

Пошук оксидних каталітичних систем для дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану

Ю.В. Білокопитов¹, Ю.А. Сергучов², І.І. Чернобаєв²,
О.А. Спаська¹, Т.А. Гаєвська¹

¹Національний авіаційний університет,
Україна, 03058 Київ, просп. Космонавта Комарова, 1; тел.: (044)406-76-71,
e-mail: Bilokopitov@ukr.net;

²Інститут органічної хімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 5.

Серед оксидів MgO, CaO, PbO, SiO₂, Al₂O₃ і подвійних оксидів SiO₂·Al₂O₃, SiO₂·MgO, SiO₂·CaO проведено пошук селективних, стабільно працюючих каталізаторів процесу дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану до вініліденхлориду, *цис*- і *транс*-дихлоретиленів. Показано, що найперспективнішими оксидними каталізаторами синтезу вініліденхлориду є 10 % (MgO·CsCl)/SiO₂ та 10 % CsCl/CaO·SiO₂.

При виробництві 1 т вінілхлориду утворюється близько 30 кг хлорорганічних відходів, що є багатокомпонентною сумішшю хлорпохідних етану, етилену і смолистих речовин. Основні компоненти цих відходів, мас. частка, %: 1,2-дихлоретан – 40–43; 1,1,2-трихлоретан (ТХЕ) – 30–35; перхлоретилен, 1,1,2,2- і 1,1,1,2-тетрахлоретани (сумарно) – 23–35; смоли – 7. З наведених даних видно, що ТХЕ у відходах значна кількість, але на сьогодні вони не утилізуються.

Промислове виробництво вініліденхлориду (ВДХ) – одного з широкоживаних полімерів, що має високу стійкість до стирання, дії розчинників і хімічної корозії, ґрунтується на реакції дегідрохлорування ТХЕ з використанням стехіометричних кількостей гідроксидів кальцію або натрію. У цьому процесі утворюється велика кількість хлоридів кальцію або натрію, які скидаються у стічні води й завдають непоправної шкоди водоймам і навколишньому природному середовищу.

Оскільки спроби заміни дегідрохлоруючих лужних реагентів на аміни не виправдали себе ні з економічних, ні з технологічних міркувань, нині в багатьох лабораторіях світу працюють над пошуком гетерогенних каталізаторів процесу дегідрохлорування ТХЕ на основі оксидів металів [1].

Згідно з аналізом літературних даних, ані селективних, ані стабільно працюючих каталізаторів дегідрохлорування (ДГХ) ТХЕ з отриманням вініліденхлориду досі не знайдено. У більшості відомих процесів оцінити стійкість каталізатора та його продуктивність неможливо, оскільки ДГХ проводиться в імпульсному режимі. В реакторах проточного типу час стабільної роботи каталізаторів ДГХ взагалі не визначали, але, судячи з непрямих даних, він досить короткий і становить від 1 до 20 год.

Важливим фактором пошуку твердих каталізаторів є можливість їх регенерування тривалим нагріванням

із продуванням повітрям або водяною парою через шар каталізатора за температури вище 300 °С. Автори праці [2] емпірично встановили, що термін експлуатації каталізаторів можна збільшити використанням метанолу. Зокрема, їм вдалося пропусканням суміші ТХЕ і метанолу над каталізаторами типу хлоридів Cs-Mg або Mg-Ca(Ba) за швидкості потоку 2–10 мл/хв і температури 325 °С, збільшити тривалість роботи каталізаторів до 200 год. Проте, внаслідок чого це досягається, які техніко-економічні показники й екологічні розв'язки цього процесу, в науково-технічній літературі відповіді немає.

Отже, з урахуванням важливості гетерогенно-каталітичного методу ДГХ ТХЕ, з'ясування причин дезактивації каталізаторів і подовження терміну їх роботи у сукупності з підвищенням продуктивності, селективності та екологічності процесу є важливою науково-технічною проблемою, а тому це і стало головною метою нашої роботи.

Як впливає з праць [3–7], ВДХ під час ДГХ ТХЕ утворюється на основних каталітичних центрах. З цієї причини ми розпочали дослідження з широкого пошуку селективних каталізаторів серед основних сполук різних типів, включаючи тверді основи, характеристики яких навів К. Танабе в монографії [8]. Насамперед нашу увагу привернули неорганічні основні оксиди металів – MgO, CaO, PbO, SiO₂, Al₂O₃ та подвійні оксиди металів і неметалів – SiO₂·Al₂O₃, SiO₂·MgO, SiO₂·CaO.

Характеристика використаних реагентів

У роботі застосовували вінілхлорид (ВХ) виробництва концерну Лукор (Калуш, Україна), 1,1,2-трихлоретан із вмістом основної речовини 99,5 %, азот особливого ступеня чистоти (з об'ємною часткою кисню ≤ 0,1 %) та солі – CsCl, Cs₂CO₃, MgCl₂·6H₂O, CaCl₂ і луги – КОН і NaOH з вмістом основної речовини не

менш як 99 %.

Вініліденхлорид добували дегідрохлоруванням ТХЕ з водним розчином гідроксиду кальцію. Отриманий продукт піддавали дистиляції через колонку 0,5 м і відбирали фракцію за $t_{\text{квіт}} = 32 \text{ }^\circ\text{C}$ з вмістом основної речовини $\geq 99 \%$ [9].

Цис- і транс-дихлоретилени (ДХЕ) отримували дегідрохлоруванням 1,1,2,2-тетрахлоретану з цинковим пилом у розчині етанолу. Реакційну суміш розділяли на транс-ДХЕ ($t_{\text{квіт}} = 47\text{--}48 \text{ }^\circ\text{C}$) і цис-ДХЕ ($t_{\text{квіт}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$) ректифікацією [9].

Характеристика носіїв катализаторів

Як носії для приготування катализаторів використовували:

1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з оптимальною питомою площею поверхні ($S_{\text{сп}}$) $180 \text{ м}^2/\text{г}$ і розміром зерен $0,5\text{--}1,0 \text{ мм}$ (ВО "Азот", Україна). Цей вибір зумовлений тим, що зі збільшенням $S_{\text{сп}}$ від 150 до $250 \text{ м}^2/\text{г}$ основність спочатку зростає, а потім зменшується [8].

2. Макропористий силікагель марки ЛСМ-Н з питомою площею поверхні $120 \text{ м}^2/\text{г}$ і розміром зерен $0,5\text{--}1,0 \text{ мм}$ (Росія), а також марки КСС з $S_{\text{сп}} = 520 \text{ м}^2/\text{г}$.

Приготування катализаторів

1. Подвійний оксид $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ отримували співсадженням гідроксидів кальцію і магнію. Для цього змішаний розчин 1 М CaCl_2 і 1 М MgCl_2 обробляли гідроксидом калію. Осаджені гідроксиди витримували в маточному розчині протягом 7 год, потім промивали для видалення іонів Cl^- і висушували за температури $120 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12 год. Для отримання оксидів $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ суміш прожарювали за $550 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 3 год або за $700 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год.

2. Механічні суміші оксидів CaO і MgO готували змішуванням порошкоподібних компонентів у співвідношенні $1:1$ з наступним гранулюванням під тиском $150 \text{ кг}/\text{см}^2$. Гранули подрібнювали, просіювали і відділяли фракцію $0,25\text{--}0,50 \text{ мм}$.

3. Силікат кальцію CaSiO_3 готували за методикою, описаною у праці [10], нагріванням SiO_2 марки КСС ($S_{\text{ВЕТ}} = 520 \text{ м}^2/\text{г}$, діаметр пор – $7,08 \text{ нм}$) з 1 М розчином хлориду кальцію в аміачному буфері за температури $100 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 год. Продукт сушили за $120 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год і прожарювали за $500 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 3 год. Отриманий зразок витравлювали кислотою, комплексометричним титруванням визначали вміст кальцію, ваговим методом – вміст кремнію [11]. Хімічний склад отриманого силікату – $1,08 \text{ SiO}_2$, $0,48 \text{ CaO}$ і $0,47 \text{ H}_2\text{O}$.

4. На силікат кальцію просочуванням 10% -м розчином CsCl наносили 10% CsCl . Зразок сушили за $120 \text{ }^\circ\text{C}$ і прожарювали за $425 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

4А. На силікат кальцію просочуванням розчином CsCl наносили 20% CsCl . Зразок сушили за $120 \text{ }^\circ\text{C}$ і прожарювали за $425 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

5. Катализатор $\text{MgO}\text{-CsCl}/\text{SiO}_2$ отримували у такий спосіб. До 10 см^3 силікагелю ($0,25\text{--}0,50 \text{ мм}$) додавали 8 мл водного розчину MgCl_2 , отриманого з $3,2 \text{ г}$

$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Приготовлену пасту ретельно перемішували і витримували в закритому бюксі протягом 18 год за кімнатної температури для рівномірного розподілу хлориду магнію в порах силікагелю. Потім 10 мл розчину, що містив $5,1 \text{ г Cs}_2\text{CO}_3$, додавали до силікагелю, модифікованого MgCl_2 , отриману суспензію ретельно перемішували, витримували протягом 18 год, а потім сушили на повітрі за $60 \text{ }^\circ\text{C}$ і прожарювали за $600 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год. За цієї температури основні солі магнію – $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ і MgCO_3 розкладаються, даючи високодисперсний MgO .

6. Оксид магнію готували термолізом оксалату магнію. У деяких експериментах використовували товарний продукт з вмістом основної речовини не менш як 98% .

7. Оксид кальцію отримували осадженням лугом з розчину CaCl_2 з подальшим вимиванням іонів Cl^- і прожарюванням за $650 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

8. MgO/SiO_2 отримували просочуванням SiO_2 розчином $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і прожарюванням за $400 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год для повного розкладання $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

9. Для отримання CaO/SiO_2 певну кількість SiO_2 просочували з еквівалентною кількістю CaCl_2 , обробляли водним розчином KOH , потім промивали, висушували і прожарювали за температури $650 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

10. Оксид свинцю PbO був комерційним продуктом.

11. 1% -й CsCl/PbO і 10% -й CsCl/PbO отримували просочуванням PbO розрахованою кількістю розчину CsCl .

12. Для добування PbO/SiO_2 до розчину PbO в розведеної азотній кислоті додавали силікагель, суспензію упарювали, сухий порошок прожарювали за $600 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

13. Pb_3O_4 був комерційним продуктом.

14. 10% -й $\text{CsCl}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ отримували просочуванням Pb_3O_4 розчином CsCl .

15. Щоб добути 10% -й CsCl/CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ змішували з CsCl і прожарювали за $650 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

16. $\text{CsCl}/\text{MgO}\text{-CaO}$ отримували обробкою еквімолярної суміші MgCl_2 і CaCl_2 розчином з Cs_2CO_3 , попередньо прожареним за $710 \text{ }^\circ\text{C}$. Осад прожарювали за $650 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

17. MgO готували змішуванням 1 М розчинів хлориду магнію і оксалату натрію. Осад оксалату магнію промивали дистильованою водою, висушували за температури $60 \text{ }^\circ\text{C}$ і прожарювали в муфельній печі за температури $450 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год. Отриманий оксид магнію пресували в таблетки, подрібнювали і просіювали для виділення фракції $0,25\text{--}0,50 \text{ мм}$.

18. Для отримання $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}/\text{SiO}_2$ (ЛСМ-Н) силікагель, просочений хлоридом магнію, прожарювали протягом 3 год за $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в муфельній печі. Згідно з даними праці [12], за цих умов утворюється $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$. Хлорид-іони, як очікується, зменшують основність солі.

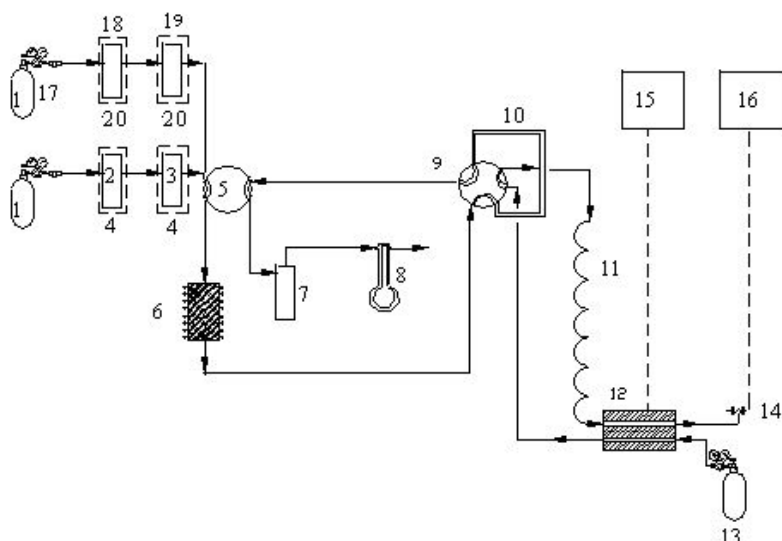


Рис. 1. Принципова схема дослідної установки: 1, 17 – балони з азотом; 2, 18 – випарники; 3, 19 – конденсатори; 4, 20 – термостати; 5 – чотириходовий кран; 6 – реактор; 7 – уловлювач продуктів; 8 – реометр; 9 – кран-дозатор; 10 – калібрований об'єм; 11 – хроматографічна колонка; 12 – катарометр; 13 – балон з гелієм; 14 – полуменево-іонізаційний детектор; 15, 16 – потенціометри

19. $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{CsCl}/\text{SiO}_2$ (ЛСМ-Н) готували обробкою силікагелю, просоченого розчином MgCl_2 , стехіометричною кількістю Cs_2CO_3 протягом 1 год, суспензію висушували. У системі $\text{MgCl} \cdot \text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, згідно з даними праці [13], утворюються основні солі, а не карбонат магнію.

20. $\text{MgO} \cdot 2\text{CsCl}$ отримували змішуванням насичених розчинів MgCl_2 і Cs_2CO_3 у стехіометричних пропорціях, отриманий осад висушували і прожарювали в муфельній печі за температури 600°C протягом 3 год. Пресували, дробили, сортували і відділяли фракцію 0,25–0,50 мм.

21. Щоб добути $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CsCl}$, суміш насичених розчинів MgCl_2 і CaCl_2 у співвідношенні 1 : 1 обробляли водним розчином оксиду цезію, попередньо підготовленого прожарюванням Cs_2CO_3 за 650°C . Суспензію упарювали і прожарювали за 600°C протягом 3 год. Ця температура достатня для перетворення гідроксидів магнію і кальцію на оксиди [14].

22. Для отримання $\text{CsMgCl}_3/\text{MgO}$ оксид магнію (№ 16) модифікували з CsMgCl_3 відповідно до процедури, описаної в [15].

23. $[\text{CsCl} + \text{Mg}(\text{OH})_2]/\text{SiO}_2$ (LSM-N) готували обробкою силікагелю, просоченого MgCl_2 , водним розчином Cs_2O , отриманого попереднім прожарюванням Cs_2CO_3 за 710°C протягом 3 год. Через 24 год суспензію упарювали і висушували до повітряно-сухого стану.

24. Оксид магнію просочували розрахованою кількістю розчинів KCl і CsCl , висушували і прожарювали за 550°C протягом 2 год.

25. Оксид магнію обробляли NaCl і CsCl , як описано в п. 24.

26. Оксид магнію обробляли LiCl і CsCl , як описано в п. 24.

Дослідження процесу каталітичного дегідрохлорування трихлоретану

Досліди з гетерогенно-каталітичного дегідрохлорування ТХЕ проводили в проточному металевому реакторі з нерухомим шаром каталізатора на експериментальній установці (рис. 1), що складається з трьох блоків: блока приготування суміші, реакційного та блока аналізатора. Реакційну суміш заданого складу готували насиченням азоту паром ТХЕ у системі випарник 2 – конденсатор 3, через яку з балону 1 подавали азот. Концентрацію ТХЕ в азоті задавали температурою конденсатора. Температуру конденсатора встановлювали на 10°C нижчою від температури випарника для повного насичення азоту паром ТХЕ.

У випадках розбавлення до зазначеної реакційної суміші додавали толуол, який дозували насиченням азоту паром толуолу теж у системі випарник 18 – конденсатор 19, яка потім змішувалася з потоком ТХЕ.

Реакційна суміш через чотириходовий кран 5 надходила у реактор 6, потім на кран-дозатор 9 і заповнювала калібрований об'єм 10. Після цього через кран 5 збиралась в уловлювачі продуктів 7. Швидкість потоку визначали за допомогою реометра 8. В аналізуючому блоці з балону 13 подавали гелій, який через кран-дозатор 9 потрапляв на колонку хроматографа 11, а потім через катарометр 12 – на полуменево-іонізаційний детектор 14.

При повороті крана 9 відтиналася проба продуктів реакції і направлялася на хроматографічну колонку 11, сигнали з катарометра 12 і полуменево-іонізаційного детектора 14 відображалися на потенціометрах, відповідно 15 і 16. За такого положення крана-дозатора 9 реакційна суміш, обминувши калібрований об'єм 10, спрямовувалась на уловлювач продуктів 7.

У разі зміни положення чотириходового крана 5 і відповідного положення крана 9 вихідна реакційна суміш потрапляла в реактор 6, попередньо пройшовши калібрований об'єм 10. За наступної зміни положення крана-дозатора 9 визначений об'єм вихідної суміші направлявся в аналізуючий блок. Таким чином, дози вихідної реакційної суміші, яка подається на аналіз, і реакційної суміші, яка виходить із реактора, дорівнюють одна одній, що дає змогу точно визначити ступінь перетворення гексану X , % за площами піків, які належать вихідній суміші (S_B) та продуктам реакції (S_P), записаним на потенціометрах 15, 16:

$$X = \frac{(S_B - S_P)}{S_B} \cdot 100.$$

Площу піка S , у свою чергу, визначали за формулою:

$$S = H \cdot L_{0,5},$$

де H – висота піка, $L_{0,5}$ – ширина піка на половині його висоти.

Таблиця 1. Дегідрохлорування трихлоретану на CaO і MgO

Номер досліду	Катализатор (№)	τ , год	T , °C	F , год ⁻¹	$C_{\text{ТХЕ}}^{\circ}$, об. %	X , %	Селективність, %				δ , %
							ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
1	MgO (6)	0,5	190	180	8,4	63	0	97	1	1	66
		2	190	180	8,4	14	0	87	8	4	90
		3	190	180	8,4	5	0	79	14	6	97
2	CaO (6)	1	200	180	1,9	20	4	86	8	0	82
		2	200	180	1,9	17	6	39	4	49	84
		3	250	180	1,9	75	11	61	6	20	67
		4,5	250	180	1,9	48	10	38	6	44	76
2	CaO (7)	5	300	180	1,9	100	36	55	7	1	64
		6,5	300	180	1,9	98	29	46	6	16	73
		7	200	180	1,9	4	17	43	7	31	96
3	MgO·CaO (1 : 1) (1) Співосадження і прожарювання за 550 °C	1	200	90	2	25,5	0,7	82,7	9,4	7,1	84
		3	200	90	2	4,2	3,3	82,8	6,9	7,0	100
		4	250	90	2	47,0	6,1	79,8	9,1	4,9	87
		5,5	250	90	2	28,4	7,6	71,8	12,3	8,3	87
		6,5	300	90	2	100,0	10,6	72,8	10,8	5,8	83
		10,5	300	90	2	92,4	7,3	61,1	15,2	16,3	89
4	MgO·CaO (1 : 1) (2) Суміш	1	300	90	2	91,2	2,6	50,0	19,0	28,3	69
		5	300	90	2	84,1	8,3	50,5	16,2	24,9	76
		7	325	90	2	99,6	14,8	49,0	12,8	23,4	80
		16	325	90	2	97,4	12,2	21,4	10,6	55,8	78
5	MgO·CaO (1 : 1) (1) Співосадження і прожарювання за 700 °C	1	200	90	2	62,3	0,7	82,2	10,9	6,1	62
		3	200	90	2	15,6	2,1	82,5	7,0	8,4	92
		4	250	90	2	54,3	0,8	36,1	35,7	27,4	66
		6	250	90	2	40,9	3,2	35,8	35,2	25,8	88
		7	300	90	2	98,6	7,4	27,2	33,8	31,6	69
		9,5	300	90	2	81,9	5,2	0,4	4,2	90,1	90
		10	325	90	2	96,9	8,2	0,2	5,1	86,4	88
		10,5	325	90	2	97,3	8,1	0,3	5,0	86,6	94

Примітка. Тут і в табл. 2–6: τ , год – тривалість роботи катализатора від початку досліду; T , °C – температура в реакторі; F , год⁻¹ – об'ємна швидкість; $C_{\text{ТХЕ}}^{\circ}$ – початкова концентрація ТХЕ в реакційній суміші, об'ємна частка, %; X , % – конверсія ТХЕ; δ , % – матеріальний баланс за вуглецем.

Хроматографічний аналіз продуктів реакції проводили на хроматографічній колонці завдовжки 3 м і діаметром 3 мм, заповненій OV-225 (3 %) на Inerton-super (0,16–0,20 мм). Аналіз починали за температури 313 К з підвищенням її зі швидкістю 0,2 К/с до 443 К.

Проточний реактор – трубку з нержавіючої сталі завдовжки 40 см, з внутрішнім діаметром 4 мм – встановлювали в термостаті. Температуру агрегатів контролювали з точністю $\pm 0,3$ °C.

Ступінь перетворення ТХЕ, X (%), оцінювали за формулою:

$$X = 100(C_{\text{ТХЕ}}^{\circ} - C_{\text{ТХЕ}}) / C_{\text{ТХЕ}}^{\circ}$$

де $C_{\text{ТХЕ}}^{\circ}$ і $C_{\text{ТХЕ}}$ – концентрації ТХЕ відповідно до і після реакції.

Селективність відносно конкретного продукту S_i (%) розраховували за залежністю:

$$S_i = C_i \cdot 100 / (C_{\text{ТХЕ}}^{\circ} - C_{\text{ТХЕ}})$$

де C_i – початкова концентрація продукту, моль/л.

У випадках, коли матеріальний баланс за вуглецем справджувався з точністю до ± 20 %, селективність відносно продуктів визначали за формулою:

$$S_i = C_i \cdot 100 / \sum C_{\text{прод}}$$

де $\sum C_{\text{прод}}$ – сума концентрацій продуктів.

Баланс за вуглецем δ (%) у ТХЕ і продуктах розраховували за виразом:

$$\delta = 100 - (C_{\text{ТХЕ}}^{\circ} - C_{\text{ТХЕ}} - \sum C_{\text{прод}}) \cdot 100 / C_{\text{ТХЕ}}^{\circ}$$

Результати каталітичного дегідрохлорування трихлоретану

Залежно від основності оксиди металів можна розділити на такі групи: 1) слабкі (SiO₂, алюмосилікати); 2) помірні (MgO, ZnO); 3) сильні (CaO, BaO, SrO) [8].

У перші години селективність щодо ВДХ над MgO вища, ніж над CaO (табл. 1). Проте як MgO, так і CaO з часом дезактивуються і перетворення ТХЕ швидко спадає.

Перетворення на подвійному оксиді MgO·CaO (1:1) і механічній суміші CaO і MgO (1 : 1) стабільні протя-

Таблиця 2. Дегідрохлорування трихлоретану над каталітичною системою 10 % (MgO·CsCl) / SiO₂ (№ 4)

Номер досліджу	τ , год	T , °C	F , год ⁻¹	$C_{\text{ТХЕ}}$, об. %	X , %	Селективність, %				δ , %
						ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
1	0,5	200	120	2	48,2	0,5	94,0	3,2	2,2	86
	5	200	120	2	13,6	3,2	86,5	5,1	5,1	94
	6,2	254	120	2	70,6	0,0	96,2	0,0	3,8	91
	7,25	254	120	2	63,1	1,2	89,5	3,9	5,4	86
	8	302	120	2	100,0	3,4	84,9	5,5	6,3	100
	20	302	120	2	90,3	2,1	80,8	7,1	10,0	89
2	0,3	200	133	3,2	33,5	0,0	91,4	6,0	2,5	84
	1,6	200	133	3,4	16,7	0,1	87,2	6,6	6,2	92
	2,2	246	133	3,5	57,0	0,0	95,2	2,4	2,4	64
	3,4	246	133	3,5	38,1	1,4	81,8	8,4	8,4	80
	4,0	300	133	3,5	97,6	3,5	75,0	9,3	12,2	47
	8,3	300	114	3,3	80,3	0,0	73,1	11,5	15,5	58
	10,6	300	114	3,3	67,8	0,0	71,5	12,0	16,4	66
	10,9	300	102	8,5	48,0	2,6	70,1	11,7	15,6	82
	14,6	300	102	7,8	25,4	0,0	64,9	15,6	19,4	92
	0,4	300	121	7,9	99,8	0,3	74,5	10,4	14,9	52
10,0	300	132	7,9	31,8	1,8	56,5	13,2	28,5	83	

гом 10–16 год.

Селективність щодо ВДХ над MgO·CaO, попередньо прожареним за 550 °C, спочатку досить висока (> 80 %), потім знижується до 60 %.

ДГХ ТХЕ над механічною сумішшю оксидів відбувається з нижчою селективністю відносно ВДХ (близько 50 % за 300 °C). Селективність до ВДХ зменшується з плином часу, тоді як для цис-ДХЕ – збільшується.

Вихід продуктів ДГХ сильно залежить від режиму прожарювання подвійного оксиду MgO·CaO. Зразок, прожарений за 700 °C, менш селективний щодо ВДХ порівняно зі зразком, прожареним за 550 °C, водночас він проявляє високу селективність щодо цис-ДХЕ (> 86 %). Оскільки основність оксидів металів, як зазначено у праці [8], зменшується, їх кислотність зростає з підвищенням температури прожарювання, максимальна концентрація основних центрів на CaO і MgO генерується за 500–550 °C, зрозуміло, чому зразок MgO·CaO, прожарений при 550 °C, має вищу селективність відносно ВДХ.

Цікаві результати отримано за використання каталітичної системи, що містить 10 % (MgO·CsCl) (1 : 1) на SiO₂ (табл. 2). ДГХ 2 % ТХЕ/N₂ при 302 °C відбуваєть-

ся кількісно протягом більш як 20 год із селективністю відносно до ВДХ понад 80 %. У міру того як концентрація ТХЕ підвищується до 8,5 %, ступінь перетворення і селективність відносно ВДХ поступово зменшуються і протягом перших 5–10 год вони залишаються майже незмінними, тобто близько 30 % і 57–60 % відповідно.

У табл. 3 наведено результати досліджень активності змішаних оксидів SiO₂ і металів II групи, тобто MgO·SiO₂ і CaO·SiO₂, нанесених на MgO·SiO₂ (1 : 1). Кислотно-основні властивості каталізаторів охарактеризовано у праці [8]. Як бачимо, кремній-магній оксидний (MgO·SiO₂) каталізатор, що містить менш як 10 % MgO, проявляє низьку кислотність, але за вищої концентрації MgO його кислотність підвищується. Зменшуються сила і кількість кислотних центрів на одиницю площі поверхні і при переході від MgO·SiO₂ до CaO·SiO₂.

Питома площа поверхні змішаних оксидів зменшується в тому ж порядку. Таким чином, перетворення і селективність ДГХ, як очікується, буде складною функцією фізико-хімічних властивостей оксидів.

Результати, наведені в табл. 3, вказують і на те, що

Таблиця 3. Дегідрохлорування трихлоретану над MgO і CaO, нанесених на SiO₂

Номер досліджу	Каталізатор (№)	τ , год	T , °C	F , год ⁻¹	$C_{\text{ТХЕ}}$, об. %	X , %	Селективність, %				δ , %
							ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
1	MgO/SiO ₂ (8)	0,7	250	120	8,5	14,4	3,5	4,0	14,0	78,5	93
		3,3	300	120	8,5	83,2	5,3	0,7	8,6	85,4	65
2	CaO/SiO ₂ (9)	0,5	300	120	9	41,0	21,0	55,0	9,0	14,0	94
		2,5	350	120	9	70,0	25,0	24,0	16,0	52,0	80

Таблиця 4. Дегідрохлорування трихлоретану на каталізаторах CsCl/CaO·SiO₂ (об'ємна швидкість 144 год⁻¹), (каталізатор №3)

Номер досліджу	Каталізатор	τ, год	T, °C	F, год ⁻¹	C ^o ТХЕ, об. %	Селективність, %				δ, %
						ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
1	1 % CsCl/CaO·SiO ₂	1	250	1,8	73,5	1,7	98,3	0,0	0,0	71,4
		2	250	1,8	41,0	8,6	85,2	6,1	0,0	75,9
		2,5	300	1,8	92,4	22,9	72,9	4,2	0,0	84,3
		17,5	300	1,8	51,9	5,7	55,0	6,5	32,9	79,9
		19	330	1,8	81,1	18,7	58,6	5,7	17,0	73,3
		19,5	330	1,8	80,2	19,0	55,8	6,2	19,0	79,1
		21,5	350	1,8	96,6	26,7	53,7	6,3	13,3	90,8
		33,5	350	1,9	97,0	20,3	57,3	7,2	15,2	88,2
		37,5	365	1,9	99,3	21,0	56,4	8,0	14,6	75,2
2	10 % CsCl/ CaO·SiO ₂ (№4)	51	365	9,3	97,0	16,8	15,3	21,6	46,3	66,8
		6	250	1,8	99,9	0,8	94,2	3,2	1,8	79,8
		7	250	1,8	99,8	0,6	93,3	3,5	2,6	90,7
		8,5	365	1,8	99,9	13,9	67,3	9,9	8,9	75,8
		15,5	365	9,7	98,1	10,7	59,0	11,9	18,3	89,0
		28	346	14,8	76,6	9,1	47,6	13,1	30,2	80,3
		29	346	14,8	79,3	8,0	46,0	13,7	32,3	81,1
3	20 % CsCl/CaO·SiO ₂ (№4А) 5 % діоксану	30	356	32,7	77,7	9,5	34,2	16,1	40,2	78,8
		31	379	32,7	97,2	11,2	33,9	19,2	35,6	72,3
4	20 % CsCl/CaO·SiO ₂ (№4 А)	1	320	14,8	99,8	0,3	70,0	7,8	8,4	90,0
		6	320	14,8	62,5	3,5	51,2	12,4	32,9	86,8
		1	300	9,5	31,4	8,0	50,3	8,9	32,7	91,0
		1,5	324	9,5	54,0	8,4	51,7	10,3	29,6	89,0
5	20 % CsCl/CaSiO ₃ (№4А)	3	350	9,5	82,0	9,1	78,7	12,2	30,0	80,8
		4	350	9,5	80,3	9,0	47,3	12,4	31,2	79,4
		1	330	9,5	59,5	17,4	32,6	10,0	40,1	84,2
6	10 % CsCl/ CaO·SiO ₂ (№4) в повітрі	3	330	9,5	41,5	16,6	8,0	10,4	65,1	95,7
		3,5	372	9,5	95,0	18,9	6,2	14,2	58,9	79,1
		0,5	346	14,8	72,1	7,4	0	29,6	62,8	66,0
		1,5	346	14,8	89,3	0	0	30,5	69,4	70,0
		2,0	318	14,8	57,0	0	0	27,7	72,2	57,6
		2,5	318	14,8	77,5	0	0	27,3	72,6	68,5

ДГХ ТХЕ над MgO·SiO₂ відбувається з високою конверсією, але ВДХ майже не утворюється. Основним продуктом є *цис*-ДХЕ (> 85 % селективність). Селективність щодо ВДХ над CaO·SiO₂ становить близько 30 %. Ці результати узгоджуються із зазначеним вище порядком зменшення кислотності в серії змішаних кислотних та основних оксидів.

Результати ДГХ ТХЕ над змішаним оксидом CaO·SiO₂, модифікованим CsCl, подано в табл. 4.

Як бачимо, при пропусканні 2 % ТХЕ/N₂ через 1%-й CsCl/CaO·SiO₂ за 300–350 °C (дослід 1) конверсія ВДХ становить 95–99 %, а селективність перевищує 60 % протягом 42 год. Лише за п'ятиразового збільшення концентрації ТХЕ в газі, який подається, селективність починає зменшуватись. За 10 % ТХЕ/N₂ кількісне перетворення ТХЕ на 10%-му CsCl/CaO·SiO₂ (№4) досягнуто за 365 °C, але селективність для ВДХ за цих умов знизилась до 60 %. Невелике зниження селективності процесу, який проводили за вищої температури

(365 °C) протягом 12 год, слід розглядати як позитивний результат.

За 14,8%-ї концентрації ТХЕ в N₂ (дослід 2) перетворення становило ~80 % за 346 °C, а селективність відносно ВДХ – 47,6 %, хоча за подальшого збільшення концентрації ТХЕ до 32,7 % селективність щодо ВДХ зменшувалась до 34 %.

За проведення процесу в присутності 5 % діоксану (дослід 3) на каталізаторі 20 % CsCl/CaSiO₃ перетворення ТХЕ, як і селективність щодо ВДХ (51 %), дещо менші порівняно з каталізатором 10 % CsCl/CaSiO₃. Як з'ясувалось, за температури реакції діоксан реагує з ТХЕ і вихід ДВХ зменшується, а на хроматограмі з'являються піки висококиплячих сполук. Тому діоксан не може бути використаний як інертний розчинник ТХЕ.

Проведення ДГХ в присутності повітря на 10 % CsCl/CaO·SiO₂ (дослід 6) дало несподіваний результат. За цих умов напрям реакції докорінно змінився: ВДХ

Таблиця 5. Дегідрохлорування трихлоретану над каталізатором, що містить PbO

Номер досліджу	Каталізатор (№)	τ , год	T , °C	F , год ⁻¹	$C_{\text{ТХЕ}}$, об. %	X , %	Селективність, %				δ , %
							ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
1	PbO (10)	0,5	300	312	5	100,0	2,6	83,9	13,6	0,0	41
		10,5	301	312	5	99,8	4,1	90,0	5,3	0,6	67
		11,5	302	312	5	99,6	4,4	89,6	4,7	1,3	71
		16	302	312	5	99,5	4,5	89,7	3,5	2,2	76
		16,5	308	312	5	98,9	2,4	89,9	4,0	3,8	74
		21,35	304	312	5	93,3	2,9	89,5	3,9	3,7	74
		29	304	312	5	53,3	4,7	81,4	3,8	10,1	82
		29,3	304	312	5	50,7	4,7	80,0	4,5	10,8	82
2	PbO (10) толуол 10 %	1,2	252	125	6,7	41,7	1,8	91,0	3,1	4,1	103
		5,2	294	125	6,7	98,1	1,9	81,0	5,4	11,7	78
		6,3	294	50	6,7	100,0	5,0	90,6	4,4	0,0	66
		9,1	274	77	5,3	94,0	0,0	92,4	3,2	4,4	97
		10	272	77	5,3	88,9	0,7	87,2	6,6	5,5	57
		11	298	77	5,3	98,7	2,1	90,0	4,3	3,6	68
		17,3	300	77	5,3	100,0	1,8	90,3	4,6	3,3	78
		28,3	300	48	5,3	78,4	3,7	86,3	3,6	6,4	88
3	1 % CsCl/PbO (11) толуол 10 %	0,5	289	168	5,0	100,0	3,8	85,8	8,1	1,8	21
		1	289	168	5,0	100,0	1,8	91,6	4,7	1,7	51
		1,8	266	168	5,0	98,4	1,6	91,3	3,8	3,4	51
		6,8	266	168	5,0	40,3	2,9	91,7	1,8	3,6	97
		7,4	300	168	5,0	96,0	6,4	83,5	4,7	5,4	59
		8	300	168	5,0	96,3	7,7	82,6	4,7	5,0	61
		8,4	300	168	5,0	95,6	8,0	83,1	3,2	5,7	64
4	10 % CsCl/PbO (11)	0,5	302	720	5,0	97,9	2,6	87,4	5,5	4,6	45
		4,5	302	720	5,0	38,7	1,8	96,9	1,3	0,0	87
5	PbO/SiO ₂ (12)	0,5	280	150	5	22,2	100	0	0	0	83
		3	378	150	5	93,8	65,8	0,7	5,6	27,8	80
6	Pb ₃ O ₄ (№ 13) Толуол 10 %	0,5	296	159	5,3	81,8	9,2	81,5	5,7	0	72
		1	321	159	5,0	100	5,5	89,8	4,7	0	48
		1,2	316	159	5,0	100	5,8	84,2	10,0	0	45
		10	312	159	7,0	34	6,6	71,1	6,9	14,3	87
		10,6	321	159	7,0	46,2	7,4	70,9	7,4	15,6	81
		10,9	321	159	7,0	39,8	8,8	68,2	7,3	16,9	87
		11,3	332	159	7,0	46,1	11,2	67,0	8,4	16,8	85
7	1 % CsCl/Pb ₃ O ₄ (11) Толуол 5 %	0,5	275	151	5,0	46,3	15,4	73,3	6,4	4,9	81
		1	300	151	5,0	67,5	6,9	83,3	4,6	5,2	82
		1,5	317	151	5,0	95,6	6,5	80,9	5,4	7,1	60
		9,5	317	600	5,0	22,4	4,7	88,6	2,3	4,3	92
		10,3	352	600	5,0	53,6	9,2	83,8	3,5	3,5	78

не утворювався зовсім і основними продуктами стали *цис*- і *транс*-1,2-ДХЕ. Як бачимо, кисень сильно пригнічує гомолітичні реакції, тому можна припустити, що ВДХ утворюється над цим каталізатором за радикальним механізмом. Отже, застосування радикальних ініціаторів підвищує селективність цього каталізатора відносно ВДХ.

Щоб отримати повнішу інформацію щодо взаємозв'язку перебігу реакції дегідрохлорування з основністю оксидів металів, подальші дослідження зосередили на використанні високоосновних оксидів – PbO і Pb₃O₄

(табл. 5.)

Як бачимо, ДГХ відбувається на цих каталізаторах із кількісним перетворенням ТХЕ за 250–300 °C. Цікаво, що селективність усіх оксидів залишається на високому рівні навіть за істотного зниження конверсії. ДГХ над системами 10 % CsCl, оксид/метал є подібним до індивідуальних оксидів металів.

У серії дослідів із використанням PbO, нанесеного на SiO₂, цікавим є факт, що ДГХ ТХЕ відбувається з утворенням переважно ВХ.

Використання замість азоту органічних розчинни-

ків, які здатні зв'язувати хлористий водень і сприяють його видаленню з реакційної зони, як і передбачалося, робить процес ДГХ ТХЕ стійкішим. Це переконливо підтвердило підвищення стійкості в ряду бензол–толуол–*m*-ксилол, протоноакцепторні властивості яких посилюються в цьому ж порядку.

Дегідрохлорування трихлоретану над сполуками магнію

Ми виявили, що ДГХ ТХЕ над MgO характеризується високою селективністю відносно ВДХ, але активність і селективність каталізатора при цьому швидко знижуються. Водночас, реакція над менш основним CaO відбувається з меншою селективністю, але стійкіше. Виходячи з цього, ми припустили, що для забезпечення стійкого селективного ДГХ каталізатор мусить мати оптимальну основність.

Крім того, заново досліджено каталізатор, описаний у патенті [1], який показав високу селективність щодо ВДХ протягом тривалого часу ДГХ суміші ТХЕ-CH₃OH. Однією з модифікацій каталізатора є суміш хлоридів цезію і магнію, нанесених на різні носії, серед яких MgO і SiO₂. Отримана нами, згідно із запатентованою методикою [1], комплексна сіль CsMgCl₃ у поєднанні з MgO не дала бажаних результатів. Встановлено, що в умовах реакції метанол розкладається до метилхлориду, диметилового етеру та інших продуктів. За відсутності метанолу ДГХ ТХЕ над цим каталізатором, отже, за відсутності сильноосновних іонів метоксиду CH₃O⁻, за температури, об'ємної швидкості і концентрації ТХЕ, зазначених у патенті [1], селективність каталізатора знижувалась, і нам не вдалося досягти величин (близько 80 %), наведених в патенті [1] (табл. 6).

Каталітична система 10 % [CsCl + Mg(OH)₂] (1 : 1) / SiO₂, що містить гідроксид магнію, проявляє високу селективність щодо ВДХ, але відносно низьку конверсію ТХЕ. Остання зростає за вищих температур, водночас селективність щодо ВДХ зменшується. Цілком ймовірно, що каталізатор діє як реагент і дезактивується HCl, який вступає в реакцію з гідроксильними групами на поверхні каталізатора.

Питома площа поверхні оксидних каталізаторів і концентрація основних центрів

Питому площу поверхні ($S_{\text{птг}}$) і відносну основність каталізаторів, оцінених до і після використання в реакції ДГХ ТХЕ, наведено в табл. 7. Значення $S_{\text{птг}}$ для PbO і Pb₃O₄ близькі до тих, про які вже повідомлялося принаймні для оксидів, тобто 0,6 і 0,6 м²/г [16]. $S_{\text{птг}}$ для MgO (122,1 м²/г) знаходиться в межах діапазону літературних даних (80–500 м²/г [16]).

Як впливає з даних табл. 7, $S_{\text{птг}}$ для оксидів з помірною основністю і для подвійних оксидів (MgO, CaO·MgO) зменшується. Це може бути пов'язано зі збільшенням $S_{\text{птг}}$ сильноосновного оксиду після ДГХ, що зумовлено фазовими перетвореннями в об'ємі каталізаторів, яким сприяє реакція хлорування. Водночас низькоосновні оксиди пасивуються, очевидно, внаслідок

хлорування збільшеної площі поверхні MgO, індивідуально або в системах з іншими оксидами.

Основність оксидів металів, як правило, знижується під час ДГХ (табл. 7) за винятком Pb₃O₄ і CaO, які не показують зменшення кількості основних центрів. Можна припустити, що іони Cl⁻ в CsCl/MgO діють як додаткові протон-акцепторні центри, тоді як катіони Cs⁺ відіграють роль кислотних центрів, на яких відбувається відрив Cl⁻ від ТХЕ.

Дані про $S_{\text{птг}}$ і основність (Vco₂) таких систем наведено в табл. 7. Як бачимо, CsCl та інші хлориди, нанесені на оксиди металів, мало впливають на основність останнього, але зменшують їх питому площу поверхні. Це особливо помітно для системи з MgO. Порівнянням основності з ефективністю і селективністю оксидів як каталізаторів ДГХ виявлено, що найвищу основність і відповідно селективність для ВДХ (близько 90 %) має PbO.

Склад оксидних каталізаторів після дегідрохлорування

Щоб оцінити ступінь хлорування оксидних каталізаторів у процесі ДГХ було визначено кількість хімічно зв'язаного хлору (хлорид-аніонів) після реакції. З цією метою зразок каталізатора вакуумували за 0,1 мм рт. ст. і 150 °C протягом 4 год, розчиняли в кислоті й аналізували на вміст Cl⁻ за меркуриметричним методом (табл. 8). Виявлену кількість аніонів Cl⁻ було виражено кількістю відповідного хлориду металу і, таким чином, кількісно оцінена ступінь хлорування оксиду металу. Оскільки вміст Cl⁻ в каталізаторі пропорційний кількості HCl, що утворюється під час ДГХ ТХЕ, зразки оксиду брали для аналізу лише з тих експериментів, у яких 1,0 ± 0,1 моль ТХЕ був перетворений на 1 молі каталізатора.

Щоб судити про зміни складу оксидних каталізаторів, ми провели дифракційний аналіз зразка PbO до і після ДГХ (табл. 9).

Вихідний PbO жовтого кольору (β-модифікація) при пресуванні (P = 150 кг/см²) червонів, тобто оксид частково перетворювався на α-модифікацію. Формований PbO проявляє у дифрактограмах піки обох модифікацій і сліди фази 2PbCO₃·Pb(OH)₂, яка, мабуть, утворюється за реакцією PbO з атмосферною вологою і CO₂. За відносною інтенсивністю піків у зразку є фази β-PbO та інші у співвідношенні: α-PbO : 2PbCO₃ : Pb(OH)₂ = 4 : 1 : 0,3. Після використання колір сформованого PbO змінювався на світло-жовтий. Зразок, як встановлено за допомогою аналізу РФА, включає 2PbO·PbCl₂ зі слідами PbO·PbCl₂ і невстановленої фази.

Таким чином, можна констатувати, що під час ДГХ ТХЕ каталізатор PbO дезактивується через часткове хлорування.

Розрахунок складу продуктів ДГХ ТХЕ в умовах термодинамічної рівноваги за різних температур і тисків, виходячи з того, що в реакції утворюються як ВДХ (1), так і *цис*- (2), *транс*-1,2-дихлоретилени (3), а також

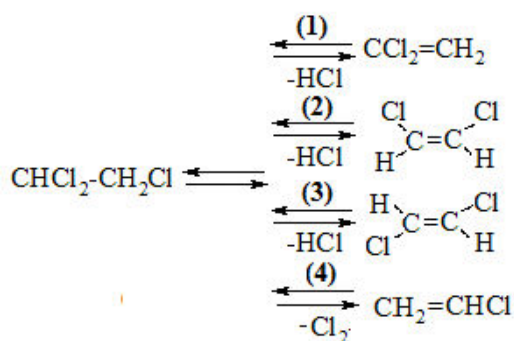
Таблиця 6. Дегідрохлорування трихлоретану над сполуками магнію

Номер дослід-ду	Каталізатор (№)	τ , год	T , °C	F , год ⁻¹	$C_{\text{ТХЕ}}$, об. %	X , %	Селективність, %				δ , %
							ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
1	10 % CsMgCl ₃ /MgO (22)	0,5	304	120	9,7	97,6	6,9	51,6	25,6	15,9	57
		1	278	120	9,7	54,0	3,4	54,8	26,7	15,1	87
		1,5	278	120	9,7	44,7	4,0	51,9	27,9	16,1	89
		2,5	278	120	9,7	35,0	4,7	48,2	28,3	18,8	89
		3	278	120	9,7	28,9	5,5	44,3	28,8	21,3	88
		3,5	304	120	9,7	60,5	8,5	42,6	25,2	23,7	66
		4	304	120	9,7	21,7	8,1	25,1	18,8	48,0	90
		4,5	335	120	9,7	64,6	24,7	14,7	15,7	44,8	58
		6	356	120	9,7	71,3	18,5	0,0	15,9	65,5	78
		7	356	120	9,7	75,4	15,0	0,0	15,6	69,4	76
		8	356	120	9,7	75,5	14,4	0,0	16,3	69,3	76
2	10 % CsMgCl ₃ /SiO ₂ (21)	1	200	95	1,8	11,8	14,1	52,3	4,8	28,8	89,5
		1,5	200	95	1,8	9,0	26,3	43,2	3,5	26,9	93,1
		2,5	250	95	1,8	34,8	12,2	60,3	4,4	23,1	84,0
		3,5	350	95	1,8	99,9	18,5	47,4	9,4	24,7	84,0
		7	350	95	1,8	97,1	22,5	36,4	9,5	31,6	88,4
		8	220	120	7,4	2,1	21,1	30,0	0,0	48,8	98,1
		9	230	120	7,4	4,4	12,7	19,0	0,0	68,3	95,9
		10	285	120	7,4	24,2	10,5	5,8	5,4	78,3	80,3
3	10 % CsCl Mg(OH) ₂ (1:1)/SiO ₂ (23)	1,5	150	120	2,8	25,6	31,1	66,0	2,9	0,0	76
		2,2	150	120	2,8	17,0	17,2	76,4	6,4	0,0	84
		2,7	150	120	2,8	14,5	11,7	84,3	4,0	0,0	86
		3,2	150	120	2,8	12,0	5,0	87,2	7,7	0,0	89
		3,7	175	120	2,7	16,2	21,4	69,9	7,5	1,1	85
		4,3	175	120	2,7	6,8	11,9	80,8	4,5	2,7	94
		4,8	175	120	2,7	2,0	15,6	82,8	1,4	0,2	99
		5,3	200	120	2,6	4,0	27,1	64,3	4,6	4,0	97
		5,8	200	100	2,6	2,7	16,2	76,9	3,1	3,8	98
		6,3	230	100	2,6	10,4	36,5	52,9	7,6	3,0	92
		6,4	230	100	2,6	9,0	50,6	41,0	5,4	3,0	96
		6,6	230	100	2,6	7,4	92,7	5,9	0,9	0,5	119
		7,3	250	100	2,6	12,6	64,5	29,6	2,8	3,1	97
		9,1	252	128	3,3	9,0	46,8	40,4	4,5	8,3	97
		9,6	252	128	3,2	7,7	44,0	41,8	5,4	8,7	98
		10,1	300	128	3,1	39,3	53,8	33,1	5,9	7,2	90
11,6	300	128	3,1	26,5	31,8	47,9	8,2	12,0	95		
12,3	352	128	3,1	76,0	33,7	37,5	11,2	17,6	84		
13,5	352	128	2,9	64,9	26,3	31,2	12,8	29,7	86		
13,8	372	128	2,9	87,9	30,6	24,4	13,3	31,7	79		
14,1	372	128	2,9	89,0	28,2	22,2	13,4	36,2	77		
4	10 % CsCl+ Mg(OH) ₂ (1 : 1) / SiO ₂ (23)	0,3	254	115	11,1	5,1	6,5	61,4	9,7	22,4	97
		1,3	254	115	11,1	8,3	7,5	58,8	10,1	23,6	94
		2,5	300	115	10,8	22,8	12,6	46,3	11,9	29,1	88
		3,2	352	115	9,8	73,1	24,1	24,9	11,6	39,4	68
		3,7	352	115	9,4	60,5	22,0	20,9	12,1	45,0	77
		4,4	352	115	9,5	62,5	21,2	16,2	11,9	50,7	73
5	MgO/SiO ₂ (8)	0,7	250	120	8,5	14,4	3,5	4,0	14,0	78,5	93
		1,3	300	120	8,5	56,0	8,6	0,0	9,0	82,3	79
		1,9	300	120	8,5	70,9	6,1	0,8	8,6	84,5	71
		2,8	300	120	8,5	80,1	5,4	0,7	8,5	85,4	77
		3,0	300	120	8,5	84,2	5,5	0,7	8,8	85,0	82

Закінчення табл. 6

Номер досліду	Каталізатор (№)	τ , год	T , °C	F , год ⁻¹	$C_{\text{ТХЕ}}^{\circ}$, об. %	X , %	Селективність, %				δ , %
							ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
6	Mg(OH)Cl/SiO ₂ (18)	3,3	300	120	8,5	83,2	5,3	0,7	8,6	85,4	75
		0,7	250	132	8,2	41,5	1,2	0,2	8,3	90,3	84
		1,5	300	132	7,9	97,9	2,3	0,0	9,0	88,6	73
		4,2	300	125	7,9	99,3	0,0	0,0	9,2	90,8	69
		4,7	300	125	7,7	99,4	1,2	0,0	7,9	90,8	74
		4,9	300	125	7,7	99,4	1,4	0,0	7,7	90,8	81
7	10 % CsCl·Mg(OH) ₂ CO ₃ (1 : 1)/SiO ₂ (19)	0,3	250	112	7,4	48,1	0,1	97,3	1,4	1,3	69
		1,2	250	112	7,4	20,6	0,1	85,0	6,6	8,3	95
		2,1	300	112	7,4	54,8	3,3	71,9	10,1	14,7	80
		3,1	300	112	7,4	32,3	3,5	65,3	10,0	21,2	92
		3,8	300	112	7,3	29,5	4,3	66,1	9,1	20,5	90
		4,3	300	112	7,2	28,2	0,1	66,0	11,3	22,6	89
8	MgO·2CsCl (20)	0,4	250	206	11,8	8,0	6,3	76,8	7,0	9,8	95
		0,8	300	206	11,7	32,8	12,9	42,4	13,2	31,6	86
		1,3	300	206	11,6	20,2	10,1	45,8	10,6	33,5	93
		2,1	300	206	11,6	28,7	12,5	39,4	11,2	36,9	91
		2,9	300	206	11,7	15,4	15,9	6,8	17,1	60,2	91
		3,3	352	206	11,7	58,0	16,2	22,4	11,6	49,7	88
		3,8	352	206	11,9	54,7	17,4	18,0	11,2	53,4	88
		4,5	305	206	11,9	10,3	10,7	28,6	8,1	52,6	95
		5,0	305	206	11,9	10,9	11,5	25,3	11,8	51,5	95
		5,3	305	206	11,9	13,7	12,2	21,0	9,2	57,7	94
9	MgO·CaO·CsCl (21)	0,5	320	150	10,4	39,1	13,4	74,8	9,2	2,6	84
		0,7	320	150	10,4	35,5	12,7	48,9	8,4	30,0	89
		1,3	320	150	10,4	95,4	17,9	7,4	10,5	64,3	48
10	MgO·CaO·CsCl (21)	0,6	300	144	11,8	53,2	35,6	57,5	1,1	5,8	50
		1,2	300	144	11,7	16,3	26,2	51,8	3,8	18,3	91
		1,8	350	144	11,7	67,8	38,3	28,6	8,5	24,6	60

хлорвініл (4), проведено за методом, описаним у монографії [17], згідно зі схемою:



Результати розрахунків наведено на рис. 2.

Визначено також вплив тиску на склад реакційної суміші за температури 500 К, для якої селективність за ВДХ є майже найвищою. Отримані результати наведено на рис. 3.

Згідно з розрахунками (рис. 2), мольні частки ВДХ і цис-ДХЕ в реакційній суміші практично однакові й досягають максимального значення ~36 % за темпера-

тури 440 К, причому за цієї температури перетворення ТХЕ є кількісним, а отже, мольні частки ВДХ, цис-ДХЕ, транс-ДХЕ і ВХ кількісно характеризують селективність перебігу процесу щодо цих сполук. Зазначимо, що відповідно до розрахунків, транс-ДХЕ утворюється в меншій кількості, ніж цис-ДХЕ, а ВХ практично не утворюється.

Відомо, що термодинаміка вказує лише на можливість перебігу самочинної реакції до стану рівноваги, але не відображає кінетику процесу і швидкість досягнення рівноваги. Каталізатор пришвидшує досягнення рівноважного стану, але не може змістити рівновагу, тобто селективності сполук, які розраховано з термодинаміки, є максимально досяжними в цій реакції. Таким чином, вища селективність, яку ми спостерігаємо в процесі ДГХ ТХЕ, може свідчити про те, що ВДХ, цис-ДХЕ, транс-ДХЕ і ВХ утворюються не лише за реакцією крекінгу, а й у результаті взаємодії з оксидом каталізатора.

Згідно з розрахунками (рис. 3), зміна тиску в реакційній системі практично не впливає на мольний склад сполук у реакційній суміші в процесі ДГХ ТХЕ в умо-

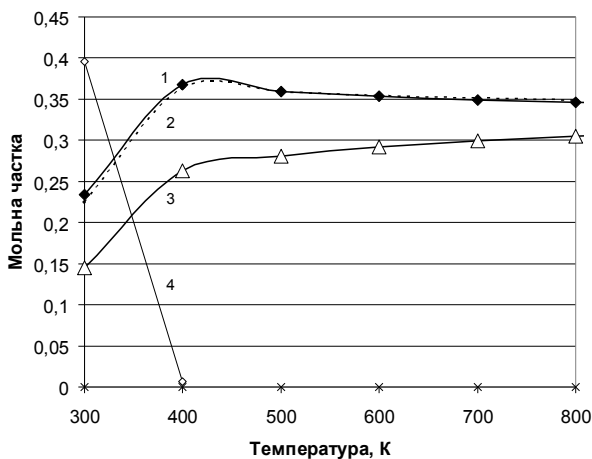


Рис. 2. Температурна залежність мольного складу сполук реакційної суміші в процесі дегідрохлорування трихлоретану за умов термодинамічної рівноваги: 1 – ВДХ, 2 – *цис*-ДХЕ, 3 – *транс*-ДХЕ, 4 – ТХЕ

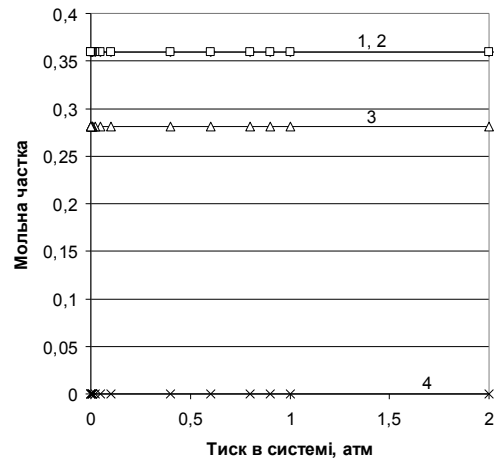


Рис. 3. Залежність мольного складу сполук реакційної суміші в процесі дегідрохлорування трихлоретану від тиску в системі в умовах термодинамічної рівноваги: 1 – ВДХ, 2 – *цис*-ДХЕ, 3 – *транс*-ДХЕ, 4 – ТХЕ

вах термодинамічної рівноваги. Отже, введення інертних розріджувачів не має впливати на селективність процесу.

Цікаво, що слабоосновний MgO хлорується під час ДГХ значно меншою мірою, хоча його дезактивація є швидкою (табл. 8). Це можна пояснити тим, що хлорування торкається збільшеної поверхні MgO, а не його маси. Якщо це так, то зв'язування HCl як фактор стабілізації має сенс лише для слаболужних катализаторів і носіїв (MgO, SiO₂).

Вивчення впливу олефінових добавок на ступінь

Таблиця 7. **Визначення площі питомої поверхні і основності оксидів катализаторів до і після дегідрохлорування трихлоретану**

Зразок	До роботи/ після роботи	Наважка, г	$V_{\text{Адс}}^{\text{Адс}}$, мл	$S_{\text{загаль}}$, м ²	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	V_{CO_2} , мл	B_{CO_2} , мол./ м ² ·10 ¹⁹
CaO (7)	До	2,040	1,03	4,87	2,4	0,4	0,30
	Після	1,037*	0,76	3,6	3,5	0,39	0,29
MgO (6)	До	1,9730	50,94	240,95	122,1	3,20	0,04
	Після	0,9920	18,37	86,90	87,60	0	0
PbO (10)	До	5,8418	0,79	3,72	0,64	0,39	0,28
	Після	2,0012	0,40	1,90	0,96	0,22	0,30
Pb ₃ O ₄ (13)	До	1,0340	0,41	1,94	1,9	0,16	0,22
	Після	0,9970	0,28	1,35	1,35	0,08	0,16
CaO:MgO (1:1) (1)	До	1,0006	4,52	21,38	21,35	1,9	0,24
	Після	1,0945	4,54	21,47	19,63	0,43	0,05
10%CsCl/CaO (15)	До	2,0084	1,40	6,63	3,3	0,58	0,24
	Після	1,003	1,82	8,61	8,60	0,48	0,20
10%CsCl/MgO: CaO (16)	До	2,7373	1,45	6,86	2,5	0,20	0,08
	Після						
10%CsCl/Pb ₃ O ₄ (14)	До	3,6130	0,76	3,60	1,00	0,21	0,16
10%CsCl+10% NaCl/MgO (25)	До	0,9994	9,7	45,90	45,90	0,76	0,04
	Після	1,0024	5,13	24,28	24,22	0,35	0,04
10%CsCl+10% KCl/MgO (24)	До	0,9992	3,56	16,85	16,86	0,13	0,02
	Після	1,002	3,18	15,03	15,0	0,25	0,04
10%CsCl/CaSiO ₃ (22)	До	0,4020	4,28	20,23	50,33	0,12	0,02
	Після	0,4070	3,49	16,51	40,55	0,12	0,02

хлорування PbO за передбачення, що вони зв'язуватимуть хлористий водень у процесі ДГХ і тим самим гальмуватимуть процес хлорування, показало, що за наявності 10%-го хлористого вінілу і без нього результати подібні. В обох випадках відпрацьований катализатор містив приблизно таку ж кількість іонів хлору (приблизно 7%). Таким чином, VX не реагує з HCl над PbO.

Високу селективність щодо ВДХ за високих концентрацій ТХЕ спостерігали над менш основним катализатором – 10% CsCl·(MgOH)₂CO₃ (1 : 1)/SiO₂, але пере-

Таблиця 8. Ступінь хлорування металів на оксидних катализаторах в реакції дегідрохлорування трихлоретану

Катализатор, (№)	Теоретична кількість СГ в хлориді металу	Концентрація СГ в катализаторі після реакції, мас. частка, %	Ступінь хлорування
PbO (10)	25,5	6,5	25,5
MgO (6)	74,5	2,8	3,7

творення ТХЕ в цій системі спало до 21,6 % протягом 5–7 год. У разі використання катализатора зі ще нижчою основністю – Mg(OH)Cl/SiO₂ ВДХ у продуктах реакції взагалі не виявлено, а замість нього утворювався *цис*-ДХЕ за 90 % селективності.

Оскільки чистий MgO втрачає свою активність набагато швидше, ніж це відбувається у системі CsCl·MgO, можна дійти висновку, що CsCl відіграє важливу роль у стабілізації MgO.

Отже, з виконаної роботи можна зробити такі висновки:

1. Дослідження систем на основі простих і подвійних оксидів магнію, кальцію та кремнію є перспективним напрямом розробки селективного катализатора ДГХ ТХЕ. Два катализатори цього типу вже знайдені, а саме, 10 % (MgO·CsCl)/SiO₂ (табл. 2) і 10 % CsCl/CaO·SiO₂ (табл. 4). Проте в обох випадках перетворення ТХЕ і селективність відносно ВДХ повільно зменшуються в часі, тому необхідно знайти засоби для стабілізації цих параметрів.

2. Одним зі способів підвищення селективності процесу отримання ВДХ є використання катализатора 10 % CsCl/CaSiO₃, який сприяє перебігу реакції ДГХ ТХЕ за радикальним механізмом. Гомолітичному процесу можуть сприяти і радикальні ініціатори, наприклад олефіни. На додаток до ініціювання вони здатні зв'язувати HCl і тим самим стабілізувати каталітичні властивості контакту. Показано, що ароматичні розчинники ефективно видаляють HCl з поверхні слабкоосновних катализаторів.

1. Ross Julian R.H., *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2012.

2. Pat. 20100036189 A1, USA, A62D3/37, Matthew J., Ralf Cord-Ruwisch, Publ.11.02.2010.

3. Jin Y.-X., Tang C., Meng X.-Q., Li X.-N., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2016, **32** (2), 510–518.

4. Mishakov I.V., Bedilo A.F., Richards R.M., Chesnokov V.V., *J. Catal.*, 2002, **206** (1), 40–48.

5. Sinquin G., Petit C., Libs S. et al., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2001, **32** (1–2), 37–47.

Таблиця 9. Рентгенівський аналіз зразків PbO (№ 10)

Свіжоприготовлений		Після реакції	
<i>d</i> , Å	Віднесення	<i>d</i> , Å	Віднесення
5,896	β-PbO	7,44	2PbO·PbCl ₂ (A) + PbO·PbCl ₂ (B)
5,018	α-PbO	5,99	B
4,46	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ (γ)	5,04	A
4,25	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ (γ)	4,77	A
4,02	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ (γ)	4,58	?
3,60	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ (γ)	4,15	?
3,36	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ (γ)	3,80	A+B
3,28	?	3,51	A+B+PbO ₂ (C)
3,115	α-PbO	3,09	A+B
3,067	β-PbO + γ	3,04	A+B
2,946	β + γ	2,90	A+B
2,809	α + γ	2,79	A+B
2,744	β	2,71	A+B
2,62	γ	2,64	A+B
2,51	α + γ	2,51	A
2,377	β + γ	2,47	A+C
2,008	β + γ	2,38	A
1,963	β	2,17	A+B
1,872	α + γ	2,10	A+B
1,85	β + γ	2,01	B
1,797	β + γ	1,98	A
1,724	β + γ	1,94	A
1,64	β + γ	1,90	?
1,542	α + γ	1,88	A
1,534	β + γ	1,84	C
1,474	β + γ	1,80	?
		1,77	?
		1,73	?+C
		1,70	?
		1,64	?
		1,62	?
		1,59	?
		1,58	?+C
		1,54	?
β-PbO (жовтий) : α-PbO (червоний) : 2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ = 4 : 1 : 0,3		2PbO·PbCl ₂ + PbO·PbCl ₂ + PbO ₂ + ? (Головна фаза) (сліди) (сліди) (сліди)	

Примітка. “?” – невстановлена фаза

6. Cen Tanga, Yanxia Jina, Jiqing Lua et al., *Appl. Catal. A: General*, 2015, **508**, 10–15.

7. Li B., Yuan X.-Q., *Mod. Chem. Industry*, 2016, **36**, 122–125.

8. Танабе К., *Твердые кислоты и основания*, Москва, Мир, 1973.

9. Ошин Л.А. (ред.), *Справочник. Промышленные хлорорганические продукты*, Москва, Химия, 1978.

10. Сочеванова М.М., *Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии*,

Москва, Наука, 1969.

11. Яцимирский К.Б., Кольчинский А.Г., Павлищук В.В., Таланова Г.Г., *Синтез макроциклических соединений*, Киев, Наук. думка, 1987.

12. Вулих А.И., *Ионообменный синтез*, Москва, Химия, 1973.

13. Хаускрофт К., Констебл Э., *Современный курс общей химии, в 2 т.*, Москва, Мир, 2009.

14. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В., *Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов*, Новосибирск, Наука, 1978.

15. *Pat.* 61 197531, Яп., Mochida I., Fujitsu H., 1986.

16. Голодец Г.И., *Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ*, Киев, Наук. думка, 1978.

17. Сталл Л., Вестрам Э., Зинке Г., *Химическая термодинамика органических соединений*, Москва, Мир, 1971.

Надійшла до редакції 01.11.2016 р.

Поиск оксидных каталитических систем для дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана

Ю.В. Белокопытов¹, Ю.А. Сергучов², И.И. Чернобаев²,
Е.А. Спасская¹, Т.А. Гаевская¹

¹Национальный авиационный университет,
Украина, 03058 Киев, просп. Космонавта Комарова, 1; тел.: (044)406-76-71,
e-mail: Bilokopytov@ukr.net;

²Институт органической химии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 5.

Среди оксидов MgO, CaO, PbO, SiO₂, Al₂O₃ и двойных оксидов SiO₂·Al₂O₃, SiO₂·MgO, SiO₂·CaO проведен поиск селективных, стабильно работающих катализаторов процесса дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтан до винилиденхлорида, *цис*- и *транс*-дихлорэтиленов. Показано, что наиболее перспективными оксидными катализаторами синтеза винилиденхлорида являются 10 % (MgO·CsCl) / SiO₂ и 10 % CsCl / CaO·SiO₂.

Search of oxide catalyst systems for dehydrochlorination of 1,1,2-dichloroethane

Yu. V. Bilokopytov¹, Yu. A. Serhuchov², I. I. Chernobayev²,
O. A. Spaska¹, T. A. Haievska¹

¹National Aviation University,
Ukraine, 03058 Kyiv, Kosmonavta Komarova Str., 1,
Tel.: (044)406-76-71, E-mail: Bilokopytov@ukr.net;

²Institute of Organic Chemistry, NAS Ukraine,
Ukraine, 02660 Kyiv, Murmanska Str., 5

Among the oxides MgO, CaO, RbO, SiO₂, Al₂O₃, and double oxides SiO₂·Al₂O₃, SiO₂·MgO, SiO₂·CaO searched selective stably operating process catalysts dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane to vinylidene, *cis*- and *trans*-dichloroethylene. It was shown that the most promising oxide catalysts of vinylidene synthesis are 10 % (MgO·CsCl) / SiO₂ and 10 % CsCl / CaO·SiO₂.