

УДК 66.094.403 : 661.7. : 547.412 + 661.7 : 547.412.721.32

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ*Трегер Ю. А., Розанов В. Н., Флид М. Р., Карташов Л. М.*

Рассмотрены вопросы термодинамики, подбора катализаторов, кинетики и механизма реакций окислительного хлорирования алифатических углеводородов и их хлорпроизводных, технологического оформления реакторного узла на примере углеводородов  $C_1-C_3$ .

Библиография — 154 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	577
II. Термодинамика	578
III. Катализаторы	578
IV Кинетика и механизм реакций оксихлорирования	584
V. Технологическое оформление процессов	589

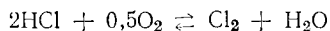
## I. ВВЕДЕНИЕ

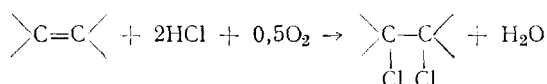
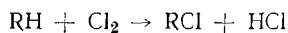
Окислительное хлорирование (или оксихлорирование) — реакция хлорирования углеводородов, протекающая при участии окисляющего агента, в качестве которого обычно используют кислород. Хлорирующим агентом, как правило, является хлористый водород, необходимость утилизации больших количеств которого и послужила причиной разработки метода оксихлорирования.

В литературе описано оксихлорирование широкого ряда углеводородов и их хлорпроизводных. Оксихлорирование осуществляют в газовой фазе в присутствии гетерогенного катализатора, а также в расплаве и растворе катализатора [1—5]. Ввиду наибольшего распространения основное внимание в обзоре уделено первому из названных путей. Оксихлорированию в расплавах солей посвящены работы [6—9], а оксихлорирование в растворах каталитически активных солей подробно описано в недавно опубликованных обзорах [10, 11] и в диссертациях [12, 13].

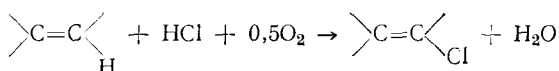
Газофазному гетерогенно-каталитическому оксихлорированию углеводородов и их хлорпроизводных посвящено много публикаций, охватывающих ряд сторон этой проблемы [14, 15] или отдельные ее аспекты, такие как подбор катализаторов и механизм их действия [16, 17], кинетику и механизм реакций [18], технологию, экономику и обзор патентной литературы [19, 20]. Настоящая статья посвящена рассмотрению современного состояния вопросов термодинамики, выбора катализаторов, кинетики и механизма реакций оксихлорирования, а также технологическому оформлению процессов, главным образом на примере углеводородов  $C_1-C_3$  и их хлорпроизводных, так как в работах по оксихлорированию этих соединений рассмотрены принципиальные вопросы теории и практики.

По механизму все реакции оксихлорирования можно подразделить на две большие группы: 1) реакции, идущие через промежуточное окисление хлористого водорода кислородом до хлора, который хлорирует органический субстрат; 2) реакции, не требующие предварительного окисления хлористого водорода до хлора. В основном к первой группе относятся реакции заместительного оксихлорирования алканов (и хлоралканов), а ко второй — аддитивного оксихлорирования алкенов (и хлоралкенов):





Заместительное хлорирование алкенов выделяется в работе [18] в отдельную группу:



Реакция происходит при температурах, при которых осуществляется окисление хлористого водорода и заместительное оксихлорирование алканов, однако хлор в газовой фазе отсутствует. Возможно, что реакция идет через аддитивное оксихлорирование с последующим дегидрохлорированием. Отщепление хлористого водорода наблюдается при высокотемпературном оксихлорировании [13]. Аддитивное оксихлорирование алкенов протекает при температурах до 300°С (окисление хлористого водорода кислородом до хлора в этих условиях практически не идет), а заместительное оксихлорирование алкенов и алканов — при температурах выше 350°С [1, 14, 15].

Широкое промышленное применение нашли процессы окислительно-хлорирования этилена до дихлорэтана [1, 14, 20], этилена, пропилена и их хлорпроизводных до четыреххлористого углерода, три- и тетрахлорэтилена [21, 22]. Были сообщения также о разработке технологии оксихлорирования в расплаве хлоридов и оксихлоридов металлов [23, 24], однако сведения о практической эксплуатации не появились, что говорит о трудностях промышленного осуществления такого процесса.

Рассмотрим отдельные аспекты реакций оксихлорирования.

## II. ТЕРМОДИНАМИКА

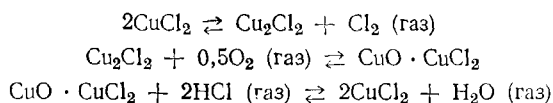
Наибольший с точки зрения термодинамики интерес представляет обратимая реакция окисления хлористого водорода (реакция Дикона). В обзорах [1, 14] вопросы термодинамики этой реакции рассмотрены достаточно подробно. Величины  $K_p$  и степени конверсии  $HCl$  и  $O_2$  заметно снижаются с повышением температуры. По данным [25] в интервале температур 200—2000°С справедливо следующее выражение зависимости  $\lg K_p$  от температуры:  $\lg K_p = 5881,7/T - 0,93035 \lg T + 1,3704 \cdot 10^{-4} T - 1,758 \cdot 10^{-8} T^2 - 4,1744$ , или в упрощенном виде  $\lg K_p = 6104,0/T - 7,0994$ . При совместном протекании реакций Дикона и хлорирования равновесие реакции сдвигается за счет расходования хлора, вследствие чего может иметь место практически полное превращение хлористого водорода [1].

## III. КАТАЛИЗАТОРЫ

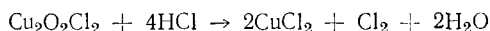
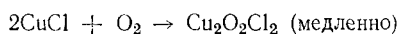
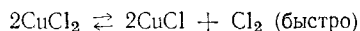
Значительное количество работ посвящено подбору новых и совершенствованию известных каталитических систем для осуществления оксихлорирования [1, 14, 15]. Они затрагивают вопросы выбора наиболее активных и селективных каталитических композиций, носителей, способов приготовления катализаторов, стабилизации их работы. Несмотря на ряд успехов, достигнутых в этом направлении, хлорная медь, предложенная в качестве катализатора окисления хлористого водорода еще в XIX веке, остается и в настоящее время основной составляющей частью катализаторов реакций Дикона и оксихлорирования.

Наиболее вероятно, что окисление хлористого водорода идет по схеме 1, включающей стадии восстановления и окисления меди [26, 29].

Схема 1



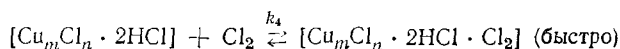
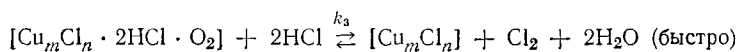
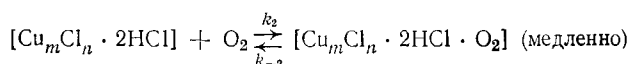
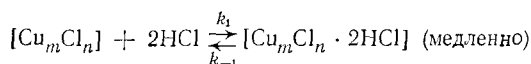
Предложено [27] образование перекисного соединения при взаимодействии с кислородом для объяснения наблюдаемого второго порядка по однохлористой меди:



Непосредственное взаимодействие хлорида двухвалентной меди с кислородом маловероятно вследствие положительного значения  $\Delta G$  этой реакции [18, 26—29].

В работах Гельбштейна с соавт. [30—32] разложение хлорида двухвалентной меди с выделением хлора не рассматривалось, а принималось, что хлор выделяется в двух актах: при адсорбции кислорода и при последующем его взаимодействии с адсорбированным хлористым водородом (схема 2):

Схема 2



Одной из причин высокой каталитической активности меди является ее способность к комплексообразованию. Авторы принимают, что взаимодействие с кислородом не доходит до образования оксихлорида меди, а останавливается на стадии хемосорбции. При этом в реакции Дикона восстановительно-окислительное превращение катиона меди происходит в одной стадии — ионы хлора передают электроны адсорбированному кислороду через катионы меди, т. е. по эстафетному механизму. Тем не менее в последних работах тех же авторов [18, 33] предпочтение отдается механизму, предполагающему разложение  $\text{CuCl}_2$  с выделением хлора.

Образование в каталитических системах одновалентной меди было установлено большинством исследователей [26—29, 33, 34], причем во многих работах [26—29, 33] стадии схемы 1 исследованы отдельно. Приведенная схема 1 может служить хорошей иллюстрацией для одной из первых теорий катализа, объясняющей механизм каталитического действия образованием промежуточных соединений, которые затем превращаются в продукты реакции с регенерацией исходного катализатора.

По данным [31, 32, 35—37] первая стадия реакции оксихлорирования углеводородов, окисление хлористого водорода до хлора, протекает с одинаковой скоростью в присутствии и в отсутствие углеводорода. Поскольку последующее хлорирование может идти и без участия катализатора, главной задачей разработки каталитической системы для этих реакций является подбор активного компонента для первой стадии.

Для оксихлорирования металла в качестве катализаторов наиболее широко используют системы, состоящие из носителя, пропитанного хлоридами меди с добавками хлоридов щелочных, щелочно-земельных, редкоземельных и реже других элементов [38, 39]. Часто применяют и контакт на основе окиси хрома [40]. Сделана попытка совместить два известных катализатора в структуре меднохромовой шпинели  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  [41, 42]. Описаны также катализаторы на основе железа [43] и его смесей с медью, хромом и щелочными металлами [44]. Используют и более редкие каталитические системы: комплексы платины, рутения и калия на носителе [45], смесь хлоридов палладия и лития с добавками хлоридов кальция, натрия и калия [46].

Сравнение активности перечисленных выше основных катализаторов оксихлорирования метана проведено в работе [42]. Показано — наиболее активным катализатором является хлорная медь в смеси с хлоридами калия и редкоземельных элементов. Попытки связать медь в структуру шпинели ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) и использовать нелетучее соединение меди ( $\text{CuF}_2$ ) не привели к успеху, так как в условиях избытка хлористого водорода и повышенной температуры все эти соединения постепенно превращаются в хлорную медь.

Предлагают [47] использовать соли меди в виде оксида, сульфата, нитрата, фосфата, станната, плюмбата, хромата, молибдата, ванадата и др. в смеси с соединениями редкоземельных элементов. Однако в условиях оксихлорирования можно ожидать постепенного перехода их в хлориды, в связи с чем реальная каталитическая система не будет отличаться от традиционной.

В последнее время появились сообщения о возможности осуществления оксихлорирования метана при относительно низких температурах (менее  $200^\circ\text{C}$ ) за счет применения носителя — коллоидной двуокиси кремния [48—50]. Нередко для проведения процесса оксихлорирования метана используется расплав солей без носителя [8, 9, 23, 24, 26].

Катализаторы окислительного хлорирования этана, как показано в работе [15], практически не отличаются от систем, используемых при оксихлорировании метана.

В условиях оксихлорирования смесь хлоридов меди, щелочных металлов и ряда промоторов, как правило, находится на поверхности носителя в состоянии расплава [1, 14, 15, 30, 35, 51]. Следует отметить, что появление в системе одновалентной меди, так же как и введение в систему хлоридов щелочных металлов, приводит к снижению температуры плавления эвтектики. При этом образуются комплексы разного химического состава [26, 52] —  $\text{KCuCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_5$ ,  $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ . Значительно снижают температуру плавления хлорной меди и хлориды редкоземельных металлов [53].

Расплав активной массы хлоридов меди и калия на носителях различной химической природы с различной удельной поверхностью образует в развитой системе пор носителя изолированные включения толщиной 10—200 молекулярных слоев [51, 54, 55].

В качестве носителя используются пористые вещества с широким интервалом величин удельной поверхности (от 0,5—1 до 200—500  $\text{м}^2/\text{г}$ ) [1, 14, 15]. Вопрос его выбора достаточно специфичен. Как правило, для осуществления процесса в псевдооживленном слое катализатора используют носители с более развитой поверхностью, по сравнению со стационарным слоем. Это связано с тем, что широкопористые носители с ограниченной поверхностью, используемые для снижения скорости побочных реакций, плохо удерживают расплав, что приводит к слипанию контакта при использовании реакторов с псевдооживленным слоем и значительно ухудшает показатели процесса [56, 57].

В работах [30—32, 35] показано, что окисление хлористого водорода происходит в объеме расплава солей. Хлорирование, по мнению автора [35], до  $425^\circ\text{C}$  идет, в основном, по гетерогенному механизму на поверхности расплава солей, а при более высокой температуре преимущественно по гетерогенно-гомогенному пути. По мнению автора [58] хлорирование протекает, в основном, гомогенно в газовой фазе.

Важным фактором в выборе контакта оксихлорирования является минимизация побочных реакций глубокого окисления алканов и продуктов реакции оксихлорирования — хлоралканов до оксидов углерода. Побочная реакция считается каталитическим процессом [58], причем принимается, что за протекание этой реакции ответственны как свободная от солевого расплава поверхность носителя [54], так и поверхность солевых включений [59].

Представляется необходимым рассмотреть отдельные вопросы использования катализаторов с хлоридами меди в процессах оксихлорирования.

При повышенной температуре (250—500° С), обычно используемой для оксихлорирования, хлориды меди отличаются значительной летучестью:  $\lg p$  (мм рт. ст.) =  $-3550 T^{-1} + 6,55$  [60]. Для снижения улетучивания активных компонентов используют носители с различными физико-химическими свойствами и вводят в систему хлориды щелочных металлов [61], образующие комплексные соединения с солями меди. Все это позволяет на 1—2 порядка снизить летучесть меди и создать стабильно работающие катализаторы.

Использование носителей и стабилизирующих хлорную медь добавок, по данным [62], позволяет сохранять активность контакта в течение 400—500 суток непрерывной работы. Особенно остро проблема потери активных компонентов стоит при проведении процесса в стационарном слое, когда имеют место значительные местные перегревы катализатора. Улетучивание хлоридов меди может привести к изменению селективности катализатора во времени за счет изменения соотношения  $\text{Cu}:\text{K}$  в активной массе солей.

С целью снижения летучести меди используют катализаторы, в которых катионы меди прочно адсорбированы в порах цеолитов [63, 64] или химически связаны в структуре катализатора — шпинели [41], но использование таких катализаторов не дает преимуществ перед обычным из-за постепенного изменения состава катализатора под действием хлористого водорода и высокой температуры [42, 65].

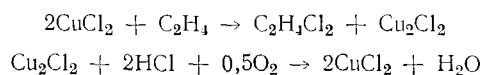
Большой интерес представляет вопрос влияния ряда других металлов переменной валентности на каталитическую активность систем на основе соединений меди. В первую очередь это — соединения железа, хрома, никеля, которые запатентованы в качестве активаторов названной каталитической системы и индивидуальных катализаторов оксихлорирования [1, 14, 15], а также могут внедряться в катализатор в результате обмена металлами между поверхностью реактора и контактом [66, 67]. Результаты исследований по влиянию этих добавок на активность и стабильность работы катализатора на основе хлоридов меди противоречивы, в особенности это касается соединений железа. При окислительном хлорировании дихлорэтана введение в катализатор хлоридов хрома, никеля и железа приводит к увеличению конверсий реагентов и в 1,5—2 раза увеличивает выход целевых продуктов — три- и тетрахлорэтанов [68].

При окислительном хлорировании метана [69] пропорционально повышению содержания хлорного железа в катализаторе происходит резкое возрастание выхода окислов углерода. При этом конверсии метана и кислорода увеличиваются, а конверсия хлористого водорода уменьшается вследствие того, что при сгорании хлорметанов выделяется хлористый водород. Введение хлоридов хрома и никеля почти не сказывается на активности катализатора.

Наиболее значительное увеличение скорости реакций Дикона и замещающего оксихлорирования наблюдается при добавке хлоридов редкоземельных элементов к хлоридам меди и калия [42].

Хлорид меди — доминирующий катализатор и в реакциях аддитивного оксихлорирования [1, 14, 15, 19, 70—72], которые не включают стадию окисления хлористого водорода. Схему катализа можно представить на примере оксихлорирования этилена (схема 3):

Схема 3



Образование одновалентной меди подтверждается данными рентгенографического анализа катализатора [73].

Ввиду широкого промышленного распространения окислительного хлорирования этилена подбор соответствующих катализаторов вызывает большой практический интерес. Почти все катализаторы, кроме хлорида меди, в зависимости от температуры процесса могут включать раз-

личные добавки. Аллен и Кларк [16] показали, что активность катализатора оксихлорирования этилена заметно повышается при введении добавок хлорида иттрия. Увеличивается при этом и срок службы катализатора. В качестве носителя преимущественно используют окись алюминия, однако возможно применение активированного угля, силикагеля, алюмосиликата, цеолитов и других носителей [1, 14, 15].

Оксихлорирование этилена на катализаторе с хлорной медью, нанесенной на различные носители, в том числе на окись алюминия или активированный уголь, протекает при 210—280°С с выходом 1,2-дихлорэтана на уровне 99% [15, 17]. Повышение температуры способствует ускорению заместительного оксихлорирования и дегидрохлорирования, в результате чего в значительных количествах образуются винилхлорид, полихлорэтаны, ди-, три- и тетрахлорэтены [1, 74].

Выбор носителя имеет большое значение для активности катализатора. В работах [1, 14, 15, 20] на основании анализа литературных данных сделан вывод, что наибольшую активность в интервале температур 200—260°С проявляют катализаторы на основе окиси алюминия, повышение температуры снижает избирательность образования дихлорэтана и даже приводит к потере активности контакта. Как показали работы [75—78], активность и селективность действия катализатора в большой степени зависит от фазового состава окиси алюминия. Использование  $\eta$ - или  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [77] приводит к практически 100%-ному выходу дихлорэтана при 200—240°С. Согласно [75], при проведении процесса в «кипящем» слое катализатора целесообразно использовать микросферическую окись алюминия, содержащую  $\alpha$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$ -формы в соотношении 1 : 2 : 4.

Большую роль играет содержание  $\theta$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в носителе. Нанесенный хлорид меди взаимодействует с ней с образованием шпинельных структурных алюминатов меди. При этом медь на поверхности находится как в виде  $\text{CuCl}_2$ , так и в виде гидроксохлоридов, структура которых зависит от носителя. Авторы [78] утверждают, что повышение активности катализатора связано с увеличением пористости, содержания  $\theta$ -фазы и числа сильно основных центров на поверхности носителя.

Большое практическое значение имеет вопрос о воздействии контактных ядов на катализатор оксихлорирования этилена [79]. Проблема эта изучена еще недостаточно, однако, имеются сведения о снижении активности катализатора при попадании в систему соединений серы [80, 81].

Авторы работы [80] утверждают, что дезактивация связана с образованием неактивного сульфата меди и соответственно со снижением содержания хлорида меди в катализаторе, что и ведет непосредственно к снижению активности.

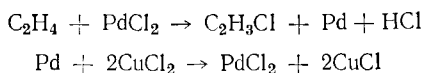
Авторы настоящего обзора придерживаются другой точки зрения. В работе [81], по данным ИКС, установлено, что сульфат меди в условиях фракции не образуется. Ухудшение показателей процесса связано, по нашему мнению, с восстановлением сернистым ангидридом  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^{1+}$  и конкуренцией этой реакции с восстановлением хлорида меди (II) этиленом, а также с блокировкой центров поверхности носителя, участвующих в реакции, серусодержащими ионами. Для восстановления активности катализатора предложено удалять поверхностные серусодержащие структуры [81].

Большой интерес представляет проведение реакции оксихлорирования этилена при повышенных температурах (350—500°С). Процесс в этих условиях проводят на контактах с традиционной смесью каталитически активных компонентов. Основное отличие заключается в использовании носителей более устойчивых к действию высоких температур по сравнению с окисью алюминия. К ним относятся, прежде всего, силикагель,  $\alpha$ -окись алюминия, целит [82]. В работе [82] рассматривается возможность использования катализаторов, содержащих наряду с хлоридами меди и щелочных металлов также хлориды редкоземельных металлов. Селективность образования винилхлорида при оксихлорировании этилена на таких катализаторах достигает 92% [83]. Использование

катализаторов  $\text{CuCl}_2\text{—KCl}$  на силикагеле и  $\text{FeCl}_3\text{—KCl—La}_2\text{O}_3$  на целите при  $500^\circ\text{C}$  позволяет получить выход винилхлорида до 50% [15]. В области более низких температур ( $370\text{—}430^\circ\text{C}$ ) и при использовании катализатора  $\text{CuCl}_2\text{—KCl—PrCl}_3$  на микросферическом силикагеле основными продуктами являются три- и тетрахлорэтилены (селективность до 80%) [84].

Получение винилхлорида возможно и при температурах  $200\text{—}300^\circ\text{C}$  за счет использования, в первую очередь, катализаторов, содержащих наряду с медью и железом, соединения металлов платиновой группы [15, 20, 85—87]. Наличие в катализаторе соединений меди и железа, очевидно, необходимо для окисления металлов платиновой группы (схема 4) [87]:

Схема 4



Большое влияние на свойства катализатора, в том числе избирательность и стабильность работы, оказывает способ его приготовления [87]. При формировании каталитической системы  $\text{Pd—Fe/Al}_2\text{O}_3$  установлено, что лучшая стабильность работы контакта наблюдается при наличии в  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\alpha$ - и  $\theta$ -форм [87]; это согласуется с изложенными выше данными по низкотемпературному оксихлорированию.

Ряд активности катализаторов в отношении образования винилхлорида выглядит следующим образом:  $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ru}$ ; наиболее высокая избирательность получена при использовании палладия. Недостатком описанных катализаторов является ограниченная конверсия этилена.

Основным направлением в оксихлорировании хлорэтано и хлорэтанов является получение три- и тетрахлорэтенов [1, 15, 20]. Оксихлорирование хлорэтанов можно проводить на описанных выше катализаторах при  $200\text{—}300^\circ\text{C}$  с присоединением хлора по двойной связи [1, 88]. Повышение температуры оксихлорирования до  $400^\circ\text{C}$  позволяет достаточно избирательно (более 80%) получать три- и тетрахлорэтены [84, 88]. Тетрахлорэтен может быть получен [89] и путем окисления тетрахлорэтана или других хлорэтано с высоким содержанием хлора при температуре  $390^\circ\text{C}$  на традиционных катализаторах оксихлорирования.

В условиях высокотемпературного оксихлорирования хлоруглеводородов этан-этиленового ряда носитель оказывает значительно меньшее влияние на свойства катализатора. Особенно это относится к процессу в стационарном слое контакта. В работе [90] показано, что при оксихлорировании 1,2-дихлорэтана использование носителей, значительно отличающихся по химическому составу ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ), а также по удельной поверхности и пористости, приводит к близким результатам по конверсии реагентов и избирательности образования целевых продуктов.

В оксихлорировании углеводородов  $\text{C}_3$  следует выделить два основных направления: синтез аллилхлорида из пропилена и хлорорганических растворителей (три- и тетрахлорэтены, четыреххлористый углерод) из различного вида сырья.

При оксихлорировании пропилена в области температур  $150\text{—}350^\circ\text{C}$  в присутствии катализатора на основе меди основным продуктом является 1,2-дихлорпропан [1, 14, 15, 91]. Повышение температуры приводит к появлению в продуктах значительных количеств аллилхлорида, но резко ускоряет побочные реакции глубокого окисления и унос меди.

Основным путем повышения избирательности получения аллилхлорида при относительно невысоких температурах ( $150\text{—}300^\circ\text{C}$ ) является использование катализаторов, содержащих соединения металлов платиновой группы и теллура. В работе [90] указывается на возможность избирательного получения аллилхлорида при  $180\text{—}240^\circ\text{C}$  на контакте, содержащем металлы группы платины на носителе. Каталитическая активность металлов изменяется следующим образом:  $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir} >$

>Ru; лучшим носителем служит активированный уголь. Показано, что использование смеси хлоридов металлов платиновой группы, меди, редкоземельных элементов [15, 87, 92] значительно увеличивает скорость реакции. Избирательность образования аллилхлорида достигает 90%. Схема действия катализатора аналогична описанной для этилена (см. схему 4). Присутствие металлов платиновой группы в контакте практически исключает образование 1,2-дихлорпропана, основным побочным продуктом является изопропилхлорид. Стабильность действия этой каталитической системы придают хлориды щелочных металлов, наиболее предпочтительным из которых является хлорид лития [87, 92], не ухудшающий селективности действия катализатора.

Использование соединений теллура обеспечивает избирательность образования аллилхлорида на уровне 90% и выше [93]. Присутствие хлоридов щелочных металлов снижает селективность и для ее повышения желательно присутствие в катализаторе соединений металлов платиновой группы [94].

Оксихлорирование углеводородов  $C_3$  и их хлорпроизводных часто проводят с целью получения хлорорганических растворителей, для чего используют традиционные и модифицированные каталитические системы при температурах, как правило, выше  $350^\circ C$ . Продуктом реакции является сложная смесь углеводородов, целевыми из которых являются три- и тетрахлорэтен, четыреххлористый углерод [13, 63, 95].

#### IV. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ОКСИХЛОРИРОВАНИЯ

Как установлено в ходе целого ряда исследований [18, 31, 35, 36], высокотемпературное оксихлорирование протекает через стадию окисления хлористого водорода до хлора.

Механизм окисления HCl изложен при рассмотрении катализаторов, а кинетика этой реакции достаточно хорошо описана [18, 29, 30 и др.], поэтому в настоящем обзоре эти вопросы подробно не рассматриваются. Можно лишь указать, что в работе [18] проведена оценка вероятности возможных видов механизма этой реакции в соответствии с имеющимися экспериментальными данными.

Несмотря на определенные различия в постулируемых механизмах реакции Дикона и даже разногласия относительно области ее протекания (на поверхности или в объеме расплава) [27, 29, 35], скорость реакции ( $r$ ) при внесении некоторых упрощений, описывается во всех случаях уравнением типа:

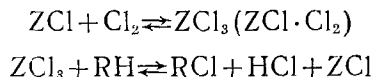
$$r = \frac{k \cdot p_{O_2}}{p_{Cl_2}}$$

До недавнего времени кинетика и механизм оксихлорирования метана были изучены слабо. Установлено [96], что хлорирование метана в расплавах протекает с большими скоростями, чем термический процесс; авторы предположили, что это происходит за счет инициирования газофазного процесса выделяющимися с поверхности расплава атомами хлора. Эта точка зрения была подвергнута сомнению [97] на основании того, что скорость выделения хлора при термическом разложении значительно ниже скорости хлорирования, а также из-за различия селективности газофазного и каталитического хлорирования. Это говорит о том, что хлорирование метана преимущественно осуществляется непосредственно в расплаве [97].

Аналогичной точки зрения придерживаются авторы работ [18, 31, 32, 35], наиболее подробно изучившие кинетику и механизм реакции оксихлорирования метана. Показано, что окисление HCl протекает во всем объеме расплава с участием  $CuCl_2$  (см. схему 2), независимо от последующего хлорирования метана, о чем свидетельствуют одни и те же кинетические закономерности, полученные при изучении реакции в присутствии и в отсутствие метана.



Авторы работ [31, 32, 35] считают, что хлорирование метана до 425°С протекает на поверхности расплава преимущественно за счет взаимодействия метана с полигалогенидным комплексом типа  $ZCl_3$ , образующимся при хемосорбции молекулярного хлора хлоридами металлов, где  $Z$  — свободный каталитический центр.



Повышение температуры увеличивает вклад реакции термического объемного хлорирования свободным хлором. Автором работы [35] делается вывод, что свободная от расплава поверхность катализатора практически не участвует в реакции хлорирования. Высказано предположение, что хлориды металлов ингибируют реакцию в объеме за счет большого их сродства с хлором.

Поскольку скорость и кинетические закономерности хлорирования метана практически мало зависят от изменения состава системы  $CuCl_2$ — $KCl$ , введения  $LaCl_3$  или замены  $CuCl_2$  на  $LiCl$ , авторы предполагают, что участие хлоридов металлов переменной валентности в комплексах типа  $ZCl_3$  ( $ZCl \cdot Cl_2$ ) не является обязательным, и хлорирование может идти на каталитических центрах, отличных от тех, которые необходимы для окисления  $HCl$ .

Реакции окислительного и прямого хлорирования метана в присутствии солевых катализаторов описываются одинаковыми кинетическими уравнениями [31, 32, 35]:

$$r = k \cdot p_{CH_4} \cdot p_{Cl_2}^{0,6} \cdot p_{O_2}^n$$

в которых порядок по кислороду ( $n$ ) меняется в зависимости от температуры от 0 до  $-0,25$ . Наблюдаемая энергия активации в зависимости от природы соли меняется от 84 до 113 кДж/моль.

Использование методов полупроводникового детектора, масс-спектро스코пии и молекулярных пучков позволило авторам [98] обосновать представления о гетерогенно-гомогенном характере стадии хлорирования при заместительном оксихлорировании алканов.

Основными побочными продуктами при оксихлорировании метана являются оксиды углерода. Скорость окисления метана и его хлорпроизводных характеризуется первыми порядками по органическому субстрату и кислороду, а отношение скоростей  $r(CH_3Cl) : r(CH_2Cl_2) : r(CHCl_3) : r(CH_4) : r(CCl_4) = 1 : 0,5 : 0,33 : 0,18 : 0,033$ . С увеличением парциального давления  $HCl$  увеличивается избирательность образования  $CO$  [32, 35]. Механизм реакций глубокого окисления практически не изучен.

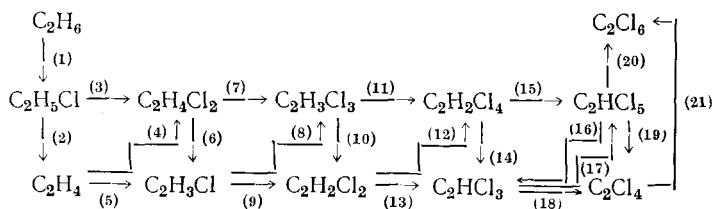
В большинстве работ не указывается на протекание реакций неполного окисления хлорэтанов и хлорметанов, а также на образование продуктов уплотнения (сажеобразования). Установлено [99], что при повышенных температурах в отсутствие кислорода имеет место разложение хлорметанов и обуглероживание контакта. Продукты разложения и уплотнения при нормальном протекании процесса выжигались кислородом с образованием оксидов, что согласуется с данными работы [63].

Кинетика реакции оксихлорирования метана на шпинельном меднохромовом катализаторе описана в работе [100], получено уравнение брутто-скорости:  $r = k \cdot p_{CH_4}^{0,8} p_{O_2}^{0,4}$  с энергией активации 155 кДж/моль.

Кинетика и механизм высокотемпературного оксихлорирования этана, пропана и их хлорпроизводных ввиду значительно большей сложности по сравнению с оксихлорированием метана, изучены менее детально. Бесспорными являются лишь факты образования хлора и участия его в процессах превращения углеводородов [1, 15, 36, 37, 98]. По данным [98] реакции образования хлора и хлорирования протекают на различных активных центрах.

Окислительное хлорирование этана с учетом последующих превращений промежуточных продуктов представляет собой гетерогенно-гомогенный процесс, который протекает через ряд параллельно-последовательных стадий хлорирования и дегидрохлорирования, сопровождается окислением до оксидов углерода исходных веществ и полупродуктов. Упрощенная схема образования продуктов реакций выглядит следующим образом (схема 5) [36, 37, 101]:

Схема 5



В зависимости от условий процесс может быть направлен на образование хлорэтена (винилхлорида) или более глубоко хлорированных продуктов.

Ввиду большого количества отдельных реакций оксихлорирование этана изучали постадийно. Наблюдаемые скорости превращения этилена, этана, хлорэтана, 1,2-дихлорэтана и хлорэтена [36, 37], а также скорости  $r_{16}$ ,  $r_{18}$ ,  $r_{19}$  [106] удовлетворительно описываются уравнением (I):

$$r_i = k_i \cdot p_i \cdot p_{\text{Cl}_2}^{0,5} \quad (\text{I})$$

Скорость превращения 1,1-дихлорэтана зависит только от его парциального давления.

В работах [18, 56, 57, 102] выявлены следующие направления реакций в схеме 5: а) хлорэтан превращается в 1,1-дихлорэтан, 1,2-дихлорэтан и этилен; б) 1,2-дихлорэтан на 80% превращается в хлорэтен и на 20% в 1,1,2-трихлорэтан; в) этилен, хлорэтен и дихлорэтен хлорируются только аддитивно; г) хлорэтен образуется дегидрохлорированием обоих дихлорэтанов; д) 1,1,2-трихлорэтан образуется из хлорэтена и 1,2-дихлорэтана, но не из 1,1-дихлорэтана.

Показано [103], что оксихлорирование этилена и хлорэтена осуществляется с участием катализатора. Этан, хлорэтан и 1,2-дихлорэтан реагируют с молекулярным хлором по радикально-цепному механизму, а дегидрохлорирование 1,1-дихлорэтана и диссоциация хлора на атомы протекают с участием катализатора [104].

По данным [105, 106] образование 1,1,2-трихлорэтана протекает как через 1,2-дихлорэтан, так и через хлорэтен, а соотношение этих маршрутов, в первую очередь, зависит от объема газовой фазы в реакторе [106].

Наблюдаемая константа скорости в уравнении (I) зависит от природы органического субстрата и для насыщенных соединений уменьшается в ряду  $\text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} > \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Энергии активации превращения предельных (130 кДж/моль) и непредельных соединений (40—90 кДж/моль) отличаются очень сильно, вследствие чего с повышением температуры растет выход алкенов.

При оксихлорировании углеводородов этан-этиленового ряда имеет место значительное образование оксидов углерода. Скорость этих реакций описывается [36, 37] эмпирическим уравнением:

$$r_{\text{CO}+\text{CO}_2} = k_i \cdot p_i \cdot p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}^{0,5}$$

Основной вклад в образование оксидов углерода дают ненасыщенные соединения [36, 37, 87, 89]. Введение одного атома хлора в этилен увеличивает в 7—8 раз наблюдаемую константу скорости глубокого окисления, а дальнейшее увеличение содержания хлора в молекуле уменьшает сгорание хлоралкенов [36, 37].

Кинетика и механизм высокотемпературного оксихлорирования хлоралканов  $C_3$ , протекающего с образованием три-, тетрахлорэтиленов и тетрахлорметана, исследованы в работах [13, 63, 95]. При оксихлорировании 1,2-дихлорпропана смесью  $Cl_2 + O_2$  в интервале температур 310—390°С на катализаторе  $CuCl_2-KCl$  на носителе установлено [13], что скорость убыли всех реагентов описывается однотопным уравнением:

$$r = k_t \cdot p_{C_3H_5Cl_2}^{0.7} \cdot p_{Cl_2}^{0.3} (1 + p_{O_2})$$

Предполагается протекание реакций как в объеме, так и на катализаторе, что согласуется с приведенными выше результатами работ по высокотемпературному оксихлорированию этана, этилена и их хлорпроизводных.

Аддитивное оксихлорирование алкенов протекает на катализаторах с  $CuCl_2$  при значительно более низких температурах (200—300°С), чем оксихлорирование алканов, и не включает стадию окисления  $HCl$  (см. схему 3). Кинетика оксихлорирования этилена и пропилена изучена на ряде катализаторов в различных условиях и подробно освещена в обзорах [1, 14, 15, 20, 107]. Предложенные эмпирические уравнения скорости реакций значительно отличаются в зависимости от катализатора и условий процесса.

Первое кинетическое исследование реакции оксихлорирования этилена было проведено в работе [108] на катализаторе  $CuCl_2-Al_2O_3$  при 200—300°С. Авторы утверждали, что скорость процесса не зависит от  $p_{C_2H_4}$  и зависит от  $p_{O_2}$ , а также, что реакция тормозится дихлорэтаном и  $HCl$ . В дальнейших исследованиях эти выводы в основном не были подтверждены. Оказалось [107, 109], что скорость реакции сложным образом зависит от парциальных давлений этилена,  $HCl$ , кислорода и описывается степенным уравнением типа (II):

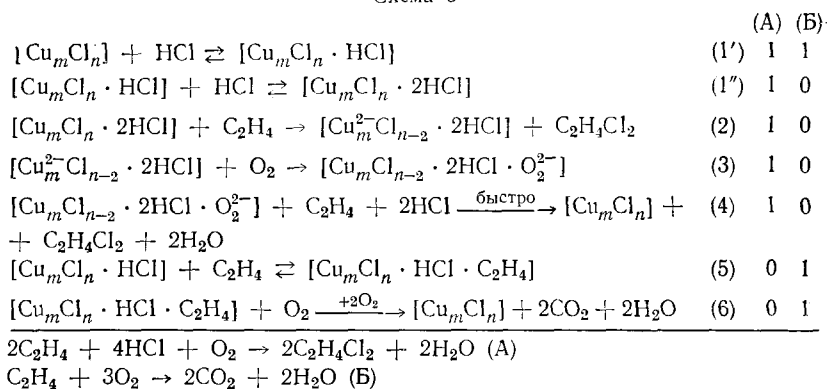
$$r = k \cdot p_{C_2H_4}^m \cdot p_{HCl}^n \cdot p_{O_2}^l \quad (II)$$

На катализаторе  $CuCl_2-KCl$ /силикагель в области ограниченных конверсий этилена показатели в уравнении (II) составляют:  $m=0,6$ ;  $n=0,2$ ;  $l=0,5$ . На катализаторе на основе  $Al_2O_3$  установлена прямая зависимость скорости от  $p_{C_2H_4}$  и  $p_{O_2}$  ( $m, l=1$ ) и слабая зависимость от  $p_{HCl}$  ( $n=0,3$ ) в области малых давлений кислорода; при  $p_{O_2} \geq 0,01$  МПа  $l=0$ . Аналогичная картина ( $m=1$ ;  $n=0,2$ ;  $l=0$ ) наблюдается при использовании катализатора  $CuCl_2$ /активированный уголь в области температур 130—180°С; избирательное образование дихлорэтана возможно только в условиях избытка этилена.

С другой стороны, в работе [109] указывается, что в случае использования катализатора на основе  $Al_2O_3$  скорость реакции зависит от  $p_{C_2H_4}$  и  $p_{O_2}$  и не зависит от  $p_{HCl}$ , что, по мнению авторов, свидетельствует о лимитировании реакции стадией взаимодействия этилена с кислородом на поверхности катализатора.

Наиболее полное представление о кинетике и механизме аддитивного оксихлорирования алкенов дано в работах [110—112]. Добавки к катализатору хлоридов щелочных металлов, способных координироваться с катионом меди, а также адсорбция хлористого водорода приводят к увеличению электронной плотности на катионе меди и, тем самым, к росту дативной составляющей при взаимодействии катиона меди с олефином, а также к одновременному ослаблению связи  $Cu-Cl$ . Разрыв двух таких связей приводит к присоединению атомов хлора к олефину и соответствующему восстановлению катиона меди в активном центре.

При оксихлорировании этилена (температура 250—340°С, катализатор  $CuCl_2-KCl$  на алюмосиликате или силикагеле) авторами [110, 111] предложен следующий механизм реакций (схема 6):



Справа от химических уравнений указаны номера стадий и стехиометрические числа этих стадий по маршрутам (А) и (Б).

Если принять, что стадии (1'), (1'') и (5) схемы 6 равновесные, то кинетические уравнения, соответствующие предложенной схеме и описывающие скорости образования 1,2-дихлорэтана ( $r_A$ ) и двуокиси углерода ( $r_B$ ), имеют вид:

$$r_A = 2 \frac{K'_1 \cdot K''_1 \cdot k_2 \cdot p_{HCl}^2 \cdot p_{C_2H_4}}{1 + K'_1 \cdot p_{HCl} \cdot \left[ 1 + K_5 \cdot p_{C_2H_4} + K''_1 \cdot p_{HCl} \left( 1 + \frac{k_2 \cdot p_{C_2H_4}}{k_3 \cdot p_{O_2}} \right) \right]} \quad (III)$$

$$r_B = \frac{K'_1 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot p_{HCl} \cdot p_{C_2H_4} \cdot p_{O_2}}{1 + K'_1 \cdot p_{HCl} \cdot \left[ 1 + k_5 \cdot p_{C_2H_4} + K''_1 \cdot p_{HCl} \left( 1 + \frac{k_2 \cdot p_{C_2H_4}}{k_3 \cdot p_{O_2}} \right) \right]} \quad (IV)$$

В предположении, что  $K''_1 \cdot p_{HCl} \gg 1 + K_5 \cdot p_{C_2H_4}$  уравнение (III) принимает следующий вид:

$$r_A = 2 \frac{K_1 \cdot k_2 \cdot p_{HCl}^2 \cdot p_{C_2H_4}}{1 + K_1 \cdot p_{HCl}^2 \left( 1 + \frac{k_2 \cdot p_{C_2H_4}}{k_3 \cdot p_{O_2}} \right)}$$

где  $K_1 = K'_1 \cdot K''_1$

В этом же предположении уравнение (IV) записывается в виде:

$$r_B = \frac{K'_1 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot p_{HCl} \cdot p_{C_2H_4} \cdot p_{O_2}}{1 + K_1 \cdot p_{HCl}^2 \left( 1 + \frac{k_2 \cdot p_{C_2H_4}}{k_3 \cdot p_{O_2}} \right)}$$

В условиях, когда  $p_{O_2} \gg (p_{O_2})_{min}$  и  $p_{HCl} \gg (p_{HCl})_{min}$ , скорость реакции описывается простым уравнением первого порядка по этилену  $r = k_{набл} \cdot p_{C_2H_4}$ .

Подробное исследование реакции оксихлорирования этилена в каталитической системе  $CuCl_2-KCl/\gamma-Al_2O_3$  проведено в работе [113]. Авторами установлено, что максимальная скорость образования дихлорэтана в интервале температур 220—300°С соответствует концентрации меди в катализаторе ~7,5%. Скорость образования побочных продуктов, в частности, хлористого этила, СО и  $CO_2$  с повышением концентрации меди резко снижается. Кинетические исследования подтвердили торможение хлористым водородом реакций образования СО и  $CO_2$ . Показано также, что увеличение соотношения  $Cu/K$  ведет к снижению энергии активации реакции образования дихлорэтана.

Кинетика оксихлорирования этилена, протекающая на катализаторе  $PdCl_2-FeCl_3/\gamma-Al_2O_3$  при температуре 230—280°С, изучена в работе

[87]. Основными продуктами являются хлорэтен и хлорэтан, скорости образования которых описываются уравнениями (V) и (VI):

$$r_{C_2H_3Cl} = k \cdot p_{C_2H_4}^{0.9} \cdot p_{O_2}^{0.6} \quad (V)$$

$$r_{C_2H_5Cl} = k' \cdot p_{C_2H_4}^{0.2} \cdot p_{HCl}^{0.8} \cdot p_{O_2}^{0.6} \quad (VI)$$

Анализ уравнений (V) и (VI) показывают, что образование хлорэтена и хлорэтана протекает на разных каталитических центрах, так как порядки по HCl и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> для этих реакций различны.

Присутствие в катализаторе Pd<sup>0</sup> и Fe<sup>2+</sup> приводит к значительному (в 2—3 раза) увеличению хемосорбции O<sub>2</sub>. Очевидно, поверхность катализатора занята комплексом палладий—железо с хемосорбированным кислородом, на котором и происходит образование основных продуктов реакции, что объясняет одинаковые порядки по кислороду в уравнениях (V) и (VI).

При оксихлорировании пропилена картина аналогична. Скорость реакции зависит от концентрации в катализаторе Pd и PdCl<sub>2</sub>, а также от  $p_{C_3H_6}$  [114]. Кинетика оксихлорирования пропилена до 1,2-дихлорпропана на катализаторе CuCl<sub>2</sub>—KCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучена в работе [112]. Основные закономерности аналогичны полученным для этилена. Скорость реакции при  $p_{HCl} \geq 2$  кПа описывается уравнением:

$$r = k' \cdot p_{C_3H_6} / \left( 1 + \frac{k' \cdot p_{C_3H_6}}{k'' \cdot p_{O_2}} \right)$$

В зависимости от условий скорость реакции характеризуется первым порядком по пропилену с энергией активации на уровне 90 кДж/моль или первым порядком по кислороду с энергией активации на уровне 30 кДж/моль (при нулевых порядках по другим реагентам).

## V. ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ

В данном разделе рассмотрены в основном вопросы, касающиеся реактора оксихлорирования — наиболее сложного узла процесса.

В промышленности практически оксихлорирование осуществляется в различных реакторах [1, 14, 15, 20], например, с псевдоожиженным [115, 116] и стационарным слоем контакта [117], а также в расплавах [23]. В псевдоожиженном слое достигается высокая изотермичность процесса, но при его использовании возникают значительные сложности с улавливанием катализатора, коррозией теплоотъемных элементов, невысокой конверсией реагентов и плохой моделируемостью. В реакторах со стационарным слоем могут иметь место значительные местные перегревы, которые приводят к интенсивному протеканию побочных реакций глубокого окисления. Они отличаются значительно меньшей производительностью, но позволяют получить высокую конверсию реагентов [117, 118].

Использование комбинации реакторов с псевдоожиженным (первый по ходу) и стационарным слоем позволяет [119] создать агрегат с высокими производительностью и конверсией реагентов.

Сравнительное исследование оксихлорирования метана в реакторах с псевдоожиженным и стационарным катализатором, а также в расплаве показало [120] возможность достижения удовлетворительных результатов в определенных условиях.

В случае использования реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора большое внимание уделяют режимам псевдоожижения и смешения реагентов. Для исключения влияния обратного перемешивания и проскока в виде пузырей рекомендуют ограничить диаметр реактора 100—500 мм [121], что обеспечивает минимальное горение за счет равномерного псевдоожижения без газовых пузырей. Для создания агрегатов высокой единичной производительности объединяют в один кожухотрубчатый реактор несколько труб этого диаметра. Снятие тепла в ре-

акторах проводят с помощью теплоъемных элементов [122] или ввода рецикла продуктов [123]. Для предотвращения возможности затухания реакции рекомендуют, чтобы температура хотя бы части теплоъемных элементов отличалась от температуры слоя не более чем на  $25^{\circ}\text{C}$  [122]. Хорошее смешение реагентов способствует увеличению селективности, его проводят непосредственно в псевдоожиженном слое [115], в предварительных смесителях с псевдоожиженным слоем инертных материалов [124] или в специальных устройствах разнообразной конструкции [125].

Стадию оксихлорирования используют, главным образом, для создания сбалансированных по хлору процессов получения хлорорганических продуктов. Обычно на первой стадии проводят высокотемпературное хлорирование, а хлористый водород со стадии хлорирования подают на стадию оксихлорирования, причем продукты из реакционного газа либо выделяют [126], либо также подают на оксихлорирование [127]. Наиболее экономически выгодна подача на стадию оксихлорирования того же углеводородного сырья, что и на хлорирование, так как в этом случае не возникает проблем с очисткой хлористого водорода.

Известно и проведение оксихлорирования смесью хлора с кислородом или воздухом [1, 13, 14, 20, 21, 63, 128, 129]. В этом случае имеет место совмещение реакций хлорирования и оксихлорирования в одном реакторе; при переработке полихлоридов с большим содержанием хлора в условиях невысокого теплового эффекта такой способ особенно предпочтителен. Оксихлорирование с использованием хлора протекает интенсивнее, однако при использовании полихлоридов  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  увеличивается доля побочных реакций глубокого окисления, в первую очередь, за счет протекания дегидрохлорирования и образования алкенов, обладающих повышенной склонностью к образованию оксидов углерода [92, 116]. Снижение выхода оксидов достигают за счет секционированной по высоте подачи кислорода [13, 95, 116, 128, 129], в результате чего кислород контактирует не с исходным сырьем, а с более хлорированными углеводородами. Оксихлорирование смесью  $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  проводят в реакторах всех типов, однако считается, что предпочтительным вариантом является проведение процесса в псевдоожиженном слое катализатора или расплаве [13, 128, 129].

Наибольшее распространение нашли процессы, в которых используется хлористый водород. Возможно также использование и соляной кислоты [130, 131]. Присутствие больших количеств водяного пара в реакционной смеси позволяет успешно осуществить процесс в стационарном слое — перегрева катализатора в этом случае практически не происходит [131]. Однако избыток водяного пара может привести и к протеканию побочных реакций; так, в случае пропилена значительно ускоряются реакции образования аллилового спирта, акролина и других кислородосодержащих продуктов [132]. При температурах выше  $450^{\circ}\text{C}$  наблюдали взаимодействие хлорэтена с водяным паром с образованием этилена [133].

Для оксихлорирования возможно использование в качестве окисляющего агента воздуха, воздуха, обогащенного кислородом, концентрированного кислорода [128, 129, 134, 135]. Замена воздуха кислородом может значительно увеличить производительность реакторов, упростить схему конденсации за счет повышения концентраций и, в конечном счете, уменьшить себестоимость продуктов. В условиях использования кислорода значительно повышаются требования к теплоемкому и обеспечению условий взрывобезопасности, ввиду чего рекомендуют для этого применять реактор с псевдоожиженным слоем катализатора [21, 22, 134, 135]. Однако в работах [128, 129] показана возможность успешного использования концентрированного кислорода и в реакторе со стационарным слоем. В случае правильного подбора условий селективность образования целевых продуктов находится на том же уровне, что и при использовании воздуха.

Окислительное хлорирование получило гораздо меньшее распространение по сравнению с методом хлорирования в связи со следующими

недостатками: 1) летучесть активных компонентов катализатора; 2) образование побочных продуктов глубокого окисления ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ), недостаточно высокие конверсии реагентов и выходы целевых продуктов (особенно в высокотемпературном процессе); 3) сильное корродирующее действие среды (катализатор, хлористый водород, хлор и пары воды при высокой температуре).

Унос хлорной меди из катализатора компенсируют пропусканьем исходной реакционной смеси через расплав или твердый носитель, содержащий хлорную медь [136]. При проведении оксихлорирования в псевдооживленном слое поддерживают постоянное количество катализатора добавлением твердого носителя, меди в виде металла или соли, а также щелочного металла в виде хлорида [137].

С целью снижения выхода оксидов углерода и улучшения избирательности образования целевых продуктов, в первую очередь, пытаются добиться оптимального температурного режима в реакторах оксихлорирования. Для поддержания равномерной температуры в слое катализатора рекомендуется проводить процесс в 5—20-кратном избытке хлористого водорода [138].

Следует отметить попытки организовать температурные поля в реакторах с неподвижным слоем катализатора за счет расположения катализатора в порядке повышения активности по ходу газа [139], ступенчатого увеличения размера частиц катализатора [140], увеличения диаметра труб или более высокой температуры в каждом последующем (по ходу газа) слое катализатора [141].

Равномерное смещение активных и малоактивных катализаторов приводит [142] к повышению выхода целевых продуктов за счет увеличения селективности основной реакции. Описанные приемы активируют процесс в концевой части реактора и позволяют добиться высокой конверсии  $\text{HCl}$ .

Рекомендуется также разбавлять катализатор инертными материалами с высокой теплопроводностью: графитом [143], карбидом кремния [144], металлами — никелем, молибденом, кобальтом, серебром и сплавами на их основе [145], а также непропитанным носителем [146].

С целью повышения степени полезного использования хлора и уменьшения образования побочных продуктов — оксидов углерода в рецикл на стадию хлорирования возвращают только хлорметаны, а на стадию оксихлорирования — метан, кислород, азот и окислы углерода [147].

Наибольший эффект в уменьшении побочной реакции глубокого окисления может дать исключение контакта углеводородов с кислородом за счет осушения процесса в две стадии. На первой стадии углеводород хлорируют с помощью, например хлорида меди, а на второй — окисляют восстановленную форму меди кислородом и хлористым водородом. Для реализации такого процесса обычно используют расплав солей меди и калия [23, 24, 120, 148]. К недостаткам этого метода следует отнести низкую конверсию углеводородов и сложность оборудования для транспортировки расплава. С целью упрощения передачи катализатора из одной стадии в другую предлагают [149] применять традиционный катализатор с  $\text{CuCl}_2$  на носителе. Однако полностью избежать образования оксидов углерода даже при использовании двухступенчатой схемы не удастся, так как окисленная форма катализатора, контактирующая с углеводородом, содержит оксихлорид меди, что приводит к образованию оксидов углерода.

Корродирующее действие катализатора на материал реактора пытаются уменьшить подбором носителя и состава активной массы [150], но эти улучшения не носят принципиального характера. Ввиду этого предлагают при проведении процесса в стационарном слое покрывать поверхность труб стеклом [140, 151] или использовать адиабатический футерованный реактор [152].

Патентуется способ пуска процесса оксихлорирования [153], заключающийся в правильной последовательности подачи реагентов на предварительно разогретый катализатор. Предлагается также метод очист-

ки исходных реагентов от хлорного железа [154] с целью сохранения активности и селективности катализатора оксихлорирования на основе хлоридов меди.

Указанные выше улучшения в технологическом оформлении процесса позволяют в настоящее время ожидать расширения использования метода оксихлорирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Трегер Ю. А., Карташов Л. М., Кришталь Н. Ф. Основные хлорорганические растворители. М.: Химия, 1984.
2. Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производств хлорорганических продуктов». Баку, 1975.
3. Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производств хлорорганических продуктов». Баку, 1978.
4. Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производств хлорорганических продуктов». Баку, 1981.
5. Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производств хлорорганических продуктов». Баку, 1985.
6. Kenney C. N.//Catal. Rev.-Sci. Eng., 1975. V. 11. P. 197.
7. Villadsen I., Løvbjerg H.//Ibid. 1978. V. 17. P. 203.
8. Скудаев В. И., Соломонов А. Б., Черенев Л. А. См. [5]. С. 209.
9. Черенев Л. А., Скудаев В. И., Морозовский А. И.//Там же. С. 163.
10. Брайловский С. М., Темкин О. Н.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. С. 331.
11. Мугандинский Ф. Ф., Гусейнов М. М.//Там же. 1985. Т. 30. С. 340.
12. Темкин О. Н. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МИТХТ, 1971.
13. Мугандинский Ф. Ф. Дис. ... докт. хим. наук. Баку: АЗИНЕФТЕХИМ, 1975.
14. Энглин А. Л., Гужновская Т. Д. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1969. Т. 14. С. 288.
15. Mallikarjunan M. M., Hussain S. Z.//J. Sci. and Ind. Res. 1983. V. 42. P. 209.
16. Allen J. A., Clark A. J.//Rev. of Pure and Appl. Chem. 1971. V. 21. P. 145.
17. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984.
18. Гельбштейн А. И.//Всесоюз. школа по катализаторам. 1981. № 3. С. 33.
19. Burke F., Miller R.//Chem. Week. 1964. V. 95. № 8. P. 93.
20. Абрамова В. И. Оксихлорирование в хлорорганическом синтезе за рубежом. Обзорная информация. Сер. «Хлорная промышленность». М.: НИИТЭХим, 1976.
21. Кноор J. F., Neikirk F.//Hydrocarbon Proc. 1972. V. 51. № 11. P. 109.
22. Hydrocarbon Proc. 1985. V. 64. № 11. P. 154.
23. Chem. Eng. 1974. V. 81. № 13. P. 114.
24. Okamoto K., Tsuji K.//Chem. Econ. Eng. Rev. 1976. V. 8. № 6. P. 25.
25. Arnold C. W., Kobe K. A.//Chem. Eng. Progr 1952. V. 48. № 6. P. 293.
26. Fontana C. M., Gorin E., Kidder G. A., Kenney R. E.//Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. P. 369.
27. Slama I., Kodejs L., Pacak P.//Chem. Prum. 1967. V. 17. (42). № 4. P. 179.
28. Allen J. A., Clark A. J.//J. Appl. Chem. 1966 V. 16. № 11. P. 327.
29. Ruthven D. M., Kenney C. N.//Chem. Eng. Sci. 1968. V. 23. P. 981.
30. Шаховцева Г. А., Васильева И. Б., Аветисов А. К., Гельбштейн А. И.//Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 1469.
31. Аглулин А. Г., Бакиш Ю. М., Гельбштейн А. И.//Там же. 1976. Т. 17. С. 670.
32. Бакиш Ю. М., Аглулин А. Г., Дмитриева М. П., Гельбштейн А. И.//Там же. 1977. Т. 18. С. 1472.
33. Курляндская И. И., Бакиш Ю. М., Дмитриева М. П. и др. См. [4]. С. 316.
34. Бабаева Э. П., Шелакова Э. Д., Карташов Л. М. и др.//Журн. физ. химии. 1981. С. 2656.
35. Аглулин А. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1979.
36. Гельперин Е. И., Бакиш Ю. М., Аветисов А. К., Гельбштейн А. И.//Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 1527.
37. Гельперин Е. И., Бакиш Ю. М., Аветисов А. К., Гельбштейн А. И.//Там же. 1979. Т. 20. С. 129.
38. Little I. A., Kenney C. N.//J. Catal. 1985. V. 93. № 1. P. 23.
39. Пат. 343416 СССР//Б. И. 1972. № 20. С. 202.
40. Заявка на пат. 2058363 ФРГ//С. А. 1972. V76. 33778.
41. А. с. 446497 СССР//Б. И. 1974. № 38. С. 55.
42. Розанов В. Н., Гвозд Е. В., Трегер Ю. А., Бабиш Н. Ф.//Хим. пром-сть. 1983. № 10. С. 584.
43. Пат. 3819732 США//РЖХим. 1976. 2Н7.
44. Пат. 50-24928 Япония//РЖХим. 1976. 15Н29.
45. Третьяков В. П., Рудаков Е. С., Осецкий А. Н. IV Международный симпозиум по гомогенному катализу. Л. 1984. Т. 3. С. 47.
46. Пат. 1159950 Англия//РЖХим. 1970. 6Н41.
47. Пат. 4046821 США//РЖХим. 1978. 9Н30.
48. Pieters W. I. M., Conner W. C., Carlson E. I.//Appl. Catalysis. 1984. V. 11. № 1. P. 35.



49. Conner W. C., Pieters M. I. M., Gates W., Wilkalts J. E.//Ibid. 1984. V. 11. № 1. P. 49.
50. Conner W. C., Pieters W. I. M., Signorelli A. I.//Ibid. 1984. V. 11. № 1. P. 59.
51. Пат. 50-24929 Япония//РЖХим. 1976. 15И28.
52. Fontana C. M., Gorin E., Kidder G. A., Meredith C. S.//Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. P. 363.
53. Dotson R. L.//J. Catal. 1974. V. 33. P. 210.
54. Курляндская И. И., Кудрявцева Т. Ф., Трегер Ю. А. и др.//Хим. пром. 1979. С. 271.
55. Хейфец Л. И., Неймарк А. В., Курляндская И. И. и др.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. С. 1361.
56. Розанов В. Н., Гвозд Е. В., Трегер Ю. А. и др.//Хим. пром. 1985. С. 717.
57. А. с. 685327. СССР//Б. И. 1979. № 34. С. 40.
58. Caprara G., Montorsi G., Lovatere G.//Chime ind. 1968. V. 50. P. 200.
59. Кудрявцева Т. Ф., Феофанова Н. М., Гужновская Т. Д. См. [4]. С. 90.
60. Allen J. A.//J. Appl. Chem. 1962. V. 12. P. 406.
61. Бабиц Н. Ф., Ковалева Т. А., Розанов В. Н. См. [4]. С. 99.
62. Карташов Л. М., Кофтык В. А., Прохорова И. Н., Трегер Ю. А.//Журн. прикл. химии. 1982. С. 2433.
63. Мамедов Б. Б. Дис. ... канд. хим. наук. Баку: АЗИНЕФТЕХИМ, 1982.
64. Заявка 2095243 Англия//РЖХим. 1983. 16Н17.
65. Власенко В. М., Пинчук С. Г., Чернобривец В. Л. См. [5]. С. 165.
66. Inbar J., Aharoni G., Resnik W.//Isr. J. Chem. 1970. № 8. P. 85.
67. Inbar J.//J. Appl. Chem. Biotechn. 1973. V. 23. P. 333.
68. Карташов Л. М., Атасов А. А., Прохорова И. Н., Трегер Ю. А.//Журн. прикл. химии. 1983. С. 1260.
69. Бабиц Н. Ф., Гвозд Е. В., Дергачев А. А., Розанов В. Н.//Реф. сб. «Хлорная промышленность». 1982. № 4. С. 7.
70. Tomas P. J.//Chem. and Ind. 1975. P. 249.
71. Takaga Tosiaki//Shokubai (Catalyst). 1983. V. 25. № 3. P. 234.
72. Огоновски Я.//Chemik. 1983. № 1. С. 8.
73. Todo N., Kurita M., Hagiwara H.//J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sec. 1966. V. 69. P. 1463.
74. Гужновская Т. Д., Сонин Э. В., Соболева Г. М., Чубарова Т. Д. См. [2]. С. 34.
75. Флид М. Р., Простякова С. А., Вепрева Л. И. и др. См. [4]. С. 62.
76. Пат. 2543918 ФРГ//С. А. 1976. V. 85. 45946.
77. Пат. 2651974 ФРГ//РЖХим. 1979. 2Н206.
78. Соломоник И. Г., Курляндская И. И., Флид М. Р. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2431.
79. Bartholomew C. H.//Chem. Eng. 1984. V. 91. № 23. P. 96.
80. Стадник В. П., Сонин Э. В., Дейнека Т. С., Сенечко М. И. См. [4]. С. 75.
81. Флид М. Р., Соломоник И. Г., Курляндская И. И. и др. Тез. докл. I Всесоюз. совещания по проблемам дезактивации катализаторов. Уфа, 1985. С. 49.
82. Mallikarjunan M. M., Hussain S. Z.//J. of Sci. and Ind. Res. 1984. V. 43. P. 94.
83. Пат. 43-26282 Япония//С. А. 1969. V. 70. 57096.
84. Arcoga A., Cartes A., Seoane H.//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Rev. 1980. № 19. P. 77.
85. Пат. 3670037 США//С. А. 1972. V. 77. 89082.
86. А. с. 292703 СССР//Б. И. 1971. № 5. С. 32.
87. Карташов Л. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГОСНИИХЛОПРОЕКТ, 1972.
88. Атасов А. А., Карташов Л. М., Муганлинский Ф. Ф. и др.//Азерб. хим. журнал. 1976. № 3. С. 64.
89. Карташов Л. М., Трегер Ю. А., Прохорова И. Н. и др.//Хим. пром-сть. 1982. С. 396.
90. Атасов А. А., Карташов Л. М., Муганлинский Ф. Ф. и др.//Ученые записки АЗИНЕФТЕХИМа. 1976. Т. IX. № 3. С. 65.
91. Takashima H., Fujimoto K., Kunigi T.//J. Chem. Soc. Japan Ind. Sec. 1972. V. 75. P. 2297.
92. Флид М. Р., Карташов Л. М., Трофимова И. В.//Журн. прикл. химии. 1977. С. 1184.
93. Horuig L., Grosspietsch H., Kuckertz H.//Erdöl und Kõhle. 1970. V. 23. № 3. S. 152.
94. А. с. 319340 СССР//Б. И. 1971. № 33. С. 12.
95. Гусейнзаде Э. М., Трегер Ю. А., Муганлинский Ф. Ф.//Азерб. хим. журнал. 1977. № 2. С. 52.
96. Gorin E., Fontana C. M., Kidder G. A.//Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. P. 2128.
97. Ohtsuke J., Tamai J.//J. Catal. 1978. V. 51. № 2. P. 169.
98. Гельбштейн А. И., Бакиш Ю. М. См. [5]. С. 21.
99. Розанов В. Н., Бабиц Н. Ф., Ковалева Т. А. См. [4]. С. 101.
100. Власенко В. М., Пинчук С. Г., Чернобривец В. Л. VI Советско-французский семинар по катализу. Сб. докл. М. 1983. С. 158.
101. Карташов Л. М., Трегер Ю. А., Алексеева И. Н. См. [3]. С. 35.
102. Гельперин Е. И., Бакиш Ю. М., Аветисов А. К., Гельбштейн А. И.//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 633.
103. Гельперин Е. И., Бакиш Ю. М., Аветисов А. К., Гельбштейн А. И.//Там же. 1984. Т. 25. С. 842.
104. Аветисов А. К., Гельперин Е. И., Гельбштейн А. И.//Там же. 1984. Т. 25. С. 850.
105. Magistro A. J., Nicolas P. P., Carroll R. T.//J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 271.
106. Карташов Л. М., Алексеева И. Н., Андриевская Г. П., Атасов А. Л.//Реф. сб. «Хлорная пром-сть». 1977. № 3. С. 9.
107. Васильева И. Б., Гужновская Т. Д., Жерносек В. М. и др. Обзоры по отдельным

- производствам химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1973. Вып. 39.
108. *Naumburg K., Schwedler G.*//Chem. Ind. Techn. 1967. В. 39. S. 505.
  109. *Carruba R. V., Spenser J. V.*//Ind. and Eng. Chem. Progr. Design and Developm. 1970. V. 9. P. 414.
  110. *Жерносек В. М., Васильева И. Б., Аветисов А. К., Гельбштейн А. И.*//Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. С. 407.
  111. *Жерносек В. М., Васильева И. Б., Аветисов А. К., Гельбштейн А. И.*//Там же. 1973. Т. 14. С. 795.
  112. *Сорокин Ю. М., Бакиш Ю. М., Гельбштейн А. И.*//Там же. 1976. Т. 17. С. 1023.
  113. *Eichorn H.-D., Iackh C., Mross W.-D., Schuler H.*//VIII Int. Congr. on Catalysis. Berlin (West). 1984. V. 4. P. 646.
  114. *Fujimoto K., Takashima H., Kungi T.*//J. Catal. 1976. V. 42. P. 234.
  115. Пат. 1281406 Англия//Brit. Pat. Rep. 1972. № 28. Е. 1.
  116. Пат. 3267162 США//РЖХим. 1968. 3Н36.
  117. *Гвозд Е. В., Горожанкина Т. В., Розанов В. Н.* См. [4]. С. 59.
  118. *Miyachi K., Oyama J.*//J. Jap. Petrol. Inst. 1977. V. 20. P. 624.
  119. Пат. 1304072 Франция//С. А. 1963. V. 58. 4424.
  120. *Вдовиченко В. Т., Галенко Н. П.* Газ. пром-сть. 1960. № 4//Комплексное использование горючих газов Украины. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. С. 177.
  121. Пат. 1593250 ФРГ//Ausz. Ausleg. 1973. В. 19. № 33. 2976.
  122. Пат. 1357453 Франция//С. А. 1964. V. 61. 10589.
  123. Пат. 3345422 США//РЖХим. 1969. 6Н158.
  124. Пат. 3288868 США//РЖХим. 1968. 13Н19.
  125. Пат. 1518932 ФРГ//РЖХим. 1975. 6Н11.
  126. Пат. 619096 СССР//Б. И. 1978. № 29. С. 200.
  127. А. с. 540857 СССР//Б. И. 1976. № 48. С. 68.
  128. *Карташов Л. М., Прохорова И. Н., Трегер Ю. А.*//Журн. прикл. химии. 1982. С. 2529.
  129. *Карташов Л. М., Прохорова И. Н., Трегер Ю. А.*//Там же. 1983. С. 1826.
  130. Пат. 1276026 ФРГ//РЖХим. 1970. 5Н40.
  131. *Карташов Л. М., Прохорова И. Н., Трегер Ю. А.*//Реф. сб. «Хлорная пром-сть». 1980. № 6. С. 16.
  132. *Когэ Кагаку Дэзэи* 1972. V. 75. P. 2297.
  133. *Гужновская Т. Д., Сонин Э. В., Феофанова Н. М.* См. [4]. С. 114.
  134. *Winner W. E., Feather R. E.*//Hydrocarbon Proc. 1976. V. 55. № 3. P. 81.
  135. *Gans M.*//Chem. Eng. Progr. 1979. V. 75. № 1. P. 67.
  136. Пат. 632044 Бельгия//С. А. 1964. V. 60. 13141.
  137. Пат. 1271776 Великобритания//Brit. Pat. Rep. 1972. № 17. J. 1.
  138. Пат. 1386023 Франция//РЖХим. 1966. 13Н20.
  139. Пат. 4123467 США//РЖХим. 1979. 13Н16.
  140. Пат. 3699178 США//РЖХим. 1973. 21Н27.
  141. Пат. 1552820 Франция//С. А. 1970. V. 72. 3002.
  142. *Карташов Л. М., Алексеева И. Н., Трегер Ю. А.*//Реф. сб. «Хлорная пром-сть». 1981. № 1. С. 22.
  143. Пат. 967936 Великобритания//С. А. 1964. V. 61. 13191.
  144. Пат. 2866830 США//С. А. 1959. V. 53. 10002.
  145. Пат. 613077 Бельгия//С. А. 1963. V. 59. 8591.
  146. Off. Gaz. 1982. V. 1020. № 2. P. 687.
  147. А. с. 1049464 СССР//Б. И. 1983. № 39. С. 101.
  148. Пат. 4130595 США//РЖХим. 1979. 15Н18.
  149. Пат. 2752402 США//РЖХим. 1959. 65259.
  150. *Бабич Н. Ф., Матлис Я. В., Ковалева Т. А., Розанов В. Н.*//Реф. сб. «Хлорная пром-ть», 1982. № 5. С. 8.
  151. Пат. 48-33723 Япония//РЖХим. 1974. 14Н245.
  152. Пат. 1277243 ФРГ//С. А. 1969. V. 70. 3246.
  153. Пат. 4386228 США//РЖХим. 1984. 7Н14.
  154. Пат. 4000205 США//РЖХим. 1977. 18Н12.