

УДК 678.6 / 7:674

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ γ - Al_2O_3

© 2011 г. С.А. Курта

Прикарпатский национальный университет имени Василя Стефаника, институт природоведческих наук, кафедра органической и аналитической химии, Ивано-Франковск (Украина)

Введение

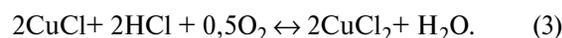
Выбор оптимального катализатора для крупнотоннажных промышленных процессов оксихлорирования чрезвычайно важен: даже незначительное снижение селективности может привести к серьезным потерям сырьевых ресурсов. Изучение структуры и состава поверхности позволяет выбрать научно обоснованный метод приготовления катализатора для повышения селективности, устойчивости к дезактивации катализатора и, соответственно, уменьшения потерь целевого продукта.

Увеличение конверсии по этилену и хлороводороду, а также повышение выхода 1,2-дихлорэтана (1,2-ДХЭ) и улучшение общей селективности окислительного хлорирования этилена (ОХЭ) в сторону образования 1,2-ДХЭ с использованием катализаторов на основе CuCl_2 , CuCl , нанесенных на γ - Al_2O_3 [1], возможно при более детальном изучении строения активных центров на поверхности катализатора и механизма ОХЭ. При задействовании катализаторов разных типов CuCl_2/γ - Al_2O_3 (с хлоридами меди, нанесенными на поверхность оксида алюминия и содержащимися во внутренних порах носителя) [2] может изменяться качественный и количественный состав продуктов ОХЭ.

Окислительное хлорирование этилена проводят в кипящем слое катализатора при температуре в зоне реакции 210–260 °С и давлении 0,25–0,4 МПа [3]. Реакция ОХЭ в 1,2-ДХЭ идет по суммарному уравнению:



По мнению авторов [4], с участием медных катализаторов идут процессы:



Химические взаимодействия поверхности носителя γ - Al_2O_3 с хлоридами меди, представленные в работах [5–7], не убедительны, так как отдельно хлориды меди, без носителя [8], не катализируют ОХЭ [9]. Поэтому описание [10] механизма реакций (1–3) без участия поверхностных групп γ - Al_2O_3 не совсем корректно. Одновременно с ОХЭ могут образовываться побочные продукты – всего до 1–2 % от полученного 1,2-ДХЭ [11]. В работе методами ИК спектроскопии и ДТА изучено строение активных центров хлормедных катализаторов на поверхности γ - Al_2O_3 .

Экспериментальная часть

Исследовали пять образцов:

1) чистый γ - Al_2O_3 , как носитель катализатора, фирмы «Харшоу», США;

2) промышленный катализатор фирмы «Харшоу» марки X1– CuCl_2 , нанесенный из солянокислого водного раствора на поверхность γ - Al_2O_3 , содержащий 4,5–5 мас.% Cu (в пересчете на Cu^{+2+1}) с удельной поверхностью 100–120 м²/г, насыпной массой 0,9–1,05 г/см³, объемом пор 0,3–0,4 см³/г, содержанием частиц размером, мкм, по фракциям: 0,5 мас.% – $d < 20$; 2,8 мас.% – $d < 35$; 51,3 мас.% – $d < 45$; 81,7 мас.% – $d < 65$; 95,8 мас.% – $d < 90$; 99,3 мас.% – $d < 120$; 0,1 мас.% – $d > 120$;

3) промышленный катализатор MEDC-B фирмы «Süd-Chemie Catalysts» на основе γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuCl}_2$ со-

Курта С.А. – канд. тех. наук, профессор, зав. кафедрой органической и аналитической химии. Тел.: (034) 725-28-39. E-mail: kca2007@mail.ru.

держаний 5 мас.% $\text{Cu}^{+2,+1}$, ОХУМАХ-В (MEDC-B), – желто-зеленый с массовой долей хлорида меди 4,5–5,5 %, насыпной плотностью 0,95–1,05 г/см³, гранулометрического состава: < 30 мкм не более 25 мас.%, < 40 мкм – 20–45 мас.%, < 50 мкм – 30–60 мас.%, < 80 мкм – 75–95 мас.%, с удельным объемом пор 0,4 см³/г, удельной поверхностью 110–120 м²/г, потери после 1–5-ч истирания – 6–10 мас.%;

4) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – кристаллогидрат основного компонента катализаторов;

5) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ – гидрохлорид основного компонента катализаторов.

Состав поверхностного слоя образцов (в виде порошка, предварительно разбавленного КВг) идентифицировали ИК спектроскопией на приборе «Thermo Nicolet Nexus FT-IR» в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹, используя приставку диффузного отражения, с разрешением 4 и числом сканов 50.

Дериватографический анализ проводили на фоторегистрирующем дериватографе системы Паулик–Эрде при подъеме температуры от 25 до 1000 °С по стандартной методике в ИХП НАН Украины с целью изучения фазовых состава и превращений.

Активности катализаторов испытывали в лаборатории на специально созданной опытной установке [23] и в промышленных условиях – в цехе ОХЭ ООО «Карпатнафтохим» (г. Калуш) [29].

Результаты и обсуждение

Изучение ИК спектров исследованных образцов носителя, катализаторов и хлоридов меди для определения химического состава и строения поверхностного слоя. Была проведена интерпретация ИК спектров носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, катализатора Харшоу (Х1) – CuCl_2 , нанесенного на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и катализатора ОХУМАХ-В (MEDC-B) – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В случае с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, интенсивные характеристики поглощения поверхностных групп проявляются в области 1377–1640 см⁻¹. В этой же области появляется триплет полос поглощений, характеризующий деформационные колебания групп (–ОН) структурной воды в $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ [12] в области 1640 см⁻¹ или $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Существуют также деформационные колебания групп (–ОН) поверхностных соединений $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в Al^{+2}OH в области 1518 см⁻¹ и $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$ в области 1377 см⁻¹, совпадающие по интенсивности. Однако деформационные колебания гидроксильных (–ОН) групп поверхностных соединений $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а именно Al^{+2}OH и $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$ в

области 1518 см⁻¹ и 1377 см⁻¹ в образцах катализаторов ОХУМАХ-В (MEDC-B) и Х1 почти отсутствуют. Это подтверждает предположение о возможном химическом взаимодействии между поверхностными группами Al^{+2}OH , $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$ и хлоридами меди или ее комплексными соединениями $[\text{CuCl}_4]^{-2,-1}$ [13].

Причем на образце катализатора Х1 наблюдается остаточная интенсивность поглощения от колебания ОН группы типа $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$ в области 1377 см⁻¹, свидетельствуя, что при нанесении CuCl_2 на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ типа Х1 образуются соединения только двух типов между Al^{+2}OH и $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$ с $[\text{CuCl}_4]^{-2,-1}$. Для образца же катализатора ОХУМАХ-В (MEDC-B) абсолютно отсутствует поглощение в областях 1377 см⁻¹ и 1518 см⁻¹, свидетельствуя, что группы Al^{+2}OH и $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$ полностью взаимодействуют с активной фазой катализатора $[\text{CuCl}_4]^{-2,-1}$ на их поверхности. Однако в образцах катализатора ОХУМАХ-В (MEDC-B) и Х1 появляется одна новая характерная полоса поглощения в области 1277 см⁻¹, чего нет на поверхности носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Можно говорить о перестройке внешнего поверхностного слоя катализатора с образованием, очевидно, новых комплексных соединений хлоридов меди $[\text{CuCl}_4]^{-2,-1}$ с поверхностными группами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На основании представленных на рис. 1 ИК спектров $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ можно заключить: для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ характерными полосами поглощения в виде дуплета являются валентные колебания водородных связей $\text{H} \cdots \text{Cl}$ в областях 3230 см⁻¹ и 3196 см⁻¹, почти отсутствующих для спектра соединения $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где, в свою очередь, четко проявляются водородные связи в области 3680 см⁻¹.

В ИК спектре $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ проявляется частота деформационных колебаний водородных связей

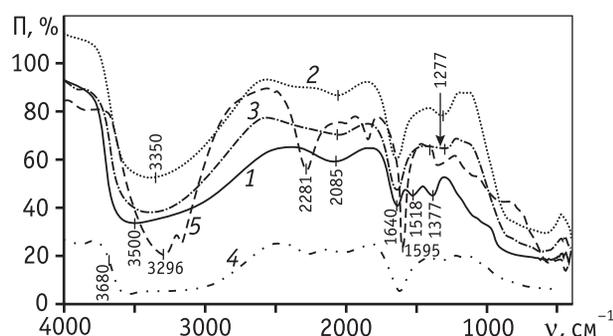


Рис. 1. ИК спектры образцов носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1), основных компонентов катализатора $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (3), а также промышленных катализаторов ОХУМАХ-В (MEDC-B) (4) и Харшоу Х1 (5), от ν – волнового числа

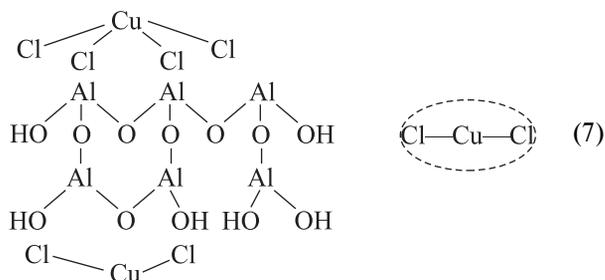
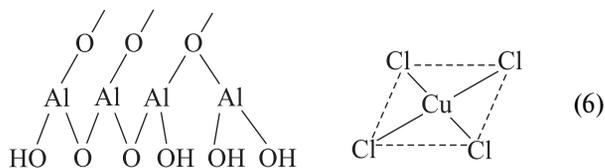
$\text{H}\cdots\text{Cl}$ в области 1595 см^{-1} , а для $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – частота поглощений деформационных колебаний $\text{O}\cdots\text{H}$ связей в области 1620 см^{-1} . Кроме того, для этих двух соединений появляется характерная частота колебаний в области $1277\text{--}1320\text{ см}^{-1}$, которую можно приписать деформационным колебаниям $\text{H}\cdots\text{Cl}$ в металлокомплексных соединениях H_2CuCl_4 или HCuCl_2 . Интересно, что в диапазоне $1250\text{--}1277\text{ см}^{-1}$ эти соединения идентифицируются на поверхности катализаторов ОХУМАХ-В (MEDC-B) и X1, что подтверждает наличие этих металлокомплексных соединений на поверхности катализаторов, которые за счет взаимодействия с носителем смещены в более низкочастотную область ИК спектра. Можно допустить, что на поверхности катализаторов ОХЭ типа ОХУМАХ-В (MEDC-B) и X1 существуют металлокомплексные соединения меди типа $[\text{CuCl}_4]^{-2}$ и $[\text{CuCl}_2]^{-1}$, это согласуется с данными [13].

Образование таких комплексов можно предположить ввиду того, что хлориды меди, как известно, в солянокислых растворах образуют ди- и тетракомплексный хлориды меди [14]:



В промышленности хлорид меди наносят на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ также из солянокислых растворов CuCl_2 [15].

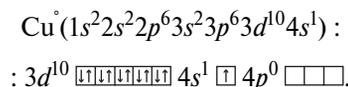
Таким образом на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наносится не CuCl , а комплексный тетра- и дихлорид меди [13]:



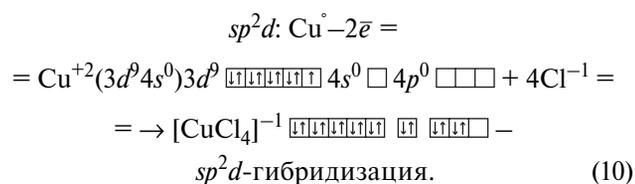
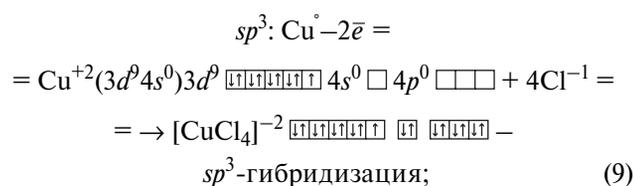
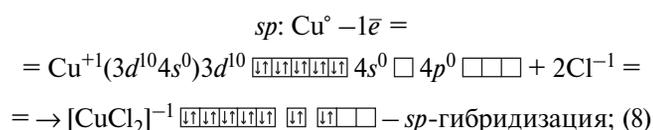
Комплексный тетрахлорид меди $[\text{CuCl}_4]^{-1}$ имеет плоское строение квадрата, а CuCl_2 – линейное (или иное) и, согласно [16], может размещаться между слоями носителя Al_2O_3 в порах и на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, где, возможно, координирует с ней. Данные

авторов [17] подтверждают образование координационных соединений между хлоридами и оксихлоридами меди и поверхностью носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Невозбужденное состояние атома меди:

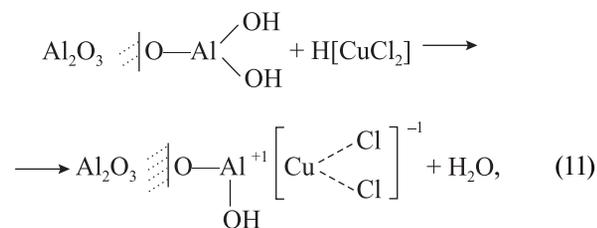


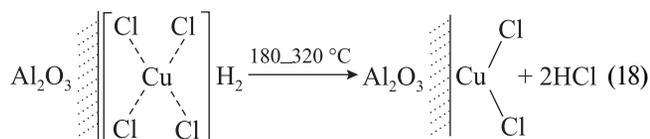
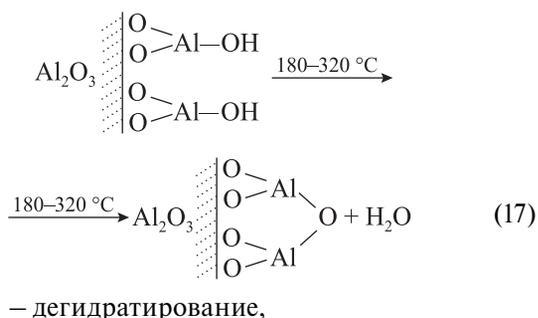
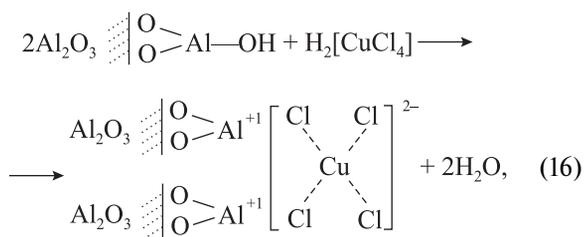
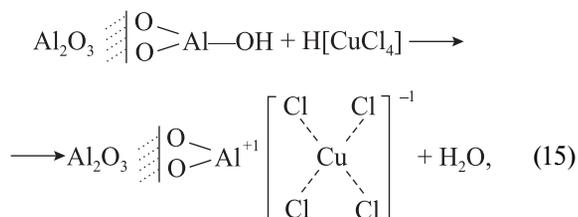
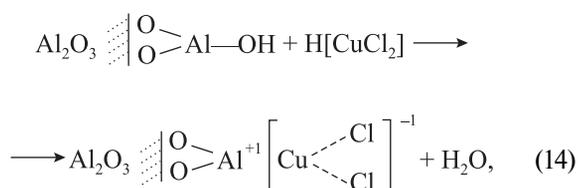
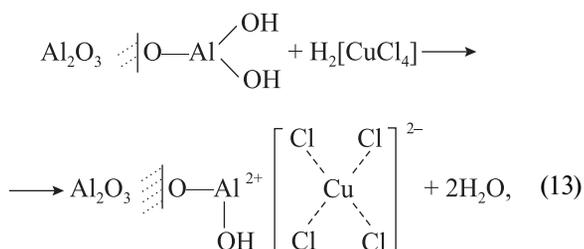
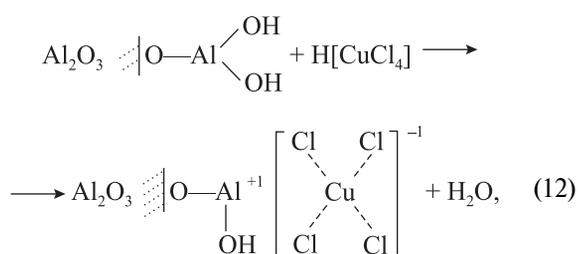
Комплексные тетрахлорид и дихлорид меди могут иметь три вида гибридизации –



Комплексы sp (8) и sp^3 (9) с внешней гибридизацией парамагнитны, а комплекс sp^2d (10) с внутренней гибридизацией диамагнитен, комплексы sp , sp^2d плоско-линейны, а комплекс sp^3 имеет тетраэдрическую конфигурацию. Более реакционноспособны комплексы с внешней гибридизацией sp и sp^3 , а комплекс с внутренней гибридизацией sp^2d более устойчив и вступает в реакции при повышенных температурах [18].

Исходя из приведенных на рис. 2 данных ДТА и ИК спектроскопического анализа, можно заключить, что поверхность носителя – Al_2O_3 частично гидратирована с образованием алюмогидроксильных групп. Мы предполагаем, что между поверхностными группами носителя Al^{+2}OH и $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$ и соединениями катализатора – $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ и $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, могут происходить реакции координационного взаимодействия:





— дегидрохлорирование.

На поверхности катализатора окислительно-го хлорирования этилена образуются [реакции (11)–(16)] три–четыре вида комплексов между гидратированным Al_2O_3 и комплексами меди $[\text{CuCl}_4]^{-2}$, $[\text{CuCl}_2]^{-1}$, $[\text{CuCl}^+]$, которые могут быть идентифицированы широкими полосами поглощения в области $1250\text{--}1277\text{ см}^{-1}$. При этом в инфракрасном спектре катализатора исчезают частоты поглощения для поверхностных групп $\text{Al}^{+2}(\text{OH})_2$ – 1578 см^{-1} и Al^{+1}OH – 1377 см^{-1} .

Можно предположить приготовление катализаторов соосаждением или механохимической активацией [8] аморфного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и кристаллического CuCl_2 при формировании микрочастиц катализатора диаметром $20\text{--}120\text{ мкм}$, что приводит к образованию комплексов на поверхности и в порах катализатора [реакции (12), (13), (16)]. При нанесении CuCl_2 из солянокислого раствора на поверхность твердых частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (X1 фирмы «Харшоу») в основном идет адсорбция $[\text{CuCl}_4]^{-2,11}$ только на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В результате их взаимодействия образуются лишь частично поверхностные координационные связи между носителем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (X1) и нанесенным катализатором [реакции (11), (14), (15)], а часть меди, согласно [19], существует в виде индивидуальных соединений хлоридов меди [реакции (6), (7)]. Поэтому при эксплуатации промышленных катализаторов X1 нанесенного типа со временем (1–2 года) проходит значительная потеря $[\text{CuCl}_4]^{-2,1}$ с поверхности носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при его механическом истирании – удалении с поверхности, что снижает эффективность катализатора ОХЭ [20].

Поверхность катализатора ОХУМАХ-В (MEDC-B) фирмы «Süd-Chemie Catalysts» [22], наоборот, устойчива к истиранию, что приводит к механической деформации – протиранию и уменьшению толщины металлических стенок промышленных реакторов змеевиков и циклонов. В результате на многих заводах производства 1,2-ДХЭ [21] нужно повышать толщину и прочность металлических стенок реакторов и другой аппаратуры [23].

Дифференциально-термический анализ исследованных образцов носителя и катализаторов. Для более детального изучения природы активных центров на

поверхности исследуемых объектов были интерпретированы дериватограммы образцов носителя Al_2O_3 и катализаторов X1 и ОХУМАХ-В (MEDC-B) (см. рис. 2) [24]. Рассмотрим результаты ДТА (см. таблицу). Для носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на кривых ДТА идентифицируются три области термических превращений при его нагревании. Первая область дегидратации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – в области $25\div 50 - 120^\circ\text{C}$. Температура максимальной скорости эндотермического процесса – 120°C обусловлена удалением с поверхности дисперсного носителя адсорбированной воды, количество которой около 4 %. Скорость процесса дегидратации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ около 2,34 мг/мин. При $t > 120^\circ\text{C}$ происходит удаление структурной воды из носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, начинаются процессы дегидратирования [реакция (17)]. Очевидно, что при этих температурах дегидратирование поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проходит за счет частичной потери алюмогидроксильных групп $-\text{Al}-(\text{OH})_{n=1,2}$ (см. рис. 2). Скорость этого процесса ниже скорости дегидратации физически адсорбированной воды и составляет 1,73 мг/мин, а потери массы составляют 3,83 % (см. таблицу). Дальнейший нагрев выше 250°C приводит к перестройке структуры – спеканию образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Общие потери массы для носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 950°C достигают 12 %.

Для образцов катализатора X1 носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с нанесенной на поверхность активной фазой $[\text{CuCl}_4]^{-1,-2}$, температурный диапазон превращений изменяется (см. таблицу). Из кривых ДТА (см. рис. 2, таблицу) видно, что дегидратация образца катализатора X1 может идти при $20-180^\circ\text{C}$ [25]. Причем начало процесса дегидратирования и дегидрохлорирования (реакция (18)) для катализатора X1 возрастает до 180°C и заканчивается при 240°C , что на 20°C выше, чем температура максимальной скорости дегидратирования для носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом скорость дегидратации меньше (2,23 мг/мин), а суммарная скорость дегидратирования возрастает значительно – до 2,31 мг/мин.

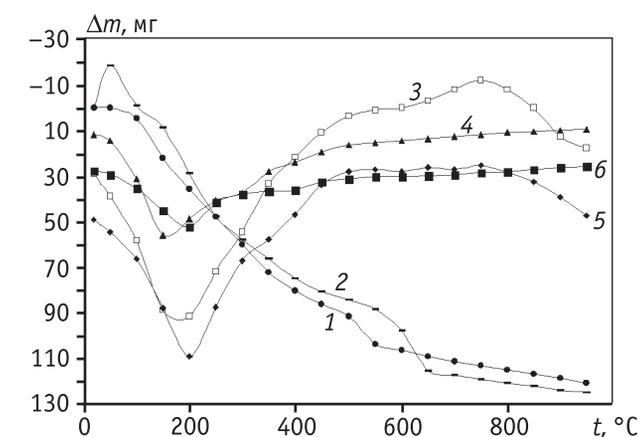


Рис. 2. Кривые 1 – ТГ-X1, 2 – ТГ-MEDC-B, 3 – ДТА-X1, 4 – ДТА-MEDC-B, 5 – ДТГ-X1, 6 – ДТГ-MEDC-B для образцов катализатора X1 и катализатора MEDC-B

Дегидратирование [реакция (17)] и дегидрохлорирование [реакция (18)] образца X1 проходит в диапазоне $180-240^\circ\text{C}$. При этом могут проходить реакции (17), (18) с перестройкой поверхностного слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot[\text{CuCl}_4]^{+2,+1}$. Потери при дегидратации катализатора X1 достигают 5,72 %, а при дегидрохлорировании – 2,6 %. При дальнейшем нагреве образца X1 от 240 до 550°C деструкция катализатора приводит к

Данные ДТА образцов носителя и катализаторов ОХЭ

Образец	Температуры начала/конца процесса, $^\circ\text{C}$			Температура максимальной скорости процесса, $^\circ\text{C}$			Средняя скорость процесса, мг/мин			Потери массы (Δm), %			$\Sigma\Delta m$, %	$V_{\Delta m}^*$, мг/мин
	ДГ	ДГ + ДГХ	Д	ДГ	ДГ + ДГХ	Д	ДГ	ДГ + ДГХ	Д	ДГ	ДГ + ДГХ	Д		
Al_2O_3 :														
2	25/120	120/200	200/590	120	200	480	2,27	1,65	0,34	4,31	2,64	2,64	12,8	0,65
3	50/120	120/250	250/610	120	250	470	2,41	1,81	0,3	3,59	5,02	2,33	11,7	0,28
Серед.	37/120	120/225	225/600	120	225	475	2,34	1,73	0,32	3,95	3,83	2,49	12,25	0,47
X1	20/180	180/250	250/550	150	250	525	2,23	2,31	1,97	5,72	2,6	9,49	20,55	1,31
ОХУМАХ-В (MEDC-B)	21/200	200/250	250/690	200	250	640	1,3	3,02	1,28	3,93	2,54	9,48	17,34	1,05
Примечание. ДГ – дегидратация, ДГ + ДГХ – дегидратирование и дегидрохлорирование, Д – деструкция.														
* Средняя скорость потери массы.														

большой потере массы: 9,49 %. Общие потери массы при нагревании образца катализатора X1 до 900 °С возрастают почти до 20 %. А скорость деструкции выше 550 °С увеличивается до 1,97 мг/мин.

Разница между долей общей потери массы образца X1, равной 20,55 %, и долей потери массы от дегидратации, дегидратирования и дегидрохлорирования до 350 °С, составляет примерно 8,32 %, что соответствует большей части величины активной фазы $[\text{CuCl}_4]^{-1,-2}$, нанесенной на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Очевидно, при $t > 500$ °С комплексные хлориды меди разлагаются, что приводит к потере массы (в области 500–600 °С). Можно утверждать: стабильность активной фазы комплексов хлоридов меди на поверхности образца X1 сохраняется до 180–240 °С. Выше 240 °С изменяется строение активной фазы $[\text{CuCl}_4]^{-1,-2}$, а при 320 °С разрушается CuCl_2 , CuCl и образуются оксихлорид $\text{Cu}_2(\text{O})\text{Cl}_2$ и оксид CuO [12].

Из сравнения результатов ДТА и ДТГ для катализаторов MEDC-B и X1 следует, что рабочий режим температур дегидратации и дегидрохлорирования для образца X1 составляет 180–240 °С ($\Delta t = 60$ °С), а для образца ОХУМАХ-В (MEDC-B) – 210–250 °С ($\Delta t = 40$ °С). Снижение диапазона рабочих температур для катализатора ОХУМАХ-В (MEDC-B) на 20 °С по сравнению с X1 в реакции ОХЭ приводит к сужению оптимального режима работы этого катализатора. При таких температурах селективность окислительного хлорирования этилена в 1,2-ДХЭ на катализаторе ОХУМАХ-В (MEDC-B) увеличивается. На катализаторе нанесенного типа (X1) реакция ОХЭ проходит от 180 до 210 °С. Такой широкий диапазон работы исследованных нами образцов катализатора в промышленных масштабах приводит к побочным процессам окислительного хлорирования этилена в трихлорэтан, тетрахлорэтан и перхлорэтилен, а также к горению этилена.

Селективность в реакции ОХЭ по 1,2-ДХЭ для образцов нанесенного катализатора типа X1 не превышает 96–97 %, а на образцах ОХУМАХ-В (MEDC-B) увеличивается до 98–98,5 % [26]. Но при этом, как известно из промышленного испытания катализаторов, на образцах ОХУМАХ-В (MEDC-B) глубокое окисление–горение этилена до CO и CO_2 уменьшается до 1,5–2 % по сравнению с образцами катализатора X1, где горение этилена достигает 3–5 % [27].

Из сопоставления селективностей окислительного хлорирования этилена в 1,2-ДХЭ и горения этилена следует, что количество примесей (побочных продуктов процесса – трихлорэтана, трихлорэти-

лена и др.) для катализатора ОХУМАХ-В (MEDC-B) не превышает 1–1,5 %, а для образцов X1 достигает 1,5–2,5 %. В катализаторах типа X1, поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с неравномерно распределенными хлоридами меди катализирует процессы глубокого окисления, что подтверждается увеличением количества глубоко окисленного этилена, с образованием CO и CO_2 , как это наблюдается для алюмосиликатов с увеличенным содержанием оксида алюминия [8]. Однако активная фаза катализаторов нового типа (ОХУМАХ-В (MEDC-B)), равномерно распределенная в структуре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, уменьшает влияние носителя на реакцию глубокого окисления этилена. Авторами [3] было показано, что эти процессы катализируются, в первую очередь, фрагментами CuCl_2 на внешней поверхности катализатора, именно низкое содержание этих фрагментов в катализаторах ОХУМАХ-В (MEDC-B) снижает горение этилена и повышает селективность процесса ОХЭ.

Выводы

1. Изучено строение активных центров хлормедных катализаторов на поверхности оксида алюминия, определяющих эксплуатационные характеристики катализаторов.

2. Описано строение активных центров двух катализаторов типа CuCl_2 , CuCl на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ окислительного хлорирования этилена в 1,2-ДХЭ: X1 фирмы «Харшоу» и ОХУМАХ-В (MEDC-B) фирмы «Süd-Chemie Catalysts».

3. Впервые предложено описание строения и механизма образования поверхностных соединений в результате взаимодействия поверхности носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с CuCl_2 , CuCl , которое объясняет механизм отравления и дезактивации катализатора соединениями железа за счет взаимодействия этих соединений меди со стенками реакторов ОХЭ, что дает практически ценные рекомендации при проектировании реакторов ОХЭ. Предполагается, что при взаимодействии активной фазы катализатора CuCl_2 , CuCl с поверхностными группами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\equiv\text{Al}-\text{OH}$) образуются комплексные соединения с $[\text{CuCl}_4]^{-2}$, $[\text{CuCl}_2]^{-1}$.

4. Более детальное изучение механизма окислительного хлорирования этилена с участием рассмотренных поверхностных комплексных соединений будет проведено с использованием методов рентгеноструктурного и масс-спектроскопического анализов.

5. На основании полученных результатов предло-

жен метод синтеза катализатора ОХЭ оптимальных свойств [28]; создана опытная установка для детального исследования процесса ОХЭ в лабораторных условиях [23]. Возможность снижения вдвое потерь этилена при его глубоком окислении и сокращения в 1,5–2 раза образования побочных продуктов были подтверждены в промышленном производстве 1,2-ДХЭ и винилхлорида на ООО «Карпатнафтохим» в Калуше. Способы получения катализатора и 1,2-ДХЭ защищены патентами Украины (в частности, [29]).

Литература

1. Справочник: Промышленные хлорорганические продукты. / Под ред. Л. А. Ошина. М.: Химия, 1978.
2. Пат. 88262 (Украина). Способ получения катализатора окислительным хлорированием этилена в 1,2-ДХЭ / С.А. Курта, И.М. Микитин, М.В. Хабер, П.Т. Скакун. 2009.
3. Флид М.Р., Трегер Ю.А. Винилхлорид: химия и технология.. В 2-х книгах, М.: «Калвис», 2008. Кн. 1. С. 214.
4. Todo N., Kurita M., Hagiwara H. // Kogyo Kagaku Zasshi. 1966. Vol. 69. P. 1463.
5. Флид М.Р., Курляндская И.И. и др. // Химическая промышленность. 1996. № 6. С. 364.
6. Дмитриева М.П., Бакши Ю.М., Гельбштейн А.И. // Кинетика и катализ, 1991. Т. 32. № 1. С. 85.
7. Соломоник И.Г., Курляндская И.И., Ашавская Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986, № 4. С. 766.
8. Гужновская Т.Д. Оксихлорирование этилена, метана и трихлорбензола: Автореф. дис. ... канд. техн. наук М. 1970. (Флид М.Р., Трегер Ю.А. Винилхлорид: химия и технология. М.: «Калвис», 2008. Кн. 1. С. 243).
9. Флид М.Р. Ресурсосберегающие, сбалансированные по хлору технологии получения винилхлорида из этан-этиленового сырья: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: ФГУП НИИ «Синтез». 2002.
10. Lamberti C., Prestipino C., Capello L. et al. The CuCl₂/Al₂O₃ Catalyst Investigated in Interaction with Reagents // Int. J. Mol. Sci. 2001, № 2. P. 230.
11. Гельбштейн А.И. О механизме и кинетике реакции окислительного хлорирования углеродов. // Сб. «Всесоюзная школа по катализу». Новосибирск, 1981. № 3 С. 33.
12. Литл Л., Киселев А.В. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. С. 315.
13. Leofanti G., Padovan M., Garilli M. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2001. № 2. P. 244.
14. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебн. пособие для вузов. 20-е издание исправл. / Под редакцией В.А. Рабиновича. Л.: Химия, 1979.
15. Garilli M., Fatutto P.L., Piga F. // La Chimica e l'Industria. 1998. Vol. 80. P. 333.
16. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). М.: Химия. 1980. С. 52.
17. Zipelli C., Bart J.C., Pertini G. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1983. Vol. 502. P. 199.
18. Карапетьян М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. Изд. 3-е, перераб. и дополн. М.: Высшая школа, 1978.
19. Leofanti G., Marsella A., Cremaschi B. et al. // J. Catal. 2001. Vol. 202. P. 279.
20. Курта С.А., Хабер Н.В., Микитин И.Н. Исследование работы промышленного катализатора процесса оксихлорования этилена // Химическая промышленность Украины. 2003. № 2 (55). С. 9.
21. Технологічний регламент цеху з виробництва хлорвінілу. Москва-Калуш. 2006.
22. Курта С.А., Микитин І.М. Активні центри каталізатора CuCl₂ на поверхні γ-Al₂O₃ та механізм реакції оксихлорвання етилену в 1,2-дихлоретан. Матеріали Всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні наноматеріалів» ІХП ім.О.О.Чуйка НАН України, Київ, 28-30 травня. 2008. С. 91.
23. Пат. 200700022 (Украина). Опытно-лабораторная установка для моделирования промышленного процесса окислительного хлорирования этилена в 1,2-ДХЭ / С.А. Курта, И.Н. Микитин, А.Д. Проник. 2007.
24. Курта С.А., Микитин И.М., Курта А.С. Строение активных центров на поверхности катализаторов CuCl₂/γ-Al₂O₃ // Физика и химия твердого тела. 2008. Т. 9. № 3. С. 577.
25. Курта С.А., Микитин И.М., Хабер Н.В. Исследование зависимости активности катализатора окислительного хлорирования этилена от условий регенерации // Журнал прикладной химии. Россия. 2005. Т. 76. Вып. 7. С. 1110.
26. Курта С.А., Микитин И.Н., Курта А.С. Характеристика и активность катализаторов окислительного хлорирования этилена различного происхождения // Физика и химия твердого тела. 2008. Т. 9. № 1. С. 143.
27. Микитин И.М. Совершенствование технологии окислительного хлорирования этилена на катализаторах Cu(I)(II)/γ-Al₂O₃: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Львов: Львовская политехника, 2009.
28. Пат. 88262 (Украина). Спосіб одержання каталізатора окислювального хлорування етилену в 1,2-ДХЭ / С.А. Курта, И.М. Микитин, М.В. Хабер, П.Т. Скакун. 2009.
29. Пат. 86214 (Украина). Спосіб одержання 1,2-ДХЭ окислювальним хлоруванням етилену / С.А. Курта, И.М. Микитин, М.В. Хабер, П.Т. Скакун. 2009.