

УДК 544.47 : 546.121

СИНТЕЗ ОЗОНОБЕЗОПАСНЫХ ХЛАДОНОВ И ПУТИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

© 2010 г. **И.Г. Трукшин**¹,
В.Г. Барабанов¹,
В.Н. Новгородов¹,
А.А. Зирка², **Л.Г. Симонова**²,
С.И. Решетников²,
Л.А. Исупова²

¹ ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Введение

Галогенированные углеводороды широко применяются как хладагенты, вспениватели, аэрозольные препараты, пропелленты, чистящие средства и т.п. Очень важно использовать полностью фторированные углеводороды, поскольку по сравнению с широко применяющимися хлоруглеводородами они оказывают меньшее разрушающее действие на озоновый слой [1–3]. Монреальский протокол 1987 г. запретил применение веществ, разрушающих озоновый слой (например, Br- и Cl-содержащих углеводородов), и переход на полностью фторированные углеводороды.

При выборе заменителей необходимо сохранение физико-химических и эксплуатационных свойств, близких к существующим характеристикам озоноразрушающих соединений.

Объем производства в мире озонобезопасных и озоносберегающих хладонов с 1996 г. увеличился в 10 раз и составляет ~1 млн т в год. Ведущие фирмы:

«Дюпон де Немур Ко Инк.», «Элайт-Сигнас Инк.», «Асахи Глас» (Япония), «Солвей» (Германия) и др.

Перспективны озонобезопасные хладоны этанового ряда: пентафторэтан CHF_2CF_3 (хладон-125) и 1,1,1,2-тетрафторэтан $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (хладон-134a). Согласно литературным данным, объем мирового производства этих хладонов в 2006 г. составил 25 и 185 тыс. т соответственно. Объем производства хладона -125 в России составлял менее 4 % от мирового. В настоящее время его производство газофазным способом освоено на ОАО «Галоген» в Перми. По прогнозам через 10 лет производство хладона-125 в мире возрастет втрое. Отечественная промышленность максимально может увеличить его производство лишь вдвое, а потребность в России возрастет почти в 10 раз.

В России хладон -134a, на использование которого ориентирована западная холодильная промышленность включая автомобильные кондиционеры, не производится, что связано с отсутствием активных катализаторов. Поэтому разработка высокоэффективных отечественных катализаторов является актуальной задачей

Для получения гидрофторуглеродов с большим содержанием фтора в молекуле (CF_3CFH_2 , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$) наиболее распространен метод газофазного каталитического гидрофторирования, заключающегося во взаимодействии смеси фторводорода и галогенированных углеводородов в слое катализатора [4–10]. В научной и патентной литературе описаны разнообразные составы и методы приготовления катализаторов фторирования, основными каталитическими компонентами которого являются соединения

Решетников С.И. – ст. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (630090, Новосибирск-90, пр. ак. Лаврентьева, 5). Тел.: (383) 333-16-18. E-mail: reshet@catalysis.nsk.su.

Трукшин И.Г. – ст. науч. сотрудник ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» (197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14).

Барабанов В.Г. – г. науч. сотрудник ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» (197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14).

Новгородов В.Н. – ст. науч. сотрудник ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» (197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14).

Зирка А.А. – мл. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (630090, Новосибирск-90, пр-т ак. Лаврентьева, 5).

Симонова Л.Г. – ст. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (630090, Новосибирск-90, пр-т ак. Лаврентьева, 5).

Исупова Л.А. – в. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (630090, Новосибирск-90, пр-т ак. Лаврентьева, 5).

хрома в виде оксидов, оксифторидов или фторидов в сочетании с соединениями Al, Mg, Ni, Cr, Zn, Co и др., которые выполняют роль носителей, или промотирующих и стабилизирующих добавок [4–13].

В отечественной промышленности синтеза хладона-125 применяют Cr—Mg-катализаторы. Информация по активности зарубежных промышленных катализаторов отсутствует, есть только косвенные данные, по которым можно оценить их активность, существенно превышающую активность отечественных катализаторов.

Для повышения эффективности процесса получения хладона-125 и создания промышленного процесса получения хладона-134а необходимо усовершенствование существующих и разработка новых катализаторов. Важно изучить влияние свойств катализаторов на их активность, например, содержание активного компонента, удельной поверхности и др. В литературе сведения по этим вопросам немногочисленны и противоречивы. Нет единого мнения об оптимальном содержании каталитически активных хромовых соединений. Ряд исследователей наблюдали непрерывный рост активности при увеличении содержания Cr_2O_3 до 15–20 % и снижение ее при дальнейшем увеличении содержания хрома [12].

Получение однозначных зависимостей затруднено тем, что изменение одной характеристики катализатора сопровождается большим или меньшим изменением и других свойств, зависящим от условий его изготовления. Например, увеличение удельной поверхности катализатора может приводить к нежелательным изменениям пористой структуры — уменьшению радиуса пор, что, в свою очередь, может повлечь снижение скорости реакции вследствие влияния внутренней диффузии. Изменение содержания активного компонента и природы носителя также приводит к одновременному изменению удельной поверхности и фазового состава.

Для устранения подобных трудностей представлялась целесообразной оценка влияния на активность каждого фактора при допущении неизменности остальных параметров.

Данная работа включала экспериментальное исследование закономерностей реакций получения озонобезопасных хладонов этанового ряда: перхлорэтилена (ПХЭ) — в пентафторэтан и гидрофторирования трихлорэтилена — в 1,1,1,2-тетрафторэтан на промышленном Cr—Mg-катализаторе, а также оценка возможности усовершенствования

этого катализатора оптимизацией его физико-химических свойств.

Каталитические испытания

Исследованы практически важные реакции гидрофторирования перхлорэтилена (ПХЭ) в пентафторэтан (хладон-125) и гидрофторирование трихлорэтилена в 1,1,1,2-тетрафторэтан (хладон-134а).

Экспериментально изучено влияние условий реакции (температура, время контакта, давление и др.) на глубину и скорость гидрофторирования исходных реагентов (пер- и трихлорэтилена) в присутствии промышленного катализатора [14], получаемого смешением хлорида хрома с фторидом магния [14] при последующей экструзионной формовке, сушке и термообработке в воздухе и азоте ($S_{\text{уд}} = 70 \div 95 \text{ м}^2/\text{г}$). Используемые образцы содержали 8,9–9,6 мас.% CrF_2 , ост. MgF_2 .

Реакция гидрофторирования трихлорэтилена (рис. 1) исследовалась в проточной установке с неподвижным слоем катализатора [15]. Жидкий фторводород под давлением азота выдавливался из емкости, установленной на весах, и по капилляру поступал в термошкаф, нагретый до 120°C , где происходит испарение. Затем газообразный фторводород поступал в сатуратор, где насыщался ПХЭ. Степень насыщения регулировалась температурой воды, подаваемой в рубашку сатуратора из термостата. Далее смесь реагентов поступала в U-образный реактор из никеля объемом 2 см^3 , обогреваемый

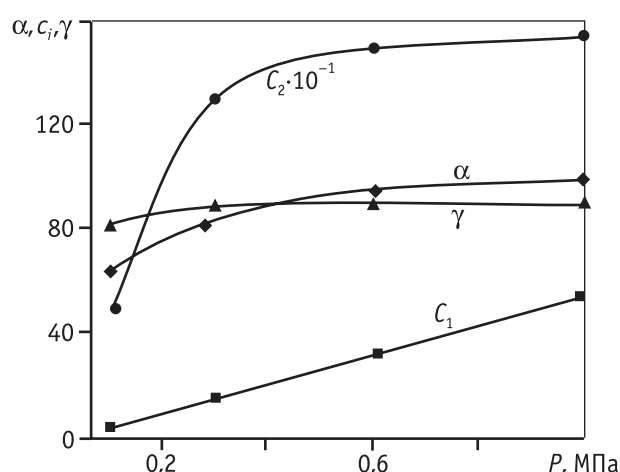


Рис. 1. Расчетные данные гидрофторирования трихлорэтилена: α — конверсия трихлорэтилена, %; C_1 — концентрация 1,1,1-трифторхлорэтана, м/моль·л⁻¹; γ — селективность по 1,1,1-трифторхлорэтану, %; $C_2 \cdot 10^{-1}$ — концентрация 1,1,1,2-тетрафторэтана, м/моль·л⁻¹

электропечью с обдувом, где находится катализатор. Затем реакционная смесь снова поступала в термошкаф и через регулирующий вентиль уже при атмосферном давлении — на поглотители, наполненные карбонатом щелочного металла, где непрореагировавший HF и образовавшийся в результате реакции HCl замещались на воду и CO_2 . После поглотителей по ходу реакции отбирали газообразные пробы реакционной смеси, которые в режиме on-line поступали на анализ в хроматограф. Далее реакционная смесь выходила из термошкафа и поступала в холодильник, где происходила конденсация непрореагировавшего перхлорэтилена и жидких продуктов реакции (в том числе воды). Конденсат стекал в сборник, а смесь CO_2 и газообразных продуктов поступала на ротаметр. В ходе эксперимента отбирали пробы исходной смеси, подаваемой в реактор.

Продукты реакции анализировали на хроматографе «Varian» с масс-спектрометром «Saturn-2000».

Реакция гидрофторирования 1,1,1-трифторхлорэтана (рис. 2) исследовалась на установке непрерывного действия, включающей Ni-реактор (общим объемом 1000 см^3 , внутренним диаметром 36 мм) с электрообогревом, узлы дозировки исходных реагентов и систему сбора и анализа продуктов синтеза. Температуру в реакторе контролировали многозонной термопарой. Трихлорэтилен подавали в реактор дозирующим насосом. Фторводород и 1,1,1-трифторхлорэтан подавали через Ni-капилляры, причем расход устанавливали по градуировочной кривой, в зависимости от давления, которое создавали в расходных емкостях при их термостатировании. По-

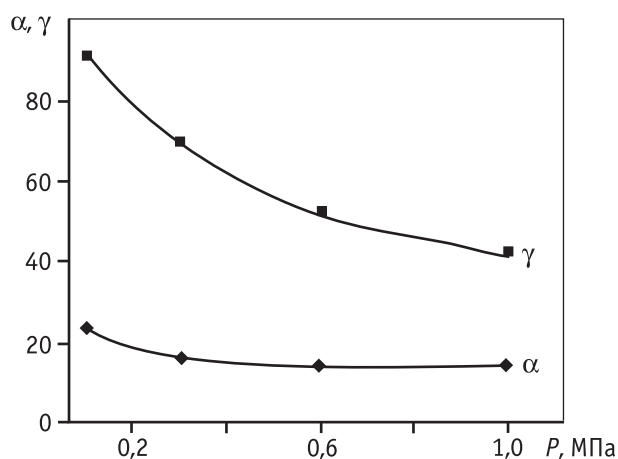


Рис. 2. Гидрофторирование 1,1,1-трифторхлорэтана. Расчетные данные: α — конверсия 1,1,1-трифторхлорэтана, %; γ — селективность по 1,1,1,2-тетрафторэтану, %

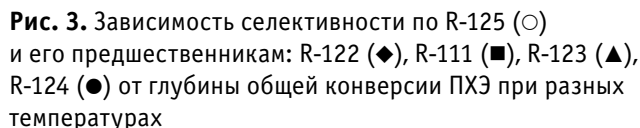
токи исходных реагентов смешивали и направляли в змеевиковый испаритель с электрообогревом, а затем в реактор. Реакционную смесь после промывки водой, нейтрализации и сушки собирали в стеклянном конденсаторе, охлаждаемом смесью сухого льда и $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$.

Для анализа реакционной смеси использовали хроматограф «Цвет-500М» с детектором по теплопроводности. Хроматографическая колонка длиной 2 м была заполнена силикагелем АСК, предварительно обработанным 10 %-ным вазелиновым маслом. Идентифицировали продукты хромато-масс-спектрометрическим методом на приборе «Hewlett-Packard» с капиллярной колонкой $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ (длиной 50 м).

Результаты экспериментальных исследований

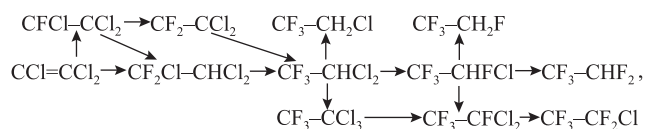
Гидрофторирование перхлорэтилена (ПХЭ) в пентафторэтан. Влияние условий реакции на глубину и скорость гидрофторирования ПХЭ в присутствии Cr-Mg -катализатора исследовали при $330\text{--}390^\circ\text{C}$, 0,4 МПа, $\text{HF:ПХЭ} = 50/1\text{--}6,6/1$, $\tau_{\text{конт}} = 0,3\text{--}16 \text{ с}$. Степень превращения ПХЭ составляла 23—99 %. Предварительные эксперименты показали, что с увеличением давления от 0,1 до 0,3 МПа скорость реакции несколько возрастает, дальнейшее увеличение давления, по-видимому, не влияет заметно на скорость реакции. Продуктами реакции в этих условиях были: фтортрихлорэтилен $\text{CFCl}=\text{CCl}_2$ (R-111), изомеры дифтордихлорэтилена $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ и $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ (R-1112 и R-1112a), дифтортрихлорэтан $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$ (R-122), изомеры трифтордихлорэтана $\text{CHCl}_2-\text{CF}_3$ и $\text{CHFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ (R-123 и R-123a), изомеры тетрафторхлорэтана CF_3-CHFCl и $\text{CHF}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$ (R-124 и R-124a), собственно хладон R-125, а также побочные продукты: трифтортрихлорэтан $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$ (R-113), тетрафтордихлорэтан $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ (R-114), пентафторхлорэтан $\text{CF}_3-\text{CF}_2\text{Cl}$ (R-115), трифторхлорэтан $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CF}_3$ (R-133a), тетрафторэтан $\text{CHF}_2-\text{CHF}_2$ (R-134).

При постоянном давлении с увеличением температуры скорость реакции расходования ПХЭ возрастает. Наблюдается линейная зависимость логарифма константы скорости реакции расходования ПХЭ от обратной температуры. Вычисленная по этим данным кажущаяся энергия активации составляет $(14,5 \pm 1,7) \cdot 4,18 \text{ кДж/моль}$, предэкспоненциальный множитель $k_0 = 3,88 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$.



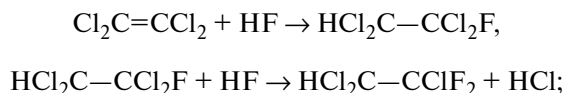
Селективность по продуктам реакции зависит от температуры реакции и от величины общей конверсии исходного вещества — ПХЭ. Так, при постоянной температуре с увеличением глубины конверсии ПХЭ селективность по R-111 и R-122 падает, избирательность по R-123, R-124, R-114 проходит через максимум, избирательность по R-125, R-133, R-115 растет (рис. 3).

Наблюдаемые зависимости свидетельствуют, что реакция гидрофторирования ПХЭ на хроммагнемом катализаторе идет по схеме [20]:

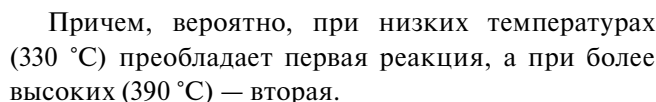


согласно которой R-1111, R-1112, R-122, R-123 и R-124 — предшественники основного продукта реакции — R-125. Скорость расходования ПХЭ определяется скоростями двух параллельных реакций:

1. Присоединения HF с образованием R-121, который быстро превращается в R-122:



2. Замещения одного атома хлора на фтор в молекуле ПХЭ с образованием R-1111:

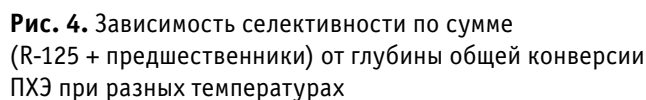


Конечными продуктами реакции являются R-125, R-115, R-133 и R-134. Образование побочных продуктов R-113, R-133 и R-114, 134 обусловлено реакциями диспропорционирования R-123 и R-124:

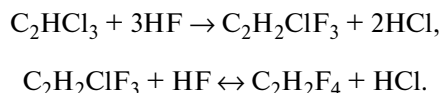


Образующиеся R-113 и R-114 в условиях реакции переходят в R-115.

С увеличением температуры при одинаковой глубине конверсии ПХЭ селективность по R-125 возрастает (см. рис. 3), а селективность по сумме (R-125 + предшественники) уменьшается (рис. 4), соответственно селективность по побочным продуктам, в том числе по R-115, с увеличением температуры растет.



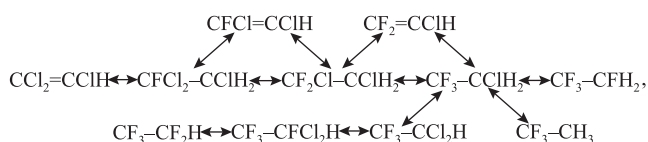
Гидрофторирование трихлорэтилена в 1,1,2-тетрафторэтан. Процесс проходит в два этапа:



Описание его с привлечением только двух брутто-реакций не дает возможность детально проана-

лизовать влияние разных факторов (температуры, давления, состава катализатора и др.) на производительность реакторов. Поэтому исследованы закономерности каталитического гидрофторирования трихлорэтилена и 1,1,1-трифторхлорэтана и построена кинетическая модель [16].

На основании экспериментальных данных по распределению основных и промежуточных продуктов реакции предложена схема в виде последовательности стадий, учитывающих процессы, связанные с получением 1,1,1-трифторхлорэтана из трихлорэтилена и последующим фторированием до 1,1,1,2-тетрафторэтана:



При составлении данной схемы были приняты следующие допущения:

- катализатор может работать как переносчик фтора;
- термическое разложение продуктов синтеза незначительно [17];
- в процессе синтеза преимущественно образуются продукты несимметричного строения;
- в активном компоненте катализатора CrF_3 в процессе обмена на Cl участвует только один атом фтора.

На основе схемы механизма данного каталитического процесса, полученной с использованием метода маршрутов для сложных реакций [18, 19] составлена кинетическая модель, описывающая изменение концентраций исходных и промежуточных соединений, рассчитаны константы скоростей реакций и энергии активации.

Исследованный отечественный Cr—Mg-катализатор высокопрочен, готовится по простой и экологичной технологии, но уступает по активности зарубежным образцам. Поэтому представляет практический интерес выяснить возможности и пути усовершенствования этого катализатора с целью увеличения его активности. Поиск новых рецептов катализаторов проводят, как правило, экспериментально, устанавливая зависимость активности от содержания активного компонента (АК), удельной поверхности и других характеристик.

Согласно [21] для такого поиска может быть использован расчетный метод, позволяющий прогнозировать активность катализатора в зависимости от

его характеристик, что существенно сократит сроки разработки катализатора. Этот подход использован в данной работе для определения влияния характеристик Cr—Mg-катализатора на его активность в реакциях синтеза хладонов.

Теоретический метод оптимизации свойств нанесенных катализаторов. В соответствии с [22], изменение активности катализатора W , моль/(г·с)^{−1}, в зависимости от содержания в нем АК, описывается уравнением

$$W = W_S S_{AK} = W_S S_{max} n / \{1 + K_t n / [(1 - n) S_{CR}]\}, \quad (1)$$

где W_S — удельная каталитическая активность единицы поверхности АК, моль/(м²·с); S_{AK} — удельная поверхность активного компонента; S_{max} — максимально возможная удельная поверхность АК; $S_{max} = 6,02 \cdot 10^{23} \omega / M_{AK}$, ω — площадь кристаллографической грани, приходящейся на одну молекулу (или атом) АК, м²/молекула; M_{AK} — молекулярная (или атомная) масса АК, г/моль; K_t — константа кристаллизации, м²/г_{АК}; CR — носитель; n — массовая доля АК в катализаторе, г_{АК}/г_К.

Площадь кристаллографической грани определяют из рентгеноструктурных данных [23], либо рассчитывают по приближенной формуле:

$$\omega = \{[M_{AK} / (d_{AK} 6,02 \cdot 10^{23})]\}, \quad (2)$$

где d_{AK} — истинная плотность АК, г_{АК}/г_К.

Уравнение (1) можно переписать в виде:

$$n/W = A[n/(1 - n)], \quad A = BK_t/S_{CR}, \quad B = 1/(S_{max} W_S). \quad (3)$$

При условии постоянства W_S (правило Г.К. Борескова) функция n/W линейно зависит от $n/(1 - n)$, что существенно упрощает обработку экспериментальных данных.

На основании обработки экспериментальных данных (см. таблицу), представленных в координатах линеаризованного уравнения (3) получены значения констант $A = 1,23 \cdot 10^6$, $B = 1,32 \cdot 10^4$, $W_S = 1,04 \cdot 10^{-7}$ моль/(м²·с), $K_t = 8825$ м²/г_{АК}.

Оптимальное содержание активного компонента в катализаторе n_{max} , обеспечивающее его максимальную активность W_{max} , находится дифференцированием уравнения (1) из условия $dW/dn = 0$:

$$n_{max} = 1/[1 + (K_t/S_{CR})^{1/2}] \quad (4)$$

Подставляя (4) в (1), можно рассчитать максимальную активность катализатора:

$$W_{max} = W_S S_{max} n_{max}^2. \quad (5)$$

Результаты испытаний (при 380 °С, 0,3 МПа, молярном соотношении HF : C₂Cl₄ = 10 : 1, S_{MgF₂} = 95 м²/г) хроммагнийфторидных катализаторов, изготовленных на основе MgF₂, в синтезе хладонов из перхлорэтилена

Cr (III), мас. доля	Нагрузка, Q, г C ₂ Cl ₄ / (л _{кат} ·ч)	Конверсия C ₂ Cl ₄ , %	W·10 ⁷ , моль/(м ² ·с)
3,0	503	69,5	5,86
4,5	506	74,6	6,32
6,0	510	76,6	6,55

На рис. 5 приведены экспериментальные (точки) и расчетные (линии) значения активности в зависимости от содержания активного компонента. Их совпадение свидетельствует о пригодности предложенного метода. Согласно приведенным данным, один из факторов увеличения активности — содержание активного компонента.

Другим фактором является увеличение удельной поверхности носителя MgF₂. На рис. 6 приведены расчетные данные зависимости максимально возможной относительной активности катализатора от удельной поверхности носителя. При изменении удельной поверхности носителя меняется оптимальное содержание активного компонента. Так при использовании носителя с удельной поверхностью 95 м²/г активность катализатора должна быть максимальной при внесении 9,4 % Cr (III).

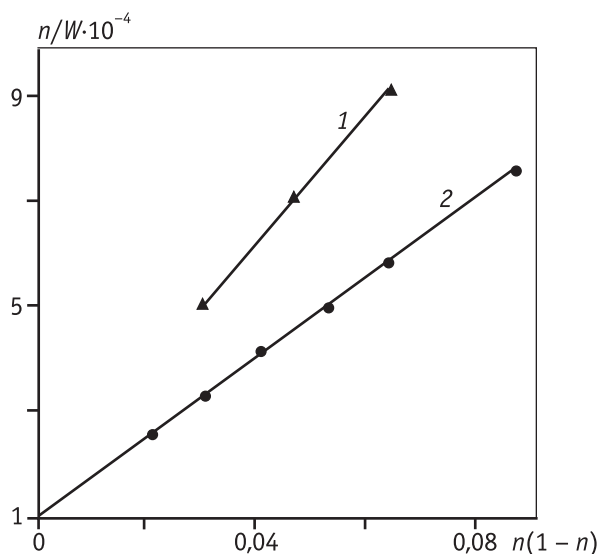


Рис. 5. Зависимости в координатах уравнения (3) активности W , моль/(г·с), от содержания АКп, г АК/г кр, Cr-MgF₂-катализатора для носителей с разной поверхностью (1, 2)

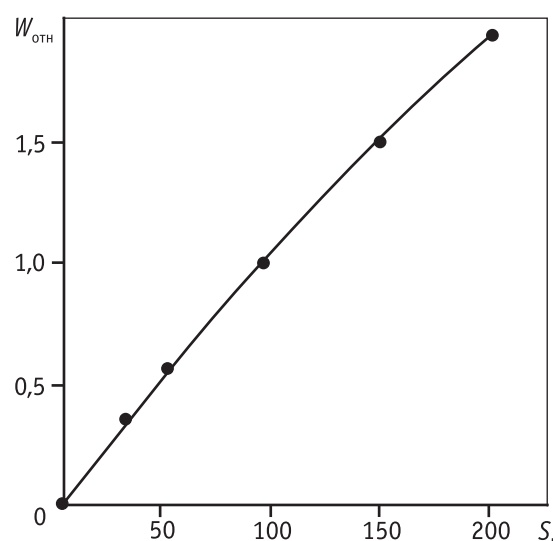


Рис. 6. Зависимость относительной активности $W_{отн} = W_{макс}/W_{макс} (S_n = 95 \text{ м}^2/\text{г})$ хроммагниевого катализатора от удельной поверхности фторида магния S_n (м²·г⁻¹) при оптимальном содержании активного компонента для каждого значения удельной поверхности носителя

Увеличение удельной поверхности фторида магния от 100 до 200 м²/г, например, в результате изменения способа его получения или повышения его термостабильности, могло бы привести к росту активности почти в два раза. Однако получение столь высокодисперсного фторида магния очень затруднительно. Кроме того, он отличается низкой термической стабильностью, что обуславливает экспериментально наблюдаемое снижение активности Cr—Mg-катализатора при его эксплуатации. Поэтому возможности существенного улучшения активности промышленных Cr—Mg-катализаторов в рамках существующей рецептуры ограничены. Ощутимое улучшение свойств катализатора возможно при изменении химического состава и метода приготовления.

Найденные закономерности позволяют оценить характер изменения удельной поверхности АК и степени его дисперсности в зависимости от состава катализатора. С использованием уравнения (1) и полученного из уравнения (5) значения W_S фторида хрома рассчитана его удельная поверхность, м²/г, в зависимости от состава катализатора:

$$S(\text{CrF}_3) = W/W_S. \quad (6)$$

Удельную поверхность фторида хрома, отнесенную к единице массы $S'(\text{CrF}_3)$, м²(CrF₃)/г(CrF₃), степень дисперсности D и размер кристаллитов фторида хрома d_{CR} , нм, рассчитывали по формулам:

$$S'(\text{CrF}_3) = S(\text{CrF}_3)/n, \quad (7)$$

$$D = S'(\text{CrF}_3)/S_{\text{max}}, \quad (8)$$

$$d_{\text{CR}} = 5 \cdot 10^3 / [S'(\text{CrF}_3)d(\text{CrF}_3)]. \quad (9)$$

Расчетные данные представлены на рис. 7, 8, из которых видно, что по мере увеличения содержания АК в катализаторе стабилизирующая роль носителя снижается и происходит непрерывное уменьшение удельной поверхности фторида хрома. Однако суммарная удельная поверхность фторида хрома (аддитивно складывающаяся из поверхностей активного компонента и носителя) а также активность, отнесенная к единице массы катализатора, какое-то

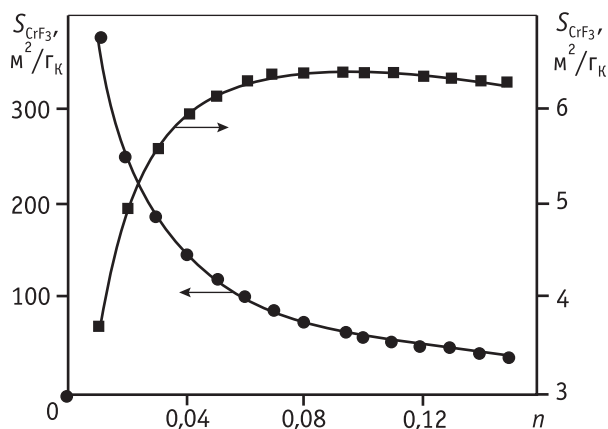


Рис. 7. Зависимость удельной поверхности фторида хрома, отнесенной к единице массы катализатора S_{CrF_3} и к единице массы фторида хрома S'_{CrF_3} , от n – содержания АК

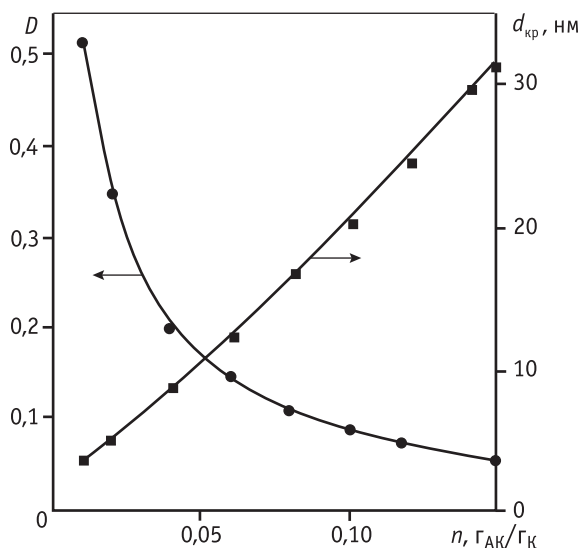


Рис. 8. Зависимости степени дисперсности D фторида хрома и размеров его кристаллитов $d_{\text{кр}}$ от содержания АК в хроммагниево катализаторе

время остаются неизменными и соответствуют максимальным значениям, характерным для образца с 9,4 мас% Cr (III).

Заключение

Проведено экспериментальное исследование закономерностей реакций газофазного синтеза озонобезопасных хладонов этанового ряда — гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (хладон-125) и трихлорэтилена в 1,1,1,2-тетрафторэтан (хладон 134a) на Cr—Mg-катализаторе. На основе полученных данных по влиянию условий реакций (температуры, времени контакта, давления и др.) на их скорость и селективность установлено, что реакции идут по сложным параллельно последовательным схемам. Предложены кинетические подходы, которые могут быть использованы при расчете реакторов и оптимизации процессов.

Исследована возможность усовершенствования промышленного Cr—Mg-катализатора с применением теоретического расчетного метода оценки оптимальных содержания активного компонента и удельной поверхности. Установлено, что при увеличении удельной поверхности носителя фторида магния оптимальное содержание активного компонента и активность катализатора возрастают. При использовании носителя с удельной поверхностью 95 м²/г активность катализатора должна быть максимальной при внесении 9,4 % хрома (III).

Увеличение удельной поверхности MgF_2 от 100 до 200 м²/г, например, в результате изменения способа его получения, могло бы привести к росту активности почти в два раза. Однако получение столь высокодисперсного MgF_2 очень затруднительно. Кроме того, он будет характеризоваться низкой термической стабильностью, что обуславливает экспериментально наблюдаемое снижение активности Cr—Mg-катализатора при его эксплуатации. Поэтому возможности существенного улучшения активности промышленных Cr—Mg-катализаторов в рамках действующей технологии ограничены. Существенное улучшение свойств катализатора газофазного синтеза хладонов возможно при изменении метода приготовления катализатора и химического состава носителя.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Федеральному агентству по промышленности (Роспром) по государственному контракту №ПБ/07/382/НТБ/К).

Литература

1. *Manzer L.E.* An overview of the commercial development of chlorofluorocarbon (CFC) alternatives // *Catalysis Today*. Vol. 13, Issue 1. 1992, P. 13–22.
2. *Максимов Б.И., Барабанов В.Г.* Исследования в области промышленных фторированных соединений // *Журнал прикладной химии* 1999. Т. 72. Вып 12, С. 1944.
3. *Исидоров В.А.* Озоновый кризис и возможные экологические последствия его разрешения // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева)*, 2001. Т. 45. № 1. С. 43.
4. *Kemnitz E., Winfield J.M.* Fluoride Catalysts: Their Application to Heterogeneous Catalytic Fluorination and Related Processes. In «Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Applications» T. Nakajima, B. Zemva, A. Tressaud. (Elsevier Science S.A., 2000). Chapter 12. P. 367–400.
5. *Rao J.M., Sivaprasad A., Narsaiah B., Reddy S.N., Vijayakumar V., Manorama S.V., Krishna K.L., Srinivas K., Krishnan K.R., Badrinarayanan S.* A comparative Study of Bulk and supported chromia Catalysts for the fluorination of trichloroethylene // *J.Catal.* 1999. Vol. 184. P. 105.
6. Пат. 2040333 (РФ). Катализатор для фторирования низших алифатических галодуглеводородов и способ фторирования низших алифатических галодуглеводородов / Т. Сибанума, Е. Иваи. 1992.
7. Pat. № 2740994 (Fr). Catalyst using chromium oxide as base, its production and application for fluorination of halogenated hydrocarbon / J. Philippe, G. Francois, L. Eric. 1997.
8. Pat. № 5494873 (US) Chromium-based fluorination catalyst, process for producing the catalyst, and fluorination process using the catalyst / K. Tetsuo, T. Nakajo. 1996.
9. Pat. 6300531 (US). Fluorination catalyst and process for the fluorinating halogenated hydrocarbon / T. Shidanuma, S. Koyama. 2001.
10. Pat. 6433233 (US) Process for preparation of pentafluoroethane, fluorination catalysts and process for the preparation thereof / T. Kanemura, T. Shibanuma. 2002.
11. Пат. 2322291 (РФ) Катализатор, способ его приготовления и активации и способ фторирования галогенированных углеводородов / Л.Г. Симонова, С.И. Решетников, А.А. Зирка, Ю.О. Булгакова, А.С. Иванова, В.А. Собянин, В.Н. Пармон. 2008.
12. *Cho D.H., Kim Y.G., Chung J.S.* Catalytic fluorination of 1,1,1-trifluoro-2-chloroethane (HCFC-133a) over chromium catalysts // *Catal. Lett.* 1998. Vol. 53. P. 199.
13. *Brunet S., Boussand B., Rousset A., Andre D.* Influence of the morphology and of the composition of chromium oxides on their catalytic activity for the gas phase fluorination of 1,1,1-trifluoro-2-chloro-ethane. Preparation of hydrofluorocarbons // *Appl. Catal. A: General* 1998. Vol. 168. P. 57.
14. Пат. 2179885 (РФ). / Катализатор для синтеза хладон В.Ф. Денисенков, А.Н. Ильин, И.П. Уклонский. 2002.
15. *Zirka A.A., Reshetnikov S.I.* Experimental study of gas-phase hydrofluorination of perchloroethylene over chromium-based catalyst // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2006. Vol. 88. № 2. P. 399.
16. *Дмитриев А.В., Трукшин И.Г., Смыкалов П.Ю.* Исследование процесса гидрофторирования трихлорэтилена по кинетической модели // *Журнал прикладной химии*. 2002. Т. 75. Вып. 5. С. 789.
17. *Дмитриев А.В., Трукшин И.Г., Вишняков В.М.* // Тезисы докл. 3-й Международной конференции «Химия, технология и применение фторсоединений». СПб., 2001.
18. *Безденежных А.А.* Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. Л.: Химия. 1973.
19. *Трукшин И.Г., Смыкалов П.Ю., Гончаров Е.П. и др.* // Тезисы докл. 1-й Международной конференции «Химия, технология и применение фторосодержащих соединений в промышленности». СПб., 1994.
20. *Зирка А.А., Решетников С.И.* Исследование реакции гидрофторирования перхлорэтилена в присутствии хроммагниевого катализатора // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 5. С. 694.
21. *Новгородов В.Н., Трукшин И.Г., Блюм М.М., Дмитриев А.В.* Расчетный метод оптимизации состава нанесенных катализаторов // *Журнал прикладной химии*. 2002. Т. 75. Вып. 10. С. 1668.
22. *Новгородов В.Н., Гайдей Т.П., Парфенова Л.В., Тюряев И.Я.* Разработка и исследование катализаторов органического синтеза / Под ред. И.Я. Тюряева, Т.П. Гайдея. Л.: Изд-во ГИПХ, 1981. С. 60.
23. *Карнаухов А.П.* Адсорбция, текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. 1999. С. 177.