

61. Santos A., Yustos P., Quintanilla A. // Topics in Catalysis. 2005. № 33. С. 191.
62. Марри Р., Греннер Д., Мейес П. Биохимия человека. М.: Мир, 2004.
63. Захватаева Н.В., Шеломков А.С., Васильев Т.В. Проекты развития инфраструктуры города. Вып. 3. Водные системы и благоустройство городской среды // Сб. науч. тр. М.: Изд-во Прима-Пресс-М, 2003.
64. Moorcroft M.J., Dawis J., Compton R.G. // Talanta. 2001. Vol. 54. P. 785.
65. Prüsse U., Vorlop K.-D. // Chem Kon. 1996. Ed. 3. № 2. S. 62.
66. Gauthard F., Epron F., Barbier J. // Journal of Catalysis. 2003. Vol. 220. P. 182.
67. Prüsse U., Vorlop K.-D. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. Vol. 173. P. 313.
68. Tsvetkova I.B., Bronstein L.M., Sidorov S.N. et al. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 276, Iss. 1-2. 2007. P. 116.
69. Гавриленко А.В., Сульман Э.М. Изв. вузов «Химия и химическая технология». 2005. Т. 48. № 6. С. 105.

УДК 661.723.2/8 : 66.097

## КАТАЛИЗ В ХЛОРООРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

© 2011 г. Ю.А. Трегер,  
М.Р. Флид

000 «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва

### Введение

Соединения, образующиеся в хлорорганическом синтезе, являются продуктами комплексной переработки поваренной соли, при электролизе которой получают хлор, и нефти или природного газа — исходных субстанций для получения органических продуктов. При этом масштабы потребления хлора следует строго соотносить с объемами потребления каустической соды, образующейся наряду с хлором в процессе электролиза.

Объем производства хлора в мире в 2010 г. составил 50 млн т, в том числе в России — 1 млн т, 60—70 % произведенного хлора используется в химической промышленности, в основном в производстве продуктов хлорорганического синтеза.

Потребление хлора, тыс. т (% от общего выпуска хлора), на производство хлорорганических продуктов в России:

Год .....	2003	2008	2009
Всего.....	~700,0 (~70,0)	800,0 (70,0)	657,0 (65,0)
В том числе:			
винилхлорид и дихлорэтан .....	350,0 (35,0)	390,0 (34,4)	352,0 (34,8)
хлорметаны .....	170,0 (17,0)	195,0 (17,2)	174,0 (17,2)
хлорированные растворители.....	70,0 (7,0)	64,0 (5,6)	32,0 (3,2)
(перхлорэтилен, трихлорэтилен) эпихлоргидрин.....	75,0 (7,5)	99,8 (8,8)	51,7 (4,6)
хлорпарафины .....	— (—)	21,0 (1,8)	20,0 (2,0)

Наиболее крупными «потребителями» хлора: винилхлорид и поливинилхлорид, эпихлоргидрин, хлорметаны, перхлорэтилен, хлорпарафины. Масштабы производства и потребления этих продуктов в мире исчисляются сотнями тысяч и миллионами тонн в год.

В табл. 1 представлены данные по мощностям и объемам производства хлорорганических продуктов в России, указывающие на то, что производ-

Трегер Ю.А. — докт. хим. наук, профессор, генеральный директор.  
Тел.: (495) 936-88-41. E-mail: treger\_ihf@mtu-net.ru.

Флид М.Р. — докт. тех. наук, зам. генерального директора по научно-технической работе. Тел.: (495) 434-85-44. E-mail: MFlid@yandex.ru.

Таблица 1

**Мощности (М) и объемы производства (О.П.), тыс.т/год, основных хлорорганических продуктов в России**

Хлорорганические продукты	1999 г.	2005 г.	2008 г.		2009 г.		2010 г.	
	М	М	М	О.П.	М	О.П.	М	В.М.* <sup>1</sup>
Винилхлорид	634,4	603,8 (2003)	614,0	590,0	644,0	537,0	618,0	26,0
Метилхлорид	25,1 (2001)	25,0	18,1	7,2	18,1	3,0	18,1	–
Метиленхлорид	25,1	30,0	30,3	31,8	30,3	28,6	30,3	–
Хлороформ	~50,0	53,5	55,9	52,1	53,5	45,6	53,5	–
Трихлорэтилен	–	78,0	57,0	32,8	57,0	18,0	15,0	42,0
Перхлорэтилен	–	14,0	14,0	15,2	14,0	6,8	–	14,0
Эпихлоргидрин	58,3	58,0 (2003)	64,6	66,2	64,6	33,7	30,0* <sup>2</sup>	34,6
Хлорпарафины	–	–	85,0	22,0	87,0	20,0	87,0	–

Примечание. Данные за 2008–2009 гг. представлены НИИТЭХим.  
<sup>\*1</sup> Вывод мощностей.  
<sup>\*2</sup> Законсервировано в 2009 г.

тво продуктов хлорорганического синтеза в России находится в состоянии стагнации. За последние 25 лет было введено в эксплуатацию лишь одно производство — винилхлорида в Стерлитамакском ОАО «Каустик», мощностью 135 тыс.т/год (в 2009 г. мощность увеличена до 200 тыс.т/год). Ряд производств либо закрыт (производства винилхлорида в ОАО «Усольехимпром» и в Новомосковской АК «Азот», эпихлоргидрина, тетрахлорэтана и трихлорэтилена в ОАО «Усольехимпром», Na-соли монохлоруксусной кислоты на Чапаевском заводе химических удобрений), либо законсервирован (производства эпихлоргидрина и перхлорэтилена в Стерлитамакском ОАО «Каустик»), либо эксплуатируется на неполную мощность (производства хлорметанов в Волгоградском ОАО «Химпром» и в Чебоксарском ОАО «Химпром»). Причины этого — низкий потребительский спрос на внутреннем рынке и высокие затраты на получение ряда продуктов, связанные с ростом цен на сырьевые компоненты (этилен, пропилен), а также с устаревшими технологиями их производства.

Доля России в мировом производстве основных хлорорганических продуктов, как правило, не превышает 1,5–2 %. Некоторые продукты, например, хлоропрен, а также ряд мало- и среднетоннажных хлорорганических продуктов в России не производятся вообще.

Такое состояние промышленности хлороргани-

ческого синтеза в России, естественно, не способствует развитию, созданию производств катализаторов, используемых в промышленных процессах.

Перенос хлора в процессах синтеза хлорорганических соединений осуществляется разнообразными реакциями, среди которых следует выделить хлорирование, гидрохлорирование, дегидрохлорирование, оксихлорирование. При переработке отходов хлорорганических производств определенное значение имеют реакции «обесхлоривания» (в частности, окисление или гидрирование хлорорганических соединений).

Указанные процессы могут идти и в жидкой, и в газовой фазах, часто в присутствии катализаторов, выбор и условия использования которых (гомогенно- или гетерогенно-каталитический процесс) всецело определяются типом реакции.

В табл. 2 приведены основные промышленные процессы хлорорганического синтеза, либо действовавшие (действующие) в России, либо их технологии разработаны и могут быть рекомендованы к реализации, и условия их проведения.

В статье рассмотрены основные закономерности многотоннажных каталитических процессов хлорорганического синтеза, причем основное внимание уделено практическому состоянию промышленных производств и перспективам их развития, в том числе обеспечения эффективными катализаторами. Прежде всего это относится к

Таблица 2

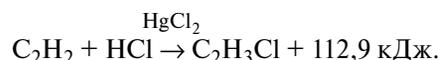
**Основные промышленные процессы хлорорганического синтеза**

Процесс	Продукты		Среда, катализатор	t, °C	p, МПа
	исходный	конечный			
Прямое хлорирование в газовой фазе (заместительное, для дивинила – присоединительное)	Метан, метилхлорид	Метиленхлорид, хлороформ	Объем	520–550	0,1
	Этан	Этилхлорид	То же	350–400	0,1–0,3
	Пропилен	Аллилхлорид	–//–	500–520	0,1
	Дивинил	Дихлорбутены	–//–	350–400	0,1–0,3
	Углеводороды и хлор-углеводороды C <sub>1</sub> –C <sub>3</sub>	Перхлорэтилен, трихлорэтилен	–//–	600	0,2–0,3
	Хлоруглеводороды C <sub>2</sub> Хлоруглеводороды C <sub>3</sub>	Перхлорэтилен	Псевдо-ожиженный слой	400–450 500–530	0,1–0,3 0,1
Прямое хлорирование в жидкой фазе (присоединительное)	Этилен	1,2-Дихлорэтан	FeCl <sub>3</sub>	50–120	0,1–0,6
	Ацетилен	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	FeCl <sub>3</sub>	90–120	0,1
Прямое хлорирование в жидкой фазе (заместительное)	Метилхлорид	Метиленхлорид, хлороформ	Инициатор	80–90	0,3–0,5
	Парафины	Хлорпарафины	То же	90–120	0,1
	Бензол	Хлорбензол	FeCl <sub>3</sub>	80–95	0,1
	Уксусная кислота	Монохлоруксусная кислота	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	100–120	0,1
Окислительное хлорирование в газовой фазе	Этилен	1,2-Дихлорэтан	CuCl <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220–250	0,2–0,4
	1,2-Дихлорэтан	Перхлорэтилен, трихлорэтилен	CuCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	350–400	0,1–0,3
Гидрохлорирование в газовой фазе	Ацетилен	Винилхлорид	HgCl <sub>2</sub> /AV	180–220	0,1–1,0
Гидрохлорирование в жидкой фазе	Этилен	Этилхлорид	AlCl <sub>3</sub>	–5÷0	0,1
Дегидро-хлорирование в газовой фазе	1,2-Дихлорэтан	Винилхлорид	Объем	500–520	1,0–2,0
	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	Трихлорэтилен	То же	480–500	0,5–1,0
Дегидро-хлорирование в жидкой фазе	1,1,2-Трихлорэтан	Винилиденхлорид	Ca(OH) <sub>2</sub>	80–90	0,1
	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	Трихлорэтилен	То же	90–100	0,1
	Дихлоргидрины глицерина	Эпихлоргидрин	–//–	60–70	0,1
	3,4-Дихлорбутены	Хлоропрен	NaOH	90–100	0,1

производству винилхлорида по сбалансированной схеме, поскольку данное соединение относится к наиболее многотоннажным и, одновременно, наиболее востребованным продуктам хлорорганического синтеза.

### **Химия и технология промышленных каталитических процессов хлорорганического синтеза, действующих в России**

**Гидрохлорирование ацетилена** — старейший способ получения винилхлорида.

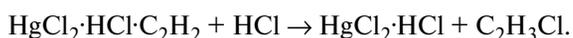
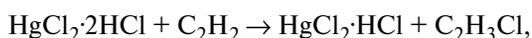


Впервые реакция была осуществлена германским химиком Ф. Клатте в 1912 г. [1]. В промышленных условиях процесс был реализован компанией BASF в 1929 г. С середины 1950-х гг. в течение более, чем 25 лет гидрохлорирование ацетилена было основным промышленным способом производства винилхлорида в России. Мощность производств составляла в среднем 25–30 тыс. т в год. В качестве сырья использовался ацетилен, полученный как из карбида кальция, так и термоокислительным пиролизом метана, очищенный от гомологов.

Основное преимущество гидрохлорирования ацетилена — простота технологического оформления. Процесс идет в неподвижном слое катализатора, содержащего 10–12 мас.%  $\text{HgCl}_2$  (сулемы) нанесенного на активированный уголь (АУ), в реакторах трубчатого типа при 120–220 °С. Катализатор характеризуется высокой активностью и селективностью: степень превращения ацетилена превышает 99 %, селективность образования винилхлорида составляет 98–99 %. Активность катализатора в зависимости от условий реакции колеблется от 0,43 до 2,14 ммоль/(кг·с). Как правило, гидрохлорирование проводят с 2–5 %-ным избытком  $\text{HCl}$ . Единичная производительность реактора 2–10 тыс. т/год. Срок службы катализатора в промышленных условиях колеблется от 0,5 до 1–1,5 лет в зависимости от чистоты исходных продуктов и нагрузок по сырью [2].

Многочисленные попытки разработки альтернативного катализатора, не содержащего  $\text{HgCl}_2$  в качестве активного компонента и обладающего такими же высокими эксплуатационными характеристиками, не принесли успеха [7].

Согласно данным адсорбционных измерений [3, 4] связь  $\text{HgCl}_2$ –АУ имеет химическую природу и, поэтому, адсорбцию реагентов следует рассматривать как реакцию образования поверхностных компонентов  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ,  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  и др. Авторами работы [5] в качестве активного центра принят комплекс  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$ , который через ряд интермедиатов превращается в винилхлорид по стадиям:



Согласно [6], существует два механизма реакции при разных температурах: при  $t < 140$  °С ацетилен и хлороводород адсорбируются на разных участках и реагируют на поверхности с образованием винилхлорида, который медленно десорбируется в газовую фазу; при  $t > 140$  °С количество адсорбированного ацетилена мало, и ацетилен из газовой фазы взаимодействует с адсорбированным хлороводородом.

В данной каталитической системе активный уголь — не инертный носитель, а активный компонент, поэтому его химическая природа и структура заметно влияют на свойства катализатора. Установлено [2], что преобладающая роль в процессе гидрохлорирования ацетилена принадлежит переходным порам с диаметром более 1 нм: чем больше переход-

ных пор, тем активнее адсорбируется дихлорид ртути и тем активнее и стабильнее катализатор.

Активность и стабильность катализатора значительно зависят от поверхностных функциональных групп. Например, увеличение содержания карбонильных групп понижает активность и стабильность катализатора, по-видимому, из-за способности к восстановлению  $\text{HgCl}_2$  вплоть до металлической ртути, а фенольные группы могут способствовать увеличению стабильности вследствие их окисления до хинонов.

Использование в полной мере кинетических возможностей катализатора достаточно затруднительно: реакция гидрохлорирования ацетилена весьма экзотермична, а повышение нагрузки реакционной смеси при неравномерном распределении активности по слою катализатора сдвигает область максимальных тепловыделений процесса в участок слоя с большей каталитической активностью. Именно поэтому, несмотря на то, что гидрохлорирование идет в кинетической области, при повышении нагрузки реакционной смеси максимальная температура в слое возрастает, т.е. тепловыделение в реакторе с повышением нагрузки растет быстрее, чем теплоотвод. При этом практически полное превращение идет на большем участке трубки. Так как процесс обычно осуществляют в трубчатых контактных аппаратах ( $d_{\text{тр}} = 50$  мм), максимальная единичная мощность реактора — 10 тыс. т/год. Максимальная температура реакции 150–180 °С вследствие высокой летучести  $\text{HgCl}_2$ .

Из-за высокой стоимости ацетилена (его получение как из карбида кальция, так и из природного газа весьма энергозатратно), низкой единичной мощности реакторов (для производства винилхлорида, например, 300 тыс. т в год необходимо 40–50 реакторов) и экологических проблем, связанных с уносом сулемы, производства винилхлорида из ацетилена практически повсеместно (за исключением КНР) выведены из эксплуатации. По этой причине компании-производители катализаторов еще в 1990-х гг. прекратили выпуск катализаторов гидрохлорирования ацетилена.

В России после закрытия производств в Дзержинске, Новомосковске, Усолье-Сибирском процессы гидрохлорирования ацетилена сохранились только в Волгоградских ОАО «Химпром» (сырье — карбидный ацетилен) и «Пласткард» (комбинированный процесс с переработкой разбавленных этилена и ацетилена, полученных пиролизом пропан-бутановой фракции). Катализатор готовят непосредственно на

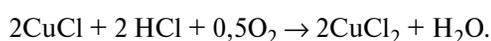
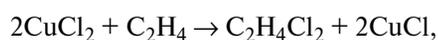
предприятиях. Носитель — АУ АГН-2, производимый в Перми, либо кокосовый уголь, закупаемый по импорту. Расход катализатора — на уровне 1 кг/т ВХ, т.е. потребность в данном типе катализатора для производств, действующих в России, 60—65 т в год.

Объем производства катализатора гидрохлорирования ацетилена в мире, составляет, по-видимому, 10—12 тыс.т в год, главным образом, за счет его выпуска и потребления Китаем. Объем выпуска винилхлорида в Китае составляет, по некоторым данным, 16 млн т в год (40 % мирового производства), в том числе 12 млн т в год из ацетилена. Например, на заводе мощностью 700 тыс. т в год (больше, чем во всей России) действует 300 реакторов. Такой подход обусловлен, очевидно, низкой стартовой базой Китая, реализацией государственной угольной программы (получение карбида кальция) и дотациями на электроэнергию. Тем не менее, в последние годы намечается тенденция постепенного закрытия этих производств и создания многотоннажных комплексов на основе этилена, получаемого, в свою очередь, по МТО-технологии (метанол — в олефины). Такой подход к получению этилена может быть актуален и для России.

**Окислительное хлорирование этилена** — самый многотоннажный гетерогенно-каталитический процесс промышленного хлорорганического синтеза. Причина этого: данный процесс — ключевая стадия сбалансированной схемы производства винилхлорида, объемы производства которого в мире составили в 2010 г. 40 млн т.

Наряду с практически полной утилизацией хлороводорода, образующегося непосредственно на стадии получения винилхлорида, в процессе окислительного хлорирования этилена синтезируется дополнительное количество дихлорэтана, также перерабатываемого в винилхлорид. Суммарная мощность процессов окислительного хлорирования этилена в мире 18—20 млн т дихлорэтана в год.

Окислительное хлорирование этилена идет на катализаторах, содержащих  $\text{CuCl}_2$ , при 200—300 °С — значительно ниже температур процессов Дикона или оксихлорирования предельных углеводородов, и не включает стадию окисления  $\text{HCl}$ . Механизм оксихлорирования включает стадию взаимодействия этилена с  $\text{CuCl}_2$ , в результате которого образуется восстановленная форма меди:



Эта схема подтверждается наличием в катализаторе одно- и двухвалентной меди, причем с повышением температуры оксихлорирования содержание  $\text{Cu}^+$  увеличивается [10, с. 78].

Кинетика процесса оксихлорирования этилена изучалась рядом авторов [30—36]. Было показано, что хлороводород способствует лучшему диспергированию солевой фазы, а скорость процесса в упрощенном виде может быть отражена уравнением:

$$r = kp_{\text{C}_2\text{H}_4}.$$

На основании кинетических данных предполагается, что катализатор медленно взаимодействует с этиленом, это предшествует реокислению катализатора с участием кислорода. Отсутствие зависимости скорости от парциального давления  $\text{HCl}$  позволяет предположить, что адсорбция  $\text{HCl}$  на катализаторе — первичный акт — идет быстро.

Важнейшую роль в процессе играет природа носителя. В отличие от инертного по отношению к солевым системам силикагеля, использование  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению акцепторной способности катиона меди вследствие образования мостиковых связей между катионами меди и носителя. Это облегчает разрыв двойной связи этилена при его взаимодействии с катионами меди. Хлороводород участвует не только в увеличении дисперсности солевой фазы на поверхности катализатора, но и в формировании каталитически активных центров на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и в регенерации исходного состояния меди. Роль кислорода сводится не только к окислению  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}^{2+}$ : он способствует миграции ионов хлора с образованием  $\text{CuCl}_2$  [37].

Наряду с хлоридом меди в катализаторы оксихлорирования этилена могут вводиться в качестве промоторов или стабилизаторов хлориды таких металлов, как La, Mg, K и др., которые не только увеличивают способность катионов меди к координационному связыванию с олефинами, но и способствуют уменьшению доли побочных реакций, в частности, глубокого окисления [10, с. 79].

В процессе оксихлорирования этилена можно условно выделить две группы продуктов:

- побочные хлорорганические, включающие большую часть хлорзамещенных углеводородов  $\text{C}_1\text{—C}_2$  парафинового и олефинового рядов;
- глубокого окисления —  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

Ввиду того, что на долю оксидов углерода приходится до 70 % этилена, превращающегося в побочные продукты, исследование условий их образования

является важной прикладной задачей. Показано [7], что скорость образования продуктов  $\text{CO}_x$  описывается уравнением:

$$r = k_{\text{H}} p_i p_{\text{O}_2}^{0,5},$$

где  $i$  — этилен или дихлорэтан, причем скорость окисления дихлорэтана примерно вдвое выше скорости окисления этилена. Окисляются этилен и дихлорэтан в основном на содержащих фазы  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  активных центрах, избыточных относительно взаимодействия с носителем [38, 39].

Данные, полученные при исследовании структуры катализаторов и ее влияния на кинетические и технологические параметры, играют важную роль при разработке промышленного процесса оксихлорирования этилена.

Все промышленные процессы оксихлорирования этилена могут быть разделены по двум основным признакам: использованию кислорода воздуха или чистого кислорода и применению псевдоожиженного или неподвижного слоя катализатора. Катализаторы псевдоожиженного слоя готовят на микросферах диаметром 20—100 мкм, средний радиус пор составляет 40—60 нм. Катализаторы, работающие в неподвижном слое, обычно формуют в цилиндры или шарики диаметром 3—6 мм.

В промышленных условиях конверсия  $\text{HCl}$  практически полная, а селективность образования 1,2-дихлорэтана достаточно высока как в псевдоожиженном, так и в неподвижном слое катализатора. Выход 1,2-дихлорэтана по этилену и хлороводороду превышает 98 %. Температура процесса в псевдоожиженном слое катализатора 210—240 °С. Поскольку реакция оксихлорирования этилена весьма экзотермична (238 кДж/моль), из реакторов необходимо отводить большое количество тепла.

Так как псевдоожиженный слой практически изотермичен, то условия процесса одинаковы по всему слою. Оптимальная температура процесса достигается, прежде всего, в результате изменения режима работы охлаждающих элементов. По этой причине активность катализатора мало влияет на поддержание температуры.

Выбор катализатора основан главным образом на его стойкости к истиранию, способности к оживлению слоя и селективности. Катализаторы, работающие в псевдоожиженном слое, должны иметь прочную структуру, чтобы исключить возможность образования мелких частиц. Необходимо избегать слипания частиц катализатора, которое может на-

рушить режим псевдоожиженного слоя или даже полностью исключить его возникновение [40].

Агломерация частиц характерна для катализаторов, содержащих избыточные (относительно взаимодействия с носителями) фазы хлорида и гидроксохлорида меди. В режиме с преимущественным содержанием хлороводорода в катализаторе разрушаются алюминаты одновалентной меди с образованием  $\text{CuCl}$ , нарушается баланс  $\text{CuCl}-\text{CuCl}_2$  и формируется нестехиометрический комплекс  $\text{HCuCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  с низкой (145 °С) температурой плавления [38, 41]. Показано [7], что оптимальным является катализатор с максимальным атомным отношением  $\text{Al}:\text{Cu}$  на внешней поверхности зерна. В этом случае на поверхности находится не более 25 % всей меди, содержащейся в катализаторе, что определяет возможность работы с малым ( $\leq 2$  %) избытком этилена по отношению к хлороводороду, а также низкую селективность окисления, идущего преимущественно на избыточных медьсодержащих структурах.

В [42] рассмотрены вопросы, связанные с увеличением единичной производительности промышленных реакторов псевдоожиженного слоя. Парадоксально, но производительность реакторов можно увеличить, используя катализаторы с пониженной активностью. Уменьшение активности катализаторов на основе оксида алюминия обычно достигается вводом хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов: в основном, калия или магния. Введение этих добавок в атомном соотношении  $\text{Me}/\text{Cu} = 1\div 2,5$  приводит к снижению константы скорости реакции оксихлорирования при 220 °С в 3—5 раз. Полнота превращения хлороводорода в этом случае может быть достигнута повышением температуры до 245—255 °С; селективность процесса остается на уровне 98—98,5 % вследствие того, что скорость реакций окисления этилена или дихлорэтана с образованием оксидов углерода меняется, как правило, симбатно скорости основной реакции оксихлорирования.

Оксихлорирование этилена возможно также в неподвижном слое катализатора. Технология этого процесса существенно иная, чем в псевдоожиженном слое. Ввиду сильной экзотермичности реакции оксихлорирования и возможности локальных перегревов, реакторный узел составляют обычно из трех последовательно соединенных реакторов. Воздух подают в каждый из реакторов. Этилен и хлороводород в полном объеме поступают в первый реактор. Конверсия хлороводорода на выходе из последней секции приближается к 99 %.

Температура процесса 220—280 °С. Требования к катализаторам, используемым в каждом из трех реакторов, могут быть разными. В качестве носителя обычно используют оксид алюминия с удельной поверхностью 200—400 м<sup>2</sup>/г. Активные компоненты — хлориды меди и калия. Увеличение содержания меди в катализаторе способствует повышению его активности. Активность катализаторов увеличивается от первого реактора к третьему [40]; содержание хлорида меди в катализаторе в третьем по ходу реакторе достигает 18 мас. %.

Оксихлорирование этилена в неподвижном слое катализатора несколько более селективно по сравнению с процессом в псевдооживленном слое, однако более сложно и менее технологично. По состоянию на 2011 г. порядка 70 % всех известных промышленных процессов осуществлены в псевдооживленном слое катализатора.

Ведущие мировые компании, эксплуатирующие окислительное хлорирование этилена в псевдооживленном слое катализатора — «Oxy Vinyls» (США), «PPG» (США), «Vinnolit» (Германия), «Mitsui» (Япония). Окислительное хлорирование этилена в неподвижном слое катализатора реализовано компаниями «Dow» и «Stauffer» (США).

Окислительное хлорирование этилена в России осуществляется ОАО «Саянскхимпласт» (два реактора псевдооживленного слоя, окисляющий агент — воздух) и Стерлитамакским ОАО «Каустик» (два реактора псевдооживленного слоя, окисляющий агент — кислород). Единичная производительность в обоих случаях — 15 т дихлорэтана в час (применительно к использованию низкотемпературных катализаторов).

В мире относительно немного компаний, производящих катализаторы окислительного хлорирования этилена: «Süd-Chemie Catalysts» (Италия), «BASF» (Германия), «Oxy Vinyls» (США) и некоторые другие. Общий объем производства катализатора псевдооживленного слоя в мире составляет, оценочно, 1,5—2 тыс. т в год, исходя из расходного коэффициента, в среднем, 0,06—0,10 кг/т винилхлорида.

Отечественной промышленностью катализатор окислительного хлорирования этилена не выпускается. Общее количество закупаемого катализатора: 30—50 т/год. С учетом планируемого расширения производств винилхлорида в Саянске и Стерлитамаке, а также создания производственного комплекса ВХ-ПВХ в Кстове (Нижегородская область) потребность в катализаторе окислительного хлорирования

этилена в ближайшие 5—7 лет может удвоиться по сравнению с 2011 г.

**Прямое жидкофазное хлорирование этилена** — старейший, и до сих пор наиболее распространенный способ получения 1,2-дихлорэтана, который перерабатывается, в основном, в винилхлорид, а также в некоторые другие соединения, например, этилендиамин. Объем мирового производства дихлорэтана, полученного методом прямого хлорирования этилена, 25—30 млн т в год.

Хлорирование этилена с присоединением хлора по двойной связи идет с промежуточным образованием  $\pi$ -комплекса, иона карбония и взаимодействием последнего с ионом хлора. Механизм процесса зависит от полярности среды, определяющей степень разделения заряда в переходном состоянии: в полярных средах реализуется упомянутый механизм, в малополярных средах  $\pi$ -комплекс может превращаться в продукты по молекулярному механизму. Определяющей скоростью процесса, по-видимому, является стадия превращения  $\pi$ -комплекса. В полярной среде сольватация  $\pi$ -комплекса облегчает его переход в ион карбония, а скорость процесса обычно описывается уравнением второго порядка:

$$r = k[\text{Cl}_2] \cdot [\text{C} = \text{C}]$$

В малополярных средах вторая молекула хлора может способствовать отщеплению хлор-аниона и образованию карб-катиона, в связи с чем порядок по хлору становится больше единицы.

Процессу аддитивного хлорирования в малополярных средах способствуют кислоты Льюиса. Наиболее часто используется хлорид железа. Механизм его действия включает предварительное образование комплекса с галогеном и алкеном.

Скорость реакции в условиях использования хлорида железа как катализатора описывается уравнением третьего порядка:

$$r = k[\text{FeCl}_3] \cdot [\text{C} = \text{C}] \cdot [\text{Cl}_2]$$

Жидкофазное хлорирование этилена обычно проводят в среде продукта — дихлорэтана. В жидкость подают газообразные реагенты — хлор и этилен. Катализаторы процесса, как правило, — кислоты Льюиса. Жидкофазное хлорирование этилена относится к быстрым реакциям, идущим по электрофильному механизму. Единственный продукт электрофильного присоединения хлора к этилену — 1,2-дихлорэтан. Конверсия исходных реагентов и

селективность процесса близки к 100 %. Побочные соединения, образующиеся в незначительных количествах при практической реализации процесса, являются продуктами радикально-цепных реакций, идущих в жидкой и газовой фазах.

В процессе получения дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена может быть переработан хлор любого состава — от абгазного (с концентрацией 45–50 %) до испаренного (с концентрацией выше 99 %).

Хлорирование этилена в присутствии даже следовых количеств катализатора, например, хлорного железа, идет практически мгновенно. В силу этого повышается роль влияющих на селективность процесса факторов: температуры, давления, мольного соотношения реагентов, качества сырья, катализаторов и ингибиторов, дисперсности подаваемых реагентов, циркуляции реакционной массы и т.д. Подробно влияние этих и других факторов изложено в [7, т. 1, с. 377].

При достаточно низких (до 30 °С) температурах хлор почти исключительно присоединяется по двойной связи; повышение температуры до 50–80 °С способствует увеличению выхода продуктов заместительного хлорирования, в основном, 1,1,2-трихлорэтана.

При температурах, превышающих 83,5 °С, процесс проходит в среде кипящего дихлорэтана с отбором целевого продукта в паровой фазе.

Ввиду экзотермичности реакции хлорирования этилена на 1 моль синтезированного дихлорэтана может быть испарено ~6 молей дихлорэтана.

По этой причине необходима организация потока рециклового дихлорэтана для поддержания в реакторе уровня реакционной массы, что приведет к большому количеству вариантов аппаратного оформления процесса, причем необходимым является интенсивное перемешивание реакционной массы для интенсификации растворения исходных реагентов.

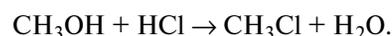
Ввиду возможности побочных реакций заместительного хлорирования этилена в газовых пузырях в систему может быть введено некоторое количество кислорода как ингибитора реакций заместительного хлорирования.

Процесс обычно проводят с 5–20 %-ным избытком этилена по отношению к хлору. Стадия растворения реагентов является лимитирующей, поэтому процесс описывается наиболее адекватно диффузионной моделью.

Число патентов на каталитические системы, использующиеся в прямом хлорировании этилена, значительно. Большинство предлагаемых катализаторов содержит хлорид железа — одновременно эффективный ингибитор реакций заместительного хлорирования в жидкой фазе. Имеются данные о повышении селективности процесса в результате использования комплексных катализаторов — тетрахлорферратов щелочных металлов. В частности, селективность образования дихлорэтана в присутствии катализатора  $\text{NaFeCl}_4$  превышает 99,9 %, что на 0,2–0,3 % выше, чем при использовании  $\text{FeCl}_3$  без каких-либо добавок.

Состав катализаторов, используемых в процессах прямого хлорирования этилена в России (Стерлитамакским ОАО «Каустик», ОАО «Саянски-химпласт», ОАО «Сибурнефтехим» в Дзержинске), производителями не разглашается, однако все катализаторы содержат  $\text{FeCl}_3$ . Они обычно готовятся непосредственно производителями и не являются предметом интересов специализированных катализаторных компаний.

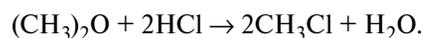
**Этерификация метанола хлороводородом** — один из успешно реализованных в промышленности процессов с получением метилхлорида:



В качестве побочного продукта реакции образуется диметиловый эфир:



также взаимодействующий с хлороводородом:



Избыток хлороводорода по отношению к метанолу подавляет побочную реакцию образования диметилового эфира.

Синтез метилхлорида в газовой фазе реализован в промышленных условиях в достаточно широких масштабах. Процесс ведут в неподвижном слое катализатора в кожухотрубчатом аппарате при 200–250 °С, времени контакта 15–20 с и мольном  $\text{HCl} : \text{CH}_3\text{OH} = 1,1+1,3 : 1$ . Катализатором является хлорид цинка на носителе ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

В указанных условиях степень превращения метанола 99–99,5 %, селективность по метилхлориду приблизительно 99,5 %, активность катализатора 1,4 ммоль/(кг·с), съем метилхлорида с 1 м<sup>3</sup> реакционного объема близок к 300 кг/ч [8].

На системах  $\text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  изучена ки-

нетика реакции при 150–250 °С. Скорость реакции описывается уравнением второго порядка:

$$r = kp_{\text{CH}_3\text{OH}}p_{\text{HCl}}$$

Каталитическая активность хлоридов металлов обусловлена склонностью к комплексообразованию с метанолом и хлоридом водорода, причем в ходе процесса образуется тройной комплекс катализатора с реагентами [8].

Срок службы катализатора: 6–8 мес. на российских предприятиях, до двух лет на производствах ведущих зарубежных компаний. Основные причины дезактивации катализатора — унос хлорида цинка, обуглероживание поверхности, а также попадание в катализатор хлоридов железа.

Как и при гидрохлорировании ацетилена, производительность реактора лимитируется в большей степени теплоотводом, чем активностью катализатора. Решению этой проблемы может помочь использование двухполочного адиабатического реактора с промежуточным теплосъемом. Режим работы агрегата: 130–330 °С, время контакта 1,2 с, мольное соотношение HCl : CH<sub>3</sub>OH = 1,3. Производительность такого реактора достигает 1700 кг/(м<sup>3</sup>·ч), однако конверсия метанола и селективность образования метилхлорида — на уровне 99 %, что несколько ниже по сравнению с трубчатым реактором. Несколько ниже и срок службы катализатора. Кроме высокой единичной мощности, достоинствами полочного реактора являются простота конструкции, легкость загрузки и выгрузки катализатора.

В России процесс реализован в ОАО «Усольехимпром», первоначальная мощность производства — 18700 т/год; продукт выпускается в соответствии с потребностями рынка.

Резервы интенсификации процесса получения метилхлорида из метанола заложены в усовершенствовании катализатора (главным образом, носителем). Для поддержания высокой термостабильности катализатора и снижения уноса активного компонента возможно использование модифицирующих добавок к хлорцинковому контакту [9].

Получение метилхлорида из метанола возможно также в жидкой фазе при 60–135 °С в присутствии водного раствора хлорида цинка (60 мас.%). Реакция идет практически с полным превращением хлороводорода и селективностью образования метилхлорида 99 %. Съём метилхлорида с 1 м<sup>3</sup> каталитического раствора до 150 кг/ч. Преимущество процесса (осуществлявшегося в Волгоградском ОАО «Химпром»

в 1990-х гг.) — большой срок службы по сравнению с гетерогенным твердым катализатором. В настоящее время процесс выведен из эксплуатации.

Альтернативный вариант жидкофазного синтеза метилхлорида — некаталитический процесс. Конверсия метанола в нем около 85 %, селективность по метилхлориду 99,9 % съём метилхлорида с 1 м<sup>3</sup> реакционного объема ~50 кг/ч. Процесс мощностью 10 тыс.т в год реализован в Волгоградском ОАО «Каустик».

Каждый из рассмотренных процессов имеет достоинства и недостатки, поэтому выбор технологии получения метилхлорида должен определяться применительно к каждому конкретному случаю. С учетом того, что потребность в метилхлориде на внутреннем рынке за последнее время заметно снизилась, перспективы развития технологии данного процесса достаточно неопределенны.

## Химия и технология перспективных каталитических процессов хлорорганического синтеза

**Получение низших олефинов каталитическим пиролизом метилхлорида.** Перспективы развития хлорорганического синтеза в определяющей степени зависят от обеспечения соответствующих производств углеводородным сырьем, в первую очередь, низшими олефинами — этиленом и пропиленом. Мощности по получению указанных сырьевых компонентов, производимых в России, в основном, из продуктов переработки нефти, явно недостаточны. В сложившихся условиях значительную роль должно сыграть развитие газохимических процессов. Одним из возможных способов получения низших олефинов может стать каталитический пиролиз метилхлорида.

Наряду с описанным в литературе и реализованным в промышленных условиях МТО-процессом (см., например, [45]) пиролиз метилхлорида может являться альтернативным способом получения из природного газа низших олефинов — этилена и пропилена. Возможным преимуществом его перед МТО-процессом может являться отсутствие на промежуточных стадиях технологической схемы кислородсодержащих органических соединений, очистка от которых достаточно затруднена.

Каталитический пиролиз метилхлорида идет при 400–450 °С на цеолитных или силикоалюмофосфатных катализаторах типа «SAPO-34». Процесс изучен

достаточно мало, однако данные, например, в работах [46, 47] указывают на перспективность этого направления.

Исследования процесса на цеолите «ЦВМ» — аналоге цеолита «ZSM-5» показали, что конверсия исходного метилхлорида при 400 °С достигает практически 100 %. Максимальная суммарная селективность образования этилена и пропилена (40 %) в начальный момент с увеличением времени пробега возрастает, при этом одновременно снижается конверсия метилхлорида. Авторы [47] объясняют этот эффект тем, что отлагающийся на катализаторе кокс уменьшает размер пор катализатора, препятствуя проходу более крупных молекул.

По сравнению с «ЦВМ» катализатор «SAPO-34» менее активен. Процесс пиролиза метилхлорида с конверсией 55–60 % идет на нем при 500 °С и времени контакта 1,5 с. Однако этот катализатор более селективен по этилену и пропилену (до 85 %) вследствие, прежде всего, узких трехмерных 1,1–0,65-нм пор и каналов, малых входных окон (366-пм), ограничивающих образование и диффузию больших молекул.

Скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка [47]. Первым актом является, видимо, отщепление хлороводорода с образованием бирадикала  $\text{CH}_2\cdot$  и последующей его димеризацией.

Вследствие закоксованности катализаторы теряют активность за 1,5–2 ч, однако регенерация воздухом при 500–550 °С полностью восстанавливает их эксплуатационные характеристики [47]. Это указывает на целесообразность использования в опытных и, далее, в промышленных условиях движущегося слоя катализатора с непрерывной циркуляцией в системе «реактор — регенератор» [48].

Хлороводород, выделяющийся при пиролизе метилхлорида, может быть использован при окислительном хлорировании метана с преимущественным получением метилхлорида и подачей его на пиролиз. Процесс в этом случае полностью сбалансирован по хлору, причем хлороводород находится в постоянном рецикле [48].

Данный процесс может представлять существенный интерес для предприятий, имеющих опыт работы с хлором и хлорсодержащими соединениями, особенно в силу того, что большинство российских предприятий указанной направленности: ОАО «Саянскхимпласт», Стерлитамакское ОАО «Каустик», Волгоградское ОАО «Пласткард» и др. испытывают острый недостаток этилена.

Косвенно подтверждает перспективность развития процессов газохимии для получения, в частности, низших олефинов ситуация в Китае, где на конец 2010 г. в состоянии проектирования и ввода в эксплуатацию находилось 23 установки МТО-процесса общей мощностью ~ 6 млн т этилена в год.

**Окислительное хлорирование хлорорганических отходов.** Хлорорганические отходы многотоннажных производств, например, винилхлорида, представляют смесь хлорированных углеводородов  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_6$ , содержащую также продукты осмоления. Доля хлоруглеводородов  $\text{C}_2$  — ди-, три-, тетрахлорэтанов, перхлорэтилена и др. в отходах достигает 80 %. Наиболее распространенный способ утилизации отходов — их термообезвреживание с образованием диоксида углерода и разбавленной соляной кислоты, которая затем нейтрализуется. При этом полностью теряются как углеродная, так и хлорная составляющие отходов. Это, прежде всего, относится к отходам производства винилхлорида по сбалансированной схеме, образующимся в количестве 25–30 кг/т ВХ, что для мощности производства винилхлорида 250 тыс. т/год соответствует 6,5–7,5 тыс. т/год отходов.

Отходы могут быть переработаны и другими методами, подробная информация о которых содержится, например, в [7]. Практическая ценность реализации именно окислительного хлорирования отходов связана и с тем, что в качестве хлорирующего агента может быть использована абгазная соляная кислота, спрос на которую существенно ограничен.

Целевыми продуктами процесса окислительного хлорирования хлорзамещенных углеводородов  $\text{C}_2$  являются ценные хлорорганические растворители — три- и перхлорэтилен, производство которых в России приостановлено, и вся потребность, в частности, в перхлорэтилене, обеспечивается за счет импорта.

Окислительное хлорирование хлоруглеводородов идет при 370–420 °С в условиях, характерных для окислительного хлорирования предельных углеводородов — метана и этана, причем ключевой является стадия окисления хлороводорода до молекулярного хлора и воды (реакция Дикона). Подробная информация об этих процессах содержится в [13–17, 18–20, 22–26].

Катализатор процесса, — как правило, смесь хлоридов меди и калия, нанесенная на пористый носитель. Возможна активация катализатора за

счет введения разных промоторов, в том числе, для снижения температуры плавления смеси солей на поверхности катализатора [27]. Так же, как и при окислительном хлорировании предельных углеводородов, предпочтительно использование носителей с малой удельной поверхностью (до 10 м<sup>2</sup>/г) с целью снижения образования побочных продуктов глубокого окисления.

При 390–410 °С и продолжительности контакта 20–30 с в системе с неподвижным слоем катализатора конверсия дихлорэтана достигает 100 %, селективность образования суммы три- и перхлорэтилена находится на уровне 70–80%, продуктов окисления — 5–8 % [8].

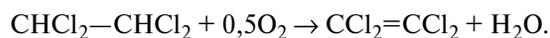
Скорость оксихлорирования хлоралканов описывается уравнением первого порядка по углеводороду и половинного — по хлору.

Важное преимущество процесса получения расщепителей из хлорированных углеводородов С<sub>2</sub> методом окислительного хлорирования по сравнению с высокотемпературным хлорированием — практически полное отсутствие образования высококипящих перхлоруглеродов — гексахлорбутадиена, гексахлорэтана, утилизация которых затруднена.

Недостаток процесса — образование оксидов углерода. Повышение температуры приводит, как правило, к увеличению выхода оксидов. Это, впрочем, не играет существенной роли, так как компенсируется фактом практически полной утилизации хлорорганических отходов с получением ценных товарных продуктов. Подробная информация приведена, например, в [7].

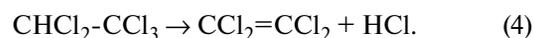
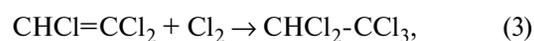
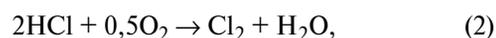
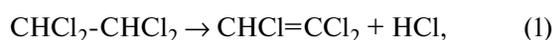
На российском предприятии прорабатывается возможность опытной проверки процесса.

Вариантом оксихлорирования хлорированных углеводородов может являться их окислительное дегидрирование. На примере 1,1,2,2-тетрахлорэтана процесс описывается уравнением:



Основные преимущества этого процесса — возможность использования в качестве исходного реагента кроме хлоралкана лишь кислорода (воздуха) и образование воды вместо хлороводорода или хлоридов металлов при получении хлоролефинов газовой или жидкофазным дегидрохлорированием.

Окислительное дегидрирование — сложная совокупность последовательных реакций дегидрохлорирования, окисления и хлорирования промежуточных продуктов:



Доказательством такой последовательности является то, что максимальную селективность при сравнительно высокой активности проявляет хлормедный катализатор, обычно применяемый в реакциях окислительного хлорирования, а скорость всего процесса определяется стадией (2) [8, 28].

При окислительном дегидрировании 1,1,2,2-тетрахлорэтана оптимальны  $t = 390\pm 410$  °С и  $\tau_{\text{конт}} = 20\pm 30$  с, позволяющие иметь при практически полной конверсии тетрачлорэтана селективность по сумме три- и перхлорэтилена более 80 % [29]. В промышленных условиях окислительное дегидрирование полихлорэтанов не реализовано.

## Другие каталитические процессы хлорорганического синтеза

Наряду с рассмотренными процессами хлорорганического синтеза, как реализованными в промышленных условиях, так и перспективными, в 1960–2000-х годах в России и за рубежом был выполнен значительный массив прикладных исследований по созданию новых или совершенствованию действовавших процессов, в том числе, каталитических. На основании результатов этих исследований разработан ряд технологических процессов, которые так и не нашли широкого применения, прежде всего, по технико-экономическим соображениям.

Краткий перечень этих процессов со ссылками на литературные источники, отражающие основные результаты исследований:

— *газофазное хлорирование метана, этана и их хлорзамещенных в неподвижном или псевдооживленном слое контакта* [8, 69–74]. Процессы не реализованы из-за более сложного технологического и аппаратурного оформления по сравнению с объемным хлорированием;

— *газофазное и жидкофазное гидрохлорирование этилена, его хлорпроизводных и пропилена* [10–12]. Процессы не реализованы или выведены из эксплуатации по причине низкого спроса или запрета на использование продуктов. Наиболее показательный при-

мер — 1,1,1-трихлорэтан (метилхлороформ), производившийся жидкофазным гидрохлорированием винилиденхлорида и запрещенный к использованию Монреальским протоколом 1987 г. как озонразрушающее соединение;

— *газофазное окислительное хлорирование метана и этана* [8, 13–26]. Процессы не реализованы из-за сложностей их технологического оформления и недостаточно высокой селективности (окислительно-го хлорирования этана);

— *газофазное дегидрохлорирование ди-, три- и тетрахлорэтана* [7, 40, 43, 44]. Дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана не реализовано из-за низкой стабильности катализаторов. Процессы дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана и 1,1,2,2-тетрахлорэтана были реализованы в России в жидкой фазе как более простые в технологическом оформлении. Выведены из эксплуатации за исключением процесса получения трихлорэтилена на Волгоградском ОАО «Химпром»;

— *газофазные процессы каталитического гидродегидрохлорирования и каталитического окисления отходов* [7, 49–62]. В настоящее время, они неконкурентоспособны по сравнению со сжиганием. Тем не менее, перспективы их реализации остаются;

— *жидкофазное гидрохлорирование ацетилена* [2]. Не реализовано из-за более низких показателей по сравнению с газофазным процессом на сулемовом катализаторе;

— *жидкофазное дегидрохлорирование с помощью катализаторов межфазного переноса* [63–68]. Реализация процессов наиболее целесообразна в малотоннажном органическом синтезе. Это направление в России не развивается.

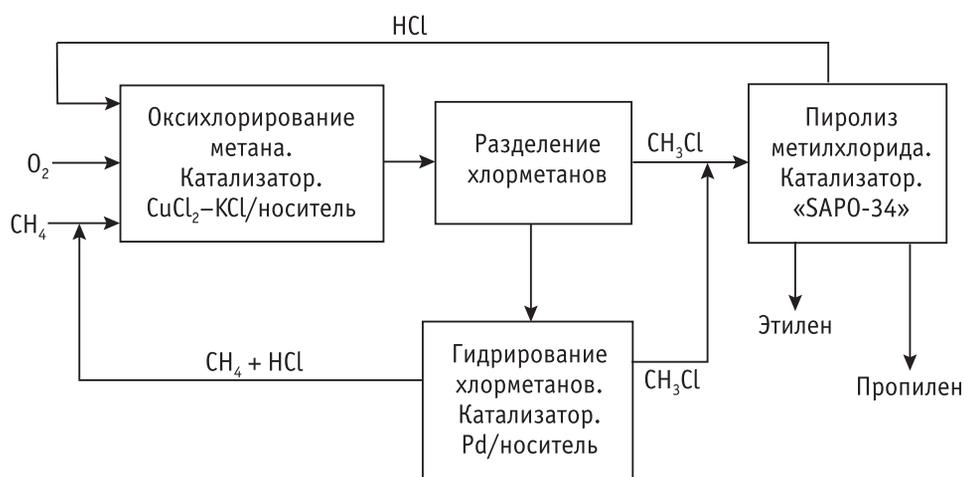
## Заключение

Замедление роста или прекращение в России выпуска хлорорганических продуктов (за исключением ВХ — винилхлорида и ПВХ — поливинилхлорида), наметившееся в начале 2000-х гг., стало устойчивой тенденцией в связи как со снижением потребления этих продуктов разными отраслями промышленности, так и с неконкурентоспособностью по сравнению с закупаемыми по импорту соединениями в силу значительных сырьевых и энергетических издержек при их производстве.

Значимые инвестиционные проекты в области хлорорганического синтеза, намеченные к реализации в России в среднесрочной перспективе, почти исключительно относятся к комплексам «ВХ—ПВХ». Потребление ПВХ, достигшее в 2010 г. 1 млн т, практически вдвое превышает объемы его производства, а относительно низкая внутренняя цена на этилен в сочетании с высокими ценами на ПВХ создают хорошие предпосылки к увеличению мощности действующих (ОАО «Саянскимпласт», Стерлитамакское ОАО «Каустик») и созданию новых производств (ОАО «Русвинил», Кстово).

Развитие газохимии за последнее десятилетие дает основание надеяться, что переработка природного и попутного газов даст серьезный импульс в создании новых производств хлорорганических продуктов или продуктов, получаемых через промежуточное образование хлорорганических соединений. Иллюстрацией является новый процесс получения низших олефинов — этилена и пропилена через промежуточное образование метилхлорида (см. рисунок).

Все три основные реакционные стадии каталитические, причем на каждой из них катализа-



Блок-схема сбалансированного процесса получения низших олефинов из природного газа через метилхлорид

торы принципиально разные. Это дает основание полагать, что исследовательский, инженерный и технологический опыт, накопленный в ходе создания и эксплуатации хлорорганических производств, может и в дальнейшем оказаться востребованным.

## Литература

1. Pat. 278249 (D) / F. Klatt, 1912.
2. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. М.: Химия, 1991. С. 301.
3. Гельбштейн А.И., Силинг М.И., Сергеева Г.А. и др. // Кинетика и катализ, 1963. Т. 4. № 1. С. 149, 303.
4. Гринберг С.Б., Курляндская И.И., Флид Р.М. и др. // Хим. пром., 1974. № 6. С. 10; ЖФХ, 1974. Т. 48. № 12. С. 3020.
5. Гельбштейн А.И., Слинко М.Г., Шеглова Г.Г. и др. Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 709.
6. Shankar H.S., Agnew J.B. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop, 1980. Vol. 19. P. 232; 1985. Vol. 24, P. 152; 1986. Vol. 25. P. 19.
7. Флид М.Р., Трегер Ю.А. // Винилхлорид. Химия и технология. В 2-х томах. М.: Калвис, 2008.
8. Трегер Ю.А., Гужновская Т.Д. Интенсификация хлорорганических производств. Высокоэффективные каталитические системы. М.: Химия, 1989.
9. Светланов Е.Б., Кернерман В.А., Генин Л.Ш., Харитонов В.И. // Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов: Тез. докл. III Всесоюзн. конф. Баку, 1981. С. 77.
10. Трегер Ю.А., Карташов Л.М., Кришталь Н.Ф. Основные хлорорганические растворители. М.: Химия, 1984.
11. Rinker R.G., Corcoren W.H. // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70. P. 926.
12. Rinker R.G., Corcoren W.H. // Ind. Eng. Chem. Fundamentals. 1967. Vol. 59. P. 338
13. Гельбштейн А.И. // Всесоюзная школа по катализаторам // Лекции. Новосибирск. 1981. № 3. С. 33.
14. Arnold C.W., Kobe K. // Chem. Eng. Progr. 1952. Vol. 48. № 6. P. 293.
15. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Флид М.Р., Карташов Л.М. // Успехи химии, 1988. Т. LVII. Вып. 4. С. 577.
16. Ruthven D., Kenney C. // Chem. Eng. Sci. 1967. Vol. 22. № 12. P. 1561.
17. Курляндская И.И., Бакши Ю.М., Кудрявцева Т.Ф. и др. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 3. С. 598.
18. Аглулин А.Г., Бакши Ю.М., Гельбштейн А.И. // Кинетика и катализ. 1976. Т. № 3. С. 670; Бакши Ю.М., Аглулин А.Г., Дмитриева М.П., Гельбштейн А.И. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 6. С. 1972.
19. Розанов В.Н., Гвозд Е.В., Трегер Ю.А., Бабич Н.Ф. // Хим. пром. 1983. № 10. С. 584.
20. Гельперин Е.И., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И. Хлористый водород в хлорорганическом синтезе: Сб. ст. М.: НИИТЭХим, 1987.
21. Flid M.R., Kurlyandskaya I.I., Treger Yu.A., Guzhnovskaya T.D. // Studies in Surface Science and Catalysis. 3<sup>rd</sup> World Congress. on Oxidation Catalysis: San Diego, USA. 1997. Vol. 110. P. 305.
22. Гельперин Е.И., Бакши Ю.М., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 4. С. 843.
23. Аветисов А.К., Гельперин Е.И., Гельбштейн А.И. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 4. С. 850.
24. Гельперин Е.И., Бакши Ю.М., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 3. С. 633.
25. Трегер Ю.А., Гужновская Т.Д. // Хим. пром. 1985. № 1. С. 12; Гужновская Т.Д., Трегер Ю.А., Феофанова Н.М., Сонин Э.В. // Хим. пром. 1986. № 1. С. 8.
26. Гужновская Т.Д., Трегер Ю.А., Сонин Э.В., Феофанова Н.М. // Хлористый водород в хлорорганическом синтезе: Сб. ст. М.: НИИТЭХим, 1987.
27. Карташов Л.М., Кофтык В.А., Прохорова И.Н., Трегер Ю.А. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 11. С. 2493.
28. Параскевов В.Г., Пименов И.Ф., Трегер Ю.А. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 528; 1983. Т. 24. № 4. С. 1007.
29. Карташов Л.М., Трегер Ю.А., Прохорова И.Н. // Хим. пром. 1982. № 7. С. 396
30. Carrubba R.V., Spenser J.L. // Ind and Eng. Chem. Proc. Design and Develop. 1970. Vol. 9. № 9. P. 414.
31. Жерносек В.М., Васильева И.Б., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. Вып. 2. С. 407; 1973. Т. 14. Вып. 3. С. 795.
32. Сорокин Ю.М., Бакши Ю.М., Гельбштейн А.И. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. Вып. 4. С. 1023.
33. Дмитриева М.П., Бакши Ю.М., Гельбштейн А.И. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. Вып. 6. С. 1359.
34. Miauchi K., Sato G., Higuchi K. et al. // J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sec. 1968. Vol. 71. № 5. P. 695.
35. Wachi S, Asai J. // Ind. Chem. Res. 1994. Vol. 33. P. 259.
36. Гельперин Е.И., Бакши Ю.М., Зыскин А.Г. и др. // Хим. пром. 1996. № 6. С. 356.
37. Zhang R., Zhong B., Lian Ju. // Chinese J. Appl. Chem. 1986. Vol. 3. № 5. P. 22.

38. Флид М.Р., Курляндская И.И., Соломоник И.Г., Баботина М.В. // Хим. пром. 1996. № 6. С. 364.
39. Flid M.R., Kurlyandskaya I.I., Dmitriev Yu.K., Babotina M.V. // Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002. P. 389.
40. Наворски Дж., Велез Э. Оксихлорирование этилена: Сб. ст. «Катализ в промышленности» / Под ред. Б. Лича, М.: Мир, 1986.
41. Соломоник И.Г. Формирование и поверхностные свойства медьсодержащих солевых катализаторов окислительного хлорирования углеводородов: Автореф. дис. ... канд.хим.наук. М.: 1992.
42. Флид М.Р. // Катализ в промышленности. 2009. № 5. С. 7.
43. Грушечкина М.А., Зверева М.В., Флид М.Р. // Катализ в промышленности. 2008. № 4. С. 5.
44. Гохберг П.Я., Тужиков О.И., Зайдман О.А. // Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов; Тез. докл. IУ Всесоюзн. конф.. Баку. 1985. Ч. 1. С. 193.
45. Ола Дж., Гепперт А., Пракаш С. // Метанол и энергетика будущего. М.: Бином. 2009.
46. Wei Y., Zhang D., Liu Z., Su B.-L. // Journal of Catalysis. 2006. Vol. 238. P. 46.
47. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Луньков С.А. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 14.
48. Пат. 2394805 (РФ). Каталитический способ переработки метана / Ю.А. Трегер, В.Н. Розанов, М.Р. Флид, 2008.
49. Аверьянов В.А., Трегер Ю.А., Занавескин Л.Н. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 7. С. 667.
50. Лунин В.В., Локтева Е.С. // Изв. РАН. Сер. химическая. 1996. № 7. С. 1609.
51. Jounstone R.A.W., Wilby A.H. // Chem. Rev. 1985. Vol. 85. P. 129.
52. Трегер Ю.А., Карташов Л.М. // Российский химический журнал. 1998. Т. XLII. № 6. С. 58.
53. Карташов Л.М., Трегер Ю.А., Флид М.Р. и др. // Хим. пром. 2009. № 2. С. 34.
54. Карташов Л.М., Трегер Ю.А., Флид М.Р. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 3. С. 23.
55. Дасаева Г.С., Флид М.Р. Карташов Л.М. и др. // Хим. пром. 2000. № 3. С. 49; 2000. № 4. С. 43.
56. Дасаева Г.С., Флид М.Р. Карташов Л.М., Трегер Ю.А. // Катализ в промышленности. 2002. № 5. С. 24.
57. Ordonez S., Diez F.V., Sastre H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41. № 3. P. 505.
58. Занавескин Л.Н., Конорев О.А., Аверьянов В.А. // Хим. пром. 2002. № 2. С. 3.
59. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Трегер Ю.А. // Успехи химии. 1996. № 65(7). С. 667
60. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. // Успехи химии. 1998. № 67(8). С. 788.
61. Taylor S.H., Heneghan C.S. et al // Catalysis Today. 2000. № 59. P. 249.
62. Corella J., Toledo J.M. et al // Appl. Cat. B: Environmental. 2000. № 27. P. 243.
63. Вебер В., Гонель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М.: Мир, 1987.
64. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир, 1987.
65. Юфит С.С. Механизм межфазного катализа. М.: Наука, 1984.
66. Сировский Ф.С., Величко С.М., Панова М.В. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. XXVI. Вып. 4. С. 847.
67. Трегер Ю.А., Лебедев В.В., Семенов С.Г. и др. // Кинетика и катализ. 1983. Т. XXIV. Вып. 2. С. 352.
68. Толстиков Г.А., Шаванов С.С. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 5. С. 688.
69. Rease R.N., Walz G.F. // J. Am. Chem. Soc. 1931. Vol. 31. № 1. P. 382; № 10. P. 3728.
70. Johnson P.R., Parsons J.L., Robert J.B. // Ind. Eng. Chem. 1959. Vol. 51. № 4. P. 499.
71. Мамедалиев Ю.Г., Гусейнов М.М., Мехтиева Ф.А. // ДАН СССР. 1958. Т. 122. № 5. С. 817.
72. Кренцель Б.А. Хлорирование парафиновых углеводородов. М.: Наука, 1964.
73. Методы элементоорганической химии. Хлоралифатические соединения / Под ред. А.Н. Несмеянова и К.А. Кочешкова. М.: Наука, 1973.
74. Горячев В.В., Трегер Ю.А., Флид Р.М. и др. // Нефтехимия. 1976. Т. 16. № 6. С. 887.