU, Perm, 1999.

14. Skudaev V.I., Solomonov A.B. Issledovanie vzaimodeistviia khlorida vodoroda i oksida khlorina [Research of hydrogen chloride and chlorine oxide interaction]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaiia tekhnologiia i biotekhnologiia*, 2018, no. 3, pp. 93-102.

15. Gallak V.M., Belinskaia N.I., Pavlova T.A. Khlorirovanie metana oksidom khlorina [Chlorination of methane with chlorine oxide]. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1965, vol. 38, P. 1225.

Получено 25.12.2018

Об авторах

Скудаев Владимир Иванович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29).

Соломонов Анатолий Борисович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: solomon1943@bk.ru).

About the authors

Vladimir I. Scudaeu (Perm, Russian Federation) – Ph.D in Technical Sciences, Associate Professor. Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990).

Anatoly B. Solomonov (Perm, Russian Federation) – Ph.D in Technical Sciences, Associate Professor. Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: solomon1943@bk.ru).