

УДК 66 094.4 : 661.723

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОДНОУГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛ

Трегер Ю. А., Розанов В. Н.

Обзор работ по синтезу хлорорганических соединений из одноуглеродных молекул. Рассмотрены термодинамика, кинетика, механизмы прямого и окислительного хлорирования метана, этерификации метанола хлоридом водорода, гидрохлорирования ацетилена, гидродехлорирования тетрахлорметана и карбонилирования хлорпроизводных метана, используемые катализаторы, практическое применение этих реакций.

Библиография — 152 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	138
II. Прямое хлорирование метана и его хлорпроизводных	138
III. Разложение хлорметанов	146
IV. Процесс Бенсона	148
V. Окислительное хлорирование метана и его хлорпроизводных	150
VI. Взаимодействие метанола с хлоридом водорода	155
VII. Гидродехлорирование тетрахлорметана	158
VIII. Карбонилирование хлоруглеводородов	160

I. ВВЕДЕНИЕ

Большое значение хлорорганических соединений в современной химии и технологии определяется их широким и быстро возрастающим применением. Благодаря разнообразным физическим и химическим свойствам они используются практически во всех сферах промышленности, сельского хозяйства, бытовой техники [1].

Поливинилхлорид является «пластиком номер два» (вслед за полиэтиленом), хлорпроизводные метана — сырье в производстве кремнийорганических продуктов, фторопластов, хладонов. Большое применение находят хлорметаны и как высокоэффективные растворители, например, в производстве кинофотопленки, синтетического волокна. Весьма перспективно использование хлорангидридов карбоновых кислот для модификации полимеров.

В настоящее время разработаны методы синтеза этих хлорорганических соединений на основе одноуглеродных молекул. Дешевое и доступное сырье особенно необходимо, учитывая большие масштабы потребности в этих соединениях.

В качестве одноуглеродных молекул, используемых для синтеза хлорорганических соединений, нами рассмотрены: природный газ, метанол, синтезируемый из моноксида углерода и водорода, получаемых в свою очередь из природного газа; ацетилен, являющийся продуктом пиролиза метана, или получаемый из карбида кальция, моноксид углерода, получаемый из природного газа или угля. Фактически основным исходным сырьем во всех случаях являются природный газ или уголь.

II. ПРЯМОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ МЕТАНА И ЕГО ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

Хлорирование метана и его хлорпроизводных молекулярным хлором является одной из наиболее изученных реакций, нашедшей к тому же широкое практическое применение [2—4].

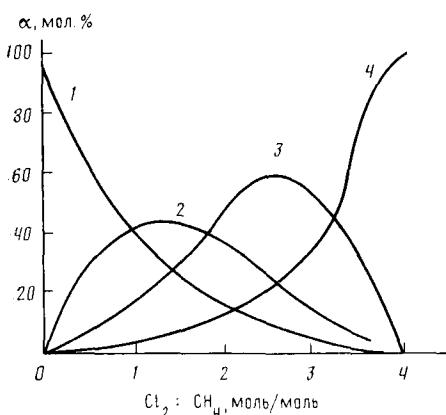


Рис. 1

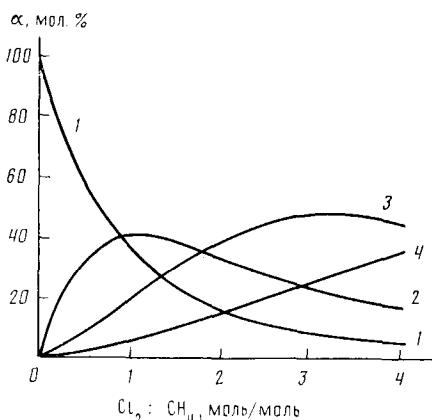


Рис. 2

Рис. 1. Хлорирование метана в объеме [8]: α — состав продуктов реакции; 1 — CH_3Cl , 2 — CH_2Cl_2 , 3 — CHCl_3 , 4 — CCl_4

Рис. 2. Хлорирование метана в кварцевом песке [9]

Рис. 3. Хлорирование метана на активированном угле [9]

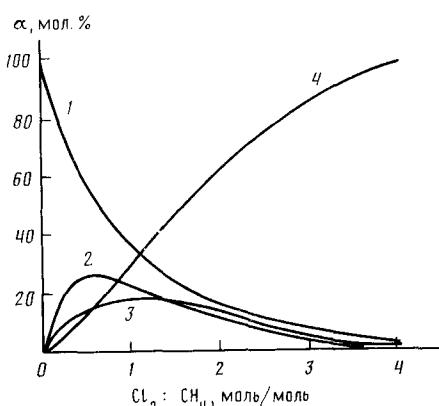


Рис. 3

При хлорировании метана получают, как правило, всю гамму хлорпроизводных метана:



В широком интервале температур реакции образования всех хлорметанов практически необратимы, тепловой эффект каждого последовательного замещения атома водорода атомом хлора в метане составляет 100—102 кДж/моль [2, 3]. Основные успехи, достигнутые в изучении этого процесса, представлены в обзорах [2, 3, 5—7]. Ниже будут рассмотрены проблемы, связанные с варьированием соотношения получаемых продуктов в сторону преимущественного получения одного из них, отводом большого количества реакционного тепла при высокой скорости процесса, образованием хлоруглеводородов этиан-этиленового ряда при хлорировании метана, использованием хлорида водорода, выделяющегося в большом количестве в ходе реакции.

На рис. 1—3 показано молярное распределение продуктов хлорирования метана в зависимости от отношения хлора к метану, которое было получено экспериментально при газофазном хлорировании в полом объеме [8] и в псевдоожижженном слое контакта [9]. В табл. 1 представлено соотношение констант хлорирования метана и хлорметанов, полученное различными авторами при хлорировании в полом объеме и на катализаторе.

Как видно из рис. 1—3 и табл. 1, при хлорировании метана в псевдоожижженном слое твердого материала может изменяться состав получаемых хлорметанов. Если наличие кварцевого песка мало сказывается на реакционной способности метана и хлорметанов [9, 11, 12], то в при-

Таблица 1

Соотношение констант хлорирования метана и хлорметанов

Катализатор	T, K	Относительные константы скорости хлорирования				Ссылки
		CH ₄	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	
Без катализатора	573	1	1,67	1,22	0,42	[10]
»	673	1	0,40	0,24	0,07	[10]
»	673	1	3,32	1,48	1,10	[8]
Песок	573	1	2,8	1,58	0,41	[9]
»	623	1	2,60	1,50	0,50	[9]
»	673	1	2,45	1,43	0,60	[9]
»	673	1	2,00	1,00	0,50	[11]
»	623	1	1,40	0,80	0,50	[12]
Каолин	573	1	1,83	1,23	0,35	[9]
»	673	1	1,44	0,95	0,43	[9]
Активированный уголь	573	1	5,0	10,5	9,1	[9]
То же	648	1	5,0	7,3	6,6	[9]
»	673	1	5,0	6,6	6,0	[9]
»	648	1	0,63	1,50	2,36	[13]
CuCl ₂ ·KCl на диатомите	573	1	1,92	1,27	0,66	[14]
То же	673	1	2,17	1,47	0,50	[14]

Таблица 2

Отношение констант скоростей хлорирования в объеме [10] и на катализаторе [9] (константы в объеме приняты за 1)

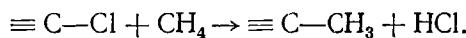
Катализатор	T, K	Относительные константы скорости хлорирования			
		CH ₄	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃
Песок	573	1,5	2,6	2,0	1,5
»	673	0,6	3,4	3,4	5,0
Каолин	573	6,3	7,2	6,8	5,5
»	573	1,7	6,5	7,2	11,6
Активированный уголь	573	6,3	18,1	55,7	142
То же	673	0,95	11,9	26,0	83,7

существии активированного угля состав хлорметанов резко смещается в сторону преимущественного образования тетрахлорметана [9, 13].

По абсолютному значению константы скорости хлорирования метана и хлорметанов в псевдоожиженном слое кварцевого песка при 573 K лишь в 1,5–2,6 раза выше, чем в полом объеме, в то время как в присутствии активированного угля хлорирование протекает с гораздо более высокой скоростью (табл. 2).

Полученные в работе [15] значения теплот и энергий активации адсорбции метана и его хлорпроизводных позволили автору предположить механизм каталитического участия активированного угля, каолина и песка в процессе хлорирования, связанный со слабой хемосорбцией метана и хлорметанов на поверхности этих контактов. Для активированного угля ряд активности метана и хлорметанов полностью совпадает с рядом теплот их адсорбции (CH_4 — 10,0; CH_3Cl — 29,5; CH_2Cl_2 — 43,5; CHCl_3 — 38,5 кДж/моль).

Показано, что при взаимодействии метана с хлорированной поверхностью углерода происходит замещение атомов хлора на радикалы CH_3 , [16]:



Реакция идет при температурах выше 470 K, а при 770 K достигается полное замещение атомов хлора, адсорбированных на поверхности технического углерода, и замещение на 78% — на поверхности активированного угля. Возможно, что адсорбированные CH_3 -группы быстро хлори-

руются до CCl_3 , чем и объясняется повышенный выход тетрахлорметана при хлорировании метана на активированном угле.

В то же время необходимо отметить довольно значительный разброс относительных констант скорости, полученных различными авторами при одних и тех условиях хлорирования в полом объеме или в псевдоожиженном слое контакта (табл. 1). Возможными причинами этого могут быть экспериментальные трудности (необходимость поддержания изотермического режима в условиях значительного тепловыделения и высокой скорости реакции, неучтение инициирование реакции светом, различные отношения поверхности к объему (S/V) реактора, обуглероживание стенок реактора или используемого контакта за счет разложения хлорметанов). Показано, что обуглероживание контакта приводит к увеличению выхода тетрахлорметана [17]. Отсюда возникает необходимость «кондиционирования» (обуглероживания) стенки для получения воспроизводимых результатов [7].

Состав хлорметанов, получаемых при хлорировании метана, может сильно меняться в зависимости от режима протекания газа в используемом реакторе. Расчеты показывают, что при переходе от режима идеального вытеснения к режиму идеального смешения увеличивается выход более глубоко хлорированных продуктов [18]. Сравнение результатов хлорирования метана в изотермическом реакторе идеального вытеснения и в промышленном реакторе показало, что в последнем выход трихлорметана и тетрахлорметана больше за счет обратного перемешивания [19].

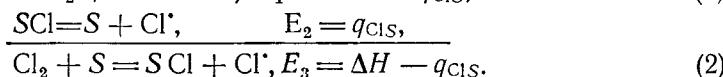
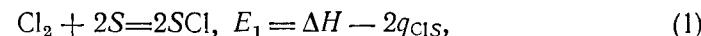
При хлорировании метана в полом объеме [10] энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для реакции замещения каждого последующего атома водорода закономерно снижаются, так как с увеличением количества атомов хлора уменьшается энергия связи $\text{C}-\text{H}$ в молекуле хлорпроизводного метана, но одновременно затрудняется атака атома водорода атомом хлора. При хлорировании на контактах такой закономерности не наблюдается [9, 14].

Следует отметить, что при хлорировании как в объеме [10], так и в псевдоожиженном слое контакта [9, 11, 12] скорость реакции зависит от концентраций исходных реагентов в первой степени, что соответствует одинаковому характеру реакций обрыва цепи.

На поточно-циркуляционной установке получены другие кинетические закономерности хлорирования метана в присутствии пористых загрузителей разной природы [20]. Для реакции в газовой фазе в отсутствие загрузителей найдены первые порядки по реагентам, а энергия активации составила $121,3+8,4$ кДж/моль. Скорость реакции оказалась в два раза выше, чем в работе [10]. В то же время, как будет видно при рассмотрении механизма реакции хлорирования метана, первые порядки по реагентам свидетельствуют об обрыве цепи на стенке, что должно быть более характерным в присутствии загрузителей.

Хлорирование метана в газовой фазе инициируется за счет воздействия температуры, каталитического влияния различных твердых материалов или стенок сосуда, радиационного и фотохимического облучения, различных гомогенных катализаторов. Благодаря простоте термическое хлорирование метана используется практически во всех промышленных производствах.

Инициирующее влияние поверхности заключается в снижении энергии активации разрыва молекулы хлора на величину теплоты адсорбции атома хлора [21]:



При величине энергии активации распада молекулы хлора на атомы в газовой фазе, равной энергии связи 238,5 кДж/моль, и теплоте адсорбции атома хлора на стекле 67 кДж/моль энергия активации образования атома хлора в газовой фазе составит $238,5 - 67 \approx 172$ кДж/моль. Авто-

ром [22] для реакций (1) и (2) предложены соотношения, связывающие теплоту диссоциации адсорбированных молекул хлора ($Q_{\text{Cl}_2\text{адс}}$) с теплотой диссоциации хлора в объеме (Q_{Cl_2}) и теплотами адсорбции молекуллярного (q_{Cl_2}) и атомарного (q_{Cl}) хлора, из которых видно, что $Q_{\text{Cl}_2\text{адс}}$ должно быть меньше Q_{Cl_2} ввиду того, что q_{Cl} всегда больше q_{Cl_2} :

$$Q_{\text{Cl}_2\text{адс}} = Q_{\text{Cl}_2} + q_{\text{Cl}_2} - 2q_{\text{Cl}},$$

$$Q_{\text{Cl}_2\text{адс}} = Q_{\text{Cl}_2} + q_{\text{Cl}_2} - q_{\text{Cl}}.$$

В работе [23] показано, что гетерогенная двухстадийная диссоциация хлора в вышеприведенной схеме кинетически более выгодна, чем гетерогенная одностадийная или газофазная при $E_3 < 170$ кДж/моль, а ее скорость максимальна при $E_3 \approx 70$ кДж/моль и $E_2 \approx 170$ кДж/моль. При этом скорость диссоциации по двухстадийной схеме на 10–11 порядков превышает скорость газофазной диссоциации.

Это указывает на огромную роль стенки и отношения поверхности реактора к его объему при исследовании газофазных радикально-цепных реакций. В промышленном реакторе необходимо учитывать этот фактор для успешного осуществления процесса.

Экспериментальные данные по арениусовским параметрам элементарных стадий развития цепи для реакции хлорирования метана имеются в работах [7, 24, 25]. В работе [25] представлены расчетные и экспериментальные данные. Энергетические параметры стадий обрыва цепи приведены в работе [24]; энергии активации этих реакций равны нулю. В зависимости от преобладающего типа обрыва цепи меняется кинетика процесса [26].

Теоретически можно ожидать, что при хлорировании, например, в промышленном реакторе по мере расходования хлора и соответственно изменения соотношения хлора и метана преобладающий тип обрыва цепи будет меняться от квадратичного на атомах хлора через перекрестный между алкильными радикалами и атомами хлора до квадратичного на алкильных (или галогеналкильных) радикалах. В соответствии с этим должна меняться и кинетика процесса.

Экспериментально переменные порядки по реагентам установлены, например, при исследовании кинетики и механизма парофазного хлорирования трихлорметана [27, 28]. При соотношении концентраций трихлорметана и хлора $[\text{CHCl}_3]:[\text{Cl}_2] = 10:1$ и температурах 643–696 К скорость хлорирования трихлорметана описывается уравнением $w = k[\text{Cl}_2] \cdot [\text{CHCl}_3]^{0.5}$. При хлорировании трихлорметана в избытке хлора ($[\text{CHCl}_3]:[\text{Cl}_2] = 1:7$) зависимость скорости реакции от концентрации реагентов описывается уже другим уравнением:

$$w = \frac{k}{B^{0.5}} [\text{Cl}_2]^{0.5} \cdot [\text{CHCl}_3],$$

где B — адсорбционный коэффициент.

В работах [20, 29] при хлорировании метана в присутствии сорбентов (в том числе пропитанных LiCl или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$ — $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) также были получены различные порядки в зависимости от соотношения количеств хлора и метана в реакционной смеси. Так, при $p_{\text{Cl}_2}/p_{\text{CH}_4} < 1$ порядок по хлору был равен 1, а по метану — 0,5, что соответствует перекрестному обрыву цепи. При $p_{\text{Cl}_2}/p_{\text{CH}_4} > 3$ порядки по хлору и метану равны соответственно 0,5 и 1, что говорит о квадратичном обрыве на атомах хлора. В переходной области соотношений порядки по хлору и метану имеют промежуточные значения, например 0,8 и 0,6 соответственно.

При хлорировании метана в псевдоожженном слое контакта инициирование и обрыв цепи преимущественно происходят на стенке, поэтому получена прямая зависимость скорости реакций от концентраций хлора и метана [7, 10, 24]. Ряд авторов считает, что твердые материалы, применявшиеся для хлорирования метана, кроме активированного угля, представляют собой не катализаторы, а «развитую стенку», выполняя одновременно функцию теплоносителя. Авторы [30] ставят под

сомнение каталитическую сущность контакта (за исключением активированного угля) в реакторе псевдоожженного слоя на основании того, что в условиях высокотемпературного хлорирования всегда достигается равновесие диссоциации хлора. В работе [31] делается вывод, что скорости хлорирования метана, достигнутые в полом объеме [8, 10], близки к полученным в псевдоожжением слое контакта [9, 10]. Только на активированном угле скорость оказалась на порядок выше.

Все это говорит о слабом неспецифическом каталитическом воздействии большинства применяемых для хлорирования контактов. Это воздействие проявляется на стадии инициирования цепи и последующего хлорирования за счет более сильной адсорбции хлорметанов по сравнению с метаном.

О механизме каталитического действия солей нет единого мнения. Ускорение хлорирования метана системами на основе хлоридов переходных металлов иногда связывают с их способностью генерировать атомарный хлор за счет своего разложения при более низкой температуре, чем это необходимо для диссоциации молекул хлора. Для хлорирования метана расплавом хлоридов меди и цинка авторы [32] принимают механизм, включающий стадию термической диссоциации хлорида меди.

Другой вариант каталитического действия заключается в поляризации адсорбированной молекулы хлора и последующем ионном хлорировании. Подробнее этот механизм рассмотрен в работе [33]. В пользу гетерогенного механизма служит факт отсутствия ингибирующего влияния кислорода. Известно, что при хлорировании в газовой фазе кислород тормозит реакцию за счет образования малоактивных радикалов RO_2^{\cdot} . В зависимости от термической устойчивости пероксидных радикалов торможение проявляется до определенной температуры.

Авторы [14, 29] установили, что для каталитического хлорирования необязательно присутствие в солевой композиции хлоридов переходных металлов. В то же время по оценке автора [14] скорость хлорирования в присутствии хлоридов металлов на носителе (при температурах ниже 673 К и $p_{\text{O}_2} \rightarrow 0$) примерно в 5 раз ниже, чем на чистом носителе. Таким образом, хлориды металлов в этом случае оказались менее активными по сравнению с носителем, по-видимому, за счет большого сродства хлоридов металлов к атомарному хлору.

В отличие от хлорида лития и пиросульфата калия (см. выше), в присутствии которых наблюдались переменные порядки по хлору и метану, для других солевых систем (CuCl_2-KCl , $\text{CuCl}_2-\text{KCl}-\text{LaCl}_3$, FeCl_3-KCl , CsCl , LiF , $\text{LiCl}-\text{KCl}$) реакция хлорирования метана характеризуется первым порядком по метану и близким к 1/2 порядком по хлору во всем интервале исследованных условий вплоть до весьма малых парциальных давлений хлора ($\sim 10^{-3}$ кПа) [29]. Это свидетельствует о достижении равновесия стадии диссоциации хлора даже в этих условиях. Авторы [29] приходят также к выводу о близости реакционной способности атомов хлора на поверхности и в объеме.

Сравнивая экспериментальные данные и результаты расчета по известным константам скоростей элементарных стадий для хлорирования хлористого метила, авторы [35] приходят к выводу, что фотохимическое и радиационно-химическое хлорирование метана не имеет существенных преимуществ по селективности (в отношении отдельных хлорпроизводных метана) перед термическим. Использование катализаторов также не меняет соотношения получаемых хлорметанов. Последнее утверждение недостаточно обосновано, особенно по отношению к активированному углю в качестве катализатора.

Отношение констант скоростей последовательно-параллельных реакций при фотохимическом хлорировании хлорметана и дихлорметана определено на барботажной установке при температурах 263—308 К [36]. Показано, что селективность хлорирования хорошо описывается в предположении о первых порядках реакции по хлорируемым соединениям. Величины относительных констант практически не зависят от тем-

пературы, наличия ингибиторов и интенсивности облучения, но подвержены влиянию состава реакционной среды. Последний факт интерпретируется авторами как влияние полярности среды на скорость лимитирующей стадии развития цепи. При жидкокристаллическом инициированном хлорировании трихлорметана получен нулевой порядок реакции по трихлорметану, первый порядок по хлору и 0,5 порядок по инициатору (азо-бис-изобутиронитрилу). Энергия активации составила 157 ± 12 кДж/моль. Различие порядков реакции хлорирования по трихлорметану при использовании различных методик, по-видимому, связано с изменением характера обрыва цепи.

При исследовании кинетики жидкокристаллического хлорирования метана в интервале температур 150—293 К в среде дифтордихлорметана получены следующие кинетические уравнения для температуры 293 К [37]:

$$w_{\text{Cl}_2} = k_1 \cdot In^{0.6 \pm 0.1} [\text{Cl}_2] \text{ при } [\text{CH}_4]:[\text{Cl}_2] \geq 300,$$

$$w_{\text{Cl}_2} = k_2 \cdot In^{0.6 \pm 0.1} \cdot [\text{CH}_4] \text{ при } [\text{CH}_4]:[\text{Cl}_2] \leq 10,$$

где In — интенсивность поглощенного света.

Оценка констант скорости элементарных стадий в условиях выполнения первого уравнения показала, что константа скорости взаимодействия метильных радикалов с молекулами хлора \sim в шесть раз меньше рассчитанной из литературных данных, а константа скорости реакции атома хлора с метаном на два порядка меньше по сравнению с литературными данными. Такое значительное различие в основном связано с уменьшением предэкспоненциального множителя, так как полученная энергия активации этой стадии ($12,5 \pm 2,5$ кДж/моль) практически совпадает с известной величиной для газовой фазы.

Если рассмотреть химико-технологические проблемы, возникающие при прямом хлорировании метана и хлорметанов, то, на наш взгляд, следует выделить следующие.

Прежде всего это отвод значительного количества тепла реакции, что в существующих процессах хлорирования метана в полых адиабатических реакторах решается за счет рециркуляции большого количества метана. Одновременно избыток метана служит для преодоления верхнего предела взрываемости смесей хлора с метаном.

Указанная проблема может быть эффективно решена за счет использования псевдоожженного слоя контакта или проведения процесса в жидкой фазе. Наличие жидкости и твердого материала одновременно препятствуют возникновению взрыва и дает тем самым возможность работать с концентрированными смесями хлора и метана или хлорметана.

Другой задачей является увеличение селективности процесса по отдельным промежуточным продуктам хлорирования, в первую очередь, по трихлорметану. Эта задача особенно остро стоит сейчас в связи с подписанием в сентябре 1987 г. в Монреале Протокола по хлорфтогломеродам, согласно которому необходимо заморозить, а затем приступить к сокращению производства хладонов, разрушающих озонный слой, в частности хладонов 11 и 12, получаемых из тетрахлорметана. Одним из наиболее реальных путей ассимиляции производств хладонов 11 и 12 является перевод их на производство хладона 22, получаемого из трихлорметана.

Поэтому увеличение выхода трихлорметана и уменьшение выхода тетрахлорметана в процессах получения хлорметанов в настоящее время весьма актуально. В промышленных производствах хлорметанов хлорированием метана при температуре около 773 К, содержании хлора в исходной смеси 20—25% и рецикле всего образующегося хлорметана, весовое соотношение трихлорметан:тетрахлорметан в продуктах реакции составляет около 5. При хлорировании метана в псевдоожженном слое кокса [17] это соотношение равнялось 3, температура реакции была 648 К, молярное отношение хлора к метану 1,3.

Высокая селективность по трихлорметану ($\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4=5 \div 7:1$) достигнута при хлорировании хлорметана в жидкой фазе [38]; темп-

ратура реакции 333—343 К, соотношение $\text{CH}_3\text{Cl} : \text{Cl}_2 \approx 1$, в качестве инициатора использовали азо-бис-изобутиронитрил.

Селективность по трихлорметану повышается при уменьшении конверсии хлорметана или дихлорметана за проход, что вызывает необходимость соответствующего увеличения их рецикла. В этом случае экономически выгодно проводить процесс при совмещении реакции хлорирования с ректификацией.

Еще одной проблемой, которой мало уделяется внимания в литературе, но которая представляется интересной как с теоретической, так и с практической точки зрения, является образование примесей хлоруглеводородов этан-этиленового ряда при хлорировании метана. Некоторые из этих примесей имеют температуру кипения, близкую к температуре кипения одного из хлорпроизводных метана (например, 1,1-дихлорэтан, *цис*-1,2-дихлорэтен и трихлорметан), другие образуют близкокипящий к основному веществу азеотроп (1,2-дихлорэтан и тетрахлорметан). Для очистки хлорметанов от этих примесей обычно используются периодические процессы, приводящие к потерям продукта, дополнительному расходу материалов и других ресурсов, образованию большого количества отходов. Так, для очистки дихлорметана была запроектирована обработка раствором перманганата калия, трихлорметан в настоящее время очищают обработкой олеумом, затем пейтрализуют раствором каустической соды и сушат, тетрахлорметан из-за невозможности отделения 1,2-дихлорэтана вообще не выделяется в виде товарного продукта в производствах хлорметанов хлорированием метана. Следует отметить, что требования ГОСТов по содержанию отдельных примесей довольно высоки: 1,1-дихлорэтана в трихлорметане и 1,2-дихлорэтана в тетрахлорметане должно быть не более 0,002 %. Состав примесей, образующихся в действующем производстве хлорметанов хлорированием метана в полом объеме, приведен в работе [39].

Очевидно, что хлорпроизводные C_2 образуются за счет рекомбинации радикалов, так как исходный метан подвергается очистке от гомологов, в том числе и от этана. Напрашиваются также пути, по которым нужно идти к исключению образования примесей: во-первых, можно попытаться исключить квадратичный обрыв на углеводородных радикалах, во-вторых, желательно увеличить длину цепи.

Исследование влияния температуры и разбавления исходной смеси инертным газом на образование хлоруглеводородов C_2 при объемном хлорировании метана было выполнено в работе [40]. Снижение температуры приводило к изменению состава и количества образующихся примесей, одной из причин которого, по-видимому, является увеличение длины цепи и уменьшение разложения хлорметанов. Однако существенного уменьшения количества примесей до требуемого уровня добиться не удалось.

Как уже указывалось, при хлорировании метана в псевдоожженном слое контакта обрыв цепи происходит на поверхности твердого материала («стенке»). В результате хлорметаны, полученные этим способом, практически не содержат примесей [41]. Однако несмотря на такие очевидные преимущества псевдоожженного слоя как высокая производительность, возможность работы практически с любым соотношением хлора к метану, отличное качество получаемых хлорметанов, процесс хлорирования метана в псевдоожженном слое контакта пока фактически не нашел применения в промышленной практике. Известны две небольших промышленных установки японской фирмы «Асахи Гласс» [42] и индийской фирмы «Стандарт Алкали» [43].

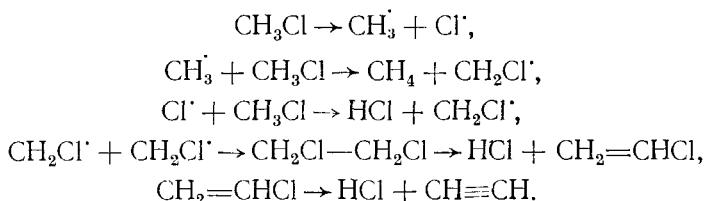
Применение псевдоожженного слоя целесообразно для исчерпывающего хлорирования, а для преимущественного выхода промежуточных продуктов хлорирования использовать этот метод в промышленной практике пока не удается. Дело в том, что в процессе хлорирования метана происходит разложение хлорметанов и обуглероживание контакта. При этом, по данным [17], на обуглероженном силикагеле или коксе с удельной поверхностью 1—3 $\text{m}^2/\text{г}$ выход тетрахлорметана увеличивается до

того же уровня что и на активированном угле с удельной поверхностью 1000—2000 м²/г.

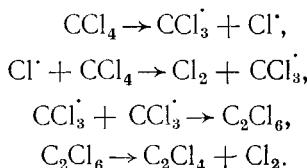
Использование инертного контакта (кварцевого песка) позволило увеличить длительность работы до 1500 ч [44], в то время как пемза забивалась продуктами разложения и осмоления за 20 ч. Даже применение инертного контакта не дает полной гарантии отсутствия обуглероживания, так как адиабатический разогрев эквимолярной смеси хлора с метаном составляет более 1000°С, и любые нарушения структуры псевдоожженного слоя в виде пузырей или сгущений [45] могут приводить к местным перегревам и разложению хлорметанов. На установке Асахи Гласс [42] предусмотрена подача кислорода для выжигания углистых отложений. Еще одним недостатком псевдоожженного слоя является то, что с увеличением диаметра при переходе к промышленному аппарату также следует ожидать увеличения выхода тетрахлорметана за счет приближения режима работы реактора к модели идеального смешения.

III. РАЗЛОЖЕНИЕ ХЛОРМЕТАНОВ

В связи с большим влиянием разложения хлорметанов на стабильное протекание процесса хлорирования в псевдоожженном слое контакта, а также в полом объеме, где также случаются срывы процесса с обильным выделением сажи, целесообразно рассмотреть кинетику и механизм этих реакций. Большой вклад в изучение реакций разложения хлорметанов внесли работы [46—48]. По данным, полученным в струевой вакуумной установке при малых временах контакта, хлорметан при 1116 и 1147 К разлагается до хлорида водорода, метана, ацетилена и небольшого количества водорода, причем метана в 3 раза меньше, чем HCl [47]. Энергия активации распада (358 кДж/моль) близка к энергии связи. Авторы предполагают следующий механизм распада:

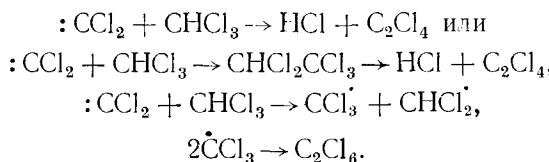


При термическом распаде тетрахлорметана [47] (827—874 К) образуются хлор, гексахлорэтан и тетрахлорэтен. Энергия активации распада 230 кДж/моль. Предложенный механизм основан на экспериментальных данных о том, что гексахлорэтан является промежуточным продуктом:



Термический распад тетрахлорметана до тетрахлорэтена $2\text{CCl}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{Cl}_4 + 2\text{Cl}_2$ используется в промышленных производствах перхлоруглеродов методом исчерпывающего деструктивного хлорирования углеводородов C₁—C₃ и их хлорпроизводных для получения тетрахлорэтена и тетрахлорметана в варьируемом соотношении. Процесс проводится в полом реакторе при температуре 833—873 К или в псевдоожженном слое песка при температуре 773—823 К.

Несмотря на то, что энергия связи C—Cl в трихлорметане выше, чем в тетрахлорметане, скорость распада последнего при температуре 832 К в 15 раз меньше, чем трихлорметана [44]. Это объясняется [44] бирадикальным распадом трихлорметана ($\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{HCl} + :\text{CCl}_2$), после чего могут протекать следующие реакции:



Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением $k = 2,61 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-197\,000/RT)$ с⁻¹.

В работе [49] дается другое выражение для константы скорости распада трихлорметана: $k = 6,3 \cdot 10^8 \exp(-157\,000/RT)$ с⁻¹, но значения констант при температурах 750—850 К мало отличаются от данных работы [48]. Предполагается радикальный механизм разложения: $\text{CHCl}_3 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{HCl}_2 + \text{Cl}^{\cdot}$. Основными продуктами разложения являются HCl и C_2Cl_4 , а также C_2Cl_6 , C_2HCl_5 и др.

Исследование термического разложения трихлорметана с помощью ударных волн [50] подтверждает образование на первой стадии бирадикала: CCl_2 и хлорида водорода.

При термическом разложении дихлорметана (806 К) были обнаружены CH_3Cl , $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, C_2Cl_4 , CHCl_3 , CCl_4 , цис- и транс- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ [51]. Энергия активации распада 184 кДж/моль. Авторами [51] предлагается вырожденно-разветвленный механизм, включающий образование промежуточного продукта — дихлорэтена, продолжение цепи при помощи атомов Cl и радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ и реакцию развертывания цепи: $\text{CHCl}=\text{CHCl} \rightarrow \dot{\text{C}}_2\text{H}_2\text{Cl} + \text{Cl}^{\cdot}$.

Следует признать более вероятным все же бирадикальный распад дихлорметана. Образование бирадикалов (или карбенов) при разложении дихлорметана и трихлорметана было обосновано еще Семеновым [26].

В работе [52], выполненной в предварительно обуглероженном безградиентном кварцевом реакторе с мешалкой в интервале температур 673—753 К, не обнаружено разложения дихлорметана.

Изучено гетерогенное термическое разложение тетрахлорметана [53], а также трихлорметана и дихлорметана [54] при температурах 773—873 К на кварцевом волокне ($S_{уд} = 0,26 \text{ м}^2/\text{г}$) и саже ($S_{уд} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$), которые предварительно покрыты слоем пироуглерода, полученным за счет разложения толуола.

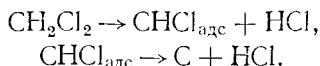
Отношение констант скоростей пиролиза (в г/см²·с·Па) тетрахлорметана, трихлорметана и дихлорметана при 773 К равно 1:80,6:15,7. Скорость образования пироуглерода на кварце при разложении дихлорметана выражается уравнением: $w = p \cdot 7,7 \cdot 10^{-4} \exp(-163\,000/RT)$, а при разложении трихлорметана уравнением: $w = p \cdot 2,1 \cdot 10^{-3} \exp(-159\,000/RT)$.

Разложение хлорметанов на поверхности пиролитического углерода под низким давлением при температуре 850—1280 К изучено в работе [55]. В то время как CH_3Cl устойчив в изучаемых условиях, разложение CH_2Cl_2 и CCl_4 над чистой поверхностью диоксида кремния вначале заметно самоускоряется в результате образования сажи на стеклах реактора, а затем скорость реакции разложения остается постоянной, но в 2 раза большей, чем скорость гомогенного пиролиза в тех же условиях.

Аналогичное увеличение скорости реакции в начальный период при разложении дихлорметана на оксиде алюминия ($S_{уд} = 10 \text{ м}^2/\text{г}$) было отмечено в работе [56]. Затем скорость разложения начинает падать. Симметрию с изменением степени обуглероживания сначала растет, а затем падает удельная поверхность катализатора разложения.

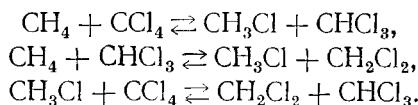
Скорость катализитического разложения дихлорметана зависит от его концентрации в первой степени и имеет энергию активации 105 кДж/моль [57].

В качестве продуктов катализитического разложения в работе [57] обнаружены только углерод и хлорид водорода, в соответствии с предполагаемым механизмом реакции:



Исследование разложения хлорметанов в псевдоожженном слое активированного угля было предпринято в работе [58]. Полученные качественные результаты находятся в согласии с механизмами реакций разложения, предложенными в работах [46—48]. Исследовано также разложение смесей различных хлорметанов и смесей метана с хлорметанами [58]. Обнаружено, например, что в присутствии CH_4 степень разложения тетрахлорметана увеличивается, по-видимому, за счет связывания хлора.

Термодинамический анализ равновесных превращений в процессе получения хлорметанов проведен в работе [59]:



Наибольшая константа равновесия получена для первой реакции.

Исследование взаимодействия тетрахлорметана и метана показало, что экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии с рассчитанными по известным константам элементарных стадий [60]. Обменная реакция протекает по полуторному порядку (0,5 по CCl_4 и 1 по CH_4) с эффективным расчетным значением константы скорости:

$$k = 10^{14,94} \exp(-205600/RT) \text{ см}^{1,5} \text{ моль}^{-0,5} \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, термическая устойчивость хлорметанов увеличивается в ряду $\text{CHCl}_3 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CCl}_4 < \text{CH}_3\text{Cl}$, причем образующийся при разложении пироуглерод может в определенный момент ускорять дальнейший распад. По-видимому, часть примесей хлоруглеводородов C_2 получается из радикалов и бирадикалов, образующихся при разложении хлорметанов.

IV. ПРОЦЕСС БЕНСОНА

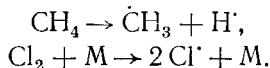
Интересно, что «нежелательные» (в синтезе хлорметанов) реакции разложения хлорпроизводных метана и рекомбинации радикалов были использованы Бенсоном для разработки процесса получения углеводородов при высокотемпературном взаимодействии хлора с метаном [61]. Процесс осуществляется при атмосферном давлении, высоких температурах (973—1983 К), соотношениях метана к хлору от 1:1 до 10:1 и малых временах контакта, исчисляемых миллисекундами. В результате горения смеси метана с хлором получается этап при температурах около 1000 К или этилен и водород при температурах около 2000 К.

Метод заключается в хлорировании метана до хлорметана, пиролизе хлорметана и образования углеводородов C_2 за счет рекомбинации углеводородных радикалов [62].

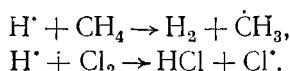
В работах [63, 64] термическая реакция смеси хлора и метана изучена при температурах 1081—1273 К и давлениях 150—577 мм рт. ст., содержании хлора в смеси с метаном 0,42—1,2%, времени контакта 0,8—1,6 с. Углеродсодержащие продукты: CH_3Cl , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , C_3H_6 . Доля нехлорированных ненасыщенных углеводородов возрастает с повышением температуры и достигает 77% при 1273 К. Предложен следующий радикальный механизм процесса, разбитый на несколько этапов:

I. Первоначальный этап

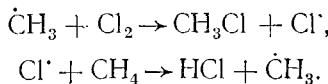
Инициирование



Передача цепи:



Продолжение цепи:



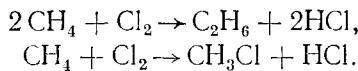
Обрыв:



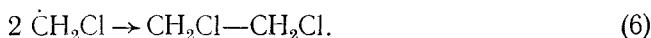
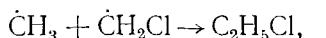
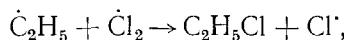
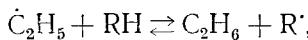
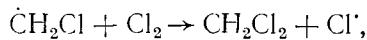
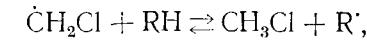
Возможен (в меньшей степени) обрыв по реакциям:



Суммарно первый этап можно охарактеризовать брутто-уравнениями:

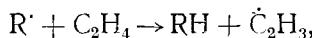
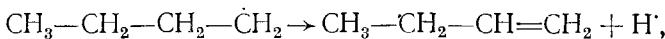
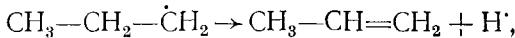
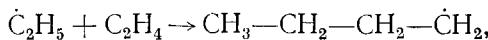
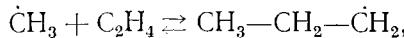


II. Второй этап

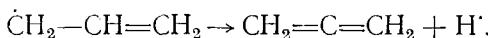
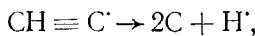
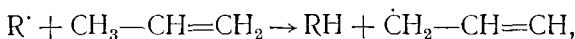
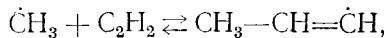


Концентрация радикала $\text{CH}_2\text{Cl}^{\cdot}$ пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией CH_3^{\cdot} , поэтому обрывы по реакциям (5) и (6) незначителен по сравнению с обрывом по реакции (3).

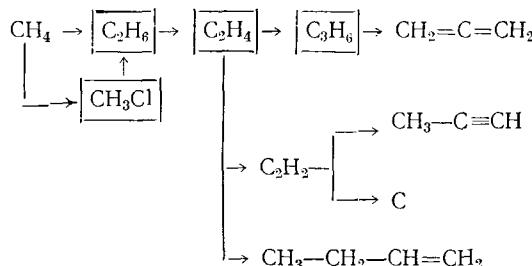
III. Третий этап



IV. Четвертый этап



Суммарно процесс Бенсона в указанных условиях может быть представлен нижеприведенной схемой, причем основными продуктами являются этан, этилен, хлорметан и пропилен, а остальные образуются в виде примесей.



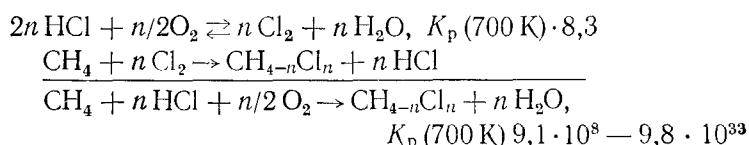
По нашему мнению, в схеме первичного этапа необходимо предусмотреть распад хлористого метила, т. е. реакцию, обратную (4), в результате чего в сферу реакции возвращаются радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и Cl' , а практически единственно возможным обрывом остается рекомбинация радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$. Процесс Бенсона основан на легкости диссоциации хлора и на меньшей термической устойчивости хлористого метила по сравнению с метаном.

V. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ МЕТАНА И ЕГО ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

Одним из недостатков процессов прямого хлорирования метана и его хлорпроизводных, не отмеченный выше, является превращение половины используемого хлора в хлористый водород. Необходимость утилизации все возрастающих количеств последнего явилась причиной разработки метода окислительного хлорирования метана, где хлорирующим агентом является смесь хлористого водорода и кислорода.

Основой для процесса окислительного хлорирования метана послужила реакция окисления хлорида водорода кислородом до хлора, осуществляемая чаще всего в газовой фазе на катализаторах, содержащих хлорид меди.

По данным кинетических исследований процесса окислительного хлорирования метана авторы [14, 23, 65] пришли к выводу, что окисление хлорида водорода (называемое также реакцией Дикона) протекает с одинаковой скоростью как в присутствии, так и в отсутствие метана, т. е. независимо от последующего хлорирования метана. Окисление хлорида водорода до хлора — обратимая реакция, протекающая обычно при температурах 623—723 К, с увеличением температуры константа равновесия K_p заметно снижается. При совместном протекании реакций Дикона и хлорирования метана равновесие первой реакции сдвигается за счет расходования хлора, как видно из приводимых ниже данных [2].



Газофазному гетерогенно-катализитическому окислению углеводородов и их хлорпроизводных посвящен ряд недавно вышедших публикаций [2, 23, 66]¹. Поэтому здесь проблема окислительного хлорирования метана будет рассмотрена в более сжатой форме.

Поскольку, как было видно из предыдущего изложения, реакция хлорирования метана при температурах осуществления реакции Дикона может протекать без участия катализатора, главной задачей при разработке процесса окислительного хлорирования метана является подбор каталитической системы для первой стадии.

Несмотря на ряд успехов, достигнутых в этом направлении, хлорная медь, предложенная в качестве катализатора окисления хлорида водорода еще в прошлом веке, остается и в настоящее время основной со-

¹ Трегер Ю. А., Розанов В. Н., Флид М. Р., Карташов Л. М. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 577.

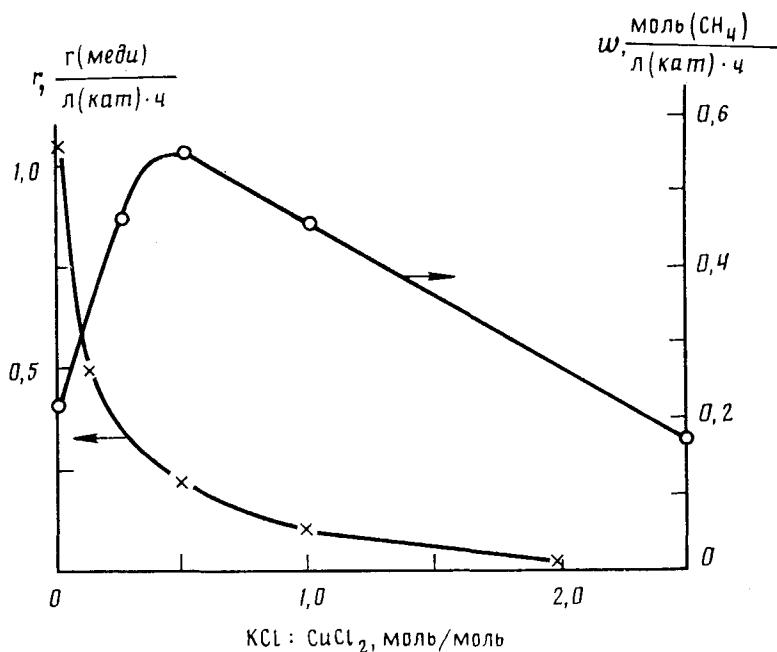


Рис. 4. Зависимость активности и стабильности катализатора окислительного хлорирования метана от соотношения $\text{KCl} : \text{CuCl}_2$ [14, 72]; w — скорость суммарного превращения метана при 648 К; r — скорость улетучивания хлоридов меди при 723 К

ставляющей частью катализаторов реакций Дикона и окислительного хлорирования [67]. Каталитические системы на основе хлоридов палладия, хрома, железа оказались менее активными [68]. Недавно были предложены комплексы хлоридов Pt(II)—Pt(IV), а также комплекс $\text{K}_3\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$, которые, будучи в виде нанесенных на оксид алюминия или диоксид кремния, катализируют реакцию оксихлорирования метана в водных растворах или в газовой фазе [69, 70]. Полученные катализаторы оказались более активными, чем известные на основе хлоридов меди и калия. Проведенные нами исследования катализаторов, приготовленных авторами [69, 70] добавлением комплекса рутения к хлоридам меди и калия на α -оксиде алюминия, подтвердили более высокую активность рутенийсодержащего катализатора. Однако добавка хлорида редкоземельного элемента [71] оказалась более эффективной.

Следует отметить, что катализаторы окислительного хлорирования метана на основе хлоридов меди, щелочного и редкоземельного металла на пористом носителе являются весьма своеобразной системой; здесь, помимо традиционных вопросов активности, селективности и стабильности возникают проблемы, связанные с летучестью хлоридов меди и образованием расплава каталитически активных солей в условиях реакции.

Добавление хлоридов щелочных металлов к хлориду меди на 1—2 порядка уменьшает летучесть последнего [72]. Наиболее значительное снижение летучести наблюдалось при добавке хлорида рубидия, однако по сочетанию эффективности воздействия и доступности предпочтение было отдано хлориду калия. Зависимость летучести хлоридов меди и активности катализатора от соотношения $\text{KCl} : \text{CuCl}_2$ представлена на рис. 4. По сочетанию активности и стабильности оптимальным было признано эквимолярное соотношение. Влияние природы щелочного металла (литий, натрий, калий, цезий) и соотношения калий : медь в каталитических системах на кинетические параметры реакции окисления хлорида водорода было подробно рассмотрено в работе [23]. Изменения этих параметров связываются с образованием комплексов хло-

ридов меди и щелочного металла. Наиболее вероятно, что это является также причиной уменьшения летучести хлоридов меди.

Влияние хлорида калия на активность катализатора на основе хлорида меди в реакции окислительного хлорирования метана подробно исследовано в недавно вышедшей работе [73]. Максимум активности наблюдался при соотношении калий:медь=1, в зависимости от наличия или отсутствия хлорида калия менялся состав получаемых хлорметанов.

Попытки связать медь в структуру шпинели (CuAl_2O_4 , CuCr_2O_4) для устранения летучести не привели к успеху, так как в условиях избытка хлорида водорода и повышенной температуры эти соединения постепенно разлагаются с выделением хлорида меди в качестве активного компонента катализатора [68, 74].

Расплав активной массы хлоридов меди и калия на носителях с различной химической природой и удельной поверхностью образует в развитой системе пор носителя изолированные включения толщиной 10—200 молекулярных слоев [75, 76].

Методом электронной микроскопии, а также исследованием адсорбции с привлечением рентгенографии и дифференциального термического анализа установлено взаимодействие солей с носителем, поверхностная миграция солевых фаз, изменение структуры и поверхности солевых кластеров [77].

В качестве носителя для катализатора окислительного хлорирования метана используются пористые вещества с широким интервалом величин удельной поверхности [66]. Однако выбор носителя достаточно специфичен. Например, при осуществлении процесса в псевдоожженном слое катализатора использование носителей с развитой удельной поверхностью оказалось предпочтительнее, так как обеспечивает отличное псевдоожжение без пузырей и комков [78]. Однако на этих катализаторах селективность процесса, характеризуемая степенью превращения метана в хлорметаны по отношению к общей конверсии в хлорметаны и оксиды углерода, ниже, чем при использовании инертных носителей с ограниченной удельной поверхностью. Вместе с тем, катализаторы на носителях с ограниченной удельной поверхностью в псевдоожженном слое слипаются, образуют комки, по-видимому, из-за частичного выхода расплава на поверхность. В результате оптимальными оказались носители со средней величиной удельной поверхности 10—60 $\text{m}^2/\text{г}$ [78].

В неподвижном слое катализатора можно использовать носители с величиной удельной поверхности менее 10 $\text{m}^2/\text{г}$, но при снижении ее до 1 $\text{m}^2/\text{г}$ и менее резко усиливается коррозия металлических стенок реактора в местах контакта, что также вероятнее всего связано с наличием расплава [79]. При этом такой продукт коррозии как хлорид железа, попадая в катализатор, увеличивает скорость глубокого окисления метана и хлорметанов до оксидов углерода, в то время как хлориды никеля и хрома практически не влияют на активность и селективность катализатора [80].

В последнее время появились сообщения о возможности осуществления реакции окислительного хлорирования метана при относительно низких температурах (менее 473 К) за счет применения коллоидальной двуокиси кремния в качестве носителя [81].

Наиболее подробно кинетика и механизм окислительного хлорирования метана на традиционных контактах с хлоридами меди описаны [14, 23, 65, 82]. Показано, что окисление HCl идет во всем объеме расплава солей с участием хлорида меди. Скорость Дикона не зависит от парциального давления хлорида водорода при его значениях выше 0,04 ат, имеет наблюдаемый порядок по кислороду 0,5, а с учетом тормозящего влияния хлора 1. Наблюданная энергия активации на катализаторе, содержащем эквимолярную смесь хлоридов меди и калия, равна 129 кДж/моль.

Схема процесса, предложенная в работе [83] в связи с наблюдаемым вторым порядком скорости адсорбции кислорода от $[\text{Cu}^+]$, выглядит следующим образом:

дит следующим образом.



Этой схеме соответствует следующее кинетическое уравнение:

$$w = 4kK [\text{CuCl}_2]^2 \cdot p_{\text{O}_2}/p_{\text{Cl}_2} = k' p_{\text{O}_2}/p_{\text{Cl}_2},$$

где k — константа скорости, K — константа равновесия, а $k' = 4 \cdot k \cdot K \cdot [\text{CuCl}_2]^2$.

Вышеприведенная схема может служить иллюстрацией одной из первых теорий катализа, объясняющей механизм каталитического действия образованием промежуточных соединений, которые затем превращаются в продукты реакции с регенерацией исходного катализатора. Все стадии схемы изучены отдельно и могут протекать как самостоятельные реакции [84, 85].

Авторы [86], основываясь на результатах изучения абсорбции кислорода, считают, что скорость процесса Дикона определяется скоростью окисления CuCl в CuCl_2 и описывается уравнением:

$$w = 4k\gamma^2 K^2 a^2 p_{\text{O}_2} \{ \gamma K + (p_{\text{Cl}_2})^{1/2} \}^2,$$

где K — константа равновесия термической диссоциации хлорида меди; a — мольная доля меди в расплаве; γ — отношение коэффициентов активности Cu^{2+} и Cu^+ ; k — константа скорости абсорбции кислорода.

В случае $(p_{\text{Cl}_2})^{1/2} \gg \gamma K$ реализуется известное уравнение:

$$w = k'' p_{\text{O}_2}/p_{\text{Cl}_2}, \text{ где } k'' = 4k\gamma^2 K^2 a^2.$$

В работе [23] рассмотрены два вероятных механизма реакции окисления HCl . Автором прежде всего учитывались данные, в том числе собственные, о хороших комплексообразующих свойствах меди, которые оказывают влияние как на стадию образования активной формы катализатора, так и на стадию активации реагентов в окислительно-восстановительной реакции. Следует отметить, что образование комплексов хлоридов меди и калия — KCuCl_3 , K_2CuCl_4 , K_2CuCl_3 , $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ отмечалось многими авторами [83—87].

Первая схема основана на том, что хлор образуется на стадии разложения хлорида двухвалентной меди, который регенерируется взаимодействием с кислородом, а затем с хлоридом водорода. Во второй схеме хлор выделяется в стадии взаимодействия кислорода с хлоридом двухвалентной меди, чему способствует образование комплексов с HCl и KCl .

При определенных допущениях уравнения, отвечающие обеим схемам, упрощаются и превращаются в:

$$w = k'''(p_{\text{O}_2}/p_{\text{Cl}_2}).$$

Автор [23] отдает предпочтение первой схеме.

Кинетические закономерности образования хлорметанов оказались одинаковыми как в реакции окислительного хлорирования, так и в реакции прямого хлорирования в присутствии системы CuCl_2-KCl [14, 65, 82]. Обе реакции характеризуются первым кинетическим порядком по метану, дробным по хлору и практически одинаковыми значениями энергии активации (113 кДж/моль). Скорости окислительного хлорирования и хлорирования могут быть описаны с одинаковой точностью уравнением дробно-рационального вида:

$$w = \frac{k p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{1 + ap_{\text{Cl}_2} + bp_{\text{O}_2}},$$

где a и b — адсорбционные коэффициенты.

Или уравнением степенного вида:

$$w = kp_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{Cl}_2}^{0.6} \cdot p_{\text{O}_2}^{-n},$$

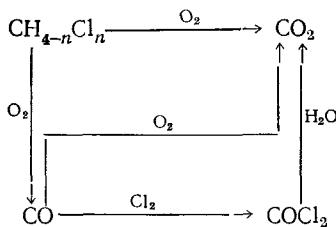
где с увеличением температуры n меняется от 0,25 до 0.

Интересно, что скорость хлорирования не зависит от наличия меди в солевой композиции, т. е. присутствие катионов металлов переменной валентности в центрах, на которых идет хлорирование, необязательно. В работах [14, 65, 82] предполагалось, что хлорирование метана при температурах ниже 425°С протекает на поверхности расплава преимущественно за счет взаимодействия с полигалогенным комплексом типа ZCl_3 , образующимся при хемосорбции молекулярного хлора хлоридами металлов. Повышение температуры увеличивает вклад реакции термического объемного хлорирования свободным хлором.

В дальнейшем доводы в пользу катализитического или гетерогенно-гомогенного цепного механизма хлорирования метана в присутствии катализаторов окислительного хлорирования были пересмотрены авторами [29]. Было установлено, что в проточно-циркуляционной установке может протекать дополнительное хлорирование в свободном объеме за счет загрязнения стеклянной поверхности летучими катализитическими солями (хлориды меди, железа), а также под действием света. Сведение к минимуму искажающих факторов позволило авторам [29] высказать мнение в пользу гетерогенно-гомогенного механизма хлорирования в условиях реакции окислительного хлорирования метана.

Использование методов полупроводникового детектора, масс-спектроскопии и молекулярных пучков позволило развить эти представления [88]. Носитель или катализатор при взаимодействии с молекулярным хлором генерирует атомарный хлор в объем, а дальнейшее хлорирование идет по обычному цепному механизму.

В работе [82] установлены кинетические закономерности побочных реакций окисления метана и его хлорпроизводных. Схема образования оксидов углерода выглядит следующим образом:



Скорости образования оксидов углерода описываются следующими уравнениями при $p_{\text{Cl}_2} > 0,01$ ат:

$$w_{\text{CO}} = \frac{k_i^{\text{CO}} \cdot p_i \cdot p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{HCl}}}{1 + Kp_{\text{HCl}}},$$

$$w_{\text{CO}_2} = \frac{k_i^{\text{CO}_2} p_i p_{\text{O}_2}}{1 + Kp_{\text{HCl}}},$$

где k_i и p_i — константы скорости и парциальные давления соответственно метана и хлорметанов, а K — константа равновесия абсорбции хлористого водорода.

При $p_{\text{Cl}_2} < 0,01$ ат скорости образования оксидов углерода зависят также и от p_{Cl_2} в степени 0,5. Отношение скоростей окисления метана и хлорметанов равно: $\text{CH}_3\text{Cl} : \text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CHCl}_3 : \text{CH}_4 : \text{CCl}_4 = 1 : 0,5 : 0,33 : 0,18 : 0,033$.

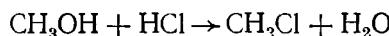
Механизм реакций глубокого окисления практически не изучен. Авторы работы [89] считают, что реакции окисления хлорида водорода и глубокого окисления метана и хлорметанов осуществляются катализически, а хлорирование идет, в основном, гомогенно.

В работе [90] высказывается мнение, что хлорирование метана протекает на поверхности расплава хлоридов меди. Это обосновывается различной селективностью образования хлорметанов в процессах катализитического и термического хлорирования и значительным различием скорости выделения хлора расплавом и скорости хлорирования. Однако полученные значения энергий активации каталитического хлорирования метана (176 кДж/моль) и окислительного хлорирования метана (172 кДж/моль) не согласуются с известными величинами энергетических барьеров реакций газофазного хлорирования метана (139 кДж/моль) и окисления хлористого водорода (126 кДж/моль), что может быть связано с изменением активности катализатора.

В заключение следует отметить, что процесс окислительного хлорирования метана не реализован в промышленном масштабе нигде в мире. Благодаря большому объему экспериментальных, опытных и конструкторских работ в СССР запроектировано и создается сбалансированное по хлору производство хлорметанов, где весь хлористый водород, образующийся на стадии прямого хлорирования метана, перерабатывается на стадии окислительного хлорирования. Сообщение [91] о строительстве установки для получения хлорметанов методом окислительного хлорирования метана в расплаве солей не подтвердилось, по-видимому, возникли трудности технологического порядка.

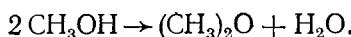
VI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАНОЛА С ХЛОРИДОМ ВОДОРОДА

Реакция

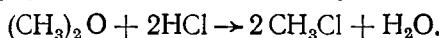


протекает с небольшим тепловым эффектом (32,9 кДж/моль).

В качестве побочного продукта реакции образуется диметиловый эфир



Диметиловый эфир также взаимодействует с хлоридом водорода



В результате селективность образования хлорметана обычно высокая и составляет более 99 %.

Синтез хлорметана из метанола и хлорида водорода можно проводить как в жидкой, так и в газовой фазе. В лабораторных условиях хлорметан получают кипячением метанола с соляной кислотой без катализатора. Кинетика реакции хлорида водорода с метанолом при 363 К изучена в работе [92]. При изменении исходной концентрации хлорида водорода от 0,115 до 1,623 моль/л относительная равновесная глубина превращения метанола меняется незначительно — от 96,5 до 96,1 %. Этот же метод синтеза предлагается и для промышленного использования [93, 94]. Температура процесса 343—423 К. В качестве катализатора для жидкофазного процесса чаще всего используется хлорид цинка, недавно был предложен галогенид четвертичного аммония [95].

Но большинство фирм в промышленном производстве предпочитают осуществлять реакцию метанола с хлоридом водорода в газовой фазе в присутствии катализатора [4]. Этим же методом получают хлорметан в СССР. Обычно реакцию осуществляют в избытке хлорида водорода (около 30 %), что подавляет образование побочного продукта — диметилового эфира; конверсия метанола в этих условиях составляет около 99 %.

Сравнительное исследование каталитической активности различных солей (хлориды цинка, магния, кальция, стронция, бария, марганца, кобальта, никеля, меди, кадмия, висмута, ртути) в реакции метанола с хлоридом водорода было выполнено в диссертационной работе [96]. Показано, что наибольшей каталитической активностью обладает хлорид цинка. Сравнительные испытания различных носителей (оксид алю-

миния, активированный уголь, силикагель) для катализатически активной массы хлорида цинка позволили выбрать активированный оксид алюминия. Изучена также катализическая активность чистого оксида алюминия.

Скорость взаимодействия метанола с хлоридом водорода описывается уравнением:

$$w_1 = k_1 \cdot p_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot p_{\text{HCl}}.$$

Энергия активации реакции для катализатора, содержащего 60% хлорида цинка на оксиде алюминия, составляет 36,5 кДж/моль, а для чистого оксида алюминия 51,5 кДж/моль, предэкспоненциальные множители равны соответственно $2,2 \cdot 10^8$ и $1,5 \cdot 10^8$ л/л(кат) · ч · ат².

Кинетическое уравнение побочной реакции образования диметилового эфира выглядит следующим образом:

$$w_2 = k_2 \cdot p_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}^2.$$

Энергии активации побочной реакции для тех же катализаторов (60% $\text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3) равны 192 и 96 кДж/моль, а предэкспоненциальные множители 10^{19} и $2,5 \cdot 10^{12}$ л/л(кат) · ч · ат² соответственно.

Изучена также кинетика реакции взаимодействия диметилового эфира с хлоридом водорода [96]. Найдено, что скорость реакции зависит от парциальных давлений диметилового эфира и хлорида водорода в первой степени. Предполагается, что последняя реакция идет последовательно — через стадию взаимодействия диметилового эфира с одной молекулой хлорида водорода: $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{HCl} \xrightarrow{k_3} \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{Cl}$, а затем образовавшийся метанол реагирует со второй молекулой HCl , причем $k_3 < k_1$.

В работе [96] рассмотрены различные возможные механизмы для основной реакции. Предположено, что в качестве промежуточного соединения образуется тройной комплекс хлорида металла с метанолом и HCl [97], который распадается на продукты реакции.

В работах [98—100] сделан корреляционно-регрессионный анализ гетерогенной катализитической реакции синтеза хлорметана из метанола и хлорида водорода. Из 16 кинетических уравнений для начальной скорости реакции при температурах 423—473 К с привлечением данных ИК-спектров выбрано уравнение:

$$w_0 = k \cdot p_{\text{HCl}}^0 \cdot p_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 / \{1 + (K_{\text{HCl}} \cdot p_{\text{HCl}}^0)^{\frac{1}{2}}\}^2,$$

где p_{HCl}^0 , $p_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$ — начальные парциальные давления хлорида водорода и метанола, K_{HCl} — адсорбционная константа хлорида водорода [99]. Предполагается, что реакция протекает на поверхности между диссоциативно адсорбированным на активированном угле хлоридом водорода и метанолом из газовой фазы [100].

Авторами [101] при исследовании кинетики реакции хлорида водорода с метанолом над оксидом алюминия было найдено, что скорость реакции зависит от парциального давления HCl в первой степени и не зависит от парциального давления метанола. Дифференциальная константа скорости пропорциональна удельной поверхности катализатора и не зависит от его кристаллической модификации. Старение катализатора происходит в результате отложения углерода, причем активность катализатора уменьшается экспоненциально.

Выполненные в работе [96] исследования позволили разработать и внедрить в промышленное производство вместо ранее использовавшегося катализатора (хлорида цинка на активированном угле) более прочный и стабильный катализатор, содержащий 35—38 мас.% хлорида цинка на активном γ -оксиде алюминия. Для рекомендованного катализатора были уточнены кинетические закономерности реакции, создана математическая модель процесса, которая позволила рассчитать и рекомендовать двухполочный адиабатический реактор вместо действующего трубчатого.

Аналогичный катализатор $ZnCl_2/Al_2O_3$ был предложен в патенте [102].

И все-таки даже этот усовершенствованный катализатор, используемый в настоящее время в промышленном производстве в СССР [103], имеет значительно более низкий срок службы ($\sim 0,5$ года) по сравнению со сроком службы катализаторов лучших зарубежных фирм (1—2 г). Это стимулировало дальнейшие работы по исследованию факторов, влияющих на стабильность катализатора синтеза хлорметана. Одной из причин падения активности катализатора во времени является улетучивание активного компонента катализатора — хлорида цинка [104]. Установлено, что носитель сильно замедляет десорбцию хлорида цинка, причем каждой температуре соответствует некоторая предельная величина десорбции хлорида цинка. Термосорбция хлорида цинка с поверхности носителя увеличивается в 3—4 раза в присутствии реагентов, в первую очередь метанола. Добавки модификаторов позволили в 2—3 раза уменьшить потерю активного компонента [104].

Постепенное уменьшение скорости сублимации хлорида цинка во времени по мнению авторов [105] происходит сначала за счет медленного установления капиллярного равновесия в порах носителя, а затем в результате упрочнения связи соли с поверхностью носителя.

В отличие от точки зрения авторов [105], согласно которой поверхность катализатора, работающая выше температуры плавления хлорида цинка, представляет собой поверхность менисков расплава, в работе [106] не было выявлено структур плавления. Методами рентгенофазового и термического анализа были обнаружены, помимо $ZnCl_2$, гидроксохлориды цинка переменного состава, а также структуры внедрения цинка в решетку окиси алюминия шпинельного типа.

Другим фактором, влияющим на стабильность работы катализатора синтеза хлорметана, является обуглероживание его поверхности в процессе реакции. Обнаружено [107], что падение удельной поверхности катализаторов при обуглероживании связано с уменьшением доли пор с эффективными размерами менее 20 Å. Показана связь величины обуглероживания с поверхностной кислотностью и необратимой адсорбцией метанола.

Следует отметить, что за рубежом в производствах хлорметана из метанола и хлорида водорода в качестве катализатора обычно используют γ -оксид алюминия без солей. Бессолевые катализаторы эксплуатируются при относительно более высокой температуре. По-видимому, для блокировки сильных кислотных центров, являющихся ответственными за обуглероживание катализатора, в γ -оксид алюминия рекомендуют вводить небольшое количество (0,05—2,0 мас.%) оксида щелочного металла [108].

Предлагается проводить реакцию метанола с хлоридом водорода в присутствии ионообменного природного или синтетического цеолита [109]. Хлорид водорода, содержащий хлор, реагирует с метанолом в газовой фазе в присутствии оксида алюминия с содержанием железа <0,5 мас.% (в виде оксида железа) [110]. В некоторых случаях используют смесь, получаемую в результате хлорирования метана и содержащую кроме хлорида водорода метан, хлорметаны, азот и небольшое количество хлора [95, 102].

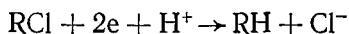
В связи с трудностями реализации в промышленном масштабе окислительного хлорирования метана, реакция метанола с хлоридом водорода как HCl-потребляющая стадия нашла широкое применение за рубежом в производстве хлорметанов из метанола и хлора [4]. Хлорметан хлорируется в газовой или жидкой фазе до ди-, три- и тетрахлорметана, а образующийся хлорид водорода используется для синтеза хлорметана из метанола. Хотя метанол и дороже метана, но решение проблемы утилизации хлорида водорода относительно простым способом компенсирует удорожание сырья.

VII. ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА

Гидродехлорирование тетрахлорметана приобретает в последнее время большое значение в связи с намечающимся большим положительным дисбалансом производства и потребления тетрахлорметана. Причиной большого избытка тетрахлорметана является, во-первых, сокращение использования его в качестве сырья для производства хладонов (фреонов) 11 и 12, разрушающих озонный слой; во-вторых, все увеличивающаяся переработка отходов хлорорганических производств исчерпывающим хлорированием до перхлоруглеродов (CCl_4 и C_2Cl_4). Наличие стадии селективного гидродехлорирования тетрахлорметана до CHCl_3 , CH_2Cl_2 и CH_3Cl в сочетании с процессом прямого хлорирования метана позволит получать хлорметаны в любом нужном соотношении.

Известны различные способы восстановления тетрахлорметана. Например, хлороформ можно получить медленным (3—4 суток) восстановлением CCl_4 железом с соляной кислотой при 288 К или действием цинковой пыли с 50% раствором NH_4Cl при 323—333 К, а также действием воды, цинка и никеля [111].

Различные методы восстановления хлорорганических соединений рассмотрены в обзорах [112—113]. При электрохимическом восстановлении [114] на разрыв связи углерод—хлор расходуется два электрона, потенциал полуволны не зависит от pH среды, и в целом реакции обратимы. Между потенциалом полуволны реакций:



и энергией разрыва связи R—Cl существует примерно линейная зависимость. С увеличением числа атомов хлора в молекуле восстановление облегчается в результате сдвига потенциала полуволны в положительную сторону. Так, для хлорпроизводных метана потенциалы полуволны (относительно н.к.э.) равны соответственно: —3,23, —2,33, —1,67, —0,78 В. При восстановлении тетрахлорметана получаются в основном ди- и трихлорметаны. Исследование адсорбции и дегалогенирования хлорзамещенных метана на платинированном Pt-электроде посвящена также публикация [115].

В ряде работ восстановление группы CCl_3 до CHCl_2 осуществляли с помощью доноров водорода. Так, авторами [116] показано, что восстановление действием $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ или $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiH}$ с участием $\text{Fe}(\text{CO})_5$ проходит селективно до CHCl_2 -группы. В работе [117] для восстановления группы CCl_3 использованы меркаптаны, *н-* и *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ в присутствии карбонилов металлов $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$. В работе [118] для тех же целей применена система $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}—(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$. Описано восстановление CCl_4 изопропанолом при инициировании карбонилами Fe, Mo и Mn [119]. Исследована реакция тетрахлорметана со спиртами:



при катализе комплексами металлов [120, 121] в частности, дихлоротрис(трифенилфосфин)рутением(II) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, а также комплексами Rh, Ru и Ir, закрепленными на полистироле [122].

Авторы [123] применили для восстановления CCl_4 циклопентадиенильные комплексы гидридов циркония и гафния Cp_3ZrH , Cp_3HfH , Cp_2ZrClH . Новым редокс-катализаторам для гомолитического восстановления трихлорметильных соединений до дихлорметильных посвящен обзор [124].

Однако гидродехлорирование тетрахлорметана с помощью доноров водорода малоперспективно с практической точки зрения; для промышленного производства необходимо использовать в качестве восстановителя водород. Работ в этом направлении сделано немного.

Газофазное гидродехлорирование тетрахлорметана на катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ исследовано при температурах 285—396 К [125]. Продукты реакции — метан, трихлорметан и хлорид водорода, причем трихлор-

метан неактивен в реакции гидрирования, даже когда его добавляют к исходной смеси. Авторами предложен радикальный механизм реакции, в котором водород и тетрахлорметан диссоциируют на платине, и затем идут две параллельные реакции: CCl_4 , взаимодействует с H_2 или абсорбирует H , давая трихлорметан. В альтернативном случае CCl_4 , реадсорбируется платиной и не десорбируется, пока не превратится в CH_3 и три моля хлорида водорода. Радикал CH_3 , взаимодействуя с водородом, дает метан.

В работе [126] изучено гидродехлорирование CCl_4 водородом при 643 К над никельсодержащими цеолитами NiNaY , NiCuNaY , NiCrNaY , NiCoNaY и CuNaY . Количество никеля составляло 30 мас. %.

При взаимодействии тетрахлорметана с водородом на мембранных палладиевых катализаторах обнаружено образование тетрахлорэтена и гексахлорбутадиена-1,3 [127].

При исследовании взаимодействия тетрахлорметана с водородом методом импульсного сжатия в свободнопоршневой установке при характерных временах процесса 10^{-3} с было найдено две области протекания реакции [128]. При температуре 1150 К (степень превращения до 20%) процесс протекает относительно медленно. Регулируя состав исходной смеси и температуру процесса, можно получить 16%-ный выход трихлорметана с селективностью, близкой к 100%. В определенной области температур в условиях самовоспламенения смеси реакцию можно направить на преимущественное образование тетрахлорэтена.

Гидродехлорирование тетрахлорметана в газовой фазе над палладиевым катализатором по данным автора [129] имеет две особенности: во-первых, реакция не останавливается на промежуточной стадии, а проходит до образования метана, во-вторых, катализатор быстро дезактивируется.

В работе [130] для поддержания стабильной работы катализатора (платины на оксидах алюминия) в реакции гидродехлорирования трихлорметана до дихлорметана рекомендуется добавлять к исходной смеси воду, которая, по мнению авторов, способствует удалению хлора из оксида алюминия, благодаря чему предупреждается избыточная кислотность и связанное с ней быстрое обуглероживание. Добавление небольшого количества H_2S снижает начальную активность катализатора, но увеличивает его стабильность.

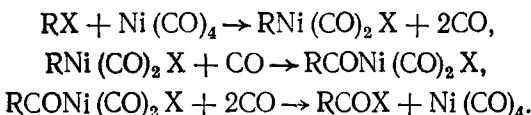
В работе [131] исследовано гидродехлорирование тетрахлорметана на палладиевых катализаторах в жидкой фазе при температуре 313—343 К. На ацетате палладия с добавкой уксусной кислоты и при использовании в качестве растворителей парафинов $\text{C}_7\text{—C}_{12}$, метилэтилкетона, диметилформамида, диоксана и бензилового спирта единственным продуктом реакции оказался метан. Проведение реакции в изопропиловом и трет-бутиловом спиртах в качестве растворителей позволило получить в качестве основных продуктов трихлорметан и хлорметан, образование метана колебалось от следовых количеств до 5%. Значительно более активным (\sim в 20 раз) оказался катализатор, содержащий 4% палладия на угле. Однако активность обоих катализаторов заметно падает в течение опыта (5 ч). Лишь катализатор, содержащий 0,1% палладия и 1% KOH на γ -оксиде алюминия, сохраняет свою активность в течение опыта.

В работе [132] найдено, что Pd—Co на активированном графите более активны в реакциях жидкофазного гидрирования водородом, чем любые несплавленные металлы.

Пропуская пары хлорметанов над металлами (Ni , Co , Cu , Fe , Rh , Pd) или сплавами (Ni—Cu , Ni—Pd) либо в чистом виде, либо в смеси с водородом или $\text{H}_2 + \text{CO}$ авторы [133] обнаружили, что металлы, активные в реакциях Фишера — Тропша, дают высшие углеводороды как в отсутствие, так и в присутствии оксида углерода.

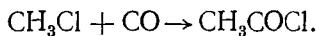
VIII. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ

Способ получения хлорангидридов карбоновых кислот карбонилированием хлоруглеводородов известен давно [134]. В качестве катализатора лучше использовать карбонил никеля, но могут быть применены и соединения Co, Fe, Pd и Rh [135]. Предполагается следующий механизм реакции:



Процесс протекает при температурах 200—300°С и давлениях 600—1000 ат; в присутствии третичных аминов или алкоголятов в количествах, эквимолекулярных исходному галогениду, с катализатором $NaCo(CO)_4$, удается достичь выхода 80% при 0—100°С без применения давления [135].

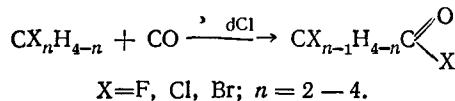
Развитие металлокомплексного катализа позволило создать катализические системы, с использованием которых можно получать ацетилхлорид карбонилированием метилхлорида:



В табл. 3 даны примеры, иллюстрирующие условия проведения этой реакции.

При парофазном карбонилировании метилхлорида в присутствии катализаторов — соединений переходных металлов, нанесенных на активированный уголь, под действием воды образуется уксусная кислота с примесью метилацетата [141].

Авторы патента [142] описывают процесс получения галогенангидридов галогенуксусных кислот из полигалогенметанов реакцией сmonoоксидом углерода в присутствии платиновых и палладиевых катализаторов. Наибольшее внимание уделено получению хлорацетилхлоридов реакцией полихлорметанов с окисью углерода в присутствии хлорида палладия при 20—250°С и давлении окиси углерода 30—300 атм:



Процесс применим к любому полихлориду метана, имеющему два или больше атомов галогена одинакового или разного вида.

Таблица 3
Карбонилирование метилхлорида с получением ацетилхлорида

Каталитическая система	Растворитель	T, °C	p, ати	t _{CO} *, мин	Выход, %	Ссылки
RhCl ₃ , CH ₃ I, Bu ₃ P, Bu ₃ PO	Толуол	150	20	120	45,5	[136]
RhCl (CO) (PPh ₃) ₂ , CH ₃ I, Bu ₃ P	»	130	20	30	25	[137]
RhCl ₃ , CrCl ₃ , CH ₃ I, (C ₆ H ₅) ₃ PO, (C ₆ H ₅) ₃ PCH ₃ I	n-Гептан	180	82,5	35	56	[138]
То же	»	180	75	60	54	[138]
RhCl ₃ , [Re (CO) ₅] ₂ , (C ₆ H ₅) ₃ PCH ₃ I, (C ₆ H ₅) ₃ PCH ₃ I, CH ₃ I	»	180	75	35	62,8	[139]
RhCl ₃ , Li (CH ₃ COO), CH ₃ I, CH ₃ COOH, (CH ₃ CO) ₂ O	—	180	82,5	60	51,6	[140]

* t_{CO} — время пропускания CO.

В качестве катализатора могут быть использованы любые металлы платиновой или палладиевой групп (Ru, Rh, Os, Ir, Pt и Pd) или их соединения, такие как соли (нитраты, хлориды, бромиды, бензоаты или ацетаты), оксиды или комплексы с органическими соединениями (например, ацетилацетонаты). Предпочтительны палладийгалогениды ($PdCl_2$ или $PdBr_2$), которые относительно недороги и вполне эффективны. В качестве промоторов рекомендуется использовать галогениды других переходных металлов (Cu, Ni, Fe, Co). Для реакции используют инертные органические растворители (гексан, октан, декан, бензол, толуол и т. д.), предпочтительно безводные.

Использование катализаторов межфазного переноса увеличивает активность катализитической системы в реакциях карбонилирования органических галогенидов [143].

* * *

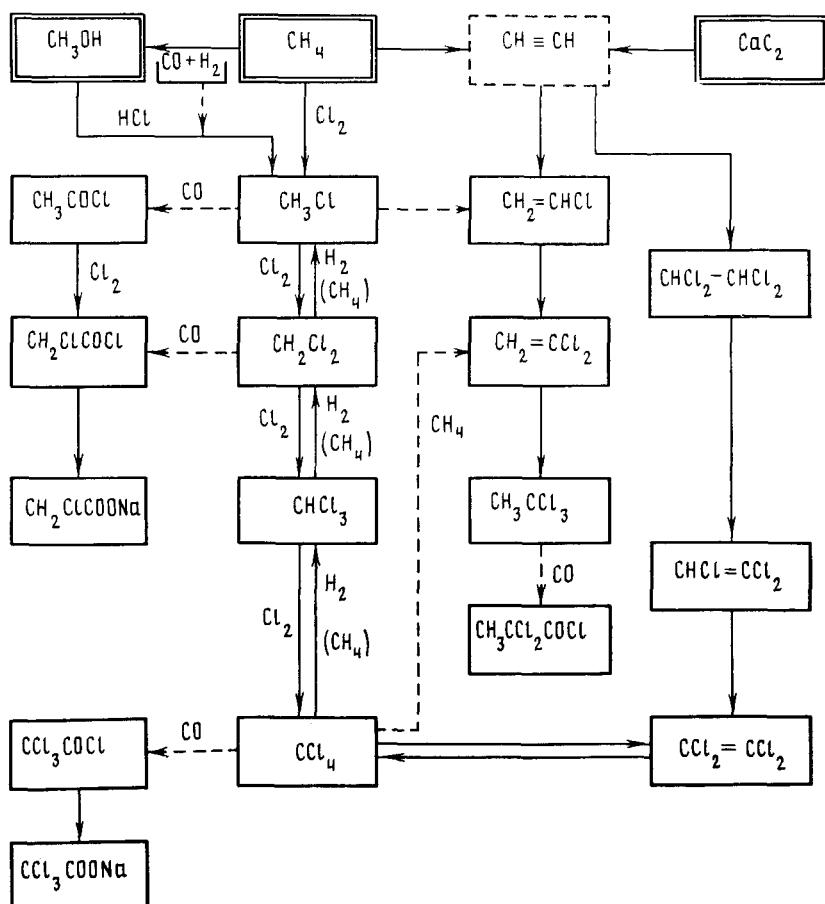


Рис. 5. Схема получения хлорорганических соединений из одноуглеродных молекул

Использование в качестве исходных соединений таких одноуглеродных молекул как метан, метанол, окись углерода дает возможность производить в промышленных масштабах как в настоящее время, так и в перспективе основные хлорорганические продукты. На приведенной схеме (рис. 5) показаны пути превращения одноуглеродных молекул в хлорорганические соединения, причем сплошными линиями показаны реализованные в промышленности, пунктирными — осуществленные пока лишь в лаборатории. По-видимому, недалеко то время, когда и последние станут промышленными процессами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трегер Ю. А.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. С. 242.
2. Трегер Ю. А., Карташов Л. М., Кришталь Н. Ф. Основные хлорорганические растворители. М.: Химия, 1984. 224 с.
3. Кренцель Б. А. Хлорирование парафиновых углеводородов. М.: Наука, 1964. 157 с.
4. Ермакова И. П.//Хим. пром-сть за рубежом. 1981. № 3. С. 17.
5. Смолян З. С., Пырялова П. С., Курдюмова Н. А.//Успехи химии. 1960. Т. 29. С. 23.
6. Братюболов А. С.//Там же. 1961. Т. 30. С. 1391.
7. Chüls G., Goldfinger P., Huubrecht G., Verbeke G.//Chem. Revs. 1963. V. 63. Р. 355.
8. McBee E. T., Hass H. B.//Ind. Eng. Chem. 1942. V. 34. Р. 296.
9. Беленко Ю. Г., Берлин Э. Р., Флид Р. М., Энглин А. Л.//Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 2126.
10. Arai T., Yoshida M., Shinoda S.//J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Soc. 1958. V. 61. Р. 1231.
11. Johnson P., Parsons J., Roberts L. J.//Ind. Eng. Chem. 1959. V. 51. Р. 499.
12. Гехтман Б. Н. Кинетика многоступенчатых реакций. Новосибирск: Наука, 1980. 110 с.
13. Шаталов Б. И., Кернерман В. А., Энглин А. Л.//Хим. пром-сть Украины. 1970. № 5. С. 37.
14. Агуллин А. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1979. 150 с.
15. Беленко Ю. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГОСНИИХЛОРПРОЕКТ, 1970. 156 с.
16. Смирнов Е. Н., Кольцов С. И., Алексовский В. Б.//Журн. общей химии. 1978. Т. 48. С. 955.
17. Шаталов Б. И.//Хим. технология. 1982. № 1. С. 6.
18. Encyclopedia of Chemical Processing. 1979. V. 8. Р. 236.
19. Ефрон А. Л., Кравец Б. К., Огородник А. В., Козлина В. П.//Вопросы химии и хим. технологии, Харьков, 1978. № 53. С. 115.
20. Агуллин А. Г., Бакши Ю. М., Гельбштейн А. И.//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 519.
21. Kondratiev V. N.//Comprehensive chemical Kinetics/Eds. Bamford C. H., Tipper C. F. N. Amsterdam — London — New York: Elsevier Publ., 1969. Р. 81.
22. Горюховатский Я. Б. Гетерогенно-гомогенные реакции. Киев Техника, 1972. 204 с.
23. Гельбштейн А. И.//Всесоюз. школа по катализаторам. 1981. № 3. С. 33.
24. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М.: Наука, 1970. 350 с.
25. Bell T. N., Perkins K. A., Perkins P. G.//J. Phys. Chem. 1977. V. 81. Р. 2610.
26. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
27. Аверьянов В. А., Лебедев Н. Н., Лебедева Г. Ф.//Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 2234.
28. Аверьянов В. А., Лебедев Н. Н., Лебедева Г. Ф.//Химическая кинетика и катализ/ Под ред. Тулупова В. А. М.: Наука, 1979. С. 78.
29. Агуллин А. Г., Бакши Ю. М., Гельбштейн А. И. и др.//Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 1. С. 26.
30. Розловский А. И., Трегер Ю. А.//Там же. 1979. Т. 20. С. 1105.
31. Хинкис П. А., Кернерман В. А.//Реф. сб. «Хлорная пром-сть». 1980. № 5. С. 14.
32. Скудаев В. И., Соломонов А. Б., Герцен П. П. и др.//Журн. прикл. химии. 1986. С. 839.
33. Шаталов Б. И.//Хим. технология. 1982. № 1. С. 10.
34. Hitajima N., Schwartz J.//VIII Intern. Cong. on Catalysis, V. 5. Weinheim: Verlag Chemie, 1984. Р. V-453.
35. Лебедев Д. Д., Грибкова В. В., Трусова Т. И.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретич. основ производства хлорорганич. продуктов». Баку: Азиннефтехим, 1985. Т. 1. С. 63.
36. Семенов А. И., Лебедев В. В.//Там же. С. 33.
37. Сергеев Г. Б., Пуховский А. В.//Тез. докл. III Всесоюзн. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретич. основ производства хлорорганич. продуктов». Баку: Азиннефтехим, 1981. С. 25.
38. Светланов Е. Б., Розанов В. Н., Трегер Ю. А.//См. [35]. С. 88.
39. Никитенко А. Г., Мартур В. Г., Дмитруха В. С., Айзенштадт М. Х.//Хим. пром-сть. 1969. № 3. С. 26.
40. Гвозд Е. В., Горожанкина Т. В., Розанов В. Н.//Реф. сб. «Хлорная пром-сть». 1982. № 4. С. 3.
41. Шаталов Б. И., Гейд Ю. П., Новиков И. Н. и др.//Хим. пром-сть. 1979. № 2. С. 82.
42. Chem. Econ. Eng. Rev. 1970. V. 2. N 2. Р. 34.
43. Chem. Ind. Develop. 1976. V. 10. N 6. Р. 31—32.
44. Гусейнов М. М., Салахов М. С., Рзаев А. М.//Азерб. нефт. хоз-во. 1975. № 12. С. 45.
45. Шаталов Б. И.//Хим. технология. 1981. № 1. С. 3—6.
46. Шилов А. Е., Сабирова Р. Д.//Докл. АН СССР. 1957. Т. 114. С. 1058.
47. Шилов А. Е., Сабирова Р. Д.//Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 1365.
48. Шилов А. Е., Сабирова Р. Д.//Там же. 1960. Т. 34. С. 860.
49. Sameluk G. P., Bernstein H. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 75. Р. 3793.
50. Schug K. P., Wagner H. G., Label F.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1979. B. 83. S. 167.

51. *Noar M. R., Norrich Q. M., Wittingham G.*//*Proc. Roy. Soc.* 1959. N 250. P. 180.
 52. Дасаева Г. С., Трегер Ю. А./*Реф. сб. «Хлорная пром-сть»*. 1982. № 4. С. 34.
 53. Денисевич Е. В., Теснер П. А./*Нефтехимия* 1981. С. 552.
 54. Денисевич Е. В., Теснер П. А./*Там же*. 1983. Т. 23. С. 211.
 55. *Amorebieta V. T., Colussi A. J.*//*Int. J. Chem. Kinet.* 1985. V. 17. N 8. P. 849.
 56. Ковалева Т. А., Кучер В. Л., Розанов В. Н./*См. [35]*. С. 177.
 57. Розанов В. Н., Бабич Н. Ф., Ковалева Т. А./*См. [37]*. С. 101.
 58. Шаталов Б. И., Гутенко С. С., Обремская Г. А., Старых И. Л./*Хим. технология*. 1974. № 2. С. 5.
 59. Леванова С. В., Родова Р. М., Шишинова В. И./*См. [37]*. С. 19.
 60. Розанов В. Н., Розловский А. И., Трегер Ю. А., Бабич Н. Ф./*Докл. АН СССР*. 1983. Т. 264. С. 1126.
 61. *Benson S. W.*//*Пат. 4199533 США//РЖХим.* 1981. 1П189П.
 62. *Weissmann M., Benson S. W.*//*Int. J. Chem. Kinet.* 1984. N 16. P. 307.
 63. *Chambon M., Marquaire P.-M., Come G.-M.*//*C. Mol. Chem.* 1987. V. 2. N 1. P. 47.
 64. *Chambon M., Marquaire P.-M., Come G.-M.*//*Can. J. Chem.* 1987. V. 65. P. 1491.
 65. Аглун А. Г., Бакши Ю. М., Гельштейн А. И./*Кинетика и катализ*. 1976. Т. 17. С. 670.
 66. *Mallikarjunan M. M., Hussain S. Z.*//*J. Sci. Ind. Res.* 1983. V. 42. P. 209.
 67. *Allen J. A., Clark A. J.*//*Rev. of Pure and Appl. Chem.* 1971. V. 21. P. 145.
 68. Розанов В. Н., Гвозд Е. В., Трегер Ю. А., Бабич Н. Ф./*Хим. пром-сть*. 1983. С. 584.
 69. Третьяков В. П., Рудаков Е. С., Осецкий А. Н./*IV Междунар. симп. по гомогенному катализу*. Л., 1984. Т. 3. С. 47.
 70. Третьяков В. П., Рудаков Е. С., Осецкий А. Н./*Катализ и катализаторы*. 1984. № 22. С. 3.
 71. Пат. № 343416 СССР//Б. И. 1972. № 20. С. 202.
 72. Бабич Н. Ф., Ковалева Т. А., Розанов В. Н./*См. [37]*. С. 19.
 73. *Garcia C. L., Resasco D. E.*//*Appl. Catal.* 1987. V. 29. N 1. P. 55.
 74. Власенко В. М., Фещенко Л. В., Жигайло Я. В., Чернобровец В. Л./*Катализ и катализаторы*. 1984. № 22. С. 28.
 75. Курляндская И. И., Кудрявцева Т. Ф., Трегер Ю. А. и др./*Хим. пром-сть*. 1979. № 5. С. 15.
 76. *Little J. A., Kenney C. N.*//*Catal.* 1985. V. 93. N 1. P. 23—29.
 77. Курляндская И. И., Дащевский М. И., Соломоник И. Г. и др./*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. С. 1220.
 78. Розанов В. Н., Гвозд Е. В., Трегер Ю. А. и др./*Хим. пром-сть*. 1985. С. 717.
 79. Бабич Н. Ф., Матлис Я. В., Ковалева Т. А., Розанов В. Н./*Реф. сб. «Хлорная пром-сть»*. 1982. № 5. С. 8.
 80. Бабич Н. Ф., Гвозд Е. В., Дергачев А. А., Розанов В. Н./*Там же*. 1982. № 4. С. 7.
 81. *Pieters W. J. M., Conner W. C., Carlson E. J.*//*Appl. Catalysis.* 1984. V. 11. N 1. P. 35.
 82. Бакши Ю. М., Аглун А. Г., Дмитриева М. П., Гельштейн А. И./*Кинетика и катализ*. 1977. Т. 18. С. 1472.
 83. *Slama G., Kodajs L.*//*Collect. Czech. Chem. Commun.* 1971. V. 36. P. 2691.
 84. *Fontana C. M., Gorin E., Kidder G. A., Kinney R. E.*//*Ind. Eng. Chem.* 1952. V. 44. P. 369.
 85. Черенев Л. А., Скудаев В. И., Морозовский А. И./*См. [35]*. С. 163.
 86. *Ruthven D. M., Kenney C. N.*//*Chem. Eng. Sci.* 1968. V. 23. P. 981.
 87. *Sachtlar W. M. H., Helle J. H.*//*Chemisorption and Catalysis*/Ed. P. Hepple. L.: 1972.
 88. Гельштейн А. И., Бакши Ю. М./*См. [35]*. С. 21.
 89. *Caprara G., Mentorsi G., Lovatere G.*//*Chim. e ind.* 1968. V. 50. P. 200.
 90. *Ohsuken J., Tamai J.*//*Catal.* 1978. V. 51. N 2. P. 169.
 91. *Chem. Econ. Eng. Rev.* 1976. V. 8. N 6. P. 25.
 92. Вигдорович В. И., Горелкин И. И./*Журн. прикл. химии*. 1973. Т. 46. С. 1083.
 93. Пат. 2270224 Франция//*Bull. off. prod. ind.* 1976. № 2. Р. 313.
 94. Заявка 57-116727 Япония//*Jap. Pat. Gaz.* 1982. № 42. Р. Е: 2.
 95. Заявка 56-150026 Япония//*РЖХим.* 1983. 7Н16П.
 96. Светланов Е. Б. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГОСНИИЛХЛОРПРОЕКТ, 1967.
 97. Гельштейн А. И., Силинг М. И., Щеглова Г. Г., Васильева И. Б./*Кинетика и катализ*. 1964. Т. 5. С. 460.
 98. *Pak Hwa Jin, Kim Yong Ryon*//*Kwanagwon Tongbo. Bull. Acad. Sci. D. P. R. Korea*. 1979. N 5. P. 14.
 99. *Pak Hwa Jin, Kim Yong Ryon*//*Ibid.* 1980. N 2. P. 30.
 100. *Chu Sung Sop, Pak Hwa Jin, Kim Yong Ryon*//*Ibid.* 1980. N 6. P. 16.
 101. *Schlosser E. G., Rossberg M., Lendle W.*//*Chem. Ing. Techn.* 1970. V. 42. P. 1215.
 102. Пат. 3110165 ФРГ//*РЖХим.* 1983. 21Н15П.
 103. Светланов Е. Б., Кернерман В. А., Генин Л. Ш., Харитонов В. И./*См. [37]*. С. 77.
 104. Светланов Е. Б., Гринберг С. Б., Семенюк Ф. В./*См. [35]*. С. 49.
 105. Гринберг С. Б., Светланов Е. Б., Семенюк Ф. В. и др./*Кинетика и катализ*. 1987. Т. 28. С. 1273.
 106. Глазунова Е. Д., Курляндская И. И., Соломоник И. Г., Якерсон В. И./*См. [35]*. С. 156.
 107. Гринберг С. Б., Светланов Е. Б., Семенюк Ф. В./*См. [35]*. С. 114.
 108. Пат. 57-21165 Япония//*РЖХим.* 1984, 8Н13П.

109. Пат. 58-27644 Япония//РЖХим. 1984, 5Н12П.
110. Пат. 54-88204 Япония//РЖХим. 1980, 10Н15П.
111. Colon J./J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 2622.
112. Pinder A. R./Synthesis. 1980. P. 425.
113. Johnstone R. A. W., Wilby A. H., Entwistle J. D./Chem. Revs. 1985. V. 85. P. 129.
114. Методы элементоорганической химии. Хлоралифатические соединения. М.: Наука, 1973. 750 с.
115. Архарова Г. Л., Богдановский Г. А., Васильев Ю. Б./Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1052.
116. Фрейдлина Р. Х., Чуковская Е. Ц., Кузьмина Н. А., Камышова А. А./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1319.
117. Петрова Г. Р., Чуркина Т. Д., Голикова И. А., Фрейдлина Р. Х./Там же. 1983. С. 1816.
118. Гасанов Р. Г., Иванова Л. В., Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц./Там же. С. 2062.
119. Чуковская Е. Ц., Рожкова М. А., Кузьмина Н. А., Фрейдлина Р. Х./Там же. 1982. С. 354.
120. Sasson J., Kempel G. L./Tetrahedron Lett. 1974. P. 3221.
121. Grigg R., Mitchell T. R. B., Sathivaiyakit S./Ibid. 1979. P. 1067.
122. Migron G., Blum J., Sasson J./J. Molecul. Catalysis. 1983. N 22. P. 187.
123. Стрункина Л. И., Брайнина Э. М./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 2160.
124. Фрейдлина Р. Х., Гасанов Р. Г., Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц./Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1127.
125. Weiss A. H., Gambhir B. S., Leon R. B./J. Catal. 1971. N 22. P. 245.
126. Weiss A. H./Ibid. 1982. V. 74. N 1. P. 136.
127. Мищенко А. П., Сенина Е. В./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1664.
128. Колдановский Ю. А., Чернышева А. С./I Всесоюз. симп. по макроскопич. кинетике и хим. газодинамике. Алма-Ата. Тез. докл. Т. 1. Ч. 2. Черноголовка, 1984. С. 105.
129. Занавескин Л. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГОСНИИХЛОРПРОЕКТ, 1987. 126 с.
130. Noelke C. J., Rase H. F./Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1979. V. 18. N 4. P. 325.
131. Дацаева Г. С., Величко С. М., Трепер Ю. А., Мусаев И. И./См. [35]. С. 179.
132. Mallat T., Petro J., Szabo S., Sztalisz J./React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 29. N 2. P. 353.
133. Van Barneveld W. A. A., Ponec V./J. Catal. 1984. V. 88. N 2. P. 382.
134. Reppe W., Kroper H., Ristor H. J., Weissbarth O./Liebigs Ann. Chem. 1953. B. 582. S. 105.
135. Heck R. F./J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 2013.
136. Пат. 53-63307 Япония//РЖХим. 1979. 7Н71П.
137. Пат. 53-46912 Япония//РЖХим. 1979. 15Н65П.
138. Пат. 3016900 ФРГ//РЖХим. 1982. 15Н40П.
139. Пат. 3035201 ФРГ//РЖХим. 1983. 9Н76П.
140. Пат. 3248468 ФРГ//Изобр. стран мира. 1985. № 2(II)-57. С. 89.
141. Shikoda T., Jagita H., Fujimoto K., Tominaya H./Appl. Catalysis. 1986. V. 22. N 2. P. 377.
142. Пат. 3454632 США//РЖХим. 1970, 17Н62П.
143. Жеско Т. Е., Никитина Г. А., Новикова Е. Г., Гвоздовский Г. Н./Тез. докл. V Междунар. симп. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Новосибирск, 1986. С. 88.

ГОСНИИХЛОРПРОЕКТ, Москва