

УДК 678.6 / 7:674

# ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

© 2011 г. С.А. Курта

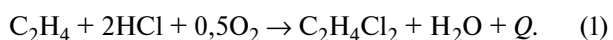
Прикарпатский национальный университет имени Василя Стефаника, институт природоведческих наук, кафедра органической и аналитической химии, Ивано-Франковск (Украина)

## Введение

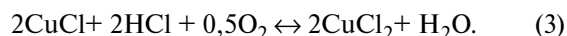
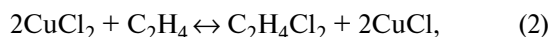
Выбор оптимального катализатора для крупнотоннажных промышленных процессов оксихлорирования чрезвычайно важен: даже незначительное снижение селективности может привести к серьезным потерям сырьевых ресурсов. Изучение структуры и состава поверхности позволяет выбрать научно обоснованный метод приготовления 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  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ , нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [1], возможно при более детальном изучении строения активных центров на поверхности катализатора и механизма ОХЭ. При задействовании катализаторов разных типов  $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с хлоридами меди, представленные в работах [5–7], не совершенны, так как отдельно хлориды меди, без носителя [8], не катализируют ОХЭ [9]. Поэтому описание [10] механизма реакций (1–3) без участия поверхностных групп  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## Экспериментальная часть

Исследовали пять образцов:

1) чистый  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , как носитель катализатора, фирмы «Харшоу», США;

2) промышленный катализатор фирмы «Харшоу» марки X1– $\text{CuCl}_2$ , нанесенный из солянокислого водного раствора на поверхность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащий 4,5–5 мас.% Cu (в пересчете на  $\text{Cu}^{+2+1}$ ) с удельной поверхностью 100–120 м<sup>2</sup>/г, насыпной массой 0,9–1,05 г/см<sup>3</sup>, объемом пор 0,3–0,4 см<sup>3</sup>/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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CuCl}_2$  со-

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

державший 5 мас.%  $\text{Cu}^{+2,+1}$ , OXYMAX-B (MEDC-B), – желто-зеленый с массовой долей хлорида меди 4,5–5,5 %, насыпной плотностью 0,95–1,05 г/см<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup>/г, удельной поверхностью 110–120 м<sup>2</sup>/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 KBr) идентифицировали ИК спектроскопией на приборе «Thermo Nicolet Nexus FT-IR» в диапазоне частот 4000–400 см<sup>-1</sup>, используя приставку диффузного отражения, с разрешением 4 и числом сканов 50.

Дериватографический анализ проводили на фототрассирующем 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» [29].

## Результаты и обсуждение

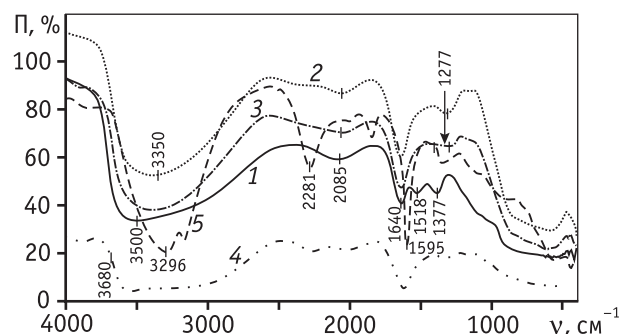
**Изучение ИК спектров исследованных образцов носителя, катализаторов и хлоридов меди для определения химического состава и строения поверхностного слоя.** Была проведена интерпретация ИК спектров носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , катализатора Харшоу (X1) –  $\text{CuCl}_2$ , нанесенного на поверхность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , и катализатора OXYMAX-B (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<sup>-1</sup>. В этой же области появляется триплет полос поглощений, характеризующий деформационные колебания групп (–OH) 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<sup>-1</sup> или  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Существуют также деформационные колебания групп (–OH) поверхностных соединений  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Al}^{+2}\text{OH}$  в области 1518 см<sup>-1</sup> и  $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$  в области 1377 см<sup>-1</sup>, совпадающие по интенсивности. Однако деформационные колебания гидроксильных (–OH) групп поверхностных соединений  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а именно  $\text{Al}^{+2}\text{OH}$  и  $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$  в об-

ласти 1518 см<sup>-1</sup> и 1377 см<sup>-1</sup> в образцах катализаторов OXYMAX-B (MEDC-B) и X1 почти отсутствуют. Это подтверждает наше предположение о возможном взаимодействии между поверхностными группами  $\text{Al}^{+2}\text{OH}$ ,  $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$  и хлоридами меди или ее комплексными соединениями  $[\text{CuCl}_4]^{-2,-1}$  [13].

Причем на образце катализатора X1 наблюдается остаточная интенсивность поглощения от колебания OH группы типа  $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$  в области 1377 см<sup>-1</sup>, свидетельствуя, что при нанесении  $\text{CuCl}_2$  на поверхность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  типа X1 образуются соединения только двух типов между  $\text{Al}^{+2}\text{OH}$  и  $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$  с  $[\text{CuCl}_4]^{-2,-1}$ . Для образца же катализатора OXYMAX-B (MEDC-B) абсолютно отсутствует поглощение в областях 1377 см<sup>-1</sup> и 1518 см<sup>-1</sup>, свидетельствуя, что группы  $\text{Al}^{+2}\text{OH}$  и  $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$  взаимодействуют с активной фазой катализатора  $[\text{CuCl}_4]^{-2,-1}$  на их поверхности. Однако в образцах катализатора OXYMAX-B (MEDC-B) и X1 появляется одна новая характерная полоса поглощения в области 1277 см<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup> и 3196 см<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup>.

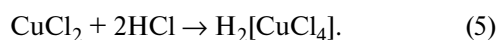
В ИК спектре  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$  проявляется частота деформационных колебаний водородных связей



**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 OXYMAX-B (MEDC-B) (4) и Харшоу X1 (5), от  $v$  – волнового числа

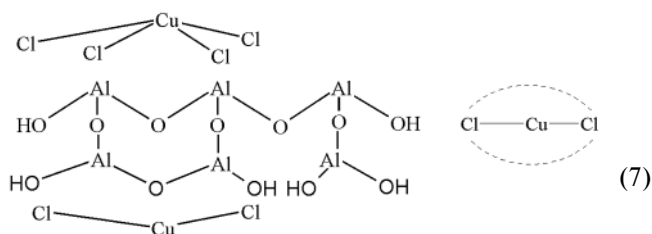
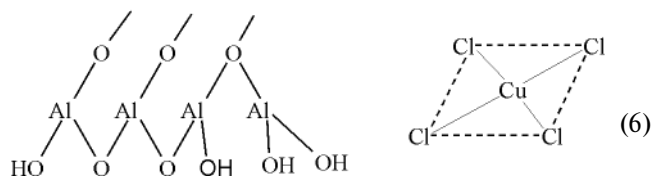
Н...Cl в области  $1595\text{ см}^{-1}$ , а для  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – частота поглощений деформационных колебаний  $\text{O} \cdots \text{H}$  связей в области  $1620\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, для этих двух соединений появляется характерная частота колебаний в области  $1277\text{--}1320\text{ см}^{-1}$ , которую можно приписать деформационным колебаниям  $\text{H} \cdots \text{Cl}$  в металлокомплексных соединениях  $\text{H}_2\text{CuCl}_4$  или  $\text{HCuCl}_2$ . 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 тетраком-  
плексный хлориды меди [14]:



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

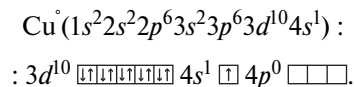
Таким образом на поверхность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наносится не  $\text{CuCl}$ , а комплексный тетра- и дихлорид меди [13]:



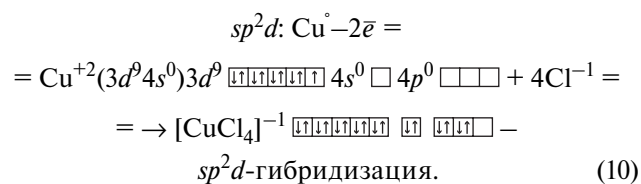
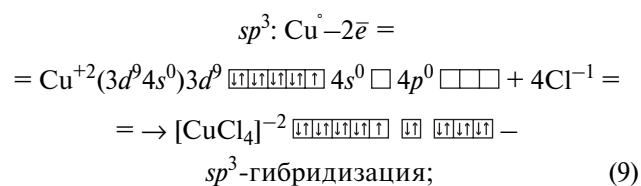
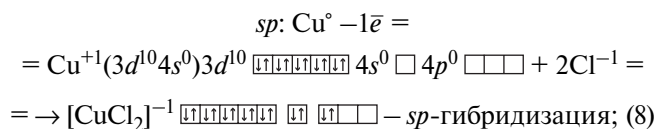
Комплексный тетрахлорид меди  $[\text{CuCl}_4]^{-1}$  имеет плоское строение квадрата, а  $\text{CuCl}_2$  — линейное строение и, согласно [16], может размещаться между слоями носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в порах и на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , где, возможно, координирует с ней.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

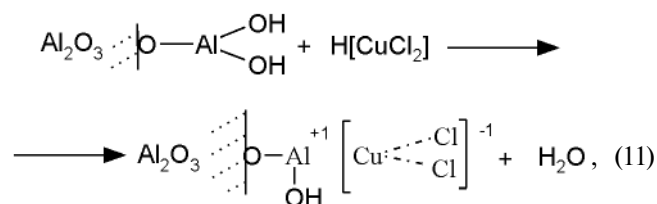


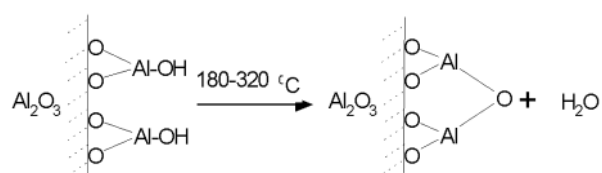
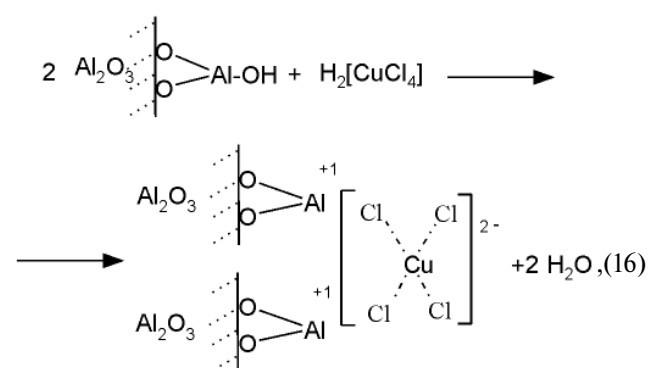
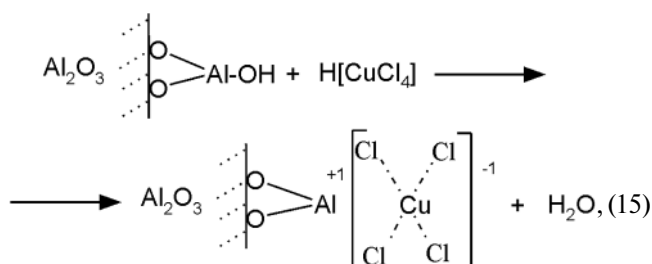
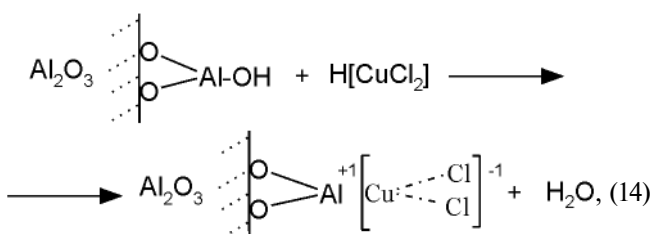
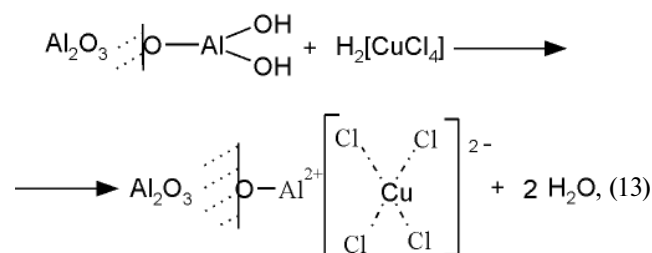
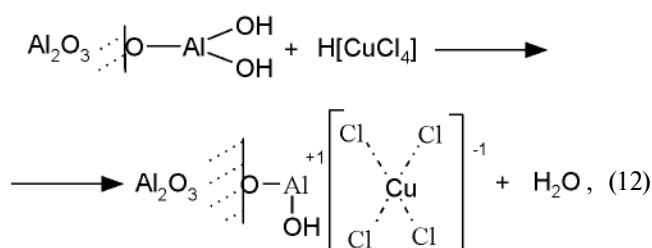
Комплексные тетрахлорид и дихлорид меди могут иметь три вида гибридизации –



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].

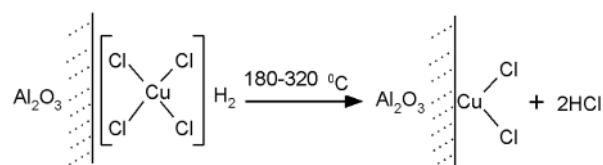
Исходя из приведенных на рис. 2 данных ДТА и ИК спектроскопического анализа, можно заключить, что поверхность носителя —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  частично гидратирована с образованием алюмогидроксильных групп. Мы предполагаем, что между поверхностными группами носителя  $\text{Al}^{+2}\text{OH}$  и  $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$  и соединениями катализатора —  $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$  и  $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ , могут происходить реакции координационного взаимодействия:





— дегидратирование,

(17)



— дегидрохлорирование.

(18)

На поверхности катализатора окислительно-го хлорирования этилена образуются [реакции (11)–(16)] три–четыре вида комплексов между гидратированным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и комплексами меди  $[\text{CuCl}_4]^{-2}$ ,  $[\text{CuCl}_2]^{-1}$ ,  $[\text{CuCl}_4]^{-1}$ , 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  $\text{Al}^{+2}(\text{OH})_2 - 1578 \text{ см}^{-1}$  и  $\text{Al}^{+1}\text{OH} - 1377 \text{ см}^{-1}$ .

Можно предположить приготовление катализаторов соосаждением или механохимической активацией [8] аморфного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и кристаллического  $\text{CuCl}_2$  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  $\text{CuCl}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 —  $120^\circ\text{C}$  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  $250^\circ\text{C}$  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  $950^\circ\text{C}$  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 дегидрохло-

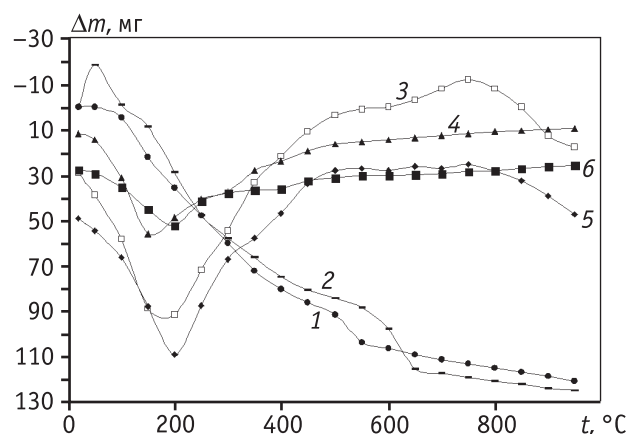


Рис. 2. Кривые 1 – ТГ-X1, 2 – ТГ-MEDC-B, 3 – ДТА-X1, 4 – ДТА-MEDC-B, 5 – ДТГ-X1, 6 – ДТГ-MEDC-B для образцов катализатора X1 и катализатора MEDC-B

рирования (реакция (18)) для катализатора X1 возрастает до  $180^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $240^\circ\text{C}$ , что на  $20^\circ\text{C}$  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.

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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{[CuCl}_4]^{+2,+1}$ . Потери при дегидратации катализатора X1 достигают 5,72 %, а при дегидрохлорировании — 2,6 %. При дальнейшем нагреве образца X1 от  $240$  до  $550^\circ\text{C}$  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 ( $\Delta m$ ), %			$\Sigma \Delta m$ , %	$V_{\Delta m}^*$ , мг/мин
	ДГ	ДГ + ДГХ	Д	ДГ	ДГ + ДГХ	Д	ДГ	ДГ + ДГХ	Д	ДГ	ДГ + ДГХ	Д	Суммарный процесс	
$\text{Al}_2\text{O}_3$ :														
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
Сред.	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 °C возрастают почти до 20 %. А скорость деструкции выше 550 °C 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 °C, 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  $t > 500$  °C комплексные хлориды меди разлагаются, что приводит к потере массы (в области 500–600 °C). Можно утверждать: стабильность активной фазы комплексов хлоридов меди на поверхности образца X1 сохраняется до 180–240 °C. Выше 240 °C изменяется строение активной фазы  $[\text{CuCl}_4]^{-1,-2}$ , а при 320 °C разрушается  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  и образуются оксихлорид  $\text{Cu}_2(\text{O})\text{Cl}_2$  и оксид  $\text{CuO}$  [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 °C ( $\Delta t = 60$  °C), а для образца OXYMAX-B (MEDC-B) – 210–250 °C ( $\Delta t = 40$  °C). Снижение диапазона рабочих температур для катализатора OXYMAX-B (MEDC-B) на 20 °C 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 OXYMAX-B (MEDC-B) увеличивается. На катализаторе нанесенного типа (X1) реакция ОХЭ проходит от 180 до 210 °C. 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 OXYMAX-B (MEDC-B) увеличивается до 98–98,5 % [26]. Но при этом, как известно из промышленного испытания катализаторов, на образцах OXYMAX-B (MEDC-B) глубокое окисление–горение этилена до  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  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 OXYMAX-B (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  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , как это наблюдается для алюмосиликатов с увеличенным содержанием оксида алюминия [8]. Однако активная фаза катализаторов нового типа (OXYMAX-B (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  $\text{CuCl}_2$  на внешней поверхности катализатора, именно низкое содержание этих фрагментов в катализаторах OXYMAX-B (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  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  окислительного хлорирования этилена в 1,2-ДХЭ: X1 фирмы «Харшоу» и OXYMAX-B (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  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ , 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  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  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  $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  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 углеводородов. // 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  $\text{CuCl}_2$  на поверхні  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  та механізм реакції оксихлорования этилену 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). Опытнo-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  $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  // 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  $\text{Cu(I)(II)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 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.