

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ХЛОРОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

© 2024 г. М. Р. Флид^{a, b, *}

^aООО Научно-исследовательский инженерный центр “Синтез”, муниципальный городской округ Очаково-Матвеевское, ул. Озерная, 42, оф. 510А, Москва, 119361 Россия

^bФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: mflid@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.08.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 23.09.2024 г.

В обзорной статье рассмотрены фундаментальные и прикладные аспекты каталитических процессов хлорорганического синтеза. Синтез хлорорганических соединений имеет в основе перенос хлора путем реализации гомогенно- и гетерогенно-каталитических процессов хлорирования, гидро- и оксихлорирования, дегидрохлорирования, которые могут быть реализованы как в жидкой, так и в газовой фазах. Приведены основные кинетические и технологические закономерности процессов. Отдельное внимание уделено рассмотрению процессов, исследованиями которых активно занимался О.Н. Темкин: жидко- и газозфазному гидрохлорированию ацетилену, а также жидкофазному оксихлорированию олефинов.

Ключевые слова: хлорорганический синтез, хлорирование, оксихлорирование, гидрохлорирование, кинетика, катализаторы, прикладной гомогенный и гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S0453881124030021, **EDN:** RVXIFO

1. ВВЕДЕНИЕ

Получение хлорорганических продуктов является обширной и, в то же время, достаточно специфической областью органического синтеза в целом. Специфичность заключается в том, что в хлорорганическом синтезе для получения целевых продуктов необходимо использовать чрезвычайно активные хлорирующие агенты, в первую очередь молекулярный хлор, хлороводород (в газообразном виде или в виде соляной кислоты), хлористый нитрозил, треххлористый фосфор и другие. В свою очередь, атом(ы) хлора, содержащиеся в молекуле органического соединения, обладают, как правило, малой реакционной способностью (прежде всего это относится к хлорзамещенным олефиновым соединениям).

Соединения, образующиеся в хлорорганическом синтезе, являются продуктами комплексной переработки минерального и органического сырья: поваренной соли, при электролизе которой получают хлор, и нефти или природного газа — исходных субстанций для получения органических продуктов. При этом масштабы потребления хлора должны строго соотноситься с масштабами

потребления каустической соды, образующейся наряду с хлором в процессе электролиза.

Объем мирового производства хлора составил в 2023 г. порядка 70 млн. тонн. При этом более 80% выпускаемого хлора находит применение в химической промышленности, в основном для получения продуктов хлорорганического синтеза.

Наиболее крупные потребители хлора — такие продукты как винилхлорид и, далее, поливинилхлорид, эпихлоргидрин, хлорметаны, перхлорэтилен, хлорпарафины и другие. Масштабы их производства и потребления исчисляются сотнями тысяч и миллионами тонн в год.

Хлорорганические соединения не встречаются в природе и полностью являются продуктами антропогенной деятельности. Первым синтезированным хлорорганическим соединением, по-видимому, был 1,2-дихлорэтан, полученный И. Дейманом и П. ван Труствейком с соавт. в 1795 г. и названный “маслом голландских химиков” [1]. Хронологически следующими значимыми событиями стали синтез винилхлорида, осуществленный Ю. Либихом и А.-В. Реньо в 1835 г. омылением дихлорэтана [2], а также

получение хлорзамещенных соединений метана, впервые описанное Ж. Дюма.

Понимание практической значимости хлорорганических соединений наступило уже в XX в., что способствовало в 1950–70-х гг. резкому росту объемов производства хлорорганических продуктов.

Перенос хлора в процессах синтеза хлорорганических соединений осуществляется путем реализации разнообразных реакций, среди которых следует выделить хлорирование, гидрохлорирование, дегидрохлорирование, окислительное (окси)хлорирование. При переработке отходов хлорорганических производств определенное значение имеют т. н. реакции “обесхлоривания”, в частности, окисление или гидрирование хлорорганических соединений.

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

2. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

2.1. Реакции хлорирования

Процессы газофазного хлорирования являются основным промышленным методом переработки парафиновых углеводородов с получением их различных хлорзамещенных соединений. Как правило, хлорирование ведут в полном объеме при температуре 500°C и выше в адиабатическом режиме. Для обеспечения взрывобезопасности обычно применяют большой избыток исходного углеводорода, продуктов реакции или инертного разбавителя, что в свою очередь требует организации рецикла. Однако процессы хлорирования сопровождаются побочными реакциями карбонизации, деструкции и образованием больших количеств полихлоридов.

В работах [3, 4] было показано, что при введении в систему контакта с развитой поверхностью скорость хлорирования метана резко возрастает. Факт ускорения реакции связывается со значительным увеличением поверхности: для стеклянной насадки в 10 раз, для кварцевого песка в 300 раз. Использование кварцевого песка значительно снижает энергию активации по сравнению с объемным процессом: 78.5 и 154 кДж/моль соответственно.

С технологической точки зрения процесс целесообразно проводить в псевдоожиженном слое катализатора (контакта) с целью организации эффективного теплосъема и возможности варьирования соотношения хлора и углеводорода в широком диапазоне без специального разбавления реакционной смеси.

Осуществление процесса хлорирования в псевдоожиженном слое представляет в первую очередь интерес для процессов получения хлорпроизводных метана и этана, а также перхлоруглеродов.

Первые работы по хлорированию метана в псевдоожиженном слое катализатора относятся к середине 1960-х годов [5]. Было показано, что в псевдоожиженном слое различных катализаторов (активный уголь, пемза, кварцевый песок и т. д.) в интервале температур 250–500°C и стехиометрическом соотношении $Cl_2 : CH_4 = 4$ идет преимущественное образование четыреххлористого углерода (CCl_4). В результате изучения влияния температуры, соотношения реагентов и природы катализатора на состав реакционного продукта были выбраны условия (температура – 350–360°C, мольное соотношение $Cl_2 : CH_4 = 3.6 : 1$, катализатор – активный уголь), обеспечивающие выход CCl_4 не менее 90%.

На основании комплекса лабораторных и опытных исследований выполнено математическое моделирование процесса хлорирования метана в псевдоожиженном слое катализатора [6]. Расчет процесса по двухфазной модели и сравнение с экспериментальными данными опытной проверки в реакторе диаметром 600 мм показали, что при температуре 360–390°C и соотношении $Cl_2 : CH_4 = (3.7–3.8) : 1$ имеет место полное связывание хлора; содержание CCl_4 в реакционном продукте составляет не менее 90 мас. %.

С современной точки зрения существенно больший интерес представляет преимущественное получение продуктов ограниченного хлорирования метана: метилхлорида, метиленхлорида и хлороформа. В результате исследований по изучению реакции хлорирования метана и его хлорпроизводных в псевдоожиженном слое силикагеля, активного угля и кварцевого песка было обнаружено, что в области температур 250–450°C в зависимости от вида катализатора сравнительная реакционная способность метана и его хлорзамещенных имеет вид:

на кварцевом песке: $CH_3Cl > CH_2Cl_2 > CH_4 > CHCl_3$,

на активном угле: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_4$.

Для исчерпывающего хлорирования метана до CCl_4 целесообразно в качестве катализатора использовать активный уголь, а для ограниченного хлорирования — песок и силикагель. Соотношение констант скорости хлорирования метана и хлорметанов, полученных при хлорировании на песке в интервале температур 250–450°C, составляет $k_1 : k_2 : k_3 : k_4 = 1.0 : 2.0 : 1.0 : 0.5$ [4].

Сравнительные исследования процессов термического и фотохлорирования метана, а также хлорирования в присутствии большой группы контактов, различающихся макроструктурой и химической природой (кварц, перлит, кокс, силикагели), при температурах 275–400°C были проведены в работе [7]. В частности, показано, что процессы каталитического и фотохлорирования подчиняются одинаковым закономерностям: дробный порядок по метану (0.5–0.6) и близкий к первому порядок по хлору (0.8–1.0). Энергия активации в зависимости от природы контакта изменяется от 100 до 117 кДж/моль. Скорость реакции описывается уравнением:

$$r = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} P_{\text{CH}_4}^{0.5} P_{\text{Cl}_2}.$$

Установлено, что реакция хлорирования в присутствии пористых контактов протекает по гетерогенно-гомогенному механизму с генерацией атомарного хлора поверхностью контакта.

Хлорирование метана возможно и в присутствии хлоридов металлов, нанесенных на пористый носитель [8]. Как правило, используют хлориды металлов переменной валентности. Применение таких катализаторов снижает энергию активации процесса, повышает его скорость и выход продуктов глубокого хлорирования. Каталитические свойства таких систем также связываются с их способностью к генерированию атомарного хлора.

Важное значение имеют зависимости показателей процесса хлорирования от фактора масштабного перехода. Так, при увеличении

диаметра аппарата наблюдалась неудовлетворительная воспроизводимость лабораторных данных применительно к значениям конверсии реагентов и состава хлорметанов, а также к выходу побочных продуктов и сажеобразованию. Сопоставление данных, полученных в реакторах различного диаметра (от 50 до 600 мм), изучение плотной и пузырьковой фазы псевдоожиженного слоя позволило авторам предположить наличие локальных перегревов не в пузырьках, а в плотной фазе, так называемых “сгущениях” частиц, и в связи с этим предложить трехфазную модель псевдоожиженного слоя [9]. Такая трактовка требует дополнительных подтверждений.

Как и в случае метана, каталитическое хлорирование этана в отличие от хлорирования в объеме дает возможность осуществлять процесс в более мягких условиях и, следовательно, более селективно. В зависимости от выбранных условий и природы катализатора хлорирование можно проводить направленно, с преимущественным получением как одного хлорэтана, так и ряда хлорпродуктов. В качестве катализаторов хлорирования этана был испытан ряд материалов. Показано, что вещества с развитой поверхностью способствуют глубокому хлорированию с образованием полихлоридов, а с мало развитой поверхностью — ограниченному хлорированию с преимущественным образованием несимметричных хлорэтаноов [10].

В работе [11] изучена кинетика реакции хлорирования этана, этилхлорида и 1,1-дихлорэтана в псевдоожиженном слое модифицированного силикагеля с мало развитой поверхностью. Выбор такого силикагеля обусловлен лучшими результатами в его присутствии по сравнению с каолином, пемзой, кварцевым песком и активным углем. Изучение реакции в диапазоне температур 170–350°C позволило предложить схему последовательно-параллельных реакций (схема 1).

Скорости расходования этана, хлорэтана и 1,1-дихлорэтана и скорости образования 1,1- и 1,2-дихлорэтаноов, 1,1,1-трихлорэтана описываются уравнением:

$$r = A_{\text{exp}}(-E / RT) P_{\text{RHCl}} P_{\text{Cl}_2}.$$

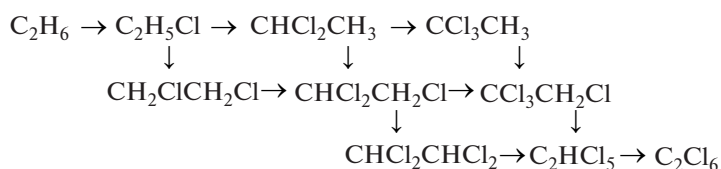
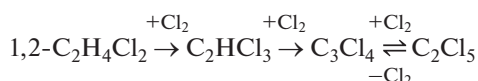


Схема 1. Последовательно-параллельные реакции превращений этана и его хлорпроизводных.

Полученные кинетические зависимости позволяют расчетным путем оценить скорость реакций и выход продуктов в процессе хлорирования

Каталитическое хлорирование хлоралканов можно рассматривать как один из вариантов переработки хлорорганических отходов в растворители — три- и перхлорэтилен. Как правило, хлорирование протекает при высоких температурах ($>500^\circ\text{C}$). В зависимости от вида катализатора меняется селективность образования продуктов. Например, при хлорировании 1,2-дихлорэтана на активном угле получается преимущественно перхлорэтилен, а на пемзе и силикагеле — смесь три- и перхлорэтилена [11, 12, 13]. Процесс хлорирования на активном угле в интервале $350\text{--}550^\circ\text{C}$ при соотношении Cl_2 : хлорпроизводные $\text{C}_2 = 3 : 1$ определяется скоростью хлорирования три- и перхлорэтилена в уравнении:



В работе [13] приведены уравнения для констант скорости этих реакций. Значения констант хорошо согласуются с экспериментальными результатами для исходных хлорпроизводных: 1,2-дихлорэтана, этилхлорида, 1,1,2-трихлорэтана и смесей разного состава.

При изучении стадии хлорирования тетрахлорэтана (перхлорэтилена) показано, что при температуре выше 400°C взаимные превращения перхлорэтилена и гексахлорэтана находятся в равновесии [13]. Процесс одновременного получения три- и перхлорэтилена на силикагеле в диапазоне температур $350\text{--}450^\circ\text{C}$ можно представить схемой 2.

Эта схема не отражает истинного механизма процесса, но полученные значения констант скорости позволяют рассчитать состав продуктов, образующихся при хлорировании полихлоридов C_2 и их смесей. В зависимости от условий процесса и соотношения исходных реагентов состав продуктов можно варьировать в широких пределах, что в свою очередь дает возможность

разрабатывать различные варианты переработки хлорорганических отходов.

Такие процессы были реализованы в промышленных условиях. В частности, при хлорировании хлорорганических отходов в псевдоожиженном слое песка при температуре $500\text{--}530^\circ\text{C}$ и времени контакта 10 с в адиабатическом режиме степень превращения отходов близка к 100%, выход перхлоруглеродов равен 90–92%, соотношение перхлорэтилена и тетрахлористого углерода (CCl_4) составляет 1 : 1. CCl_4 может быть возвращен в процесс и переработан в дополнительное количество перхлорэтилена за счет реакции дехлорирования.

Закономерности реакций газофазного хлорирования олефинов, в частности, этилена, схожи с хлорированием предельных углеводородов. Применение псевдоожиженного слоя контакта (силикагеля, активированного угля, пемзы и др.) при температурах, превышающих 300°C , ведет к образованию полихлоридов и сажи. Выход винилхлорида составляет 60–80%, остальное — полихлориды и продукты деструктивного хлорирования. При условии эффективного отвода тепла степень деструктивного хлорирования несколько снижается. Промышленного значения данный процесс не имеет.

2.2. Реакции с использованием хлороводорода

В производстве основных хлорорганических продуктов традиционными методами хлорирования и дегидрохлорирования (см. ниже) примерно половина используемого хлора превращается в хлороводород. Сюда относятся процессы заместительного хлорирования алифатических, ароматических и жирно-ароматических углеводородов, дегидрохлорирования полихлоралканов или их исчерпывающее деструктивное хлорирование [14]. Основным направлением утилизации хлороводорода является химическая переработка, т.е. его применение для синтеза хлорорганических продуктов, что возможно с помощью реализации процессов окси- и гидрохлорирования. Сочетание процессов хлорирования и гидрохлорирования или оксихлорирования позволяет создать сбалансированные по хлору технологии практически всех многотоннажных

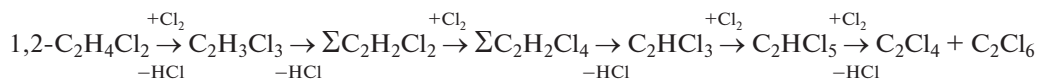
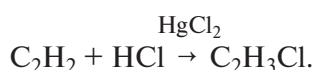


Схема 2. Получение три- и перхлорэтилена последовательным хлорированием 1,2-дихлорэтана и его хлорпроизводных. $T = 350\text{--}450^\circ\text{C}$.

производств хлорорганических продуктов. Процессы гидрохлорирования и оксихлорирования характеризуются разнообразием используемых катализаторов, кинетических и технологических закономерностей, а также аппаратного оформления.

Процессы гидрохлорирования. Классические примеры утилизации хлороводорода — гидрохлорирование ацетиленов с получением винилхлорида и взаимодействия метанола с хлороводородом с образованием метилхлорида.

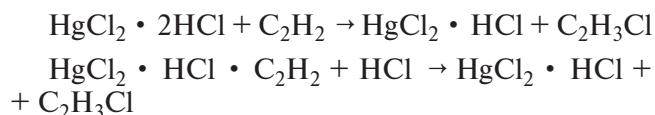
Гидрохлорирование ацетиленов — старейший способ получения хлорорганических соединений, в частности, винилхлорида.



Впервые реакция была осуществлена германским химиком Ф. Клатте в 1912 г. [15]. В промышленных условиях процесс был реализован компанией BASF в 1929 г. Процесс, характеризующийся простотой технологического оформления, протекает в неподвижном слое катализатора в реакторах трубчатого типа при температуре 120–220°C. Катализатором является дихлорид ртути (сулема), нанесенный на активированный уголь (АУ) в количестве 10–12 мас. %. Катализатор характеризуется высокой активностью и селективностью: степень превращения ацетиленов превышает 99%, селективность образования винилхлорида составляет 98–99%. Его активность в зависимости от условий проведения реакции колеблется в пределах $(0.43\text{--}2.14) \times 10^{-3}$ моль $\text{кг}^{-1} \text{с}^{-1}$. Как правило, гидрохлорирование проводят в режиме с 5–10%-м избытком хлороводорода. Единичная производительность реактора — 2–10 тыс. тонн в год. Срок службы катализатора в промышленных условиях колеблется от 0.5 до 1 года [16]. Необходимо отметить, что многочисленные попытки разработки альтернативного катализатора, не содержащего дихлорид ртути в качестве активного компонента и обладающего такими же высокими эксплуатационными характеристиками, не принесли успеха [12].

Согласно данным адсорбционных измерений [17, 18], связь HgCl_2 —АУ имеет химическую природу, и поэтому адсорбцию реагентов следует рассматривать как реакцию образования поверхностных компонентов $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ и др. А.И. Гельштейном с соавт. в качестве активного центра принят комплекс

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$ [19], который через ряд интермедиатов превращается в винилхлорид по стадиям:



Уравнение скорости реакции выглядит следующим образом:

$$r = \frac{k P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{HCl}}}{1 + b_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{C}_2\text{H}_2} + b_{\text{HCl}} P_{\text{HCl}}},$$

где $k = 1.03 \times 10^3 \times \exp(-2700/T)$, моль $\text{л}^{-1} \text{ч}^{-1} \text{МПа}^{-2}$; $b_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1.65 \times 10^{-4} \times \exp(41000/T)$, МПа^{-1} ; $b_{\text{HCl}} = 9.47 \times 10^{-4} \times \exp(4900/T)$, МПа^{-1} ; $P_{\text{C}_2\text{H}_2}$, P_{HCl} — парциальные давления соответствующих компонентов.

Согласно Х. Шенкару и Д. Агню [20], существует два механизма реакции при различных температурах:

1) ниже 140°C ацетилен и хлористый водород адсорбируются на различных участках и реагируют на поверхности с образованием винилхлорида, который медленно десорбируется в газовую фазу;

2) при температуре выше 140°C количество адсорбированного ацетиленов мало и идет взаимодействие между ацетиленом из газовой фазы и адсорбированным хлоридом водорода.

В каталитической системе $\text{MgCl}_2/\text{АУ}$ активный уголь является не инертным носителем, а активным компонентом, и поэтому его химическая природа и структура оказывают заметное влияние на свойства катализатора. В работе [16] О.Н. Темкиным показано, что преобладающая роль в процессе гидрохлорирования ацетиленов принадлежит переходным порам с диаметром более 1 нм: чем больше переходных пор, тем активнее адсорбируется дихлорид ртути и тем активнее и стабильнее катализатор.

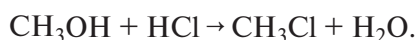
Согласно О.Н. Темкину [16], активность и стабильность катализатора в значительной степени зависят от наличия поверхностных функциональных групп. Например, увеличение содержания карбонильных групп понижает активность и стабильность катализатора, по-видимому, по причине способности к восстановлению дихлорида ртути вплоть до металлической ртути, а фенольные группы могут повышать стабильность за счет их окисления до хинонов.

Высокая активность ртутных катализаторов имеет обратную сторону — повышение нагрузки

реакционной смеси при условии неравномерного распределения активности по слою катализатора сдвигает область максимальных тепловыделений процесса в участок слоя с большей каталитической активностью. Именно поэтому, несмотря на то что процесс гидрохлорирования протекает в кинетической области, при увеличении нагрузки реакционной смеси максимальная температура в слое возрастает (иными словами, тепловыделение в реакторе с повышением нагрузки растет быстрее, чем теплоотвод) [12]. Это приводит к существенным ограничениям единичной мощности промышленных реакторов, не превышающей, как правило, 2–10 тыс. тонн винилхлорида в год. Еще одним существенным недостатком процесса является высокая стоимость ацетилена.

И хотя в Китае рост объемов выпуска винилхлорида, по разным оценкам до 14–18 млн. тонн в год, достигнут, в основном, именно за счет процессов гидрохлорирования ацетилена, в последние годы наблюдается тенденция к созданию многотоннажных производств винилхлорида на основе этилена и выводу из эксплуатации ацетиленовых комплексов.

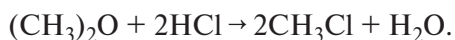
Один из успешно реализованных в промышленности процессов – взаимодействие метанола с хлороводородом с получением метилхлорида:



В качестве побочного продукта реакции образуется диметиловый эфир:



Диметиловый эфир также взаимодействует с хлороводородом:



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

Синтез метилхлорида в газовой фазе реализован в промышленных условиях в достаточно широких масштабах. Процесс ведут в неподвижном слое катализатора в кожухотрубчатом аппарате при температуре 200–250°C, времени контакта 15–20 с и мольном соотношении $\text{HCl} : \text{CH}_3\text{OH} = (1.1–1.3) : 1$. Катализатором является хлорид цинка на носителе (активный уголь, оксид алюминия). В указанных условиях степень превращения метанола превышает 98%, селективность

по метилхлориду ~99%, активность катализатора составляет 1.4×10^{-3} моль $\text{кг}^{-1} \text{с}^{-1}$ [21].

На системах $\text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ZnCl_2/AU в диапазоне температур 150–250°C изучена кинетика реакции. Скорость реакции описывается уравнением второго порядка:

$$r = k P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{HCl}}.$$

Каталитическая активность хлоридов металлов обусловлена совокупной способностью к комплексообразованию с метанолом и хлороводородом, причем в ходе процесса образуется тройной комплекс катализатора с реагентами [21, 22].

Как и при гидрохлорировании ацетилена, производительность реактора лимитируется в большей степени теплоотводом, чем активностью катализатора. Решению этой проблемы помогает использование двухполочного адиабатического реактора с промежуточным теплообменом. Режим работы агрегата: 130–330°C, время контакта – 1.2 с, мольное соотношение $\text{HCl} : \text{CH}_3\text{OH} = 1.3$. Производительность такого реактора в 3–4 раза превышает соответствующее значение в трубчатых реакторах при сохранении активности и селективности на уровне 99%. Помимо высокой единичной мощности полочный реактор характеризуется простотой конструкции и легкостью операций по загрузке и выгрузке катализатора.

Резервы дальнейшей интенсификации процесса получения метилхлорида из метанола заложены в усовершенствовании катализатора и, главным образом, носителя. Для поддержания высокой термостабильности катализатора и снижения уноса активного компонента возможно использование модифицирующих добавок к хлорцинковому контакту [22, 23].

Реакции гидрохлорирования этилена и хлоролефинов характеризуются выделением тепла и значительным уменьшением энтропии. В табл. 1 представлены термодинамические параметры некоторых реакций и значения равновесных выходов соответствующих хлорэтаноов [13].

Таким образом, равновесный выход целевых продуктов в реакциях газофазного гидрохлорирования олефинов и хлоролефинов невелик и с повышением температуры снижается. Например, при 100°C только при гидрохлорировании этилена и винилхлорида равновесный выход целевых продуктов – этилхлорида и 1,1-дихлорэтана – может быть практически

Таблица 1. Термодинамические параметры реакций и значения равновесных выходов хлорэтано в реакциях гидрохлорирования этилена и хлоролефинов

Реакция	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ кДж/моль	$-\Delta S^{\circ}_{298}$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	Выход при давлении 0.1/1 МПа		
			100°C	150°C	200°C
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	71.72	128.4	0.98/0.99	0.92/0.97	0.73/0.91
$\text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHCl}_2$	72.81	143.8	0.93/0.98	0.74/0.92	0.52/0.83
цис- $\text{CHCl}=\text{CHCl} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$	48.10	137.2	0.14/0.54	0.03/0.20	0.02/0.06
транс- $\text{CHCl}=\text{CHCl} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$	50.41	136.9	0.25/0.66	0.05/0.31	0.01/0.10
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{CCl}_3$	51.25	150.2	0.09/0.74	0.015/0.12	0.003/0.03

полным, причем для этого требуется повысить давления до 1 МПа. Авторы работы [24] предложили уравнение, удовлетворительно описывающее реакцию гидрохлорирования винилхлорида в газовой фазе:

$$r = k(A_1A_2 - A/K),$$

где r — скорость образования 1,1-дихлорэтана; k — константа скорости; A , A_1 , A_2 — активности 1,1-дихлорэтана, HCl и винилхлорида соответственно в газовой фазе; K — константа равновесия.

Выражение для константы равновесия как функции температуры имеет следующий вид:

$$\ln K = 8.096 + (14.135/T - 4.900 \ln T + 0.0054T - 21.09)/1.987.$$

Как и в процессах жидкофазного гидрохлорирования олефинов (более подробно о них будет сказано ниже), наиболее эффективными катализаторами реакций гидрохлорирования в газовой фазе являются кислоты Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4) на различных носителях — активированном угле, оксиде алюминия, силикагеле. Концентрация соли может варьироваться в достаточно широких пределах (1–20%). Как указывают авторы [25], наилучшие результаты при газофазном гидрохлорировании винилхлорида получены в случае применения катализатора ZnCl_2 (20%) на цеолите. В отсутствие катализатора гидрохлорирование олефинов в газовой фазе практически не идет из-за высокого активационного барьера (150–170 кДж/моль).

В целом, процессы газофазного гидрохлорирования олефинов не имеют серьезного прикладного значения, вследствие чего иссле-

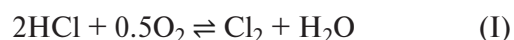
дования в этой области в последние годы практически не проводятся.

Процессы оксихлорирования. Оксихлорирование — процесс хлорирования углеводородов, протекающий при участии окисляющих агентов, в качестве которых обычно используют кислород, в частности, кислород воздуха. Источником хлора в этом процессе, как правило, является хлороводород. В качестве альтернативных хлорирующих агентов могут применять хлор, хлорид аммония или хлориды металлов переменной валентности [21].

Основной способ проведения оксихлорирования — газофазный процесс с использованием катализаторов на носителях. В качестве катализаторов почти исключительно используют соединения меди, в основном в форме дихлорида, с возможными добавками солей щелочных, редкоземельных и некоторых других металлов на пористых носителях разного состава и строения.

В зависимости от исходного углеводородного сырья и температуры процессы оксихлорирования могут осуществляться по различным механизмам, обобщенные схемы которых были предложены в [26].

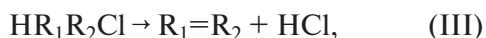
Механизм 1. Сопряжение реакции окисления хлористого водорода



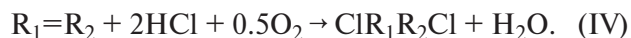
с реакцией заместительного хлорирования предельных углеводородов:



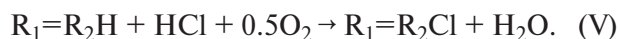
Механизм 2. Сопряжение реакций (II) и (III¹) механизма 1 с реакцией дегидрохлорирования предельных хлорпроизводных углеводородов:



Механизм 3. Реакция присоединительного оксихлорирования непредельных углеводородов:



Механизм 4. Реакция заместительного оксихлорирования непредельных углеводородов:



При оксихлорировании также неизбежно протекают побочные реакции глубокого окисления углеводородов и хлоруглеводородов до моно- и диоксида углерода, причем селективность образования этих продуктов может достигать 10–20%. Это в ряде случаев ставит под сомнение возможность практической реализации того или иного процесса. Вышеизложенное указывает на то, что оксихлорирование углеводородов является сложным многомаршрутным процессом, условия которого должны подбираться в зависимости от поставленной задачи.

Основой для процесса оксихлорирования послужила газофазная реакция (I) окисления хлороводорода с образованием молекулярного хлора и воды, открытая Г. Диконом в 1868 г. [12].

Окисление хлороводорода до хлора – обратимая реакция, протекающая обычно при температуре около 400°C. Зависимость константы равновесия от T имеет вид [27]:

$$\lg K_p = 6104.0/T - 7.0994.$$

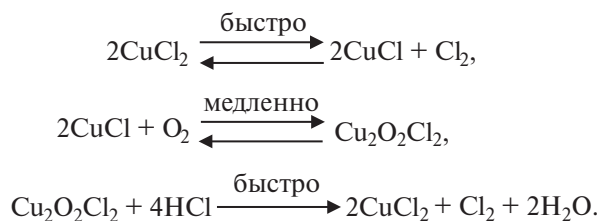
Величины K_p и степени конверсии HCl и O₂ заметно снижаются с повышением температуры процесса. Увеличение избытка кислорода и рост давления приводят к возрастанию степени конверсии HCl и содержания Cl₂ в реакционной смеси, но в интервале температур 600–700 К, когда скорость процесса достаточно высока, равновесная конверсия HCl не достигает 90%.

При совместном протекании реакций Дикона (I) и хлорирования (II), (III¹) равновесие реакции сдвигается за счет расходования хлора, вследствие чего может иметь место почти полное

превращение HCl. По этой причине все реакции оксихлорирования алканов, алкенов, а также их хлорпроизводных практически необратимы в рабочем интервале температур [28].

В условиях окисления HCl и высокотемпературного оксихлорирования каталитически активные компоненты, как правило, смеси хлоридов меди, щелочных и редкоземельных элементов, находятся на поверхности носителя в состоянии расплава. Появление в процессе хлоридов одновалентной меди, как и введение в систему хлоридов щелочных металлов, приводит к снижению температур плавления эвтектик в используемых катализаторах.

На основе результатов кинетических и адсорбционных исследований была предложена общая схема реакции Дикона в присутствии хлормедных катализаторов [26, 29, 30]:



Этой схеме соответствует следующее кинетическое уравнение:

$$r = 4k K [\text{CuCl}_2]^2 P_{\text{O}_2}/P_{\text{Cl}_2} = k^1 P_{\text{O}_2}/P_{\text{Cl}_2},$$

где K – константа равновесия термической диссоциации хлорида меди; k – константа скорости адсорбции кислорода.

Наиболее значимыми с прикладной точки зрения процессами, в которых превращения углеводородов реализуются посредством реакции Дикона, являются оксихлорирование низших парафинов – метана и этана.

Окисление HCl в присутствии метана протекает по кинетическим закономерностям, установленным для процесса Дикона, т.е. независимо от наличия в реакционной смеси хлорметанов. Была также выявлена общность кинетических закономерностей образования хлорметанов в реакциях оксихлорирования и прямого хлорирования в присутствии системы CuCl₂–KCl. Обе реакции характеризуются первым кинетическим порядком по метану, дробным по хлору и практически одинаковыми значениями энергии активации (113 кДж/моль). Скорости оксихлорирования и хлорирования могут быть описаны

уравнением степенного вида, где порядок по кислороду меняется от 0 до 0.25 [26, 31, 32]:

$$r = k P_{\text{CH}_4} P_{\text{Cl}_2}^{0.6} P_{\text{O}_2}^{-n}.$$

Окисление HCl протекает во всем объеме расплава на катализаторе, в то время как реакции хлорирования метана и хлорметанов, а также их окисление — на поверхности расплава. Кроме того, эти реакции идут на разных активных центрах, причем присутствие катиона переходных металлов в центрах, на которых происходит хло-

рирование, не обязательно. Реакция хлорирования метана до 425°C протекает преимущественно по гетерогенному механизму, а при более высоких температурах превалирующим может быть гетерогенно-гомогенный механизм с квадратичным обрывом цепи по хлору [33, 34].

Кинетические закономерности побочных реакций окисления метана и его хлорпроизводных характеризуются первым порядком по органической молекуле и кислороду [20]. Соотношение скоростей окисления метана и хлорметанов в интервале температур 300–450°C следующее:

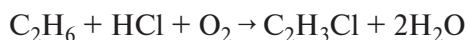
$r_{\text{CH}_3\text{Cl}}$	$r_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$	r_{CHCl_3}	r_{CH_4}	r_{CCl_4}
1	0.5	0.33	0.8	0.033

Сравнение активности большого числа катализаторов показало, что наиболее активной является система $\text{CuCl}_2\text{—KCl—LaCl}_3$ (возможно использование хлоридов и других редкоземельных элементов) [35]. Носители могут быть разными, но должны иметь ограниченно развитую поверхность [36].

Технологическое оформление процесса оксихлорирования метана может быть различным, с использованием псевдооживленного или неподвижного слоя катализатора. Возможна комбинация обоих вариантов, обеспечивающая эффективный теплосъем и высокую степень превращения исходных реагентов.

Проверка процесса оксихлорирования метана на опытной установке в трубчатом реакторе с диаметром трубки 34 мм и длиной 5 м показала, что при температуре 350°C, времени контакта 15 с и мольном соотношении $\text{CH}_4 : \text{HCl} : \text{O}_2 = 1.5 : 1.6 : 0.8$ значения конверсии реагентов HCl, CH_4 , O_2 составили 65, 18.6 и 75% соответственно. Селективность образования продуктов глубокого окисления не превышала 1% в расчете на поданный метан. Реализация процесса оксихлорирования метана в промышленных условиях может привести к созданию сбалансированной по хлору схемы производства хлорметанов. Однако такой промышленный процесс пока не реализован.

Газофазный каталитический процесс окислительного хлорирования этана до винилхлорида как целевого продукта по суммарному уравнению



представляет совокупность двух последовательных, кинетически независимо протекающих ре-

акций: окисление хлороводорода до хлора и хлорирование этана.

Пик исследовательских работ в этом направлении пришелся на 1970–80-е гг. и был сопряжен с существенной дешевизной природного газа в сравнении с аномально высокими ценами на нефтяное сырье в этот период.

Процесс протекает в присутствии традиционных катализаторов Дикона — хлорида меди с добавками на инертном носителе в интервале температур 350–600°C. В зависимости от условий его реализации возможно образование широкой гаммы хлорпроизводных этана и этилена. Для получения предельных хлорзамещенных углеводородов, например, дихлорэтана, процесс следует проводить при относительно невысоких температурах 350–400°C. Для преимущественного образования винилхлорида предпочтительно повышение температуры до 450–550°C.

Как и при оксихлорировании метана, реакции образования хлора и последующего хлорирования идут на различных активных центрах. Оксихлорирование этана и хлорпроизводных этан-этиленового ряда представляет собой сложный гетерогенно-гомогенный процесс, протекающий через ряд параллельно-последовательных стадий хлорирования, дегидрохлорирования, дехлорирования и сопровождается реакциями глубокого окисления исходных веществ и полупродуктов. Общая схема превращений этана приведена ниже (схема 3) [37].

При проведении процесса при температуре 500–550°C основными продуктами являются винилхлорид и этилен, суммарный выход которых достигает 80% [38]. Скорость убыли этана не за-

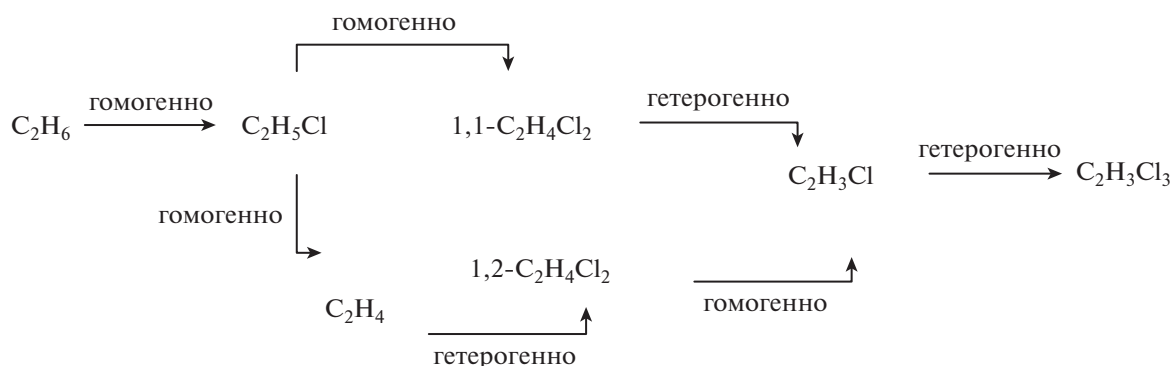


Схема 3. Общая схема превращений этана при его оксихлорировании.

висит от парциального давления HCl и хорошо описывается следующим уравнением [39]:

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6} = k_1 P_{\text{C}_2\text{H}_6} P_{\text{Cl}_2}^{0.5}.$$

Величины наблюдаемых энергий активации реакций превращения предельных соединений составляют 125–137 кДж/моль [26].

Аналогичным закономерностям подчиняется и скорость убыли хлорпроизводных этана за исключением 1,1-дихлорэтана. Скорость его превращения не зависит от парциального давления хлора и подчиняется уравнению 1-го порядка. Единственный продукт превращения 1,1-дихлорэтана – винилхлорид [40].

В ходе процесса оксихлорирования этана протекают также побочные реакции окисления углеводородов и их хлорзамещенных с образованием оксидов углерода. Скорость реакций окисления описывается уравнением:

$$r = k P_i P_{\text{Cl}_2}^{0.5} P_{\text{O}_2}.$$

Основной вклад в скорость образования продуктов глубокого окисления вносят ненасыщенные соединения [41]; при этом введение одного атома хлора в молекулу резко (в 7–8 раз) повышает скорость окисления. Дальнейшее увеличение количества атомов хлора уменьшает выход продуктов CO_x : три- и тетрахлорэтен в условиях процесса практически не окисляются.

Технологические аспекты процесса оксихлорирования этана можно оценить на примере результатов исследований в псевдооживленном слое катализатора [42]. Для солевой композиции $\text{CuCl}_2 + \text{KCl}$ природа носителя в значительной степени влияет на степень превращения этана и селективность образования продуктов реак-

ции. Наилучшие результаты получены при использовании носителей, удельная поверхность которых не превышает 10 м²/г. Селективность процесса по винилхлориду составляет 35–40% при степени превращения этана ~95% [36, 43]. При таких значениях конверсии реагентов и в присутствии водяного пара (одного из продуктов процесса) происходят вторичные превращения: восстановление винилхлорида до этилена и окисление ацетилена до оксида углерода. Опытная проверка результатов лабораторных исследований процесса оксихлорирования этана в реакторе диаметром 200 мм подтвердила их воспроизводимость с учетом факторов масштабного перехода. Тем не менее, процесс оксихлорирования этана до настоящего времени не реализован в промышленных условиях.

Основные закономерности, наблюдаемые в процессе оксихлорирования этана, справедливы также для оксихлорирования хлорзамещенных углеводородов этан-этиленового ряда. Интерес к этим реакциям связан с необходимостью квалифицированной переработки хлорорганических отходов, образующихся во многих процессах получения хлорорганических продуктов. Целевые продукты процесса оксихлорирования хлорзамещенных углеводородов C_2 – ценные хлорорганические растворители – три- и перхлорэтилен. Катализатором процесса является, как правило, смесь хлоридов меди и калия, нанесенная на пористый носитель. Возможна активация катализатора за счет введения различных промоторов, в том числе для снижения температуры плавления смеси солей на поверхности катализатора [44]. Так же, как и в процессе оксихлорирования этана, предпочтительно использование носителей с низким значением удельной поверхности (до 10 м²/г) с целью снижения образования побочных продуктов глубокого окис-

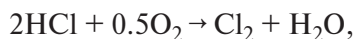
ления. При температуре 390–410°C и времени контакта 20–30 с в системе с неподвижным слоем катализатора конверсия дихлорэтана достигает 100%, селективность образования суммы три- и перхлорэтилена находится на уровне 70–80%, селективность образования продуктов окисления составляет 5–8% [21]. Скорость реакции оксихлорирования хлоралканов описывается выражением, аналогичным принятому для оксихлорирования этана.

Большим преимуществом процесса получения растворителей из хлорированных углеводородов C_2 методом оксихлорирования по сравнению с высокотемпературным хлорированием является практически полное отсутствие в продуктах высококипящих перхлоруглеродов (гексахлорбутadiен, гексахлорэтан), утилизация которых затруднена. К недостаткам относится образование оксидов углерода. Повышение температуры приводит, как правило, к увеличению выхода оксидов. Это, впрочем, не играет существенной роли, так как компенсируется фактом практически полной утилизации хлорорганических отходов с получением ценных товарных продуктов. Подробная информация по этому процессу приведена, например, в работе [12].

Возможным вариантом осуществления оксихлорирования хлорированных углеводородов может быть их окислительное дегидрирование. На примере 1,1,2,2-тетрахлорэтана процесс описывается следующим уравнением:



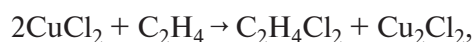
К основным преимуществам этого процесса относятся возможность использования в качестве исходного реагента, кроме хлоралкана, лишь кислорода (воздуха) и образование воды вместо хлороводорода или хлоридов металлов при получении хлоролефинов газофазным или жидкофазным дегидрохлорированием. Процесс окислительного дегидрирования представляет собой сложную совокупность реакций дегидрохлорирования, окисления и хлорирования промежуточных продуктов, протекающих по схеме:



Доказательством такой последовательности является тот факт, что максимальную селективность при сравнительно высокой активности проявляет хлормедный катализатор, обычно применяемый в реакциях оксихлорирования, а скорость всего процесса определяется стадией окисления хлороводорода [21, 45].

Окислительное дегидрирование 1,1,2,2-тетрахлорэтана оптимально проводить при температуре 390–410°C и времени контакта 20–30 с, что позволяет иметь при практически полной конверсии тетрахлорэтана селективность по сумме три- и перхлорэтилена более 80% [46]. В промышленных условиях процесс окислительного дегидрирования полихлорэтанов пока не реализован.

Из процессов окислительного хлорирования наибольшее практическое значение имеет окислительное хлорирование этилена с получением 1,2-дихлорэтана как ключевая стадия сбалансированной схемы производства винилхлорида. Окислительное хлорирование этилена протекает на катализаторах, содержащих CuCl_2 , при значительно более низких (200–300°C) температурах, чем процессы Дикона или оксихлорирование предельных углеводородов, и не включает стадию окисления HCl . Механизм оксихлорирования предусматривает стадию взаимодействия этилена с CuCl_2 , в результате которого образуется восстановленная форма меди:



Эта схема подтверждается наличием в катализаторе одно- и двухвалентной форм меди, причем с повышением температуры оксихлорирования содержание Cu^+ увеличивается [13].

Кинетика процесса оксихлорирования этилена была изучена рядом авторов [47–53]. Установлено, что хлороводород способствует лучшему диспергированию солевой фазы, а скорость процесса в упрощенном виде может быть записана уравнением:

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

На основании кинетических данных предполагается, что взаимодействие катализатора с этиленом протекает медленно и предшествует стадии реокисления катализатора с участием кислорода. Отсутствие зависимости скорости от парциального давления HCl позволяет полагать,

что адсорбция HCl на катализаторе, являющаяся первичным актом процесса, протекает быстро.

Важнейшую роль в протекании процесса играет природа носителя. В отличие от силикагеля, практически инертного по отношению к солевым системам, использование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению акцепторной способности катиона меди за счет образования мостиковых связей между катионами меди и катионами носителя. Это облегчает разрыв двойной связи этилена при его взаимодействии с катионами меди. Хлористый водород участвует не только в повышении дисперсности солевой фазы на поверхности катализатора, но также в формировании каталитически активных центров на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и регенерации исходного состояния меди. Роль кислорода не сводится лишь к окислению Cu^+ до Cu^{2+} , он также способствует миграции ионов хлора с образованием CuCl_2 [54].

Наряду с хлоридом меди в катализаторы оксихлорирования этилена могут вводиться в качестве промоторов или стабилизаторов хлориды таких металлов, как лантан, магний, калий и др., которые, с одной стороны, увеличивают способность катионов меди к координационному связыванию с олефинами, а с другой — способствуют уменьшению доли побочных реакций, в частности, реакций глубокого окисления [13].

Побочные продукты в процессе оксихлорирования этилена могут быть условно разделены на две группы:

1) побочные хлорорганические продукты, которые включают в себя большую часть хлорзамещенных углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_2$ как парафинового, так и олефинового ряда;

2) продукты глубокого окисления — CO и CO_2 .

Ввиду того, что на долю оксидов углерода приходится до 70% этилена, превращающегося в побочные продукты, исследование условий их формирования является важной прикладной задачей. Показано [12], что скорость образования продуктов CO_x описывается уравнением типа:

$$r = k_H P_i P_{\text{O}_2}^{0.5}.$$

где k_H — наблюдаемая константа скорости, i — этилен или дихлорэтан, причем скорость окисления дихлорэтана примерно вдвое выше таковой этилена. Окисление этилена и дихлорэтана протекает, в основном, на активных центрах, содержащих фазы CuCl_2 и $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, избыточных относительно взаимодействия с носителем [55, 56].

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

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

В промышленных условиях конверсия HCl практически полная, а селективность образования 1,2-дихлорэтана достаточно высока как в псевдоожиженном, так и в неподвижном слое катализатора. Выход 1,2-дихлорэтана по этилену и хлороводороду превышает 98%. Температура процесса в псевдоожиженном слое катализатора обычно 210–240°C. Поскольку реакция оксихлорирования этилена весьма экзотермична (238 кДж/моль), из реакторов необходимо отводить большое количество тепла. Так как псевдоожиженный слой практически изотермичен, то условия процесса одинаковы по всему слою. Оптимальная температура процесса достигается, прежде всего, за счет изменения режима работы охлаждающих элементов. По этой причине активность катализатора мало влияет на поддержание температуры. Выбор катализатора основан главным образом на его стойкости к истиранию, способности к оживлению слоя и селективности. Катализаторы, работающие в псевдоожиженном слое, должны иметь прочную структуру, чтобы исключить возможность образования мелких частиц. Необходимо также избегать слипания его частиц, которое может нарушить режим псевдоожиженного слоя или даже полностью исключить его образование [57].

Агломерация частиц характерна для катализаторов, в состав которых входят избыточные относительно взаимодействия с носителями фазы хлорида и гидроксохлорида меди. В режиме с преимущественным содержанием хлористого водорода в катализаторе происходит разрушение алюминатов одновалентной меди с образованием CuCl , нарушением баланса CuCl—CuCl_2 и формированием нестехиометрического комплекса $\text{HCuCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с низкой температурой плавления (145°C) [55, 58]. В работе [12]

показано, что оптимальным является катализатор с максимальным атомным соотношением Al : Cu на внешней поверхности зерна. В этом случае на поверхности находится не более 25% всей меди, содержащейся в катализаторе. Именно это определяет возможность работы с малым (не более 2%) избытком этилена по отношению к хлористому водороду, а также низкую селективность процессов окисления, протекающих преимущественно на избыточных медьсодержащих структурах. Более подробная информация о взаимосвязи структуры катализаторов с их селективностью приведена в обзорах [59–61].

В работе [62] рассмотрены вопросы, связанные с увеличением единичной производительности промышленных реакторов псевдоожиженного слоя. Парадоксальным образом производительность реакторов может быть повышена за счет использования катализаторов с пониженной активностью. Уменьшение активности катализаторов на основе оксида алюминия обычно достигается за счет ввода хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов (Me), в основном K и Mg. Введение этих добавок в атомном соотношении Me/Cu = 1–2.5 приводит к снижению константы скорости реакции оксихлорирования при 220°C в 3–5 раз. Полнота превращения хлороводорода в этом случае может быть достигнута повышением температуры до 245–255°C. Селективность процесса остается при этом на уровне 98–98.5% за счет того, что скорость реакций окисления этилена или дихлорэтана с образованием оксидов углерода меняется, как правило, симбатно скорости основной реакции оксихлорирования.

Процесс оксихлорирования этилена может быть также осуществлен в неподвижном слое катализатора. Технология его существенно отличается от таковой процесса в псевдоожиженном слое. Ввиду сильной экзотермичности реакции оксихлорирования и возможности локальных перегревов, реакторный узел состоит обычно из трех последовательно соединенных реакторов. Воздух подается в каждый из реакторов; этилен и хлористый водород в полном объеме поступают в первый реактор. Конверсия хлористого водорода на выходе из последней секции приближается к 99%.

Процесс протекает при температуре 220–280°C. По этой причине требования к катализаторам, используемым в каждом из трех реакторов, могут быть различными. В качестве носителя обычно применяют оксид алюминия с удельной поверхностью 200–400 м²/г. Активными ком-

понентами являются хлориды меди и калия. Увеличение доли меди в катализаторе способствует повышению его активности. Активность катализаторов возрастает от первого реактора к третьему [57]; содержание хлорида меди в катализаторе в третьем по ходу реакторе достигает 18 мас. %.

Процесс оксихлорирования этилена в неподвижном слое катализатора несколько более селективен по сравнению с таковым в псевдоожиженном слое, однако более сложен в эксплуатации и менее технологичен. Поэтому выбор метода оксихлорирования определяется часто субъективными обстоятельствами. По состоянию на 2024 г. около 70% всех известных промышленных процессов реализованы в псевдоожиженном слое катализатора.

Окислительное хлорирование пропилена представляет промышленный интерес с точки зрения непосредственного получения аллилхлорида одностадийным замещением водорода на хлор. В области умеренных температур (150–350°C) на медьсодержащих смешанных солевых катализаторах основным продуктом процесса является 1,2-дихлорпропан [21]. Повышение температуры способствует образованию аллилхлорида, но одновременно ускоряет реакции глубокого окисления; возрастает также унос активной фазы с поверхности катализатора. При использовании традиционных катализаторов, например, CuCl₂–MgCl₂–LiCl/пемза необходимы высокие температуры (450–500°C). Селективность образования аллилхлорида достигает 90%, активность катализатора составляет 2.33 × 10⁻³ моль кг⁻¹ с⁻¹ [63]. Металлы платиновой группы более активны в этом процессе: температура может быть снижена до 240–260°C [64]. Предполагается, что аллилхлорид образуется в присутствии палладия через стадию π-аллильного комплекса; палладий при этом хлорируется (схема 4).

Скорость образования аллилхлорида можно представить уравнением:

$$r = k_2 K_1 [\text{PdCl}_2] [\text{Pd}] P_{\text{C}_3\text{H}_6},$$

где r – скорость реакции; K_1 – константа равновесия реакции взаимодействия пропилена с палладием; k_2 – константа скорости образования аллилхлорида.

В работе [26] показано, что солевые композиции хлорида меди с хлоридами щелочных металлов катализируют в условиях оксихлорирования лишь аддитивный процесс, а образо-

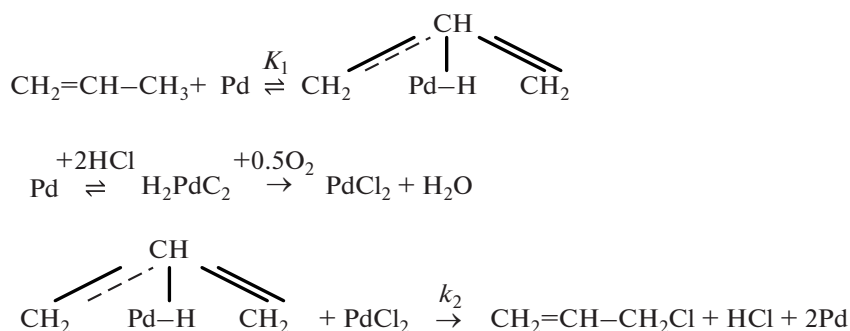


Схема 4. Образование аллилхлорида.

вание аллилхлорида происходит только за счет дегидрохлорирования 1,2-дихлорпропана. При этом смешанная система $\text{CuCl}_2\text{--PdCl}_2\text{--KCl}$ на носителе в зависимости от окислительно-восстановительных свойств реакционной среды способна катализировать тот или другой вид оксихлорирования. В частности, варьируя соотношение концентраций пропилена и кислорода, можно менять направленность процесса: избыток пропилена повышает выход аллилхлорида и наоборот — избыток кислорода способствует образованию 1,2-дихлорпропана [65].

Упомянем вкратце о процессе оксихлорирования бензола. Данный процесс был разработан в 1930-х гг. и был положен в основу синтеза фенола по методу Рашига. При этом монохлорбензол имеет и самостоятельное значение как исходное сырье для производства красителей (нитрохлорбензолы) и гербицидов. Основным компонентом катализатора, как и при оксихлорировании алифатических и олефиновых углеводородов, является хлорид меди. Возможна также добавка хлоридов щелочных металлов, например, лития. В качестве носителя применяют оксид алюминия, силикагель, цеолиты и др. Процесс оксихлорирования бензола можно проводить как в неподвижном, так и в псевдоожиженном слое катализатора. Условия проведения процесса: $150\text{--}300^\circ\text{C}$, соотношение $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{HCl} = 10 : 1$. Большой избыток бензола способствует подавлению вторичных реакций образования полихлорбензолов. Содержание монохлорбензола в сырье достигает 68% [66]. Для системы $\text{CuCl}_2\text{--KCl/Al}_2\text{O}_3$ скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка по бензолу и половинного по кислороду [67]. Подробнее закономерности процесса оксихлорирования бензола рассмотрены в обзоре [65]. Для большего понимания закономерностей процес-

са необходима его более детальная проработка. Это же относится и к выбору катализатора.

2.3. Реакции дегидрохлорирования

Дегидрохлорирование хлоралканов является основным методом получения хлорорганических продуктов, содержащих в молекуле двойные связи: винилхлорида, дихлорэтиленов, трихлорэтилена и др. Использование катализаторов в процессах дегидрохлорирования позволяет значительно (на $100\text{--}200^\circ\text{C}$) снизить температуру по сравнению с термическими процессами. Кроме того, применение катализаторов может менять направление дегидрохлорирования, что играет существенную роль при переработке несимметричных молекул, например, 1,1,2-трихлорэтана.

Наибольшее количество исследований посвящено процессу каталитического дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана, что в первую очередь связано с масштабами производства винилхлорида.

Каталитические системы для реакций дегидрохлорирования, как правило, представляют соли (чаще хлориды) металлов I и II групп на носителях с развитой поверхностью (активированный уголь, SiO_2 , Al_2O_3 и др.). Однако при высокой начальной активности все они в процессе 3–4 ч работы дезактивируются и, как правило, необратимо. Это обстоятельство является главным препятствием для внедрения процесса каталитического дегидрохлорирования в промышленную практику [12].

Скорость реакции дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана описывается уравнением 1-го порядка:

$$r = k \text{C}_{\text{дхэ}},$$

где k — наблюдаемая константа скорости, $\text{C}_{\text{дхэ}}$ — концентрация 1,2-дихлорэтана.

В зависимости от используемого катализатора энергия активации составляет 80–120 кДж/моль.

Наиболее перспективными могут считаться системы на основе активированных углей. Компания “Wacker-Chemie” применяла в промышленных условиях хлорид бария, нанесенный на активированный уголь [57]. Данные, полученные в работе [68], показывают, что на катализаторе $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 / \text{AU}$ при температуре 300–330°C конверсия дихлорэтана, превышающая в начальный период 99%, затем несколько снижается и стабилизируется на уровне 80%. Селективность образования винилхлорида достигает 88–90%, основным побочным продуктом является этилен, образующийся, по-видимому, за счет протекания реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана. Высказано предположение о том, что стабильность катализаторов, а также селективность процесса в большой степени зависят от соотношения основных и кислотных центров на поверхности активированного угля. В целом, по достигнутым показателям процесс каталитического дегидрохлорирования дихлорэтана пока не может конкурировать с реализованным в промышленных условиях процессом термического пиролиза, более подробная информация о котором приведена, например, в обзоре [69].

Реакция дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана изучена в широком интервале температур: 300–600°C на различных катализаторах, представляющих собой хлориды щелочных металлов на носителях — оксидах алюминия и кремния, цеолитах, активированных углях и др. В процессе разложения 1,1,2-трихлорэтана образуются 1,1-дихлорэтилен (винилиденхлорид), цис- и транс-1,2-дихлорэтилены, причем целевым продуктом является винилиденхлорид.

Наличие двух атомов хлора в CHCl_2 -группе вызывает более сильное оттягивание электронов от водородного атома по сравнению с CH_2Cl -группой, в связи с чем он более протонизирован. Поэтому использование катализаторов основного характера приводит к преимущественному образованию винилиденхлорида, а на катализаторах с кислотными свойствами увеличивается выход 1,2-дихлорэтиленов. 1,2-трихлорэтан менее реакционноспособен по сравнению с 1,2-дихлорэтаном — при 400°C конверсия 1,1,2-трихлорэтана составляет 80%, селективность по винилиденхлориду — 73% [70]. Показатели процесса уступают жидкофазному омылению 1,1,2-трихлорэтана, в котором винилиденхлорид образуется практически количественно.

Основным продуктом каталитического дегидрохлорирования 1,1,2,2-тетрахлорэтана в области температур 200–500°C является трихлорэтилен. Катализаторы, применяемые для этой реакции, аналогичны используемым для дегидрохлорирования ди- и трихлорэтанов. В интервале температур 210–275°C скорость процесса удовлетворительно описывается уравнением 1-го порядка. Тетрахлорэтан более реакционноспособен по сравнению с ди- и трихлорэтаном: конверсия достигает практически 100% уже при 280°C. Тем не менее, более распространен в промышленных условиях процесс жидкофазного омыления.

При рассмотрении реакций дегидрохлорирования особое место занимает каталитический пиролиз хлористого метила. Наряду с описанным в литературе и реализованным в промышленных условиях МТО-процессом (метанол в олефины), см., например, [71], пиролиз хлористого метила может являться альтернативным путем получения низших олефинов — этилена и пропилена — из природного газа. Возможным преимуществом данного процесса перед МТО-технологией является отсутствие на промежуточных стадиях технологической схемы кислородсодержащих органических соединений, очистка от которых достаточно затруднительна.

Процесс каталитического пиролиза хлористого метила протекает при 400–450°C на цеолитных или силикоалюмофосфатных катализаторах типа SAPO-34. Процесс изучен достаточно мало, однако данные, опубликованные, например, в работах [72, 73], указывают на перспективность этого направления.

Исследования процесса на цеолите ЦВМ (аналог цеолита ZSM-5) показали, что конверсия исходного метилхлорида при 400°C достигает практически 100%. Максимальная суммарная селективность образования этилена и пропилена (40%), имеющая место в начальный момент времени, возрастает с увеличением времени прогона, однако одновременно снижается конверсия хлористого метила. Авторы [73] объясняют этот эффект тем, что отлагающийся на катализаторе кокс уменьшает размер пор катализатора, препятствуя проходу более крупных молекул.

По сравнению с ЦВМ катализатор SAPO-34 менее активен. Процесс пиролиза хлористого метила с конверсией 55–60% идет на нем при 500°C и времени контакта 1.5 с. Однако этот катализатор более селективен в отноше-

нии этилена и пропилена (до 85%) вследствие, в первую очередь, узких трехмерных пор и каналов (1.1–0.65 нм) и малого размера входных окон (0.366 нм), ограничивающих образование и диффузию больших молекул.

Скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка [73]. Первым актом является, видимо, отщепление хлористого водорода с появлением бирадикала $\text{CH}_2\cdot$ и последующей его димеризацией.

Вследствие закоксованности катализаторы теряют активность в течение 1.5–2 ч, однако регенерация воздухом при 500–550°C полностью восстанавливает их эксплуатационные характеристики [73]. Это указывает на целесообразность применения в опытных и, далее, в промышленных условиях движущегося слоя катализатора с непрерывной циркуляцией в системе реактор–регенератор [74].

Хлороводород, выделяющийся при пиролизе хлористого метила, может быть использован в процессе окислительного хлорирования метана с преимущественным образованием хлористого метила и подачей его на пиролиз. Процесс получается в этом случае полностью сбалансированным по хлору, причем хлороводород находится в постоянном рецикле [74].

2.4. Реакции гидродехлорирования

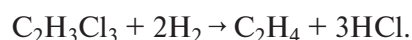
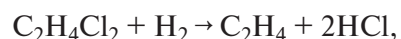
Каталитическое гидродехлорирование является одним из перспективных методов переработки хлорорганических отходов. В присутствии восстановителя (водорода) происходят гидрогенолиз $\text{C}-\text{Cl}$ -связей и образование $\text{C}-\text{H}$ -связей. В результате этого токсичные хлорорганические компоненты отходов превращаются в продукты с невысоким содержанием хлора или в углеводороды и хлороводород. Проведение процесса в восстановительной среде исключает возможность появления хлордиоксинов и парниковых газов (CO_x).

Процессам каталитического гидродехлорирования посвящено значительное количество публикаций, среди которых следует выделить обзоры [75–77] и статьи [78–80]. Основными объектами, на которые может быть распространен метод каталитического гидродехлорирования, являются отходы производств винилхлорида (в основном хлорорганические соединения C_2) и эпихлоргидрина (в основном хлорорганические соединения C_3).

Результаты процесса гидродехлорирования в значительной степени определяются исполь-

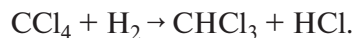
зуемой каталитической системой и условиями его проведения. При переработке отходов этим методом возможно осуществление процессов селективного и исчерпывающего гидродехлорирования.

Реакции селективного гидродехлорирования направлены на получение хлоралифитических соединений с пониженным содержанием хлора по сравнению с исходным хлоруглеводородом. Например, при гидродехлорировании хлорпроизводных C_2 целевым продуктом является этилен, который вместе с хлористым водородом может быть переработан в производстве винилхлорида по сбалансированной схеме.



Тем самым достигается сбалансированность процессов по углеводородному сырью.

Метод гидродехлорирования может быть также применен при переработке четыреххлористого углерода, выпуск которого запрещен Монреальским протоколом 1987 г., в хлороформ:



Более подробная информация об этом процессе приведена ниже, в разделе “Каталитические реакции в жидкой фазе”.

Селективное гидродехлорирование хлорпроизводных этан–этиленового ряда целесообразно проводить в присутствии никельсодержащих катализаторов [79]. Например, при гидродехлорировании 1,1,2-трихлорэтана использование катализаторов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4% Ni) с добавками 0.01% Pd при температуре 250–280°C, времени контакта 10 с и мольном соотношении водород : трихлорэтан = 3 : 1 позволяет достичь 100%-й конверсии исходного углеводорода с селективностью образования этилена на уровне 87–90%. Основным побочным продуктом является этан с селективностью образования 9–11%. Возможно также применение промышленного Ni–Mo-катализатора, на котором при полной конверсии ди- или трихлорэтана селективность образования этилена превышает 70% [79]. Несмотря на достаточно высокую селективность процесса гидродехлорирования хлоруглеводородов C_2 , при промышленной реализации возникает ряд трудностей, вызванных присутствием в отходах соединений фракций хлоруглеводородов C_1 , C_4 , C_6 и определенными проблемами,

связанными с выделением продуктов их превращений из реакционной смеси.

В работе [80] показано, что гидродехлорирование идет преимущественно по механизму, предполагающему мультиплетный отрыв атомов хлора от молекулы исходного соединения. Скорость реакции гидродехлорирования в условиях стехиометрических соотношений водород : хлоруглеводород выражается следующим уравнением:

$$r = k_H P_{H_2}.$$

Реакционная способность хлоролефинов при этом ниже по сравнению с хлоралканами [82].

Процесс исчерпывающего гидродехлорирования проводится в избытке водорода в реакционной смеси. В этих условиях основными продуктами процесса являются предельные углеводороды: этан, бутан, циклогексан и хлороводород, который может быть использован, например, для получения соляной кислоты. Смесь углеводородов и избыточного водорода представляет собой высококалорийное топливо [79, 81]. Избыток водорода способствует также стабильной работе катализатора [83]. Наилучшие результаты зафиксированы на катализаторе 0.5% Pd/Al₂O₃. При гидродехлорировании смеси хлорпроизводных C₂ при 300°C и пятикратном или более высоком избытке водорода селективность образования этана превышает 95% при полной конверсии исходных хлорорганических соединений [81]. Катализатор в течение 300 ч работает без снижения активности.

Для переработки вторичных отходов, таких как гексахлорбензол, гексахлорэтан и др., также целесообразно использовать палладиевые катализаторы. Обесхлоренные органические продукты направляются далее на сжигание, а хлороводород может быть утилизирован в технологическом процессе. Подробная информация о теоретических и прикладных аспектах процессов гидродехлорирования приведена в обзоре [84].

2.5. Реакции каталитического окисления

Процессы каталитического окисления являются, наряду с гидродехлорированием, одним из возможных способов переработки любых хлорорганических отходов, в том числе содержащих взвешенные неорганические примеси и смолистые вещества. Конечные продукты процесса — диоксид углерода, хлороводород и вода.

Процесс проводят при температуре 400–500°C, что существенно ниже по сравнению с термообезвреживанием. Предпочтительно проведение процесса в псевдоожиженном слое катализатора — это позволяет легко утилизировать реакционное тепло [85]. К недостаткам процесса относится безвозвратная потеря углеродной составляющей отходов — образующийся диоксид углерода выбрасывается в атмосферу.

Катализаторы, которые используются в этом процессе, должны характеризоваться прежде всего высокой активностью и стабильностью. В работах [86, 87] указано, что катализаторы, применяемые в процессе, могут быть условно разделены на четыре группы: содержащие благородные металлы, простые оксиды, сложные оксиды, солевые катализаторы. Как показывает практика, наиболее эффективны и устойчивы к дезактивации катализаторы, содержащие 0.5% Pd/Al₂O₃. Они обеспечивают высокую скорость процесса окисления. Например, при объемной скорости на уровне 30000 ч⁻¹ конверсия хлорбензола составляет 92% [88]. Скорость реакции обычно подчиняется уравнению 1-го порядка по хлоруглеводороду. Энергия активации процесса на промышленных платиновых катализаторах составляет примерно 40 кДж/моль [89].

В промышленных условиях процесс каталитического окисления хлорорганических отходов реализован на нескольких установках по получению винилхлорида. Наиболее известен процесс компании “Oxy Vinyls” (США).

3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

3.1. Реакции хлорирования

Процессы жидкофазного хлорирования осуществляются аналогично газофазным под действием температуры, освещения, химических инициаторов и катализаторов. Ввиду того, что жидкофазные процессы проводят при относительно низких температурах, роль инициаторов при их реализации более значительна.

Жидкофазное хлорирование алканов протекает преимущественно по радикально-цепному механизму. Хлорирование же алкенов может идти как по радикально-цепному, так и по ионному механизмам, но более распространен последний.

Хлор — достаточно сильный электрофил, и для его присоединения к ненасыщенным углеводородам часто не требуется специальных ка-

тализаторов. Присоединение хлора по двойной связи протекает через промежуточное образование π -комплекса, иона карбония и взаимодействие последнего с ионом хлора (Cl^-). Механизм процесса зависит от полярности среды, которая определяет степень разделения заряда в переходном состоянии. В полярных средах реализуется вышеприведенный механизм, а в малополярных π -комплекс может превращаться в продукты по молекулярному механизму [90, 91]. Определяющей скоростью процесса, по-видимому, является стадия превращения π -комплекса. В случае полярных сред сольватация π -комплекса облегчает его переход в ион карбония, а скорость процесса обычно описывается уравнением второго порядка:

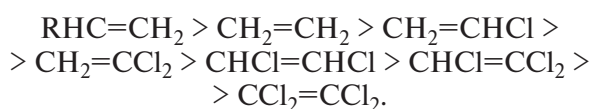
$$r = k [\text{Cl}_2] [>\text{C}=\text{C}<].$$

В малополярных средах вторая молекула хлора может способствовать отщеплению хлораниона и образованию карбкатиона, в связи с чем порядок по хлору становится больше единицы. Протеканию процесса аддитивного хлорирования в малополярных средах благоприятствует присутствие кислоты Льюиса. Наиболее часто используется хлорид железа. Механизм его действия включает предварительное образование комплекса с галогеном и алканом.

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

$$r = k [\text{FeCl}_3] [>\text{C}=\text{C}<] [\text{Cl}_2].$$

В отношении реакционной способности ненасыщенных углеводородов и их хлорпроизводных можно утверждать, что электронодонорные заместители должны ускорять реакцию электрофильного присоединения, электроноакцепторные — замедлять. В соответствии с этим высшие гомологи этилена взаимодействуют с хлором быстрее, чем сам этилен, а реакционная способность его хлорпроизводных снижается по мере накопления хлора в молекуле [13, 92]:



3.2. Хлорирование этилена

Процесс жидкофазного хлорирования этилена обычно проводят в среде продукта — дихлорэтана. В жидкость подают газообразные реаген-

ты — хлор и этилен. Катализаторами процесса являются, как правило, кислоты Льюиса. Жидкофазное хлорирование этилена относится к быстрым реакциям, идущим по электрофильному механизму. Единственный продукт электрофильного присоединения хлора к этилену — 1,2-дихлорэтан. Конверсия исходных реагентов и селективность процесса близки к 100%. Побочные соединения, образующиеся в незначительных количествах при практической реализации процесса, представляют собой продукты радикально-цепных реакций, протекающих в жидкой и газовой фазах.

В процессе получения дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена может быть переработан хлор любого состава — от абгазного с концентрацией 45–50% до испаренного с концентрацией более 99%. Реакция хлорирования этилена в присутствии даже следовых количеств катализатора, например, хлорного железа, происходит практически мгновенно. В силу этого повышается роль факторов, влияющих на селективность процесса. К таким факторам относятся:

- температура;
- давление;
- мольное соотношение реагентов;
- качество сырья;
- катализаторы и ингибиторы;
- дисперсность подаваемых реагентов;
- циркуляция реакционной массы и т.д.

Подробно влияние этих и других факторов изложено, например, в [12] (том 1, стр. 377).

При достаточно низких (до 30°C) температурах хлор почти исключительно присоединяется по двойной связи; повышение температуры до 50–80°C способствует увеличению выхода продуктов заместительного хлорирования, в основном 1,1,2-трихлорэтана. При температурах выше 83.5°C процесс проходит в среде кипящего дихлорэтана с отбором целевого продукта в паровой фазе. Ввиду экзотермичности реакции хлорирования этилена на 1 моль синтезированного дихлорэтана может быть испарено ~6 молей дихлорэтана. По этой причине необходима организация потока рециклового дихлорэтана для поддержания в реакторе уровня реакционной массы. Это приводит к большому количеству вариантов аппаратного оформления процесса.

Ввиду возможности протекания побочных реакций заместительного хлорирования этилена

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

Процесс обычно проводят с 5–20%-м избытком этилена по отношению к хлору. Лимитирующей является стадия растворения реагентов; поэтому процесс описывается наиболее адекватно с помощью диффузионной модели [12].

Существует достаточно значительное число патентов на каталитические системы, использующиеся в процессе прямого хлорирования этилена [12]. Большинство предлагаемых катализаторов содержит в своем составе хлорид железа, который является одновременно эффективным ингибитором реакций заместительного хлорирования в жидкой фазе. В литературе имеются данные о повышении селективности процесса за счет применения комплексных катализаторов, представляющих собой тетрахлорферраты щелочных металлов [12]. В частности, селективность образования дихлорэтана в присутствии катализатора NaFeCl_4 составляет 99.94%, что на 0.2–0.3% выше по сравнению с использованием в процессе FeCl_3 .

При описании процесса прямого хлорирования этилена следует учитывать вклад реакций заместительного хлорирования 1,2-дихлорэтана до 1,1,2-трихлорэтана и, далее, тетрахлорэтана. Эта задача может быть решена путем определения относительных констант скорости протекающих реакций по схеме 5.

Скорость соответствующих стадий можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_1 [A]^n [C]^m \times f[\text{In}], \\ \frac{d[B^1]}{dt} &= -k_1 [A]^n [C]^m \times f[\text{In}] - \\ &\quad - (k_2^1 + k_2^{11}) [B^1]^n [Cl_2]^m \times f[\text{In}],\end{aligned}$$

где $f[\text{In}]$ — функция, учитывающая влияние инициатора.

Полагая, ввиду однотипности всех стадий, что порядки реакций n и m , а также $f[\text{In}]$ одинаковы во всех уравнениях, получаем:

$$\frac{d[B^1]}{d[A]} = -1 + \frac{k_2^1 + k_2^{11}}{k_1} \cdot \frac{[B]^n}{[A]^n}.$$

Зная распределение продуктов хлорирования $[B]$, $[A]$ и др., можно определить отношение констант скорости реакций хлорирования. При изучении хлорирования 1,2-дихлорэтана при 80–90°C установлен следующий ряд активности хлорэтаноов по отношению к активности 1,2-дихлорэтана, принятой за 1: $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$ — 0.108 (превращение в $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$) и 0.123 (превращение в $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$), $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$ — 0.047, $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ — 0.099, C_2HCl_5 — 0.033 [13].

Данные закономерности могут учитываться в процессах хлорирования других органических соединений.

3.3. Реакции с использованием хлороводорода

Реакции с применением хлороводорода, протекающие в жидкой фазе, с точки зрения получения соответствующих продуктов аналогичны газофазным реакциям гидрохлорирования ацетиленов и олефиновых соединений, а также его взаимодействия с метанолом.

Гидрохлорирование ацетиленов в жидкой фазе идет в присутствии кислотно-основных или металлокомплексных катализаторов. К ним относятся AlX_3 , SnX_4 , SbX_4 , SbX_5 в неводных растворах и комплексы Hg(II) , Cu(I) , Pd(II) , Pt(II) в водных и неводных растворах.

Основной комплекс исследований и технологических проработок процесса был проведен Р.М. Флидом, О.Н. Темкиным, Г.К. Шестаковым и Л.Г. Бруком в 1950–70-х гг. Целью исследований являлась разработка технологического процесса получения винилхлорида на инертных катализаторах, которые по активности не уступали бы классической системе HgCl_2 /активированный уголь, использующейся в газофазных процессах.

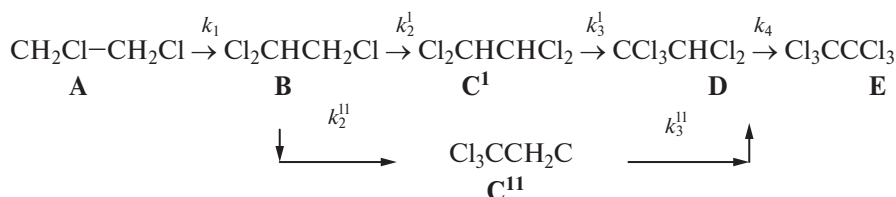


Схема 5. Общая схема превращений при жидкофазном заместительном хлорировании 1,2-дихлорэтана.

Среди гомогенно-каталитических систем синтеза винилхлорида наиболее интересны с практической точки зрения системы на основе комплексов Hg(II), Cu(I) и Pt(II). Наиболее активны системы CuCl–*N*-метилпирролидон–HCl, HgCl₂–CuCl–HCl–H₂O и Pt(II)–HCl–C₂H₅OH, которые в 1970-х гг. рассматривались как основа для реализации новых промышленных процессов синтеза винилхлорида.

Технологические аспекты жидкофазного гидрохлорирования ацетилена рассмотрены в монографии [16]. Реакция гидрохлорирования в водной среде осложняется побочной реакцией образования ацетальдегида. Для устранения побочных процессов к хлоридам ртути и меди (и др.) добавляют фосфин и алкиларилфосфины. Для предотвращения дезактивации катализатора восстановителями, присутствующими в ацетилене в качестве примесей, в водные растворы дихлорида ртути вводят хлориды железа [16].

Процесс жидкофазного гидрохлорирования проводят при температуре 50–95°C в реакторах барботажного типа. Концентрация хлористого водорода в воде должна быть не менее 5%. Конверсия ацетилена за проход составляет 40–50% на медных катализаторах и 75–90% на ртутных.

Основное преимущество жидкофазного процесса — относительная легкость решения проблемы теплосъема, а, следовательно, и укрупнения реакционного аппарата. Основным недостатком — пониженные значения конверсии ацетилена и селективности по сравнению с газофазным процессом.

В работе [93] показано, что наиболее активным и стабильным является раствор, содержащий дихлорид ртути и хлорид меди. Концентрация дихлорида ртути не должна превышать 3 моль/л, так как в противном случае снижается стабильность раствора.

При температуре 90°C, соотношении HCl : ацетилен = 1.1 : 1.0, концентрациях HgCl₂ 2–3 моль/л и CuCl 1.2 моль/л конверсия ацетилена за проход составляет 98–100%, селективность достигает 99%. Выход винилхлорида равен 350–420 г/ч в расчете на литр реакционного объема. Основная примесь — ацетальдегид (до 1%). При отборе 0.25% каталитического раствора на извлечение осмола было показано, что он отличается высокой стабильностью.

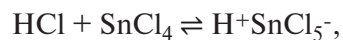
Процесс жидкофазного гидрохлорирования ацетилена не был реализован в промышленной практике.

Существенную роль в понимании закономерностей процессов гидрохлорирования ацетиленовых соединений играет жидкофазное гидрохлорирование винилацетилена с получением хлоропрена. Процесс протекает с выделением тепла (106 кДж/моль) и осуществляется в присутствии катализатора, состоящего из водного солянокислого раствора хлорида меди. В каталитической системе в качестве вспомогательного компонента используют хлориды железа(II) или аммония. Выбор температурного режима (40–50°C) обусловлен растворимостью хлорида меди в каталитическом растворе, выходом хлоропрена, производительностью катализатора и образованием побочных продуктов. Примерный состав каталитического раствора (мас. %): CuCl — 20, FeCl₂ — 12, HCl — 14, H₂O — 54. Конверсия винилацетилена за проход составляет 16–18%, селективность образования хлоропрена ~90% [16].

Закономерности процессов жидкофазного гидрохлорирования алкенов существенно отличаются от газофазных, а также от процессов гидрохлорирования ацетилена.

Скорости реакций жидкофазного гидрохлорирования, в отличие от газофазных, достаточно велики уже при 20–25°C и сочетаются с высоким равновесным выходом целевого продукта. В жидкой фазе возможно практически полное превращение исходных реагентов.

Реакция присоединения хлороводорода к олефинам и хлороолефинам является электрофильной и существенно ускоряется в присутствии кислот Льюиса (AlCl₃, FeCl₃, SnCl₄, TiCl₄ и др.) за счет образования кислоты более сильной, чем хлорид водорода, в результате связывания аниона Cl[–] в комплекс с кислотой Льюиса, например:



либо за счет воздействия кислоты Льюиса на первоначально образовавшийся π-комплекс, что ускоряет переход последнего в ион карбония (схема 6).

И в том, и в другом случае скорость реакции будет описываться кинетическим уравнением третьего порядка:

$$r = k[\text{MeCl}][-\text{C}=\text{C}-][\text{HCl}].$$

Большой комплекс исследований процессов жидкофазного гидрохлорирования олефинов

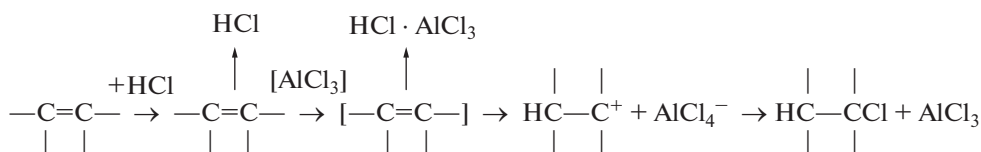
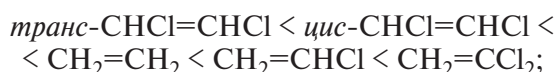


Схема 6. Общая схема превращений при жидкофазном гидрохлорировании алкенов.

и хлоролефинов, проведенный в разные годы в ГОСНИИХЛОПРОЕКТе [94–97], позволил сформулировать следующие основные закономерности:

– в отсутствие катализаторов реакция практически не идет;

– реакционная способность этилена и хлорэтинов возрастает в ряду:



– скорость реакции в присутствии FeCl_3 , находящегося в гомогенной фазе, значительно ниже по сравнению с гетерогенным вариантом; присутствие гетерогенной фазы резко увеличивает скорость процесса;

– AlCl_3 в качестве катализатора более активен, чем FeCl_3 .

Результаты исследования кинетики реакций гидрохлорирования в жидкой фазе в присутствии различных катализаторов представлены в табл. 2 [98].

В обзорной статье [99] Г.Б. Сергеев с соавт. указывают, что процессы жидкофазного гидрохлорирования могут осуществляться как по ионному, так и по молекулярному механизмам. Для ионного процесса характерны значительные энергии активации и невысокие отрицательные энтропии активации, сильная зависимость скорости реакции от полярности среды и наличие смешанных продуктов присоединения. Молекулярному механизму соответствуют нулевые или отрицательные эффективные энергии активации, высокие отрицательные энтропии активации, отсутствие смешанного присоединения.

Наличие в системе влаги может существенно менять показатели процесса. Исследования этого фактора, проведенные А.А. Мальковым [100], показали, что вода в условиях процесса гидролизует кислоты Льюиса, причем продукты гидролиза не катализируют реакцию гидрохлорирования. Показано также, что вода образует с галогенидом алюминия высокополярные молекулярные комплексы $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$ (1 : 2), $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlCl}_3$ (1 : 1) и $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlCl}_3$ (2 : 1).

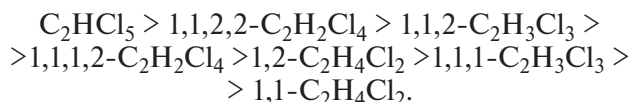
Таблица 2. Результаты исследования кинетики реакций гидрохлорирования в жидкой фазе в присутствии различных катализаторов

Алкен	Катализатор	Среда, растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	E , кДж/моль	A	Порядок по алкену
C_2H_4	AlCl_3 , гет	1,1,2-трихлорэтан	20–50	47.3	1.3×10^4	1
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	AlCl_3 , гом	1,1,2,2-тетрахлорэтан	0–10	56.5	6.6×10^8	1
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	AlCl_3 , гет	1,1,2,2-тетрахлорэтан	10–40	63.2	2.5×10^7	1
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	FeCl_3 , гом	1,1,2,2-тетрахлорэтан	20–50	77.9	7.9×10^{12}	2
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	FeCl_3 , гет	1,1,2,2-тетрахлорэтан	20–50	88.3	7.4×10^{15}	2
1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	FeCl_3 , гет	1,1,2-трихлорэтан	–4–40	47.3	8.2×10^7	1–2
1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	FeCl_3 , гом	1,1,1-трихлорэтан	–30–0	17.2	нет данных	2
цис-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	AlCl_3 , гом	1,1,2,2-тетрахлорэтан	25–60	72.9	8.7×10^6	1
транс-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	AlCl_3 , гом	1,1,2,2-тетрахлорэтан	48–79	83.7	1.6×10^8	1

Примечание. E – энергия активации, A – предэкспоненциальный множитель.

В таблице 3 приведены параметры уравнения Аррениуса, которые можно использовать для расчета констант скорости реакций дегидрохлорирования [13].

Ряд активности хлорэтано в отношении иона OH^- меняется следующим образом:



Изменение активности хлорэтано в при воз-
растании содержания хлора в молекуле объясня-
ется усилением кислотности уходящего водоро-
да и легкостью ухода Cl^- .

Увеличение объема водной фазы относитель-
но органической существенно повышает ско-
рость реакции дегидрохлорирования [103].

Процессы жидкофазного дегидрохлориро-
вания могут быть интенсифицированы с по-
мощью катализаторов межфазного переноса
(четвертичные аммониевые и фосфониевые со-
единения, оксиды третичных аминов, фосфа-
ты и др.). Ускоряющее действие применяемых
соединений обусловлено, вероятно, их поверх-
ностно-активными свойствами и способностью
к распределению между водной и органической
фазами, вследствие чего может увеличиваться
концентрация ионов OH^- в органической фазе.
Основные принципы проведения процессов
с использованием катализаторов межфазно-
го переноса приведены в работах [93, 104, 105].
Применительно к конкретным задачам следует
выделить работы [106–108], в которых рассмо-
трены кинетические и технологические аспекты
процессов дегидрохлорирования 1,1,2,2,3-пен-
тахлорпропана, — изомера гексахлорцикло-
гексана и 1,2-дихлорэтана. Показано, в част-
ности [108], что в присутствии 0.3–0.4 мол. %
катализатора, приготовленного из алкоксидов
триэтилбензиламмония (ТЭБА)Cl и бензилово-

го спирта (1 : 4), процесс дегидрохлорирования
1,2-дихлорэтана проходит при 50–55°C и на-
чальной концентрации NaOH 40–50% со ско-
ростью, соответствующей производительности
350 кг/ч винилхлорида в расчете на 1 м³ реак-
ционного объема. Полученный винилхлорид не
требует дополнительной очистки.

Метод жидкофазного дегидрохлорирования
хлоруглеводородов хотя и достаточно распро-
странен в промышленности, может, с нашей
точки зрения, быть использован лишь в процес-
сах малотоннажной химии из-за большого коли-
чества образующихся солевых стоков.

3.5. Реакция гидродехлорирования четырёххлористого углерода

Четырёххлористый углерод (CCl_4), ранее яв-
лявшийся многотоннажным продуктом органи-
ческого синтеза, был запрещен к выпуску Мон-
реальским протоколом 1987 г. В связи с этим
встала задача его квалифицированной перера-
ботки. Одним из возможных способов утили-
зации CCl_4 может являться процесс его гидро-
дехлорирования в жидкой фазе.

В работе [109] исследованы закономерности
действия водорода на CCl_4 в уксусной кислоте,
содержащей в качестве катализатора ацетат Pd.
В интервале температур 20–80°C практически
единственным продуктом процесса является
метан. В присутствии алифатических спиртов
содержание метана в продуктах реакции резко
снижается — основными продуктами процесса
становятся хлороформ и метилхлорид.

Показано, что в отсутствие растворителя
Pd(OAc)₂ неактивен — степень превращения
водорода не превышает 1%. Взаимодействие же
Pd(OAc)₂ с растворенным водородом приводит
к восстановлению Pd и образованию паллади-
евой черни, ответственной за катализ гидро-
дехлорирования.

Таблица 3. Параметры уравнения Аррениуса для расчета констант скорости реакций дегидрохлорирования

Исходный хлорэтан	A , л моль ⁻¹ с ⁻¹	E , кДж/моль
1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$10^{10.99}$	96.3
1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$10^{13.90}$	93.8
1,1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	$10^{15.45}$	108.0
1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	$10^{16.49}$	94.2
C_2HCl_5	$10^{12.50}$	63.6

Скорость реакции невелика в среде парафинов C_7-C_{12} , но заметно возрастает при переходе к более полярным метилэтилкетону, диоксану, спиртам и диметилформамиду. При этом хлорметаны, за исключением метиленхлорида, образуются лишь при использовании алифатических спиртов в качестве растворителя. Соотношение хлороформ : метилхлорид в продуктах реакции оценивается как 3 : 1. Авторами работы [109] предложен механизм процесса, согласно которому первой стадией является медленное взаимодействие водорода с катализатором, а образовавшийся гидрид быстро восстанавливает CCl_4 . Скорость процесса в этом случае подчиняется уравнению 1-го порядка по водороду.

3.6. Реакции оксихлорирования

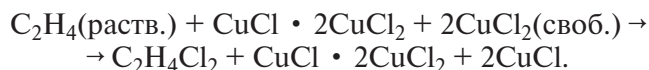
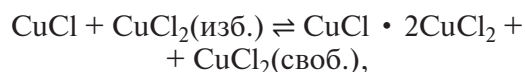
Исследования процессов жидкофазного оксихлорирования олефинов ведут свое начало с 1960-х гг. О.Н. Темкин и С.М. Брайловский в обзорной статье [110] указывают, что данные процессы протекают, по существу, через две макростадии. На первой стадии происходит окисление субстрата, введение галогена и образование целевого продукта, на второй – регенерация исходной формы оксихлорирующего агента, который становится таким образом катализатором процесса. Согласно данным, приведенным авторами [110], первая стадия как правило является необратимой. В качестве оксихлорирующих агентов на этом этапе используют $CuCl_2$, $PdCl_2$, CrO_2Cl_2 и хлориды других металлов. В качестве промотирующих добавок могут применяться $HgCl_2$, $CuCl$. Согласно Л.Г. Бруку [111], при взаимодействии ацетилена и его гомологов с растворами $CuCl_2$ происходит заместительное оксихлорирование до хлорацетиленов. Аддитивное оксихлорирование приводит к образованию смеси изомеров 1,1- и 1,2-дихлорэтиленов. При этом, появление 1,1-изомеров наблюдается только при оксихлорировании ацетилена. Его гомологи при взаимодействии с $CuCl_2$ и другими хлорирующими агентами дают 1,2-дихлоролефины.

Олефины, согласно [110], преимущественно аддитивно оксихлорируются в растворах $CuCl_2$ с образованием 1,2-дихлорзамещенных. Заместительное оксихлорирование характерно в присутствии Pd-содержащих систем. Процессы оксихлорирования могут протекать как в водных растворах, так и в среде растворителя, например, в формамиде, дибутилфталате, нитробензоле. Температура процесса находится

в интервале 50–150°C в зависимости от типа выбранного растворителя. При этом, по аналогии с процессом газофазного низкотемпературного оксихлорирования этилена, молекулярный хлор в ходе жидкофазного процесса не выделяется.

О.Н. Темкин и С.М. Брайловский [110] полагают, что с практической точки зрения жидкофазное оксихлорирование целесообразно осуществлять по двухреакторной схеме с непрерывно циркулирующим между ними потоком контактного раствора (схема реактор–регенератор).

М. Спектор с соавт. [112] изучали оксихлорирование этилена в водных растворах $CuCl$ и $CuCl_2$ в интервале температур 140–160°C. Авторы предполагают, что в процессе образуется смешанный комплекс этилена с моно- и дихлоридом меди:



Полагая, что последняя стадия является лимитирующей, авторы [112] получили кинетическое уравнение вида:

$$r = k [CuCl][CuCl_2] \cdot 2[CuCl]^2.$$

Энергия активации процесса равна 92 кДж/моль. Селективность образования 1,2-дихлорэтана составляет 99.0–99.6%, конверсия этилена – 5–8% при производительности 20–50 гДХЭ $л_{р-ра}^{-1} ч^{-1}$. Селективность процесса увеличивается при предварительном насыщении раствора хлороводородом. Единственным побочным продуктом является этилхлорид.

Х. Хайнеманн [113] показал, что хлорид меди в исходном растворе существенно снижает индукционный период гетерогенной реакции.

Процессы жидкофазного оксихлорирования не нашли практического применения и в настоящее время представляют лишь академический интерес.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение хлорорганических продуктов далеко не исчерпывается каталитическими процессами. Широко распространены процессы, протекающие в объеме, процессы, идущие лишь

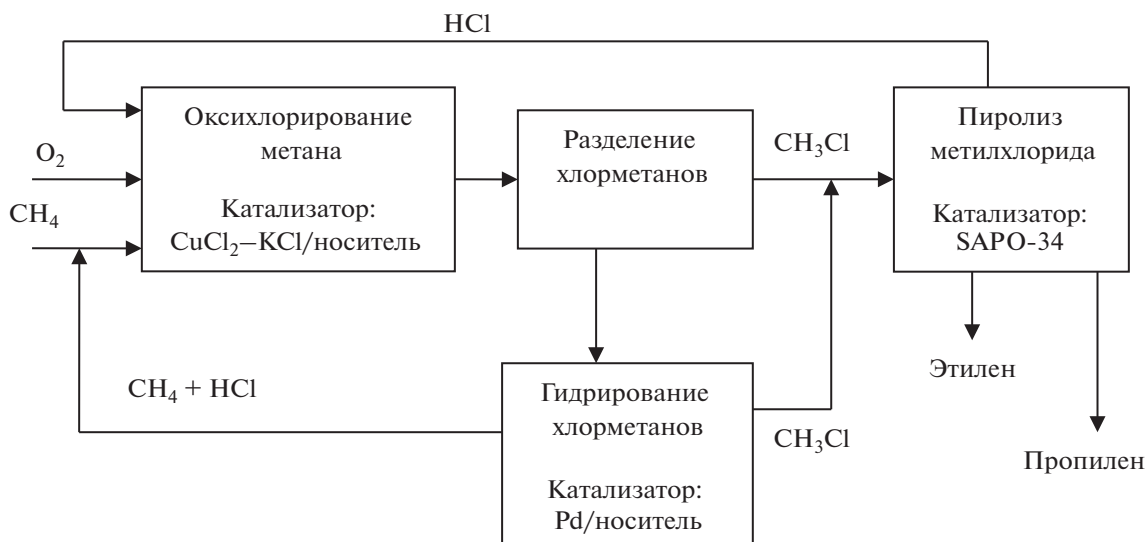


Схема 8. Блок-схема сбалансированного процесса получения низших олефинов из природного газа через хлористый метил.

в присутствии инициаторов, и многие другие. Это указывает на чрезвычайное многообразие реакций и соединений, относящихся к хлорорганическому синтезу и процессам, созданных на основе этих реакций.

В силу специфики поставленной задачи материалы, рассмотренные в настоящей обзоре, в достаточно общем виде охватывают каталитические процессы, присущие хлорорганическому синтезу. В зависимости от типа процесса (оксихлорирование, гидрохлорирование, дегидрохлорирование и др.) в нем востребованы самые разные виды катализаторов.

Достоинством процессов получения хлорорганических соединений является возможность их балансирования путем квалифицированной утилизации хлороводорода, образующегося в реакциях хлорирования и дегидрохлорирования. Наиболее известным является сбалансированный по хлору процесс получения винилхлорида. Важную роль в реализации принципа балансированности мог бы сыграть синтез хлорметанов путем сочетания реакций прямого и окислительного хлорирования метана, но он так и не был реализован, в частности, по причине снижения интереса к хлорорганическим продуктам за последние 15–20 лет. Единственным исключением является винилхлорид, объемы производства которого возрастают в мире в среднем на 5% ежегодно.

Развитие газохимии за последнее десятилетие дает основание надеяться на то, что переработка природного и попутного газа даст серьезный им-

пульс к созданию новых производств хлорорганических продуктов или продуктов, получаемых через промежуточное образование хлорорганических соединений. Иллюстрацией этого является новый процесс производства низших олефинов — этилена и пропилена — через промежуточное образование хлористого метила. Информация о нем приведена в ряде публикаций [73, 74, 114–117], блок-схема представлена ниже (схема 8).

Все три основные реакционные стадии являются каталитическими, причем на каждой из них катализаторы принципиально различны. В ходе разработки технологии авторами работ [114–116] подобраны условия, обеспечивающие максимальный выход целевых продуктов — метилхлорида на стадии оксихлорирования метана более 80%, этилена и пропилена на стадии пиролиза метилхлорида — также на уровне 80%. Образующиеся на стадии оксихлорирования метана полихлорзамещенные: метилхлорид, хлороформ, CCl_4 перерабатываются методом селективного гидрирования в метилхлорид и метан, которые возвращаются в процесс [115, 116, 118]. По технико-экономическим показателям процесс сопоставим с МТО-процессом (*methanol-to-olefins*), достаточно широко распространенным в современной промышленной практике.

Подобные разработки дают основание полагать, что исследовательский, инженерный и технологический опыт, накопленный в ходе создания и эксплуатации хлорорганических производств, может и в дальнейшем оказаться востребованным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ООО “Научно-исследовательский инженерный центр “Синтез”. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deimann J., Van Troostwijk P., Bondt. Louwrenburgh* // *Crell's Chem. Ann.* 1795. V. 22. P. 195, 310, 430.
2. *Regnault V.* // *Ann. Chem. Phys.* 1835. V. 58. P. 307.
3. *Rease R.N., Walz G.F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1931. V. 51. № 1. P. 382; № 10. P. 3728.
4. *Johnson P.R., Parsons J.L., Robert J.B.* // *Ind. Eng. Chem.* 1959. V. 51. № 4. P. 499.
5. *Мамедалиев Ю.Г., Гусейнов М.М., Мехтиева Ф.А.* // *ДАН СССР.* 1958. Т. 122. № 5. С. 817.
6. *Кернерман В.А., Горин В.Н.* // *Химическая промышленность.* 1970. № 6. С. 403.
7. *Аглулин А.Г.* // Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов. Тез. докл. III Всесоюз. конф. Баку. 1981. С. 31; Тез. докл. IV Всесоюз. конф. Баку. 1985. С. 61.
8. *Кренцель Б.А.* // *Хлорирование парафиновых углеводородов.* Москва: Наука, 1964.
9. *Шаталов Б.И.* // *Химическая технология.* 1980. № 6. С. 13; 1981. № 1. С. 3; 1982. № 1. С. 6; № 5. С. 9.
10. *Методы элементоорганической химии. Хлоралкилфатические соединения.* Под общ. ред. А.Н. Несмеянова и К.А. Кочешкова. Москва: Наука, 1973.
11. *Горячев В.В., Трегер Ю.А., Флид Р.М. и др.* // *Нефтехимия.* 1976. Т. 16. № 6. С. 887.
12. *Флид М.Р., Трегер Ю.А.* // *Винилхлорид. Химия и технология.* В 2-х томах. Москва: Калвис, 2008.
13. *Трегер Ю.А., Карташов Л.М., Кришталь Н.Ф.* *Основные хлорорганические растворители.* Москва: Химия, 1984. С. 83.
14. *Трегер Ю.А.* // *Научные труды НИИ “Синтез”.* Москва: НИИ “Синтез”, 1996. С. 156.
15. *Klatte F.* Patent DE № 278249, 1912.
16. *Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А.* *Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология.* Химия, 1991. С. 301.
17. *Гельбштейн А.И., Силинг М.И., Сергеева Г.А. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1963. Т. 4. С. 149, 303.
18. *Гринберг С.Б., Курляндская И.И., Флид Р.М. и др.* // *Химическая промышленность.* 1974. № 6. С. 10; *ЖФХ.* 1974. Т. 48. № 12. С. 3020.
19. *Гельбштейн А.И., Слинко М.Г., Щеглова Г.Г.* // *Кинетика и катализ.* 1972. Т. 13. С. 709.
20. *Shankar H.S., Agnew J.B.* // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 1980. V. 19. P. 232; 1985. V. 24. P.152; 1986. V. 25. P. 19.
21. *Трегер Ю.А., Гужновская Т.Д.* *Интенсификация хлорорганических производств. Высокоэффективные каталитические системы.* Москва: Химия, 1989. С. 39.
22. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н.* // *Успехи химии.* 1989. Т. 58. № 1. С. 138.
23. *Светланов Е.Б., Кернерман В.А., Генин Л.Ш., Харитонов В.И.* // Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов: Тез. докл. III Всесоюз. конф. Баку, 1981. С. 77.
24. *Rinker R.G., Corcoren W.H.* // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. P. 926.
25. *Rinker R.G., Corcoren W.H.* // *Ind. Eng. Chem. Fundamentals.* 1967. V. 59. P. 338
26. *Гельбштейн А.И.* // *Всесоюзная школа по катализаторам: Лекции.* Новосибирск, 1981. № 3. С. 33.
27. *Arnold C.W., Kobe K.* // *Chem. Eng. Progr.* 1952. V. 48. № 6. P. 293.
28. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Флид М.Р., Карташов Л.М.* // *Успехи химии.* 1988. Т. 57. № 4. С. 577.
29. *Ruthven D., Kenney C.* // *Chem. Eng. Sci.* 1967. V. 22. № 12. P. 1561.
30. *Курляндская И.И., Бакиш Ю.М., Кудрявцева Т.Ф., Гельбштейн А.И.* // *Кинетика и катализ.* 1984. Т. 25. № 3. С. 598.
31. *Аглулин А.Г.* *Кинетические закономерности и некоторые вопросы механизма реакции окислительного хлорирования метана на трегерных медьсодержащих солевых катализаторах: Дис. ... к. х. н.* Москва: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1979.
32. *Аглулин А.Г., Бакиш Ю.М., Гельбштейн А.И.* // *Кинетика и катализ.* 1976. Т. 17. № 3. С. 670; *Бакиш Ю.М., Аглулин А.Г., Дмитриева М.П., Гельбштейн А.И.* // *Кинетика и катализ.* 1977. Т. 18. № 6. С. 1972.
33. *Аглулин А.Г.* // *Кинетика и катализ.* 2014. 55. № 5. С. 599.
34. *Аглулин А.Г.* // *Кинетика и катализ.* 2014. 55. № 5. С. 610.
35. *Розанов В.Н., Гвозд Е.В., Трегер Ю.А., Бабич Н.Ф.* // *Химическая промышленность.* 1983. Т. 10. С. 584.
36. *Флид М.Р.* // *Катализ в промышленности.* 2024. № 1. С. 5.
37. *Гельперин Е.И., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И.* // В сб. *Хлористый водород в хлорорганическом синтезе.* Москва: НИИТЭХим, 1987. С. 39.

38. *Flid M.R., Kurlyandskaya I.I., Treger Yu.A., Guzhnovskaya T.D.* // *Studies in Surface Science and Catalysis. 3rd World Congress on Oxidation Catalysis. San Diego, USA, 1997. V. 110. P. 305.*
39. Гельперин Е.И., Бакиш Ю.М., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И. // *Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 4. С. 843.*
40. Гельперин Е.И., Бакиш Ю.М., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И. // *Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 3. С. 633.*
41. Аветисов А.К., Гельперин Е.И., Гельбштейн А.И. // *Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 850.*
42. Трегер Ю.А., Гужновская Т.Д. // *Химическая промышленность. 1985. № 1. С. 12; Гужновская Т.Д., Трегер Ю.А., Феофанова Н.М., Сонин Э.В.* // *Химическая промышленность. 1986. № 1. С. 8.*
43. Гужновская Т.Д., Трегер Ю.А., Сонин Э.В., Феофанова Н.М. / В сб. *Хлористый водород в хлорорганическом синтезе. Москва: НИИТЭХим, 1987. С. 58*
44. Карташов Л.М., Кофтык В.А., Прохорова И.Н., Трегер Ю.А. // *Журнал прикладной химии. 1982. Т. 55. № 11. С. 2493.*
45. Параскевов В.Г., Пименов И.Ф., Трегер Ю.А. // *Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 528; 1983. Т. 24. № 4. С. 1007.*
46. Карташов Л.М., Трегер Ю.А., Прохорова И.Н. // *Химическая промышленность. 1982. № 7. С. 396.*
47. *Carrubba R.V., Spenser J.L.* // *Ind. Eng. Chem. Proc. Design Devel. 1970. V. 9. № 9. P. 414.*
48. Жерносек В.М., Васильева И.Б., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И. // *Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 2. С. 407; 1973. Т. 14. № 3. С. 795.*
49. Сорокин Ю.М., Бакиш Ю.М., Гельбштейн А.И. // *Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 1023.*
50. Дмитриева М.П., Бакиш Ю.М., Гельбштейн А.И. // *Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 6. С. 1359.*
51. *Miauchi K., Sato G., Higuchi K.* // *J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sec. 1968. V. 71. № 5. P. 695.*
52. *Wachi S., Asai J.* // *Ind. Chem. Res. 1994. V. 33. P. 259.*
53. Гельперин Е.И., Бакиш Ю.М., Зыскин А.Г. и др. // *Химическая промышленность. 1996. № 6. С. 356.*
54. *Zhang R., Zhong B., Lian Ju.* // *Chin. J. Appl. Chem. 1986. Vol. 3. № 5. P. 22.*
55. Флид М.Р., Курляндская И.И., Соломоник И.Г., Баботина М.В. // *Химическая промышленность. 1996. № 6. С. 364.*
56. *Flid M.R., Kurlyandskaya I.I., Dmitriev Yu.K., Babotina M.V.* // *Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002. P. 389.*
57. Наворски Дж., Велез Э. Оксихлорирование этилена / В сб. *Катализ в промышленности. Под ред. Б. Лича. Москва: Мир, 1986. С. 253.*
58. Соломоник И.Г. Формирование и поверхностные свойства медьсодержащих солевых катализаторов окислительного хлорирования углеводородов: Дис. ... к. х. н. Москва: РУДН, 1992.
59. *Flid M.R.* // *Catal. Indust. 2015. V. 7. № 2. P. 119.*
60. *Flid M.R.* // *Catal. Indust. 2016. V. 8. № 1. P. 23.*
61. *Ma H., Wang Y., Qi Y., Rout K.R., Chen D.* // *ACS Catal. 2020. V. 10. P. 9299.*
62. Флид М.Р. // *Катализ в промышленности. 2009. № 5. С. 7.*
63. Канаев Г.И., Потапов А.М., Рафииков С.Р. // *Нефтехимия. 1972. Т. 12. № 2. С. 274.*
64. *Fujimoto K., Takashima H., Kunugi T.* // *J. Catal. 1976. V. 43. № 1–3. P. 234.*
65. Флид М.Р. // *Катализ в промышленности. № 2. С. 15.*
66. *Minet R.C., Kim J.* // *Chem. Eng. Econ. Rev. 1983. V. 15. № 10. P. 35.*
67. *Blanco I.* // *Известия Отделения химических наук Болгарской АН. 1973. Т. 6. № 2. С. 321.*
68. Трушечкина М.А., Зверева М.В., Флид М.Р. // *Катализ в промышленности. 2008. № 4. С. 5.*
69. *Flid M.R., Trushechkina M.A., Treger Y.A.* // *J. Thermodyn. Catal. 2017. V. 8. P. 189.*
70. Гохберг П.Я., Тужиков О.И., Зайдман О.А. // *Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов. Тез. докл. IV Всесоюзн. конф. Баку, 1985. Ч. 1. С. 193.*
71. Ола Дж., Генперт А., Пракаш С. // *Метанол и энергетика будущего. Москва: Бином, 2009.*
72. *Wei Y., Zhang D., Liu Z., Su B-L.* // *J. Catal. 2006. V. 238. P. 46.*
73. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Луньков С.А., Мурашова О.П., Дасаева Г.С. // *Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 14.*
74. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Флид М.Р. Каталитический способ переработки метана. Патент РФ № 2394805, 2008.
75. Аверьянов В.А., Трегер Ю.А., Занавескин Л.Н. // *Успехи химии. 1996. Т. 65. № 7. С. 667.*
76. Лунин В.В., Локтева Е.С. // *Известия АН, серия химическая. 1996. № 7. С. 1609.*
77. *Jounstone R.A.W., Wilby A.H.* // *Chem. Rev. 1985. V. 85. P. 129.*
78. Трегер Ю.А., Карташов Л.М. // *Российский химический журнал. 1998. Т. 43. № 6. С. 58.*
79. Карташов Л.М., Трегер Ю.А., Флид М.Р., Коблов А.А., Калюжная Т.Л. // *Химическая промышленность сегодня. 2009. № 2. С. 34.*
80. Дасаева Г.С., Флид М.Р., Карташов Л.М. // *Химическая промышленность. 2000. № 3. С. 49; № 4. С. 43.*

81. *Карташов Л.М., Трегер Ю.А., Флид М.Р., Коблов А.А., Калужная Т.Л.* // Катализ в промышленности. 2009. № 3. С. 23.
82. *Дасаева Г.С., Флид М.Р., Карташов Л.М., Трегер Ю.А.* // Катализ в промышленности. 2002. № 5. С. 24.
83. *Ordóñez S., Díez F.V., Sastre H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. № 3. P. 505.
84. *Flid M.R., Kartashov L.M., Treger Y.A.* // Catalysts. 2020. V. 10. P. 216.
85. *Занавескин Л.Н., Конорев О.А., Аверьянов В.А.* // Химическая промышленность. 2002. № 2. С. 3.
86. *Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Трегер Ю.А.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 7. С. 667.
87. *Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 8. С. 788.
88. *Taylor S.H., Heneghan C.S. et al.* // Catal. Today. 2000. № 59. P. 249.
89. *Corella J., Toledo J.M. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. 2000. № 27. P. 243.
90. *Сергучев Ю.А.* // ЖОрХ. 1975. Т. 11. № 7. С. 1353.
91. *Бодриков И.В.* // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 5. С. 851.
92. *Corpen G.* // Int. J. Chem. Kinet. 1974. V. 6. P. 437.
93. *Вебер В., Гонель Г.* Межфазный катализ в органическом синтезе. Москва: Мир, 1987.
94. *Величко-Шкурченко С.М.* Исследование кинетики реакций жидкофазного гидрохлорирования низших олефинов. Дис. ... к. х. н. Москва: ГОСНИИХЛОПРОЕКТ, 1975.
95. *Мокроусова И.Я., Флид Р.М., Трегер Ю.А., Шентухин А.И., Зеленкова Э.М., Флид М.Р.* // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. С. 78.
96. *Флид М.Р.* Исследование процессов жидкофазного гидрохлорирования винилхлорида и винилденхлорида. Дис. ... к. х. н. Москва: МИТХТ, 1978.
97. *Трегер Ю.А.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 3. С. 242.
98. *Трегер Ю.А.* Научные основы промышленного хлороорганического синтеза / В сб. Научные труды НИИ "Синтез". Москва: НИИ "Синтез", 1996. С. 156.
99. *Сергеев Г.Б., Смирнов В.В., Ростовщикова Т.Н.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 3. С. 455.
100. *Мальков А.А.* Роль воды в реакции жидкофазного каталитического гидрохлорирования олефинов. Дис. ... к. х. н. Москва: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1989.
101. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Тимошенко А.В.* // Газохимия. 2010. № 2. С. 44.
102. *Walraevens R.* // Int. J. Chem. Kinet. 1974. V. 6. P. 777.
103. *Roh Z.* // Chem. Prumysl. 1977. V. 27. № 1. P. 10.
104. *Демлов Э., Демлов З.* Межфазный катализ. Москва: Мир, 1987.
105. *Юфим С.С.* Механизм межфазного катализа. Москва: Наука, 1984.
106. *Сировский Ф.С., Величко С.М., Панова М.В., Трегер Ю.А., Чимишкян А.Л.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 4. С. 847.
107. *Трегер Ю.А., Лебедев В.В., Семенов С.Г., Кузнецов Л.П., Сировский Ф.С.* // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 2. С. 352.
108. *Толстиков Г.А., Шаванов С.С.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 5. С. 688.
109. *Дасаева Г.С., Величко С.М., Трегер Ю.А., Моисеев И.И.* // Кинетика и катализ, 1990. Т. 31. № 4. С. 858.
110. *Брайловский С.М., Темкин О.Н.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. Т. 30. № 3. С. 331 (91).
111. *Брук Л.Г., Темкин О.Н.* // ЖОрХ. 1974. № 10. С. 2262.
112. *Spector M.L., Heinemann H., Miller K.D.* // Ind. Eng. Chem. Proc. Design Devel. 1967. V. 6. № 3. P. 327.
113. *Heinemann H.* // Chem. Tech. 1971. V. 287. May.
114. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Соколова С.В., Мурашова О.П.* // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 15.
115. *Розанов В.Н., Трегер Ю.А., Мурашова О.П., Силина И.С., Аверина Е.А.* // Нефтегазохимия. 2015. № 2. С. 29.
116. *Розанов В.Н., Трегер Ю.А., Дасаева Г.С., Соколова С.В.* // Нефтегазохимия. 2015. № 3. С. 69.
117. *Карташов Л.М., Розанов В.Н., Трегер Ю.А.* // Катализ в промышленности. 2010. № 3. С. 35.
118. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Тимошенко А.В.* // Газохимия. 2010. № 2. С. 44.

Catalytic Processes in Organochlorine Synthesis

M. R. Flid^{1, 2, *}

¹*Scientific Research Engineering Center “Syntez” LLC, municipal city district Ochakovo-Matveevskoye, Ozernaya str., 42, room 510A, Moscow, 119361 Russia*

²*MIREA – Russian University of Technology, ave. Vernadsky, 86, Moscow, 119571 Russia*

**e-mail: m.flid@yandex.ru*

The review article discusses the fundamental and applied aspects of catalytic processes of organochlorine synthesis. The synthesis of organochlorine compounds is based on the transfer of chlorine through the implementation of homogeneous and heterogeneous catalytic processes of chlorination, hydro- and oxychlorination, dehydrochlorination, which can be implemented in both liquid and gas phases. The main kinetic and technological patterns of the processes are given. Special attention is paid to the consideration of the processes, the research of which was actively engaged by O.N. Temkin: liquid- and gas-phase hydrochlorination of acetylene, as well as liquid-phase oxychlorination of olefins.

Keywords: organochlorine synthesis, chlorination, oxychlorination, hydrochlorination, kinetics, catalysts, applied homogeneous and heterogeneous catalyst