Минобрнауки России

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)»

|  |  |
| --- | --- |
| УГНС (код, наименование) | 240000-Химическая и биотехнология |
| Специальность (специализация) | Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов |
| Факультет | Химической и биотехнологии |
| Кафедра | Технологии нефтехимических и углехимических производств |

***Учебная дисциплина* Общая химическая технология**

|  |  |
| --- | --- |
| Курс 3 | Группа 216 |

**КУРСОВАЯ РАБОТА**

***Тема «Синтез винилхлорида»***

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Студент |  |  | М.П.Лаврентьев |
| (подпись, дата) |  | (инициалы,фамилия) |
| Руководитель  ассистент |  |  | Н.В. Гуськова |
| (подпись, дата) |  | (инициалы,фамилия) |
| Оценка за курсовую работу |  |  |  |
|  |  | (подпись руководителя) |

Содержание

[Введение 5](#_Toc41113601)

[1. Аналитический обзор 6](#_Toc41113602)

[1.1. Способы производства винилхлорида 6](#_Toc41113603)

[1.2. Особенности протекания гидрохлорирования ацетилена 7](#_Toc41113604)

[1.3. Катализаторы получения винилхлорида 10](#_Toc41113605)

[1.4. Термодинамика, механизм и кинетические уравнения синтеза винилхлорида 11](#_Toc41113606)

[2. Основная часть 14](#_Toc41113607)

[2.1. Постановка задачи 14](#_Toc41113608)

[2.2. Основные обозначения, уравнения и исходные данные 14](#_Toc41113609)

[2.3. Влияние температуры и давления на равновесную степень превращения ацетилена и равновесную концентрацию винилхлорида 16](#_Toc41113610)

[2.4. Влияние температуры и давления на движущую силу реакции гидрохлорирования ацетилена 19](#_Toc41113611)

[2.5. Влияние температуры и давления на скорость реакции гидрохлорирования ацетилена 21](#_Toc41113612)

[Выводы по работе 24](#_Toc41113613)

[Список использованной литературы 25](#_Toc41113614)

# Введение

Винилхлорид - это органическое вещество, которое в нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с эфирным запахом, он имеет температуру плавления 114.6 К и температуру кипения 259,2 К [1]. Химическая формула винилхлорида - C2H3Cl. Винилхлорид является одним из самых важных химических соединений, его промышленно производят в больших количествах.

Винилхлорид является мономером, необходимым для синтеза полимерного соединения - поливинилхлорида. Производство поливинилхлорида занимает второе место по масштабам, уступая только полиэтилену. Поливинилхлорид находит широкое применение: он используется для электроизоляции проводов и кабелей, производства различных пленок, линолеума,  грампластинок (т. н. виниловых), профилей для изготовления окон и дверей. Самым крупным потребителем поливинилхлорида является производство труб для газо- и водопроводов. Суммарно в России производят порядка 550 тыс. т/год поливинилхлорида, что составляет примерно 2% от мирового промышленного производства [1].

Кроме того небольшое количество винилхлорида используется для получения сополимеров с винилацетатом, метилакрилатом, винилиденхлоридом и другими мономерами, а также для синтеза некоторых органических соединений, например метилхлороформа.

Так как винилхлорид производится на крупнотоннажных производствах, процесс его синтеза должен быть энергоэффективным, экономически выгодным и экологически безопасным. Всвязи с этим необходимо изучать особенности протекания процесса производства винилхлорида. Поэтому тема данной крусовой работы является актуальной.

# Аналитический обзор

## Способы производства винилхлорида

В настоящее время промышленный синтез винилхлорида может быть осуществлен четырьмя способами:

1. Сбалансированный двухстадийный метод, включающий стадии прямого хлорирования этилена

|  |  |
| --- | --- |
| CH2=CH2 + Cl2 → CH2Cl—CH2Cl | (I) |

или его окислительного хлорирования до 1,2-дихлорэтана с последующим пиролизом до винилхлорида и хлорида водорода

|  |  |
| --- | --- |
| CH2=CH2 + 2HCl + 0,5O2 → CH2Cl—CH2Cl + H2O | (II) |
| ClCH2—CH2Cl → CH2=CHCl + HCl | (III) |

Образовавшийся хлорид водорода направляется на окислительное хлорирование этилена.

1. Комбинированный метод на основе этилена и ацетилена. Он заключается в прямом хлорировании этилена до дихлорэтана с последующим его пиролизом до винилхлорида и хлорида водорода:

|  |  |
| --- | --- |
| CH2=CH2 + Cl2 → C2H4Cl2, | (IV) |
| C2H4Cl2 → CH2=CHCl + HCl | (V) |

Образовавшийся хлорид водорода используют для гидрохлорирования ацетилена до винилхлорида

|  |  |
| --- | --- |
| С2H2 + HCl → CH2=CHCl | (VI) |

3. Комбинированный метод на основе легкого бензина, который заключается в гидрохлорированием смеси этилена и ацетилена, которые получаются в процессе пиролиза бензина, до винилхлорида, при этом оставшийся этилен хлорируют до дихлорэтана. Дихлорэтан затем подвергают пиролизу до винилхлорида с рециклом образовавшегося хлорида водорода.

4. Гидрохлорирование ацетилена:

|  |  |
| --- | --- |
| C2H2 + HCl → CH2=CHCl | (VII) |

Из всех перечисленных методов наиболее широко распространен первый способ, так как он является экономически выгодным и в меньшей степени опасен для окруающей среды[2].

## Особенности протекания гидрохлорирования ацетилена

Гидрохлорирование ацетилена является старейшим способом получения хлорорганических соединений и, в частности, винилхлорида.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| C2H2 + HCl | HgCl2 | CH2=CHCl | -ΔH°298=112,4 кДж/моль | (VIII) |
| → |

Данный способ является простотым в плане технологического оформления процесса, обладает низкими капиталовложениями, высокой селективностью по винилхлориду. Однако этот способ получения винилхлорида не получил широкого промышленного применения из-за высокой стоимости ацетилена.

При проведении *жидкофазного процесса* в качестве катализатора используют соль одновалентной меди. Катализатор представляет собой раствор Cu2Cl2 в соляной кислоте, содержащей хлорид аммония.

В присутствии Cu2Cl2 может протекать побочный процесс димеризации ацетилена с образованием винилацетилена:

|  |  |
| --- | --- |
| 2С2H2 → CH≡C-C=CH2 | (IX) |

Для подавления этого процесса необходима высокая концентрация HCl, поэтому катализатор должен быть растворен в концентрированной соляной кислоте, причем в ходе процесса ее непрерывно "укрепляют", подавая HCl для компенсации его расхода на ключевую реакцию.

При проведении синтеза в *газовой фазе* в качестве катализатора используют сулему HgCl2. При этом применяют возможно более сухие реагенты, так как в присутствии воды она сильно ускоряет гидратацию ацетилена с образованием ацетальдегида. По этой причине, а также из-за дезактивирования сулемы в солянокислых растворах, ее не используют в жидкофазном гидрохлорировании ацетилена.

Промышленное производство винилхлорида гидрохлорированием ацетилена рассмотрено Н.А. Платэ и Е.В. Сливинским [1]. Процесс представляет собой гетерофазный гетерогенно-каталитический процесс. Он протекает в неподвижном слое катализатора в реакторах трубчатого типа при температуре 425-535 К и давлении 0,2-1,5 МПа. Катализатором является дихлорид ртути (сулема), нанесенный на активированный уголь (АУ). Обычно при гидрохлорировании ацетилена используют 5-10% избыток хлорида водорода. Единичная производительность реактора составляет 2-10 тыс.т в год.

Вследствие высокой экзотермичности процесс проводят в трубчатых аппаратах: в трубах находится катализатор и движется газовая смесь, а в межтрубном пространстве циркулирует охлаждающий агент.

Принципиальная технологическая схема приведена на рисунке 1.



1 – фильтр; 2, 3 – смесители; 4 – реактор; 5 – теплообменник; 6 – адсорбер; 7 – теплообменник; 8 – компрессор; 9, 10– ректификационные колонны; 11 - колонна щелочной осушки и нейтрализации.

Потоки: I – ацетилен; II – хлорид водорода; III – NaOH; IV – вода; V – винилхлорид; VI – сточные воды; VII – отходы на сжигание

Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема получения винилхлорида гидрохлорированием ацетилена

Пройдя компримирование, осушку и очистку ацетилен проходит через фильтр 1 и под давлением до 70 кПа поступает на смешение с хлоридом водорода в аппараты 2 и 3. Затем полученная смесь газов поступает в реактор гидрохлорирования 4 с температурой до 308 К. Трубки реактора заполнены катализатором. Теплота, выделенная в результате реакции, снимается водой или диэтиленгликолем, циркулирующим в межтрубном пространстве с последующим охлаждением в теплообменнике 5. Реакционные газы содержат 93% винилхлорида, 5% HCl, 0,5-1,0% C2H2 и по 0,3% ацетальдегида и 1,1-дихлорэтана. Они уносят с собой пары сулемы. Для очистки от соединений ртути газ, выходящий из реактора, направляется в адсорбер 6. Затем в теплообменнике 7 он охлаждается, и компрессором 8 подается на ректификацию в колонны 9 и 10, после чего винилхлорид поступает в колонну щелочной осушки и нейтрализации 11.

Технология получения винилхлорида гидрохлорированием ацетилена относится к непрерывным и имеет одну стадию по химической составляющей. Рассматриваемая технология может быть конкурентоспособной с этиленовыми способами производства винилхлорида при благоприятной коньюнктуре рынка или в регионах с дешевой электроэнергией. Благодаря высоким конверсиям в один проход, селективности и производительности процесс относится к высокоэффективным. В ряде случаев, поскольку при тех же условиях при наличии в реакционной смеси воды образуется ацетальдегид, процесс можно направить на одновременное получение двух товарных продуктов - винилхлорида и ацетальдегида. При этом систему можно рассматривать как сопряженную. Применение рециркуляции является нецелесообразным из-за высокой конверсии реагентов. Из реакционной смеси полностью выделяют винилхлорид, легко и тяжелокипящие фракции, как правило, не утилизируются, а подвергаются огневому обезвреживанию или глубокому хлорированию с получением четыреххлористого углерода. Поэтому технология не обладает полнотой использования жидких и твердых отходов.

Технология гидрохлорирования является достаточно совершенной с точки зрения реализации принципов разработки технологии с низким электропотреблением и полноты использования энергии системы. В рассмотренном случае в реакционной подсистеме вырабатывается высокопотенциальное тепло, которое позволяет обеспечить энергоресурсами подсистему ректификационного разделения или смежные производства. Получение винилхлорида гидрохлорированием ацетилена не является технологией с минимальным расходом воды, поскольку отходящие переработанные газы содержат остаточные количества хлороводорода, что делает необходимым организацию промывки продуктов водой и раствором щелочи. В результате образуется значительное количество водно-солевых стоков и разбавленной соляной кислоты. Использование реакционных аппаратов большой единичной мощности затруднено, так как кожухотрубные реакторы имеют ограничения, связанные с трудностями распределения потока сырья при высоких производительностях, а применение аппаратов с кипящим слоем невозможно из-за высокой токсичности каталитической системы.

В целом на данном этапе предложенный процесс производства винилхлорида является неперспективным вследствие использования токсичного катализатора и дорогостоящего исходного сырья - ацетилена [3].

## Катализаторы получения винилхлорида

Так как присоединение HCl к ацетилену протекает последовательно с образованием винилхлорида и 1,1-дихлорэтана, применяют селективные катализаторы, ускоряющие только первую стадию присоединения.

В процессе газофазного гидрохлорирования ацетилена используют сулему, нанесенную на активированный уголь. Содержание сулемы в катализаторе составляет 10-15%. Катализатор характеризуется высокой активностью и селективностью: степень превращения ацетилена достигает 98-99%, а селективность образования винилхлорида ≥99%. Активность катализатора в зависимости от условий проведения реакции может изменяться в пределах (0,43-2,14)·10-3 моль/(кг·с). Срок службы катализатора в промышленных условиях колеблется от 0,5 до 1 года.

В целом, из-за высокой активности ртутного катализатора использование его кинетических возможностей достаточно затруднительно. Это связано с тем, что, с одной стороны, реакция гидрохлорирования ацетилена весьма экзотермична, а с другой стороны, из-за высокой летучести дихлорида ртути существует ограничение по температуре проведения реакции.

При гидрохлорировании ацетилена в жидкой фазе в качестве катализаторов возможно использовать комплексы одновалентной меди, платины, родия. Чаще всего используют катализатор, представляющий собой раствор Cu2Cl2 в соляной кислоте, содержащей хлорид аммония.

## Термодинамика, механизм и кинетические уравнения синтеза винилхлорида

Реакция гидрохлорирования ацетилена является экзотермичной, тепловой эффект химической реакции ΔrH°298=-112,4 кДж/моль. Реакция в некоторой степени обратима, однако при умеренных температурах равновесие практически полностью смещено в сторону образования продуктов.

Поскольку сулема, используемая в качестве катализатора, значительно испаряется при относительно невысоких температурах, температурный режим процесса должен быть изотермическим и определяться температурой, максимально допустимой с точки зрения термостойкости катализатора.

Отличительной особенностью процесса синтеза винилхлорида является значительное уменьшение объема реакционной смеси в ходе реакции (в 2 раза), поэтому увеличение давления будет увеличивать скорость реакции и степень превращения ацетилена.

Механизм и кинетика газофазного гидрохлорирования ацетилена были изучены исследователями М.Г. Слинько, А. И. Гельбштейном, Г.С. Яблонским и др. [4]. Предполагаемый механизм процесса состоит из следующих стадий:

|  |  |
| --- | --- |
| 1. HgCl2·HCl + C2H2 ↔ HgCl2·C2H2·HCl (K1) | (X) |
| 2. HgCl2·HCl + HCl ↔ HgCl2 ·2HCl (K2) | (XI) |
| 3. HgCl2·C2H2·HCl + HCl → HgCl2 ·HCl + C2H3Cl (k3) | (XII) |

Уравнение скорости реакции выглядит следующим образом [4]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Где K1, K2, k3 - кинетические константы; - парциальное давление ацетилена; - парциальное давление хлороводорода;

Существует также вариант гидрохлорирования ацетилена, при котором в качестве инициатора используют добавку 1% Cl2. Кинетическое уравнение для этого процесса [5]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Где k - константа скорости реакции, моль/(м3·с); PC2H2 - парциальное давление ацетилена; PHCl - парциальное давление хлороводорода; PCl2 - парциальное давление хлора; Kр - константа равновесия реакции.

Уравнение константы скорости реакции имеет следующий вид [5]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Уравнение константы равновесия для процесса газофазного гидрохлорирования ацетилена имеет вид [5]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

# Основная часть

## Постановка задачи

Цель: Изучить особенности протекания процесса гидрохлорирования ацетилена, подобрать оптимальные параметры процесса.

Задачи:

1. Провести аналитический обзор.
2. Написать программный код для построения графических зависимостей равновесной степени превращения, равновесной концентрации продукта, движущей силы и скорости реакции от температуры и времени.
3. Проанализировать влияния давления и температуры на равновесную степень превращения и равновесную концентрацию продукта, движущую силу и скорость гидрохлорирования.

## Основные обозначения, уравнения и исходные данные

В работе использованы следующие обозначения:

a, b, c - стехиометрические коэффициенты уравнения реакции гидрохлорирования ацетилена;

DC - движущая сила;

Kp - константа равновесия реакции гидрохлорирования ацетилена;

NNS - начальное количество смеси реагентов, моль;

NKS - конечное количество смеси реагентов, моль;

P - давление, Па;

R=8,31 - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T - температура, K;

u - скорость реакции гидрохлорирования ацетилена, моль/(м3·с);

XEA - равновесная степень превращения ацетилена;

XA - степень превращения ацетилена;

ZA - мольная концентрация ацетилена;

ZNA - начальная мольная концентрация ацетилена;

ZB - мольная концентрация хлороводорода;

ZNB - начальная мольная концентрация хлороводорода;

ZC - мольная концентрация винилхлорида;

ZNC - начальная мольная концентрация винилхлорида;

ZEC - равновесная мольная концентрация винилхлорида;

ZD – мольная концентрация хлора;

ZND – начальная мольная концентрация хлора.

Основные уравнения:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |
|  | (6) |
|  | (7) |
|  | (8) |
|  | (9) |
|  | (10) |

Уравнение для расчета скорости реакции задано формулой (2).

Константа равновесия реакции расчитывается по формуле (4).

В начальной реакционной смеси хлороводород возьмем в 10% избытке по отношению к стехиометрии реакции. Состав реакционной смеси: ацетилен - 47,1%, хлороводород - 51,9%, хлор - 1%.

## Влияние температуры и давления на равновесную степень превращения ацетилена и равновесную концентрацию винилхлорида

Так как реакция гидрохлорирования ацетилена является в некоторой степени обратимой, процесс будет стремиться к равновесию, при котором будут наблюдаться равновесные значения концентраций компонентов и, следовательно, равновесная степень превращения ацетилена. Нам необходимо проанализировать влияние температуры и давления на равновесную степень превращения и равновесную концентрацию винилхлорида.

Так как реакция гидрохлорирования ацетилена является экзотермичной (ΔrH°298=-112,4 кДж/моль), по принципу Ле Шателье - Брауна увеличение температуры будет приводить к смещению равновесия в сторону реагентов. Таким образом, при увеличении температуры равновесная степень превращения ацетилена будет уменьшаться, вместе с ней будет уменьшаться и равновесная концентрация винилхлорида.

Построим графики зависимостей равновесной степени превращения ацетилена и равновесной концентрации винилхлорида от температуры (русунок 2, 3). Примем давление P=2·105 Па, интервал изменения температуры T=273÷1073 К.

|  |
| --- |
|  |

Рисунок 2 - Зависимость равновесной степени превращения ацетилена от температуры.

|  |
| --- |
|  |

Рисунок 3 - Зависимость равновесной концентрации винилхлорида от температуры.

Из зависимостей равновесной степени превращения ацетилена и равновесной концентрации винилхлорида от температуры видно, что для достижения наибольшей полноты протекания реакции следует проводить ее при относительно низких температурах. При увеличении температуры выше 600 К равновесная степень превращения и, соответственно, равновесная концентрация винилхлорида резко уменьшаются. Следовательно,процесс должен протекать при температурах меньших 600 К.

Исследуем влияние давления на величину равновесной степени превращения. Синтез винилхлорида из ацетилена идет с уменьшением объема, поэтому по принципу Ле Шателье - Брауна равновесие будет смещаться в сторону образования винилхлорида при увеличении давления. Следовательно, равновесная степень превращения ацетилена и равновесная концентрация винилхлорида будут увеличиваться.

Построим графики зависимостей равновесной степени превращения ацетилена и равновесной концентрации винилхлорида от давления (рисунок 4, 5). Примем температуру T=500 К, интервал изменения давления P=105÷5·106 Па.

|  |
| --- |
|  |

Рисунок 4 - Зависимость равновесной степени превращения ацетилена от давления.

|  |
| --- |
|  |

Рисунок 5 - Зависимость равновесной концентрации винилхлорида от давления.

Из зависимостей равновесной степени превращения ацетилена и равновесной концентрации винилхлорида от давления видно, что увеличение общего давления приводит к увеличению полноты протекания реакции. При этом значительное увеличение равновесной степени превращения и, следовательно, равновесной концентрации винилхлорида наблюдается только при увеличении давления до 1,5 МПа. Дальнейшее увеличение давления может быть неоправданным, так как приведет к усложнению конструкции аппарата и увеличению затрат на производство при незначительном выигрыше в количестве полученного винилхлорида.

## Влияние температуры и давления на движущую силу реакции гидрохлорирования ацетилена

Движущая сила реакции гидрохлорирования ацетилена выражается следующим уравнением:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (10) |

В этом уравнении от температуры зависит константа равновесия Кр - она уменьшается при увеличении температуры, так как реакция экзотермична. Таким образом, при увеличении температуры реакции движущая сила будет уменьшаться.

Построим график завасимости движущей силы от температуры (рисунок 6). Примем давление P=1,5·106 Па, интервал изменения температуры T=273÷633 К, степень превращения ацетилена XA=0,9.

|  |
| --- |
|  |

Рисунок 6 - Зависимость движущей силы реакции гидрохлорирования ацетилена от температуры.

При увеличении давления движущая сила реакции гидрохлорирования ацетилена будет увеличиваться.

Построим график зависимости движущей силы от давления (рисунок 7). Примем температуру T=500 К, интервал изменения давления P=105÷1,5·106 Па, степень превращения ацетилена XA=0,9.

|  |
| --- |
|  |

Рисунок 7 - Зависимость движущей силы реакции гидрохлорирования ацетилена от давления.

Движущая сила будет наибольшей при низких температурах и высоких давлениях.

## Влияние температуры и давления на скорость реакции гидрохлорирования ацетилена

Так как реакция гидрохлорирования ацетилена экзотермична, скорость реакции при увеличении температуры будет увеличиваться до некоторого максимального значения, после чего начнет падать. Точке с максимальной скоростью реакции будет соответствовать оптимальная температура. Также на графике будет равновесная температура, то есть температура, при которой скорость реакции равна нулю.

Построим график зависимости скорости гидрохлорирования ацетилена от температуры (рисунок 8). Примем давление P=1,5·106 Па, интервал изменения температуры T=273÷633 К, степень превращения ацетилена XA=0,9.

|  |
| --- |
|  |

Рисунок 8 - Зависимость скорости реакции гидрохлорирования ацетилена от температуры.

Так как реакция гидрохлорирования идет с уменьшением объема, увеличение общего давления системы будет приводить к увеличению скорости реакции. Причем будет наблюдаться равновесное значение давления, при котором скорость реакции будет равна нулю.

Построим график зависимости скорости гидрохлорирования ацетилена от давления (рисунок 9). Примем температуру T=500 К, интервал изменения давления P=105÷1,5·106 Па, степень превращения ацетилена XA=0,9.

|  |
| --- |
|  |

Рисунок 9 - Зависимость скорости реакции гидрохлорирования ацетилена от давления.

Таким образом для достижения наибольшей скорости реакции необходимо использовать температуру близкую к оптимальной и высокие давления.

# Выводы по работе

При изучении особенностей протекания синтеза винилхлорида газофазным гидрохлорированием ацетилена были проанализированы влияния давления и температуры на равновесную степень превращения ацетилена, равновесную концентрацию винилхлорида, движущую силу и скорость реакции.

Были сделаны следующие выводы:

* Для достижения наибольшей равновесной степени превращения ацетилена и, следовательно, наибольшей равновесной концентрации винилхлорида необходимо использовать относительно низкие температуры и высокие давления.
* Для достижения наибольшей движущей силы реакции необходимо использовать относительно низкие температуры и высокие давления.
* Для достижения наибольшей скорости реакции необходимо использовать высокие давления. Также будет существовать оптимальная температура, при которой скорость реакции максимальна для выбранных условий.

При выборе технологических параметров процесса следует также учитывать усложнение конструкций аппарата и затрат на производство. Так, например, для достижения большей равновесной степени превращения ацетилена может быть не выгодно применять давления, превышающие 1,5 МПа.

Также при выборе технологических параметров следует учитывать повышенную летучесть сулемы, которая является катализатором реакции.

Оптимальные параметры протекания процесса гидрохлорирования ацетилена следующие:

Температура Т=425÷535 К;

Давление Р=0,2÷1,5 МПа.

# Список использованной литературы

1. Платэ, Н. А. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие / Н.А. Платэ, Е.В.Сливинский. – М.: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2002. - 696 с.

2.  Новый справочник химика и технолога: Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ: Ч. 2 / под ред. В. А. Столярова. - СПб. : Профессионал, 2007. - 1141 с.

3. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. пособие для вузов/ В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. - 2-е изд., перераб. - М.: Высш. шк., 2003. - 536с.

4. Математическое моделирование процесса газофазного гидрохлорирования ацетилена в неподвижном слое катализатора/ М. Г. Слинько [и др.] // Моделирование химических процессов и реакторов. (Доклады 4-й Всесоюзной конференции по химическим реакторам). Том 1. - Новосибирск, 1971. - С. 141- 155.

5. Лекции по ОХТ.