

С.А. Курта, І.М. Микитин, О.С. Курта
**Будова активних центрів на поверхні
катализаторів $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

*Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника.
Кафедра органічної і аналітичної хімії інституту Природничих наук,
вул. Б.Хмельницького, 2, м. Калуш, Україна; тел: 4-21-04, e-mail: kca@arte-fact.net, mib80@mail.ru*

На основі інфрачервоних спектрів носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ й катализаторів CuCl_2 на його базі вивчена їхня будова. Також показано вплив будови катализаторів на механізм окислювального хлорування етилену. На основі даних диференційно-термічного аналізу вивчено різницю в будові й механізмі роботи катализаторів двох типів: нанесеного й просоченого $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ключові слова: катализатор, окислювальне хлорування, інфрачервоний спектр, диференційно-термічний аналіз.

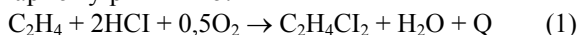
Стаття поступила до редакції 11.04.2007; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

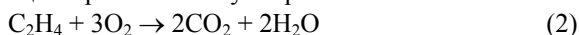
1,2-дихлоретан (1,2-ДХЕ) одержують у процесі окисного хлорування етилену (ОХЕ) з використанням катализаторів на основі хлоридів міді, нанесених на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При використанні різних типів катализаторів $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (нанесеного і просоченого) може змінюватися якісний й кількісний склад продуктів реакції ОХЕ, а також її механізм.

Процес ОХЕ проводять у киплячому шарі катализатора при температурі в зоні реакції 205-232°C и тиску 0,25-0,4 МПа [1].

Реакція ОХЕ в ДХЕ протікає по наступному сумарному рівнянню:



Поруч із основною реакцією протікає вторинна реакція горіння етилену по рівнянню:



Одночасно можуть протікати й побічні реакції, при яких отримуються наступні продукти реакції: чотирихлористий вуглець, хлораль, хлороформ, трихлоретан, трихлоретилен й інші побічні продукти, усього до 1 % від отриманого 1,2-ДХЕ [2].

І. Методика експерименту

Була проведена інтерпретація інфрачервоних спектрів носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, катализатора Харшоу (Х1) – CuCl_2 , нанесеного на поверхню $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, і катализатора Монтекатіні (МЕДС-В) – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, просоченого CuCl_2 по всьому об'ємі.

Отримані поверхневі сполуки на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ідентифікували за допомогою інфрачервоній спектроскопії на приладі THERMO NICOLET NEXUS FT-IR у діапазоні частот 4000-400 cm^{-1} , використовуючи приставку дифузійного відбиття, з розрішенням 4 і числом сканів 50. Були використані зразки у вигляді порошку, попередньо розведені KBr.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Порівнювали три зразки: 1) чистий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, як носій для катализатора; 2) катализатор марки Х1 – CuCl_2 , нанесений із солянокислого водного розчину на поверхню $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (у кількості 5 % по Cu); 3) катализатор МЕДС-В на основі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, соосаджений з CuCl_2 (просочений по об'єму 5 % $\text{Cu}^{+2,+1}$).

Виходячи з порівняння інфрачервоних спектрів, представлених на малюнку 1, можна сказати наступне. На поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і катализаторів на його основі МЕДС-В і Х1 присутня велика кількість адсорбованої й хемосорбованої води, що проявляється інтенсивним поглинанням валентних коливань гідроксильних груп поверхневої структури $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}^{+2}(\text{OH})$, $\text{Al}^{+1}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ й адсорбованої води в області 3744 cm^{-1} , 3733 cm^{-1} й 3700 cm^{-1} відповідно[3]. Причому кількість гідроксильних груп й адсорбованої води на поверхні носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ значно більша, ніж на поверхні зразків катализатора МЕДС-В і Х1, що підтверджується

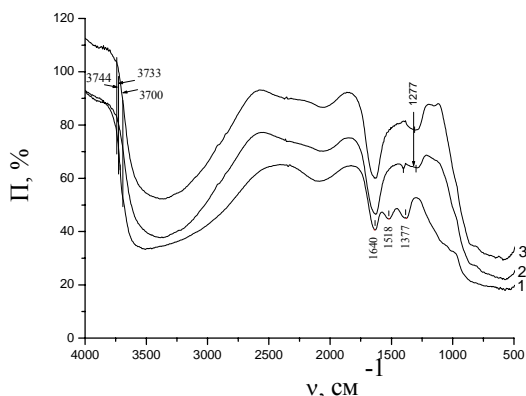


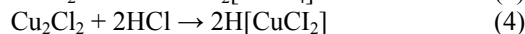
Рис. 1. Інфрачервоні спектри поглинання (Π)(%) зразків носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1), каталізатора Х1 (2) і каталізатора МЕДС-В (3) від хвильового числа (V)(cm^{-1})

великою довжиною плеча поглинання валентних коливань гідроксильних груп води для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Найцікавіші характеристики поверхневих груп каталізаторів проявляються в області $1377\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$. У цій області для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляється триплет полос поглинань, який характеризує деформаційні коливання груп (-ОН) внутрішньоструктурної води в $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Al}(\text{OH})_3$ [4] в області 1640 cm^{-1} , деформаційні коливання груп (-ОН) поверхневої структури $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в Al^{2+}OH в області 1518 cm^{-1} й $\text{Al}^{+}(\text{OH})_2$ в області 1377 cm^{-1} . Причому деформаційні коливання внутрішньоструктурної води в $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в області 1640 cm^{-1} характерні для всіх трьох зразків, і по інтенсивності збігаються. У той же час деформаційні коливання гідроксильних (-ОН) груп поверхневої структури $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Al^{2+}OH й $\text{Al}^{+}(\text{OH})_2$ в області 1518 cm^{-1} й 1377 cm^{-1} для зразків каталізатора МЕДС-В і Х1 майже відсутні. Це підтверджує наше припущення про можливість взаємодії між поверхневими групами Al^{2+}OH й $\text{Al}^{+}(\text{OH})_2$ і хлоридами міді і її комплексних сполук $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Причому на зразку каталізатора Х1 спостерігається залишкова інтенсивність поглинання від коливання ОН групи типу $\text{Al}^{+}(\text{OH})_2$ в області 1377 cm^{-1} . Це може говорити про те, що при нанесенні CuCl_2 на поверхню $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ утворюються комплексні сполуки в основному тільки між Al^{2+}OH й $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, і частково з $\text{Al}^{+}(\text{OH})_2$. У той же час для зразка каталізатора МЕДС-В абсолютно відсутнє поглинання в області 1377 cm^{-1} й 1518 cm^{-1} , що говорить про те, що всі групи Al^{2+}OH й $\text{Al}^{+}(\text{OH})_2$ взаємодіють із каталізатором $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, нанесеним на їхню поверхню в процесі соосадження двох компонентів. Однак у зразках каталізатора МЕДС-В і Х1 з'являється одна нова характерна смуга поглинання в області 1277 cm^{-1} , що відсутня на поверхні носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Це говорить про перебудову зовнішнього поверхневого шару каталізатора з утворенням очевидно нових комплексних сполук хлориду $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ з поверхневими групами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, які дають поглинання в цій області, і наведені нижче.

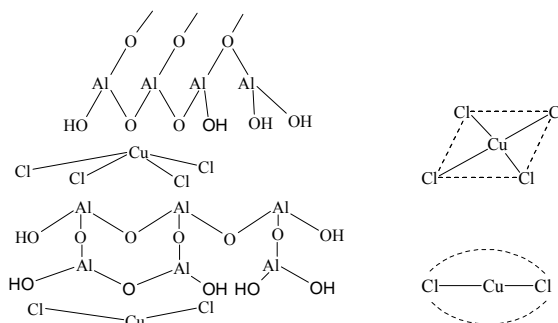
Можливість утворення таких комплексів представляється в такий спосіб.

Відомо, що хлорид міді в концентрованих розчинах соляної кислоти утворює ди- і тетракомплексний хлорид міді (реакції 3,4) [5].



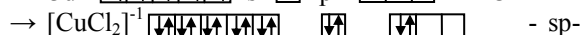
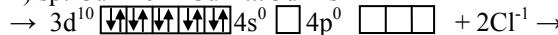
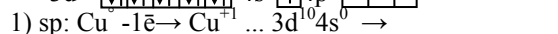
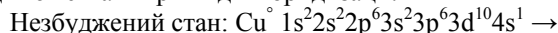
З літературних джерел відомо, що нанесення хлориду міді на поверхню $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводять із розчинів CuCl_2 у концентрованій соляній кислоті (34-36 %). [6]

У такий спосіб на поверхню $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наноситься не CuCl_2 , а комплексний тетрахлорид міді, що утворюється по реакціях 3 й 4. З огляду на дані авторів [5] про те, що комплексний тетрахлорид міді

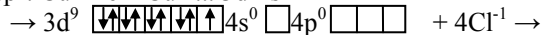
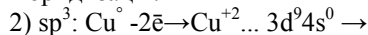


має плоску будову квадрата, він може легко розміститися між шарами носія Al_2O_3 у порах і на поверхні, які існують в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $[\text{CuCl}_4]^{-}$ має плоску, а CuCl_2 лінійну будову, і тому легко координує з поверхнею $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

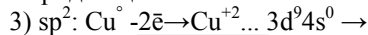
При цьому комплексний тетрахлорид і дихлорид міді може мати три види гібридизації.



гібридизація.



гібридизація.

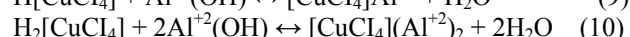
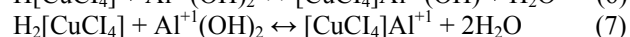
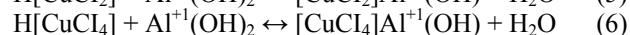


гібридизація.

Причому комплекси sp , sp^2 й sp^3 мають зовнішню гібридизацію і тому парамагнітні. Але комплекси sp , sp^2 є лінійні та більш реакційно здатні, а комплекс sp^3 має тетраедричну конфігурацію. [7]

Виходячи з нижче приведених даних диференційно-термічного аналізу й інфрачервоного спектроскопічного аналізу, було показано, що поверхня Al_2O_3 частково гідратована, з утворенням алюмогідроксильних груп такого типу: Al^{2+}OH і $\text{Al}^{+}(\text{OH})_2$.

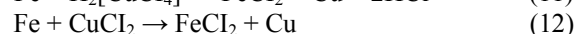
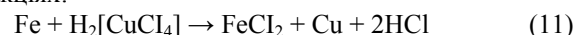
Тому ми припускаємо, що між поверхневими групами носія й каталізатора можуть проходити наступні реакції:



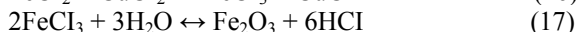
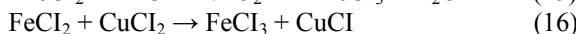
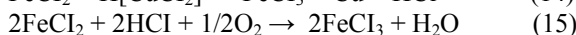
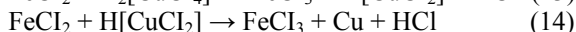
Ми бачимо, що на поверхні каталізатора окисного хлорування етилену йде утворення 3 видів комплексів між гідратованим Al₂O₃ і комплексами міді [CuCl₄]⁻², [CuCl₂]⁻¹ і [CuCl₄]⁻¹, які можуть бути ідентифіковані широкими смугами поглинання в області 1250 см⁻¹ - 1277 см⁻¹. При цьому в інфрачервоному спектрі каталізатора зникають частоти поглинання для поверхневих груп Al⁺¹(OH)₂ - 1377 см⁻¹ й Al⁺²OH - 1578 см⁻¹.

У такий спосіб завершуючи аналіз отриманих результатів інфрачервоного спектрального аналізу можна сказати, що ефективність взаємодії між CuCl₂ і носієм γ-Al₂O₃ зростає при переході від каталізатора X1 до каталізатора МЕДС-В. Що обумовлено, мабуть, технологією їхнього приготування. Виходячи із цього можна зробити наступний висновок, що технологія приготування каталізатора МЕДС-В шляхом соосадження аморфного γ-Al₂O₃ і кристалічного CuCl₂ із солянокислих розчинів при утворенні мікрочастинок каталізатора діаметром 20-120 мк приводить до більше інтенсивної взаємодії між ними і до утворення комплексних сполук на поверхні, у порях і структурі каталізатора (реакції 6, 7, 10). У той же час при нанесенні CuCl₂ із солянокислого розчину на поверхню твердих часток γ-Al₂O₃ (марка X1) проходить здебільшого звичайна адсорбція [CuCl₄]^{-2,1} тільки поверхнею γ-Al₂O₃. У результаті їхньої взаємодії утворюються лише частково поверхневі координаційні зв'язки між носієм і нанесеним каталізатором (реакції 5, 8, 9); і більша частина міді існує у вигляді індивідуальних сполук міді (реакції 3, 4). Тому при експлуатації

Але каталізатори просоченого типу МЕДС-В також мають один недолік. Рівномірне розподілення хлориду міді, як каталізатора в структурі носія γ-Al₂O₃ під час їх спільного соосадження або механохімічної активації приводить до підвищення їх твердості й стійкості до стирання [9]. Це здається надзвичайно потрібною якістю каталізаторів такого типу – тому що вони довше працюють (3-4 роки) у промислових процесах окислювального хлорування етилену і менше виносяться з реактора (тобто менші втрати по вазі під час експлуатації). Але з іншої сторони це приводить до непередбачуваних наслідків у процесі промислової експлуатації цього каталізатора в промисловому сталевому реакторі. Стійка до стирання поверхня каталізатора МЕДС-В приводить до руйнування (протирання) металевих стінок промислових реакторів, змійовиків і циклонів. У результаті на багатьох заводах по виробництву 1,2-дихлоретану потрібно підвищувати товщину й міцність металевих стінок реакторів і іншої апаратури. Одночасно із цим відомо, що стінки реакторів і зовнішні поверхні змійовиків (охолодження й нагрівання) покриваються досить великим шаром металеві міді [10], яка як ми вважаємо відновлюється з [CuCl₄]^{-2,1} по наступних реакціях:



Це приводить відповідним чином до досить сильного забруднення каталізатора типу МЕДС-В хлоридами й оксидами заліза.



Які потім важко піддаються регенерації й відновленню на поверхні каталізатора ОХЕ.

Таблиця 1

Результати дериватографічного аналізу зразків носія γ-Al₂O₃, каталізатора X1 й каталізатора МЕДС-В

Зразок	Температура початку й кінця процесу			Температура максимальної швидкості процесу			Швидкість процесу, мг/хв			Втрати, %			Загальні втрати, %	Загальна швидкість розкладання
	Дегідратація	Дегідроклошування	Деструкція	Дегідратація	Дегідроклошування	Деструкція	Дегідратація	Дегідроклошування	Деструкція	Дегідратація	Дегідроклошування	Деструкція		
Al ₂ O ₃ 2 3	25/120	120/200	200/590	120	200	480	2,27	1,65	0,34	4,31	2,64	2,64	12,8	0,65
	50/120	120/250	250/610	120	250	470	2,41	1,81	0,3	3,59	5,02	2,33		
середнє	37/120	120/225	225/600	120	225	475	2,34	1,73	0,32	3,95	3,83	2,49	12,25	0,47
X1 1	20/180	180/250	250/550	150	250	525	2,23	2,31	1,97	5,72	2,6	9,49	20,55	1,31
МЕДС-В 1	21/200	200/250	250/690	200	250	640	1,3	3,02	1,28	3,93	2,54	9,48	17,34	1,05

каталізаторів X1– нанесеного типу із часом (1-2 роки) проходить значна втрата каталізатора [CuCl₄]^{-2,1} з поверхні носія γ-Al₂O₃ при його механічному руйнуванні (стиранні), що приводить до зниження ефективності каталізатора окислювального хлорування етилену в 1,2-дихлоретан. [8]

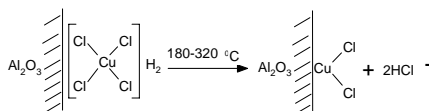
Для детального виявлення активних центрів була проведена інтерпретація дериватограм зразків носія Al₂O₃ і каталізаторів X1 й МЕДС-В.

Розглянемо результати аналізу в таблиці №1 і криві на мал. 2.

Для носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на кривих диференціально-термічного аналізу ідентифікуються три області проходження процесів при його нагріванні. Перша область дегідратації $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ починається від 25-50°C і закінчується близько 120°C. Температура максимальної швидкості цього процесу 120°C, що характерно для процесів видалення адсорбованої води з поверхні дисперсного носія при нормальному тиску. Це підтверджується інтенсивною кривою ендотермічного процесу. При цьому втрати води, фізично адсорбованої на поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, становлять близько 4%. Швидкість процесу дегідратації $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ становить близько 2,34 мг/хв. При збільшенні температури вище 120°C у структурі носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ починаються процеси дегідроксилювання, що спричиняє зміну структури й будови поверхневого шару каталізатора. Це підтверджується екзотермічними кривими в області температур 120-250°C. Очевидно, що при цих температурах починається дегідроксилювання поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ із частковою втратою внутрішньоструктурної води й гідроксильних груп (-

2,31 мг/хв. Дегідроксилювання й дегідрохлорування зразка X1 проходить у діапазоні температур 180-250 °C. При цьому можуть проходити наступні реакції з перебудовою поверхневого шару $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ • $[\text{CuCl}_4]^{+2,+1}$.

дегідроксилювання (18)



дегідрохлорування (29)

Втрати при дегідратації каталізатора X1 досягають 5,72%, а при дегідроксилюванні й дегідрохлоруванні – 2,6%. Подальше нагрівання зразка каталізатора X1 від 250 до 550 °C приводить до більшого падіння ваги, що становить 9,49%. У такий спосіб загальні втрати ваги при нагріванні зразка каталізатора X1 до 900 °C зростають майже до 20%. А швидкість деструкції вище 550 °C збільшується до 1,97 мг/хв. Таким чином, якщо взяти різницю між загальними втратами зразка каталізатора X1: 20,55% і втратами від дегідратації, дегідроксилюванні й дегідрохлоруванні до 350 °C, що становить 8,32%, то ми одержимо число приблизно рівне 12%, що становить більшу частину величини активної фази $[\text{CuCl}_4]^{-1,-2}$, нанесеного на поверхню $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Очевидно, що в умовах високих температур вище 500 °C відбувається розклад комплексних хлоридів міді (реакція 19), що приводить до падіння ваги в діапазоні 500-600 °C. Можна стверджувати, що стабільність активної фази комплексів хлоридів міді на поверхні зразка каталізатора X1 спостерігається для температур 180-250 °C. Вище температур 180-250 °C спостерігається руйнування цієї активної фази $[\text{CuCl}_4]^{-1,-2}$, а вище 320 °C відбувається руйнування CuCl_2 і CuCl , і утворення оксихлоридів й оксидів міді $\text{Cu}_2(\text{O})\text{Cl}_2$ і CuO .

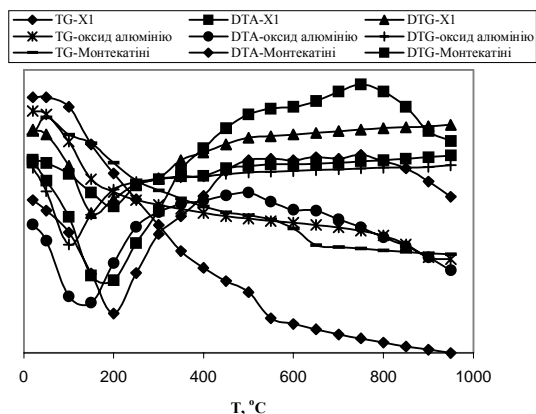


Рис. 2. Криві ДТА залежності якісних і кількісних змін, які проходять на зразках носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, каталізатора X1 й каталізатора МЕДС-В від температури (°C).

$\text{Al}(\text{OH})_{n=1,2}$). Швидкість цього процесу нижча, ніж швидкість дегідратації, і становить 1,73 мг/хв, а втрати ваги становлять 3,83%. Подальше нагрівання більше 250 °C приводить до перебудови структури й спіканні зразка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Загальні втрати ваги $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до температури 950°C досягають 12%.

У той же час для зразків каталізатора X1, що являє собою носій $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з нанесеною на поверхню активною фазою $[\text{CuCl}_4]^{-1,-2}$, температурний діапазон перетворень змінюється (табл. 1). Якщо звернути увагу на криві ДТА зразка каталізатора X1 на мал. 1, видно, що процес дегідратації може проходити від 20 °C до 180 °C. Причому початок процесу дегідроксилювання й дегідрохлорування для зразка каталізатора X1 зростає до 180 °C, і закінчується при 250 °C, що на 30 °C більше, ніж температура максимальної швидкості дегідроксилювання для носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При цьому швидкість дегідратації менша 2,23 мг/хв, а сумарна швидкість дегідроксилювання й дегідрохлорування зростає до

Для зразка каталізатора МЕДС-В, як видно із кривих ДТА, спостерігається ще більше зрушення процесів дегідратації, дегідроксилювання й дегідрохлорування в область вищих температур. Так максимальна швидкість дегідратації зразка каталізатора МЕДС-В спостерігається в діапазоні температур від 21 °C до 200 °C, що на 20 °C вище, ніж для каталізатора X1. А діапазон температурних режимів дегідроксилювання й дегідрохлорування становить від 200 °C до 250 °C, початок якого на 20 °C вище, ніж для зразка каталізатора X1. При цьому зменшується майже у два рази швидкість процесу дегідратації, що становить 1,3 мг/хв, відбувається зростання швидкості дегідроксилювання й дегідрохлорування, що перевищує 3 мг/хв. А втрати по дегідратації зменшуються до 3,93%, а дегідроксилюванні й дегідрохлоруванні майже не змінюються - 2,54%. Деструкція цього зразка каталізатора теж

починається при підвищених температурах (270-690 °C). Хоча втрати при деструкції в порівнянні з X1 при нагріванні зразка каталізатора МЕДС-В до 900 °C зменшуються до 17,34 %, що майже на 3 % менше, ніж для зразка каталізатора X1.

Висновки

Прийнявши до уваги все вищесказане, можна зробити наступні висновки.

1. У ряді трьох зразків: 1 - носія ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 2 - каталізатора X1 й 3 - каталізатора МЕДС-В йде зростання температур процесу дегідратації (120, 180, 200 °C) відповідно, процесу дегідроксилювання й дегідрохлорування з поверхні цих зразків (до 220°, 250°, 250°C) відповідно. При цьому швидкість процесу дегідратації зростає від $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до зразка каталізатора X1, а потім падає для зразка каталізатора МЕДС-В, у той же час швидкість дегідроксилювання й дегідрохлорування для МЕДС-В зростає до 3,02 мг/хв. Аналогічне явище спостерігається й для процентної кількості втрат від процесів дегідратації, дегідроксилювання й дегідрохлорування. У вище вказаному ряді зразків втрати спочатку зростають, а потім зменшуються.
2. На основі аналізу кривих ДТА й ДТ можна підтвердити відоме із промислового випробування цих каталізаторів явище так названого більше високотемпературного початку реакції окисного хлорування етилену на каталізаторі МЕДС-В при 210-220 °C у порівнянні з каталізатором окисного хлорування X1 при 200-210 °C, що підтверджується даними по температурі максимальної швидкості дегідроксилювання й дегідрохлорування. У такий спосіб можна сказати, що каталізатор МЕДС-В є більше температуро стійким, але менш активним у нижньому діапазоні температур реакції окисного хлорування етилену - 190-210 °C. Для нього найбільш оптимальною температурою початку реакції окисного хлорування етилену є діапазон температур 210-220 °C.
3. Зменшення загальних втрат при нагріванні каталізатора МЕДС-В до 17 %, на відміну від каталізатора X1- 20 %, обумовлено меншою кількістю адсорбованої й внутрішньоструктурної води в ньому, і меншими втратами при дегідрохлоруванні.
4. Цікаве порівняння середніх швидкостей процесів на трьох об'єктах. Для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ швидкості процесів дегідратації, дегідроксилювання й деструкції – надаються в такій послідовності 2,34 мг/хв. – 1,73 мг/хв. – 0,32 мг/хв. У той же час порівняння швидкості цих же процесів для каталізатора з нанесеним $[\text{CuCl}_4]^{1-2}$ (X1) майже не змінюються: 2,23 мг/хв. – 2,31 мг/хв. – 1,97 мг/хв. А для каталізатора МЕДС-В швидкість дегідратації зростає з 1,3 мг/хв. до 3,02 мг/хв. для дегідроксилювання й дегідрохлорування – і падає до 1,28 мг/хв при деструкції. Це наштовхує на

не збільшуються й рівні 9,48%. Загальної ж втрати

думку, що на каталізаторі МЕДС-В проходить збільшення швидкості дегідрохлорування внаслідок рівномірної взаємодії між $[\text{CuCl}_4]^{1-2}$ й Al_2O_3 . При цьому носій служить ініціатором перетворень каталізатора $[\text{CuCl}_4]^{1-2}$ – його відновлення й дегідрохлорування, які проходять у діапазоні температур 200-250 °C, і які точно вкладаються в діапазон робочих температур каталізатора в процесі окисного хлорування етилену 215-225 °C.

5. Основний висновок, який можна зробити при порівнянні ДТА й ДТГ розкладання каталізаторів МЕДС-В й X1 наступний. Робочий режим температур дегідратації й дегідрохлорування для каталізатора X1 становить $\Delta T=70$ °C (180-250 °C). У той же час для МЕДС-В $\Delta T=50$ °C (200-250 °C). Це свідчить про те, що зменшення робочого діапазону температур для МЕДС-В на 20 °C у порівнянні з X1 приводить до звуження оптимального режиму роботи каталізатора до області 215-220 °C. При цих температурах найбільш вигідної стає реакція окисного хлорування етилену в 1,2-ДХЕ. Тобто селективність каталізатора для цього процесу збільшується. У той же час для каталізаторів нанесеного типу (X1) реакція проходить від 190 до 210 °C. Такий широкий діапазон роботи каталізатора в промислових масштабах приводить до проходження побічних процесів реакції окисного хлорування етилену в трихлоретан, тетрахлоретан і перхлоретилен, а також до горіння етилену. Це підтверджується тим, що селективність по 1,2-ДХЕ на каталізаторах нанесеного типу (X1) не перевищувала 95-97 %. А на каталізаторах просоченого типу (МЕДС-В) збільшується до 97-99 %. Але при цьому, як відомо із практики промислового випробування наведених каталізаторів, на каталізаторі просоченого типу (МЕДС-В) горіння етилену до CO і CO_2 зменшується до 1,5-2 % у порівнянні з каталізаторами нанесеного типу (X1), де велике горіння етилену 3-5 %. Таким чином, якщо зіставити цифри селективності окисного хлорування етилену в 1,2-ДХЕ й горіння етилену, то кількість домішок (побічних продуктів процесу трихлоретан, трихлоретилен й ін.) для каталізатора МЕДС-В відповідно не перевищує 1-1,5 %, а для каталізатора X1 1,5-2,5 %. Що підтверджує наші висновки по аналізі ДТА. Сюди можна додати те, що в каталізаторах нанесеного типу X1 внаслідок впливу поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, що не покрита (або з якої вилучена активна фаза $[\text{CuCl}_4]^{1-2}$ сильно каталізує процес горіння етилену, про яке відомо з літературних даних[11]. У той же час для каталізаторів просоченого типу (МЕДС-В), активна фаза, що рівномірно розподілена в структурі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, зменшує вплив носія на реакцію горіння етилену. Що ми й спостерігаємо

в промислових технологічних процесах окисного хлорування етилену в 1,2-дихлоретан. [8]

Курта С.А. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної і аналітичної хімії;

Микитин І.М. – аспірант кафедри органічної і

аналітичної хімії;

Курта О.С. – студент кафедри технології органічних продуктів.

- [1] Справочник. *Промышленные хлорорганические продукты.*/под ред. Л.А.Ошина. М., Химия, 365 с. (1978).
- [2] *Технологічний регламент виробництва вінілхлориду і дихлоретану.* “Оріана”. Калуш, 300с. (1978).
- [3] Л. Литл, А. В. Киселев, В. И. *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул.* Мир, М. сс.315-320 (1969).
- [4] И.Л. Кнунянц. Химическая энциклопедия в пяти томах. // *Советская энциклопедия. М. Т.1,* с. 119 (1988).
- [5] Н.Л. Глинка *Общая химия: учебное пособие для вузов.-20-е издание исправленное.* / Под редакцией Рабиновича В.А. Л., Химия, 720 с. (1979).
- [6] *Спосіб одержання каталізатора окислювального хлорування етилену в 1,2-дихлоретан: Пат. 2005 11892 Україна/* С.А. Курта, І.М. Микитин, М.В. Хабер, П.Т. Скакун (Україна).
- [7]] М.Х. Карапетьян, С.И. Дракин. *Строение вещества. Издание третье, переработанное и дополненное.* Высшая школа, М. 425 с. (1978).
- [8] Курта С.А., Хабер М.В., Микитин І.М. Дослідження роботи промислового каталізатора процесу оксіхлорування етилену // *Хімічна промисловість України, №2(55),* сс. 9-14 (2003)
- [9] Золотовский Б.П. Научные основы механохимической и термохимической активации кристаллических гидроксидов при приготовлении катализаторов и носителей. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук.* Новосибирск. 38 с. (1992)
- [10] С. А. Курта, І. М. Микитин, М. В. Хабер. Дослідження впливу Fe⁺³ на процес отруєння каталізатора CuCl₂, нанесеного на γ-Al₂O₃ // *Фізика і хімія твердого тіла, 5(4),* сс. 804-809 (2004).
- [11] Флид М.Р. Ресурсосберегающие, сбалансированные по хлору технологии получения винилхлорида из этан-этиленового сырья: *Автореф. докторской дис.: 05.17.04/ФГУП НИИ “Синтез” с КБ.- Г.,* 50 с. (2002)

S.A. Kurta , I.M. Mykytyn, O.S. Kurta

Structure of the Active Centers on the Surface of the Catalysts CuCl₂/γ-Al₂O₃

*Vasyl Stefanyk National Prekarpathian University. Institute of Natural Science,
Department of organic and analytical chemistry, the B.Hmelnyckogo Str, 2, Kalush, Ukraine: 4-21-04,
e-mail: kca@arte-fact.net, mib80@mail.ru*

We explored structure of the catalysts CuCl₂ and the carrier γ-Al₂O₃ on the basis of infra-red spectroscopy. Additionally we see influence of the structure of the catalysts on the mechanism oxidizing chlorinating of the ethylene. We study of the difference structure and mechanism of the work two types of catalysts: plotted type and impregnated type on the basis differential-thermal analysis.