

МОСКОВСКОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
"СИНТЕЗ"

Для служебного пользования

Экз. № 2

На правах рукописи

СОЛОМОНИК ИГОРЬ ГРИГОРЬЕВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ
СОЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ

02.00.04 - физическая химия

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
доктор химических наук,
профессор В.И.Якерсон;
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
И.И.Курляндская

Москва, 1992 г.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	стр.
I. ВВЕДЕНИЕ.....	6
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	II
2.1. Схемы механизмов окислительного хлорирования углеводородов и реакции Дикома.....	14
2.1.1. Реакция окисления хлорида водорода.....	14
2.1.2. Реакция оксихлорирования предельных углеводородов.....	17
2.1.3. Реакция присоединительного (аддитивного) оксихлорирования олофинов.....	20
2.1.4. Окисление углеводородов в условиях оксихлорирования.....	21
2.2. Состав и свойства медьсодержащего компонента катализаторов оксихлорирования углеводородов	
2.2.1. Расплавы солей в катализаторах оксихлорирования.....	23
2.2.2. Взаимодействие солей с носителем в катализаторах оксихлорирования.....	24
2.2.3. Структура некоторых фаз медьсодержащего компонента катализаторов оксихлорирования	27
2.3. Носители катализаторов оксихлорирования...	29
2.3.1. Фазовые модификации оксидов алюминия и кремния.....	30
2.3.2. Свойства поверхности носителей.....	34
2.3.3. Модифицирование кислотно-основных свойств поверхности носителей.....	37
2.4. Ионные состояния меди в медьсодержащих катализаторах оксихлорирования.....	43
3. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	53
3.1. Объекты исследования.....	53
3.1.1. Применяемые соли и их комплексы.....	53

	стр.
3.1.2. Используемые носители.....	54
3.1.3. Каталитические системы.....	55
3.2. Методы исследования.....	57
3.2.1. Метод термического анализа и масс-спектрометрии.....	57
3.2.2. Метод рентгенофазового анализа (РФА).....	59
3.2.3. Метод термовакуумных кривых электропроводности (ТВЭ-кривых).....	60
3.2.4. Метод электронной спектроскопии.....	61
диффузного отражения	
3.2.5. Метод рентгеновский фотоэлектронной спектроскопии.....	62
3.2.6. Метод инфракрасной спектроскопии.....	62
3.2.7. Метод электронной микроскопии.....	63
3.2.8. Метод адсорбции и термодесорбции.....	64
3.2.9. Исследование активности образцов.....	67
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	68
4.1. Термолиз медьхлоридных и калиймедьхлоридных систем по данным термического и масс-спектрального анализов.....	68
4.1.1. Термические превращения индивидуальных солей и комплексных солевых систем.....	68
4.1.2. Взаимодействие в системе "медьсодержащий солевой компонент - носитель" по данным термического анализа и масс-спектрометрии	81
4.2. Формирование медьхлоридных катализаторов на носителях различных классов по данным рентгенографии.....	93
4.3. Поверхностные фазы в медьсодержащих катализаторах окислительного хлорирования по данным метода термовакуумных кривых электропроводности.....	107

	стр.
4.4. Кислотно-основные свойства поверхности носителей и катализаторов по данным адсорбции молекул-зондов.....	I13
4.4.1. Исследование поверхности с помощью количественной ИК-спектроскопии адсорбированных CO и $CDCl_3$	I14
4.4.2. Распределение участков поверхности по температурам адсорбции хлорида водорода.....	I24
4.5. Взаимодействие солевого компонента с поверхностью носителей по данным просвечивающей электронной спектроскопии.....	I31
4.6. Изменение ионных состояний солевого компонента на поверхности катализатора.....	I34
4.6.1. Идентификация полос поглощения в электронных спектрах диффузного отражения с учетом данных метода РФЭС.....	I34
4.6.2. Медьсодержащие каталитические системы на силикагеле.....	I42
4.6.3. Катализаторы на основе γ - Al_2O_3	I47
4.6.4. Катализаторы на основе α - Al_2O_3	I50
4.6.5. Катализаторы на основе алюмосиликата ИНА-53.....	I52
4.7. Свойства солевых медьсодержащих катализаторов на основе микросферического оксида алюминия (MOA).....	I55
4.7.1. Сравнительное исследование образцов носителей (MOA) разного <i>геузиса</i> и катализаторов на их основе.....	I55
4.7.2. Воздействие реакционной среды на катализаторы окислительного хлорирования этилена.....	I64
4.7.2.1. Влияние "хлористоводородного" и "этиленового" режимов.....	I64
4.7.2.2. Отравление серой катализаторов оксихлорирования.....	I67

	стр.
4.8. Сопоставление каталитических систем, полученных методом водной пропитки и сухой термообработки.....	176
5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	182
5.1. Структура солевого компонента в катализаторах окислительного хлорирования и ее влияние на каталитическую активность в реакции Дикона и оксихлорировании этилена	182
5.2. Влияние фазового состава и кислотно-основных свойств поверхности носителя на селективность образования продуктов глубокого окисления.....	203
5.3. _____: _____ механизме реакций Дикона и оксихлорирования этилена.....	207
6. В В Ы В О Д Ы	218
7. ЛИТЕРАТУРА.....	293
8. ПРИЛОЖЕНИЯ.....	220

I. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Многоотназные процессы окислительного хлорирования этилена до дихлорэтана с последующим его дегидрохлорированием, процессы Димона и оксихлорирования метана проводят с использованием в качестве активного компонента медьсодержащих солевых систем на носителях разной природы. Это позволяет утилизировать образующийся в больших количествах при хлорорганическом синтезе абгазный хлористый водород, одновременно решая экологические задачи и улучшая технико-экономические показатели производства. Вместе с тем, в СССР практически отсутствует производство носителей для катализаторов хлорорганического синтеза, сведения по исследованию соответствующих каталитических систем имеют отрывочный характер.

Известные в настоящее время каталитические нанесенные солевые медьсодержащие системы для осуществления процессов оксихлорирования углеводородов обладают недостаточно высокой эффективностью, подбор носителей для них производится эмпирически, а способы приготовления традиционны и далеки от оптимальных.

В связи с этим, необходимо исследование особенностей процессов формирования солевых медьсодержащих катализаторов, в том числе изучение взаимодействия солевых компонентов с носителем разной химической природы с целью обоснования выбора носителей и условий приготовления катализаторов с высокими эксплуатационными характеристиками для промышленных процессов окислительного хлорирования этилена и метана.

Таким образом, актуальность работы заключается в необхо-

димости (на основе научно-обоснованного подбора носителей и создания модели формирования медьхлоридных нанесенных катализаторов) совершенствования эксплуатационных характеристик катализаторов указанных процессов.

Цель работы. Целью работы является разработка путей неэмпирического получения активных и селективных медьсодержащих нанесенных катализаторов окислительного хлорирования углеводородов, определения условий их формирования на основе исследования процессов образования поверхностных соединений в системе "солевой компонент-носитель" в широком концентрационном и температурном диапазоне на носителях различной химической природы и текстуры с учетом состава солевого компонента; изучение влияния реакционной среды на структуру солевого компонента в катализаторе; исследование взаимосвязи генезиса носителя с эксплуатационными характеристиками катализаторов.

Научная новизна. На основе комплексного, с привлечением ряда физико-химических методов в сопоставлении с кинетическими данными, исследования медьхлоридных нанесенных катализаторов окислительного хлорирования, в которых в качестве носителя использованы оксиды алюминия, силикагели или алюмосиликат, показано, что носитель является реакционноспособным компонентом, активно участвующим в химическом взаимодействии с солевой составляющей каталитической системы и определяющим химический состав солевого компонента и агрегатные состояния фаз при температурах катализа.

Установлено, что процесс формирования многокомпонентной и гетерофазной каталитической системы в общем случае осуществляется по трем направлениям:

а) образование объемных приповерхностных фаз различной сте-

полю упорядоченности при внедрении катионов металла в вакантные узлы кристаллической решетки носителя;

б) закрепление солевого компонента на реакционноспособных центрах поверхности носителя различной природы с возникновением опитых одномерных и двумерных неупорядоченных нестехиометрических структур;

в) ориентированный контактирующий гранью решетки носителя рост островковых кластеров избыточного солевого компонента с последующей олигомеризацией и кристаллизацией его, продуктов гидролиза и термолиза солевого компонента, в процессах сушки и термообработки.

Показано, что нанесение солевого компонента общепринятым методом пропитки носителя водным раствором приводит к его неравномерному распределению на поверхности с образованием агломерированных солевых фаз. Найдено, что в условиях реакционной среды происходит изменение химического состава солевого компонента с образованием, вследствие присоединения HCl , объемных ^унеупорядоченных фаз со структурой, близкой к существующей в KSiCl_3 , K_2SiCl_4 , даже при отсутствии HCl в составе солевого компонента.

Экспериментально показано существование на поверхности катализаторов полислоев солевого компонента, находящихся, в зависимости от величины кластера, вида солей и температуры, в двумерном "псевдожидком" или трехмерном "квазикристаллическом" состоянии.

Предложена концепция, объясняющая с одних позиций каталитическую активность медьхлоридных катализаторов в реакции окисления хлорида водорода и оксихлорирования этилена участием в

ных дефектных микроструктур с нарушенным дальним порядком, обладающих хлорокупратной анионной подрешеткой, близкой к реализуемой в системах $KCl-K_2CuCl_4$, K_2CuCl_4 . Эти структуры входят в состав фаз с псевдожидким состоянием, квазикристаллических образований в объеме солевого компонента при возникновении соответствующих микросоставов солевого компонента или составляют объем расплава солевого компонента (при его достаточной концентрации) в высокотемпературных процессах.

Получены доказательства присутствия в медьхлоридных катализаторах генетически свойственных им и возникающих в реакционных условиях ионов меди со степенями окисления I, II, III. На поверхности солевой системы $KCl \cdot CuCl_2$ в основном находятся ионы меди смешанной валентности $Cu(I)-Cu(II)$ и $Cu(II)-Cu(III)$.

Предложена обобщенная схема механизма реакции Дикона, включающая $Cu(I)$, $Cu(II)$, $Cu(III)$ состояния, а также схемы реакций Дикона и оксихлорирования этилена на одних каталитических центрах, являющихся фрагментом квазикристаллической анионной подрешетки медьхлоридного солевого компонента, включающих по крайней мере три иона меди со степенями окисления I, II, III.

Практическое значение работы. Исследованы процессы, протекающие в широком температурном интервале и концентрационном диапазоне по солевому компоненту при формировании нанесенных медьхлоридных катализаторов, что позволяет осуществлять выбор синтезированного катализатора соответствующего процесса.

Разработан защищенный авторским свидетельством экологически чистый, одностадийный способ получения более стабильного (в I, 5-8 раза) и активного катализатора процесса оксихлорирования метана (способ сухой термообработки), позволяющий, кроме того,

снизить выход продуктов горения в 2 раза. Определены в зависимости от вида носителя параметры нанесения солевого компонента по новому способу.

Обоснован метод получения стабильного и активного катализатора оксихлорирования этилена нанесением раствора солей во взвешенном слое носителя.

Установлено, что образование оксидов углерода в побочных реакциях окисления при оксихлорировании углеводородов на катализаторах с развитой удельной поверхностью в основном определяется электронно-акцепторными центрами свободной от солевого компонента поверхности носителя. Блокирование этих центров позволит повысить расходные коэффициенты в целевой реакции.

Определен оптимальный температурный диапазон на стадии термообработки при получении отечественного носителя для катализаторов оксихлорирования этилена, разрабатываемого в СКТБ катализаторов.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Происходящее во всем мире повышение производства продуктов хлорорганического синтеза, количество которых составляет десятки миллионов тонн и при этом расходуется до 75% всего производимого хлора /1/, остро ставит вопрос об утилизации образующегося хлорида водорода. Его решение позволяет резко улучшить технико-экономические показатели процессов хлорирования, снизить или ликвидировать опасность возникающих при образовании колоссальных объемов побочного хлорида водорода (до 80% от товарного выпуска HCl /1/) экологических проблем. Практика показывает, что из возможных способов регенерации хлора из HCl (электролитический, каталитический по методу Дикона, химическая переработка в синтезе хлорорганических продуктов) последний осуществляемый с помощью процессов оксихлорирования и гидроклорирования, является предпочтительным.

Под термином "оксихлорирование" здесь и в дальнейшем понимается утвердившееся в химической литературе обозначение взаимодействия углеводорода с хлоридом водорода в присутствии кислорода, часто называемое в англоязычных публикациях (напр. /2/) "оксигидрохлорирование". В общем же случае окислительное хлорирование (оксихлорирование) является процессом введения хлора в молекулу углеводорода с получением хлоруглеводородов в присутствии окислителя, в качестве которого обычно применяют кислород или кислород воздуха, а в качестве источника хлора /3/ - HCl, NH_4Cl , Cl_2 .

С помощью метода оксихлорирования можно получить большинство хлорорганических растворителей, полупродуктов для их

производства, а также, объединив стадию оксихлорирования с процессом хлорирования углеводородов, создать сбалансированные по хлору производства.

Исследованию реакции Дикона и оксихлорирования углеводородов, процессам на их основе посвящено с момента появления в 1866 г. патента Дикона большое число работ оригинального и обзорного характера. В них рассмотрены экспериментальные данные по кинетике и термодинамике оксихлорирования метана, этана, этилена, пропилена, бензола, толуола и их хлорпроизводных /1-12/, оксида углерода /13/, подбору катализаторов и технологическим аспектам процессов. Только в СССР за последний период по процессу оксихлорирования опубликовано значительное количество диссертационных работ /14-24/, однако каталитические системы исследовались весьма фрагментарно.

Известно, что оксихлорирование протекает на многих катализаторах, содержащих хлориды металлов переменной валентности; многочисленные эмпирические данные показывают, что наиболее оптимальны медьсодержащие композиции. Процесс может осуществляться как на индивидуальных солевых составах, находящихся при температурах катализа в состоянии расплава (разработка фирмы "Lummus", процесс "Transcat" /1/), так и на трегерных катализаторах. Проведение оксихлорирования в расплаве солей вызывает серьезные технологические затруднения, связанные с агрессивностью системы, химической коррозией конструкционных материалов, а также с малой производительностью реакционного объема. При разработке промышленных процессов наблюдается тенденция к применению нанесенных катализаторов, включающих в себя хлорид (или смесь хлоридов) меди (возможно, с добавками хлоридов щелочных и редкоземельных элементов) на развитой

$(10^4 - 250 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг})$ поверхности различных носителей (силикагели, оксиды алюминия, алумосиликаты) /8,10/. По аналогии с индивидуальными солевыми системами распространенной точкой зрения являлось то, что и на поверхности катализатора реакции Дикона солевой компонент находится в состоянии расплава, однако, как показано в нашей работе /25/, в ряде случаев, дело обстоит совершенно иначе.

В связи с тем, что многотоннажные процессы окислительного хлорирования этилена до дихлорэтана (ДХЭ) с последующим его дегидрохлорированием и образованием винилхлорида, а также процессы Дикона и оксихлорирования метана проводят с использованием в качестве активного компонента солевых систем SiCl_2 , $\text{SiCl}_2\text{-KCl}$, $\text{SiCl}_2\text{-KCl - I aCl}_3$, катализаторы на их основе представляют особый интерес. Учитывая, что эти же системы работают и в других процессах оксихлорирования, в дальнейшем рассмотрим их более подробно.

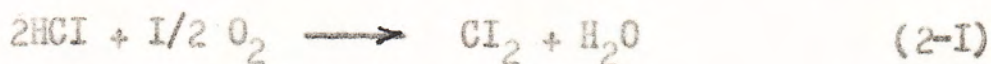
Несмотря на промышленную реализацию оксихлорирования этилена и разработку сбалансированного по хлору процесса получения хлорметанов, включающего стадию оксихлорирования /1/, в СССР отсутствует производство носителей для соответствующих катализаторов и не разработаны научно обоснованные подходы к их выбору. В силу этого чрезвычайно важным является исследование носителей различных классов, их влияния на свойства получаемых катализаторов, т.к. выявление характера взаимодействия солевого компонента с носителем может явиться ключом к пониманию природы активной фазы и механизма действия нанесенных катализаторов, обуславливая неэмпирический выбор систем.

2.1. СХЕМЫ МЕХАНИЗМОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И РЕАКЦИИ ДИКОНА

В настоящее время в результате многолетних исследований кинетики и механизма реакций окисления хлорида водорода (реакции Дикона), оксихлорирования углеводородов, получены многочисленные экспериментальные данные, критически проанализированные и обобщенные в /6,26/

2.1.1. РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

Надежно установлено, что лимитирующей стадией реакции



является взаимодействие кислорода с катализатором, т.е. реокисление меди. При этом эксперимент описывается двумя схемами механизма, которые не могут быть дискриминированы на основе только кинетических данных.

Схема стадийного механизма реакции Дикона

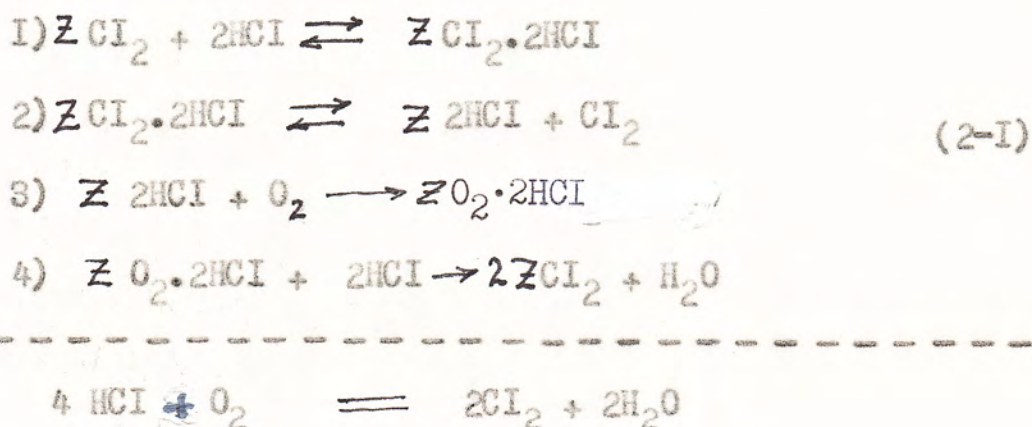
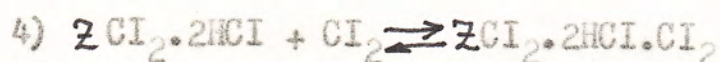
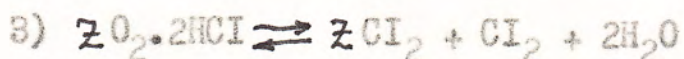
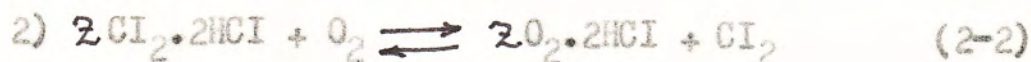


Схема слитного механизма реакции Дикона



Символ ZCl_2 служит обозначением окисленного состояния активного центра солевой системы. Обеим схемам механизма для условий, когда реакция протекает вдали от равновесия (т.е.

$P_{\text{HCl}} \geq (P_{\text{HCl}})_{\min}$, где $(P_{\text{HCl}})_{\min}$ - граничная величина парциального давления HCl, после которого наблюдается нулевой порядок по HCl) соответствует выражение скорости реакции (2-1)

$$\gamma_n = k_n \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{Cl}_2}} \quad (2-2)$$

В случае схемы (2-1) в уравнении (2-2) $k_n = k_2 \cdot k_3$ и $E_n = E_3 + \Delta H_2$, а в случае схемы (2-2) $k_n = k_2/k_4$ и $E_n = E_2 - \Delta H_4$.

Обе схемы предусматривают первоначальное координационное связывание хлорида водорода солевыми комплексами меди, происходящее со скоростями в 10 и 100 раз превосходящими их взаимодействие с хлором и кислородом; поочередно передают наблюдающийся при $P_{\text{HCl}} < (P_{\text{HCl}})_{\min}$ порядки по реагентам - второй по HCl, первый - по кислороду и хлору.

Полученные в последние годы спектральные данные позволили /26/ конкретизировать в зависимости от состава солевой системы

строение активного центра $\approx \text{Cl}_2$ и сделать выбор в пользу слитного механизма (2-2), при катализе системами $\text{SiCl}_2\text{-HCl}$, $\text{SiCl}_2\text{-HCl -IaCl}_3$, находящихся в состоянии расплава на поверхности силикагеля.

Вместе с тем, вопрос о механизме выделения хлора не является окончательно решенным, т.к. авторами этих же исследований отмечается /6/, что при низких температурах (250°) увеличение концентрации кислорода в импульсе не ведет к росту выхода Cl_2 , и это не находит объяснения в рамках схемы (2-2), хотя описывается разложением комплекса $\approx \text{Cl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ в схеме механизма (2-1).

Установлено, что при температуре, больше температуры образования расплава, реакция (2-1) протекает во всем объеме расплава и выделение хлора пропорционально содержанию ионов меди, однако кинетика успешно описывается и исходя из только термического разложения хлорида меди (II) /27,28/.

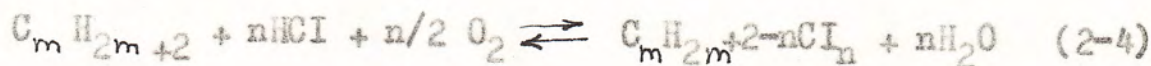


и предположения об осуществлении реакции Дикона на поверхности расплава.

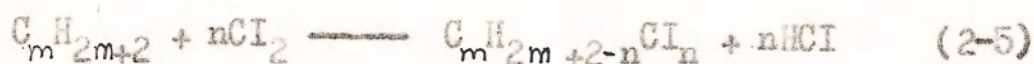
В работе /29/ на базе эксперимента с выделением хлора из меченых радиоактивным изотопом ^{36}Cl индивидуальных SiCl , SiCl_2 и катализаторов на их основе сделан вывод о близкой активности в реакции (2-1) при 420° и SiCl , и SiCl_2 . Автором предложена схема механизма, включающая первичную хемосорбцию O_2 с образованием перекисного медьхлоридного соединения, которое, взаимодействуя с HCl , дает оксихлорид Si_2OCl_2 с выделением хлора. Далее оксихлорид при реакции с HCl превращается либо в SiCl_2 , либо

в SiCl_2 , что в обоих вариантах схемы обеспечивает каталитическую цепочку превращений. Образование пероксидного соединения (правда, после предварительной хемосорбции HCl на катализаторе $\text{SiCl}_2\text{-KCl/SiO}_2$), как промежуточного состояния в реакции Дикона, впоследствии предложено /24/, что и послужило /26/ аргументом в пользу схемы слитного механизма (2-2). Следует отметить, что в /29/ не контролировалось общее количество хлора, т.е. не выяснено участие нерадиоактивного ^{35}Cl из хлорида водорода, и, кроме того, в работе получены необсужденные автором данные, указывающие на два режима образования Cl_2 . Причем, если на первом этапе при вводе HCl скорость выделения Cl_2 постоянна и в 10 раз меньше, чем при вводе $(\text{HCl} + \text{O}_2)$, то на втором, после переходного периода, скорости выделения радиоактивного Cl_2 в присутствии HCl или $(\text{HCl} + \text{O}_2)$ практически равны. Это может указывать на, по меньшей мере, два отличающихся состояния солевого компонента в исследованных образцах катализаторов.

2.1.2. РЕАКЦИЯ ОКСИХЛОРИРОВАНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ



Исследование кинетики реакции (2-4) показывает, что она протекает в две независимые стадии, первой из которых является реакция (2-1), а вторая — реакция хлорирования предельного углеводорода



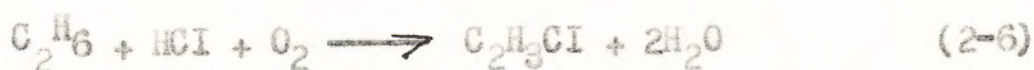
Для кинетики образования хлорметанов на системе $\text{SiCl}_2\text{-KCl}$ обнаружены общие закономерности в реакциях оксихлорирования и хлори-

рования. Однако, если окисление HCl идет во всем объеме и зависит от состава солевой системы, то хлорирование связано только с поверхностью солевого катализатора и для него присутствие в каталитически активном центре иона переходного металла не обязательно. Скорость реакции хлорирования и оксихлорирования метана описывается уравнениями /6/ дробно-рационального

$$Z = \frac{K \cdot P_{RH} \cdot P_{Cl_2}}{1 + a P_{Cl_2} + b P_{O_2}}$$

и степенного вида $Z = K' \cdot P_{RH} \cdot P_{Cl_2}^n \cdot P_{O_2}^{-e}$ (n - близко к 0,5), что может свидетельствовать либо в пользу целного гетерогенно-гомогенного механизма, либо указывать на энергетическую неоднородность поверхности расплава солевых систем. Согласно /26/ реакция (2-5) протекает по гетерогенно-гомогенному цепному механизму. При оксихлорировании метана образовавшийся в реакции диклора хлор расходуется в последовательно протекающих реакциях заместительного хлорирования $CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow CHCl_3 \rightarrow CCl_4$.

Оксихлорирование этана, вследствие одновременно протекающих реакции дегидрохлорирования предельных хлорзамещенных углеводородов, сопровождается образованием алкенов и хлоралкенов, что позволяет предложить этан как замену этилена для производства винилхлорида

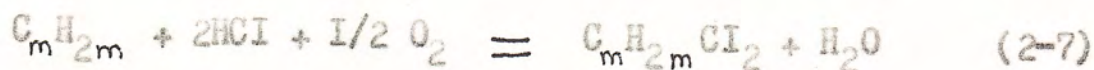


В работе /30/ наблюдалось, в зависимости от состава солевой системы ($SiCl_2$ -HCl или только $SiCl_2$) на поверхности SiO_2 , распределение продуктов оксихлорирования метана, необъяснимое с точки зрения независимо протекающей реакции образования хлора и гомогенно-гетерогенного хлорирования. Для катализатора $SiCl_2/SiO_2$

авторы предположили ниже 670 К диссоциативную хемосорбцию метана, обеспечивающую селективное замещение двух атомов H на два атома Cl. Цепная газ-газовая реакция в этом случае становится заметной только выше 700 К. Несовпадение селективности процесса оксихлорирования метана в расплаве солей по CH_3Cl с термическим хлорированием метана привело /34/ также к утверждению о том, что реакция идет за счет прямого восстановления метаном солевого компонента. Вместе с тем, как для реакции Дикона /26/, так и для оксихлорирования метана /30/ отмечается экстремальная зависимость скорости от молярного соотношения $\text{KCl}:\text{SiCl}_2$ с максимумом для 1:1. С последним согласуются данные работы /31/, где также наблюдали идентичность кинетики окисления при 623-698 К HCl до Cl_2 вне зависимости от наличия CH_4 или хлорметанов, и отсутствие влияния на активность в реакции оксихлорирования изменения поверхности солевого компонента, а также свободной от соли поверхности носителя в диапазонах $(0,8-12) \cdot 10^3$ и $(0-170) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ соответственно. Однако в серии работ /2,32,33/ показана зависимость активности катализаторов оксихлорирования метана от природы носителя, способа приготовления, состава солевой фазы и толщины солевого компонента на поверхности носителя. Применяв неводное нанесение хлорида меди (I) /32/, авторы получили катализатор, активно работающий с большой селективностью при температуре почти на 200° ниже обычной, в котором активным состоянием меди, по их мнению, является Cu^+ и механизм оксихлорирования метана не включает стадию реакции Дикона.

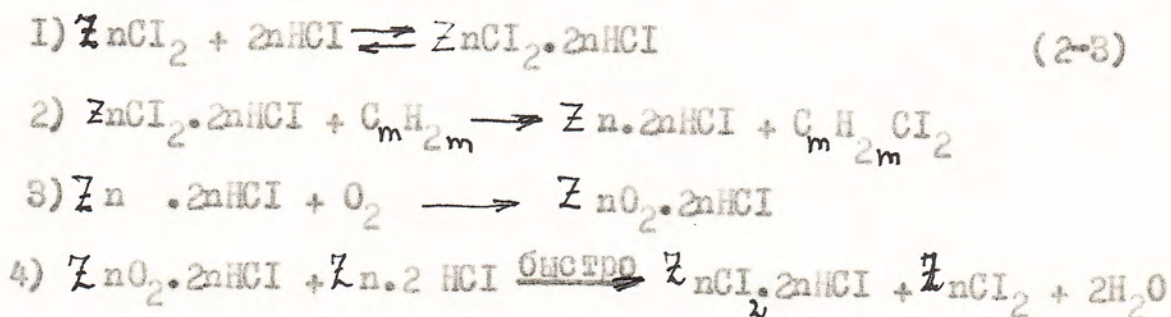
2.1.3. РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНИТЕЛЬНОГО (АДДИТИВНОГО)

ОКСИХЛОРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

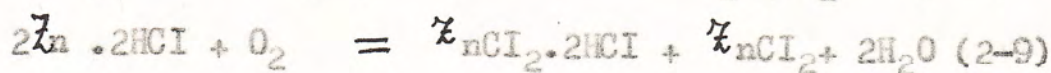
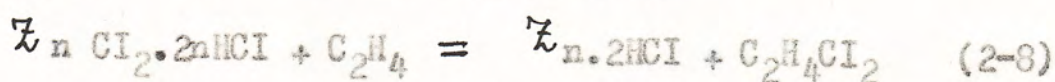


Окислительное хлорирование олефинов протекает при значительно более низких (473-573 К) температурах, чем процесс Дикона и оксихлорирование предельных углеводородов (хлоруглеводородов) на нанесенных медьхлоридных катализаторах, причем стадия окисления хлорида водорода в этих процессах отсутствует. Схема механизма включает стадии восстановления и реокисления катализатора.

Схема механизма аддитивного оксихлорирования



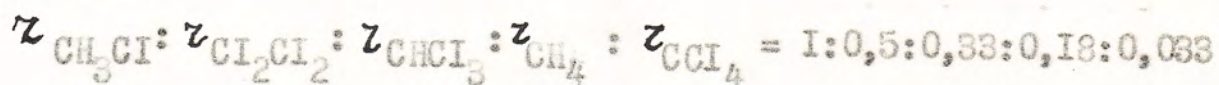
Здесь ZnCl_2 - активный центр солевого катализатора, индекс "n" передает зависимость числа катионов в нем от состава солевой композиции и природы носителя (обычно n = 1 или 2). В зависимости от температуры и соотношения парциальных давлений олефина и кислорода скорость оксихлорирования определяется либо стадией восстановления катализатора олефином, либо стадией реокисления кислородом. Брутто-реакции для этилена



характеризуются первым кинетическим порядком по соответствующим реактантам и по концентрации доступных реактантам катионов меди. В определенных условиях скорости (2-8) и (2-9) сопоставимы, нулевой порядок по хлориду водорода реализуется уже при малых P_{HCl} .

2.1.4. ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В УСЛОВИЯХ ОКСИ-ХЛОРИРОВАНИЯ

Рассмотренные схемы (2-1, 2-2, 2-3) процессов окислительного хлорирования не включают обязательно ^ипроисходящие побочные реакции образования кислородсодержащих продуктов (в основном CO и CO₂). В /35/ найдено, что выход продуктов окисления при оксихлорировании метана зависит как от состава солевой фазы, так и величины поверхности носителя, причем, по мнению авторов, выход CO и CO₂ возрастает с ростом площади поверхности носителя и становится минимальным для носителя с удельной поверхностью меньше (10-20) · 10³ м²/кг. Исследование кинетики окисления хлорметанов показало /36/, что скорости окисления в ряду хлорметанов имеют соотношение



Причем, в присутствии солевого компонента, CO₂ дополнительно образуется окислением CO и при гидролизе возникающего в условиях оксихлорирования фосгена, т.е. образование оксидов углерода происходит с участием солевого компонента. Это подтверждено в /20/, однако авторы /18, 21/ связывают рост выхода продуктов горения с увеличением площади удельной поверхности используемых катализаторов /21/ и с собственной активностью носителей /18/. В /37/ найдена зависимость образования оксидов углерода при окси-

хлорировании этилена от фазового состава носителя - оксида алюминия и предложен смешанный (α - γ - ϵ - Al_2O_3) носитель. Представленные /38/ данные показывают, что окисление этилена зависит как от концентрации солевого компонента, так и от кислотных центров катализатора, которые можно блокировать введением промотора (определенное количество KCl). Следует отметить, что в кислородсодержащей среде возможно также образование окисленных состояний меди, являющихся /39/ достаточно эффективными (особенно на γ - Al_2O_3) катализаторами глубокого окисления углеводородов. Авторы /32/ в качестве одного из продуктов при оксихлорировании метана обнаружили муравьиную кислоту. В /40/ показано, что при образовании продуктов глубокого окисления хлорметанов в условиях оксихлорирования метана в общем случае имеется три главных направления: а) гидролиз хлорметанов реакционной водой с последующим окислением спирта; б) гомогенно-гетерогенное окисление на поверхности; в) гомогенное окисление, генерируемое в газовой фазе хлором. В зависимости от состава реакционной среды могут реализоваться разные маршруты с соответствующим изменением кинетики.

Приведенный краткий обзор схем протекания процессов оксихлорирования показывает неоднозначность получаемых разными авторами результатов, их сильную зависимость от состава солевого компонента, вида и природы носителя несмотря на то, что в рассмотренных работах применялись однотипные медьсодержащие солевые системы.

2.2. СОСТАВ И СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРОВ ОКСИХЛОРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

2.2.1. РАСПЛАВЫ СОЛЕЙ В КАТАЛИЗАТОРАХ ОКСИХЛОРИРОВАНИЯ

В ставшей классической для изучения реакции Дикона и оксихлорирования парафинов серии работ /41-45/ подробно исследована кинетика реакции в расплавах, образующиеся при взаимодействии с кислородом оксидные состояния меди (в основном Cu_2OCl_2), состав комплексных анионов меди, построена диаграмма фазового состава тройной солевой $\text{KCl}-\text{CuCl}-\text{CuCl}_2$ системы и показано, что в зависимости от соотношения исходных солей существенно различаются как температуры образования расплавов, так и фазовый состав твердых компонентов (CuCl_2 , KCuCl_3 , K_2CuCl_4 , K_2CuCl_3 , $\text{CuCl}-\text{K}_2\text{CuCl}_3$, $\text{KCuCl}_3-\text{K}_2\text{CuCl}_4$ и т.д.). Распространение этих представлений на лантансодержащие медьхлоридные солевые расплавы /46/ привело к тому, что нанесенные катализаторы также стали рассматриваться в общем случае /47/ как системы, состоящие из инертного носителя, покрытого пленкой (той или иной толщины в зависимости от количества соли) расплава /15,17/. Однако, на основании решения с помощью статистического анализа термодинамической задачи о равновесном распределении жидкого компонента в пористом носителе было показано, что жидкая фаза должна представлять из себя совокупность изолированных включений жидкости /48/ и только при очень малых значениях относительного количества жидкой фазы, связанного с содержанием солевого компонента, должна существовать равномерно покрывающая поверхность носителя пленка /49/. С этой моделью согласуется то, что солевой компонент занимает от 10-50% поверхности носителя /50/. Повидимому, более общей является концепция остров-

нового распределения солей на поверхности носителя (а не только изолированных включений в объеме пор), впервые предложенная для таких систем на основании адсорбционных данных в /50/ и развитая в /20/, где найдено растекание солевого расплава на оксидноалюминиевом носителе вследствие взаимодействия расплав-носитель. Это близко к хорошо известному образованию островков /51/ в процессах роста металлических пленок на подложках при конденсации из газовой фазы и совпадает с данными для оксидных систем на носителях (52), полученных пропиткой $\text{Si}(\text{NO}_3)_2$. В наших работах /25,53,54/ показано, что возможность образования расплавов солей при температурах катализа зависит от природы носителя, вида, концентрации солевого компонента и генезиса катализатора.

2.2.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ С НОСИТЕЛЕМ В КАТАЛИЗАТОРАХ ОКСИХЛОРИРОВАНИЯ

Несмотря на известное отличие свойств и активности катализаторов на различных носителях, до начала наших исследований сведения о взаимодействии солевого компонента с носителем для катализаторов оксихлорирования имели отрывочный характер и в публикациях обычно не рассматривался этот аспект их формирования, хотя для оксидных катализаторов велась интенсивная работа в данном направлении и имелась обширная литература /55-60/. В /6/ для оксихлорирования этилена подчеркивалось, что в рассматриваемых катализаторах влиянием носителя на состав и структуру солевых комплексов можно пренебречь, а в опубликованном в то же время работе того же коллектива /61/ отме-

чается воздействие SiO_2 на структуру комплексных ионов, еще более сильное в случае $\gamma-Al_2O_3$, приводящее, по мнению авторов, к переходу Si^{2+} в ионы одновалентной меди.

Одними из первых работ по адсорбции солей на поверхность носителя являются /62,63/, где показана хемосорбция Si^{2+} из водного раствора, причем неизменность pH при пропитке обусловлена выходом (эквивалентно количеству хемосорбированного Si^{2+}) алюминия из решетки $\gamma-Al_2O_3$ в раствор. Эффективность этого процесса связана с генезисом носителя /62/ и образованием на поверхности носителя гидроксохлорида меди $Si_2(OH)_3Cl$, определяемым основностью оксида алюминия. Дальнейшие исследования показали, что в зависимости от pH пропиточного раствора и природы носителя, которая обуславливает величину точки нулевого обмена (значение pH, при котором поверхность носителя электронейтральна), возможна совместная или преимущественная хемосорбция катионов (анионов) солей /64/. Происходящие при взаимодействии процессы существенно влияют на каталитические свойства систем /65-68/, вплоть до того, что активность в реакции Дикона, отсутствующая для паров $SiCl_2$ появляется после их адсорбции на носитель /65/, а в оксихлорировании бензола активная фаза формируется при взаимодействии $SiCl_2$ с поверхностью $\gamma-Al_2O_3$ и собственно фаза $SiCl_2$ в реакции не активна /66/. В /67,68/ методом ЭПР, РФА, термопрограммированной десорбции для катализатора оксихлорирования бензола $SiCl_2/\gamma-Al_2O_3$ показано проникновение ионов меди в вакантные узлы решетки носителя и предположено связывание Si^{2+} поверхностью носителя через решеточный кислород или (и) кислород гидроксильной группы. Авторы /67/ считают, что вследствие взаимодействия с носителем возникает очень активный ион меди

со свойствами, промежуточными между Si^{2+} и Si^+ . Каталитические системы, применявшиеся в оксихлорировании этилена и содержащие диспергированные в матрице носителя или связанные в шпинецель ионы меди изучены в серии работ /69-71/, авторы которых нашли существенное изменение состояния меди по сравнению с SiCl_2 , отсутствие необходимости в массивном ("bulk") SiCl_2 для осуществления реакции оксихлорирования этилена, образование центров типа $\text{Si} \begin{matrix} \text{O} \\ \langle \quad \rangle \\ \text{O} \end{matrix} \text{Si}$ и облегченное протекание процессов переноса электронов в этих системах. Контакты шпинельного типа для оксихлорирования метана и реакции Дикона изучены в /72/; их активность близка к системам на базе SiCl_2 , но ниже KCl-SiCl_2 катализаторов. Влияние добавок KCl на состояние SiCl_2 и его взаимодействие с носителем в катализаторах оксихлорирования этилена рассмотрено в /73,74/. Авторы считают, что KCl в определенной концентрации способствует диспергированию SiCl_2 , являющегося активной фазой и выступает как электронный промотор, изменяя лимитирующую стадию оксихлорирования от реокисления к восстановлению катализатора. Если в отсутствие KCl за счет связывания хлорида меди на кислороде решетки Al_2O_3 солевой компонент, по мнению авторов, близок по характеру к SiO , то введение KCl (или предварительная обработка KCl) стабилизирует SiCl_2 на вновь образовавшихся при разрыве связей (Al-O-Al) хлорированных центрах поверхности носителя.

Проведенные одновременно с нашими работами исследования привели в последние годы к смене парадигмы (во всяком случае, для оксидов алюминия) и признанию важности взаимодействия солевого компонента с носителем /75-80,24/, причем, как показано нами, не только в медьсодержащих катализаторах оксихлорирования /81/.

2.2.3. СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ФАЗ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРОВ ОКСИХЛОРИРОВАНИЯ

Возникающие в условиях водной пропитки носителя ионные частицы, в зависимости от условий гидролиза /82,83/ могут давать различные гидроксохлориды меди /84,85/, термолиз которых приводит к оксихлоридам, оксиду или хлоридам меди (I) и (II) при варьировании температуры, газовой среды и т.д. /84-86/. Даже для одного гидроксохлорида $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ существуют три полиморфные модификации /88/, отличающиеся температурой дегидратации, силой связи группы OH с ионами меди в разных положениях. Подробное рентгеноструктурное исследование одной из этих модификаций /89/ показало, что она обладает двумя типами медьсодержащих цепочек с отличающимися длинами связи Cu-OH даже внутри одной из этих ленточных цепей, между которыми находятся гидроксилы третьего типа. Ионы меди расположены в октаэдрическом окружении.

Происходящее при пропитке оксида алюминия Al_2O_3 внедрение ионов меди в вакантные узлы решетки носителя приводит при последующей прокалке к растворам внедрения, переходящим в поверхностную шпинель разной степени упорядоченности, причем основное количество Cu^{2+} присутствует в искаженной октаэдрической координации (в противоположность массивной высокотемпературной шпинели с 60% Cu_{Td} и 40% Cu_{OK}) /56,58,90/. Поверхностная шпинель при концентрации меди меньше 4% вес. CuO на 100 м^2 поверхности носителя рентгеноаморфна, но фиксируется более чувствительными методами (например, электронографией /91/) уже при 573-673 К. Вклад в наблюдаемые на рентгенограммах рефлексы шпинели могут вносить и алюминаты меди (I), которые в системе CuO-CuAlO_2 дают двойниковые кристаллы шпинельного типа /92/.

Собственно солевой компонент в составе катализаторов оксиглорирования изучался только на уровне модельных индивидуальных соединений. Как отмечено /93/, решетка CuCl_2 состоит из цепочек атомов Cu , соединенных мостиковыми атомами Cl , хотя, с другой стороны ее можно описать и как слегка искаженную решетку MgCl_2 , обладающую "сэндвичевой" структурой чередующихся элементов анион-катион-анион. Медь координирована в искаженном вследствие эффекта Яна-Теллера октаэдре. Хлорид одновалентной меди имеет структуру цинковой обманки с тетраэдрически координированным атомом Cu , однако авторы /94/ также получили напылением CuCl пленку хлорида, обладающую шпинелеподобными рефлексам и, соответственно, там присутствует Cu_2Cl . Рентгенографическое изучение K_2CuCl_3 и KCuCl_3 показало /95,96/, что в них содержится неэквивалентные (по длине связи $\text{Cu}-\text{Cl}$) атомы хлора, они образованы плоскими цепочками из CuCl_3^{2-} и $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ элементов соответственно, между которыми находятся атомы калия. Таким образом, кристаллы хлоридов меди можно рассматривать как состоящие из параллельных друг другу цепочек комплексных медьхлоридных анионов, возникающих при искажении слоя октаэдров /97/, причем физические свойства кристаллов определяют взаимодействия именно внутри квазидвумерных изолированных цепочек /97,98/. Отметим, что по данным /99/ структуры три-, тетра- и пентагалогенидов тяжелых переходных металлов образуют единую систему, в которой одни структурные типы могут быть выведены из других в результате упорядочивания, деформации, внедрения, поэтому образование фаз переменного состава в низших галоген и оксогоалогенпроизводных тяжелых переходных металлов IV-VII групп рассматривается как достаточно общее явление. Возможно, что распространение этих представлений на медьхлоридные

28

комплексные соли с различающимся составом, но близкими по строению ленточными хлорокупратными анионами, может оказаться достаточно плодотворным.

Реальная солевая система на поверхности катализатора, тем более в условиях термолиза и взаимодействия с газами-реактантами, обязательно будет дефектной. В ряде работ исследованы строение, физико-химические свойства и каталитическая активность нестехиометрических образцов CuCl_x ($1 \leq x \leq 2$) /93, 100-102/. Рассмотрение с этих позиций /103/ оксихлорирования этилена показало, что центрами хемосорбции этилена на хлориде меди (I) служат примесные ионы Cu^{2+} , а на хлориде меди (II) - анионные вакансии. Как отмечают авторы, в координационно-искаженных решетках CuCl (Cu_{Td}) и CuCl_2 (Cu_{Oh}) ион меди существует практически в одной и той же квадратно-пирамидальной координации по хлору, т.е. адсорбционные центры очень близкой природы, что подтверждается разницей энергии активации десорбции этилена с CuCl_2 и CuCl всего 6 кДж/моль. Для оксихлорирования этилена требуется одновременное присутствие и Cu^+ , и Cu^{2+} , т.к. удаление Cu^+ из CuCl_2 снижает выход $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, а повышение содержания Cu^+ вызывает рост выхода дихлорэтана /104/.

2.3. НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКСИХЛОРИРОВАНИЯ

В настоящее время установлено, что реакцию Дикона и оксихлорирование предельных углеводородов на медьхлоридных катализаторах целесообразнее всего проводить с использованием достаточно инертных носителей небольшой удельной поверхности $(10-20) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, а оксихлорирование этилена - с применением в качестве носителя микросферической окиси алюминия с удельной

поверхностью $(100-120) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. В лабораторных исследованиях катализаторы готовятся также на основе силикагелей, оксидов алюминия, алюмосиликатов с развитой и малой (до $1 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^3 \text{ /м}^2/\text{кг}$) поверхностью. Наиболее распространенными являются оксиды алюминия и силикагели.

2.3.1. ФАЗОВЫЕ МОДИФИКАЦИИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

Все применяемые в качестве носителей для катализаторов оксиды алюминия получают из гидроксидов алюминия при их соответствующей термообработке. Основными вариантами приготовления гидроксида алюминия для этих целей является переосаждение глинозема кислотным или щелочным способом /105/. При кислотном способе глинозем растворяют в кислоте и из кислых растворов солей (нитрата, сульфата, хлорида и т.д.) алюминия при воздействии раствора основания (аммиак, карбонат аммония) осаждают гидроксид Al . При щелочном (алюминатном) способе осадки ведут из щелочных растворов (алюминатов) кислотами (серной, азотной, соляной) или кислыми растворами солей. В зависимости от условий (концентрация растворов, температура, время старения аморфного осадка, содержание примесей и т.д.) можно получить как индивидуальные гидроксиды алюминия $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ - гиббсит, $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ - байерит, AlOOH - бемит или псевдобемит, так и их смеси /106/. Различные модификации гидроксидов дают (в одном интервале температур прокаливания) различные ряды активных оксидов алюминия, часто трудно отличимые и рентгенографически.

В связи с тем, что образование тех или иных структур оксидов определяют кинетические факторы, в зависимости от размера частиц, скорости нагрева, степени гидротермальности условий, могут получаться смеси оксидов. Поставляемые потребителю оксиды алюминия - носители катализаторов могут существенно отличаться при их использовании по своим свойствам (даже при условии одного и того же производителя). Ниже представлена схема (2-4) превращения оксидов алюминия /107,108/. Фазовые изменения при дегидратации начинаются на поверхности оксида и при его модифицировании температурные интервалы превращений могут изменяться. Переходные формы Al_2O_3 , обозначаемые по рентгенографической идентификации $\rho, \chi, \eta, \gamma, \kappa, \theta, \delta$ - Al_2O_3 , содержат 2-3% конституционной воды (в отличие от термодинамически стабильного α - Al_2O_3 , обладающего малым количеством поверхностных гидроксидов).

Обычно принимается, что переходные оксиды алюминия имеют структуру шпинельного типа с некоторым распределением октаэдрических и тетраэдрических вакансий, однако найдено /109/, что низкотемпературные формы оксидов алюминия не могут быть описаны в рамках структур шпинельного типа со статистическим либо закономерным распределением вакансий. Авторы предложили новые модели этих форм, представляющих собой промежуточные между оксидами и гидроксидами соединения со строением протошпинели, в которых отсутствуют (по сравнению со шпинелями) чисто октаэдрические катионные слои и все слои являются смешанными, состоящими из октаэдров и тетраэдров. Изучение переходных оксидов алюминия /110,111/ методом ЯМР на ядрах ^{27}Al позволило количественно определить соотношение Al_{Oh} и Al_{Td} в различных модификациях,

а также показать возможность существования в некоторых случаях пятикоординированного иона алюминия, эффективно образующегося при механической обработке бемита или термообработка рентгеноаморфного продукта механохимической активации гидраргилита. Это приводит к получению рентгеноаморфной β - Al_2O_3 , содержащей Al в координации 4,5,6 /II2,II3/. Термодинамически стабильный α - Al_2O_3 содержит только Al_{Oh} . Особым видом оксидов алюминия являются β - Al_2O_3 , обладающие (в связи с динамическим структурным разупорядоченным состоянием катионной подрешетки вводимого компонента) суперионной проводимостью /II4/. Их состав можно представить общей формулой $Al_2O_3 \cdot (1+x)M_2O$ ($0 \leq x \leq 0,3$) и $Al_2O_3 \cdot (1+x)M_2O$ ($0,3 < x < 0,6$) для однозарядных и трехзарядных катионов металла M соответственно. Известны /II5/ β -оксиды с суперионной проводимостью на базе ионов M^{2+} .

Варьируя условия получения силикагелей /IO6,II6/, можно получать носители различной степени окристаллизованности с величиной поверхности до $700 \cdot 10^3$ м²/кг. В /II7/ рассмотрены аморфные силикагели как поликристаллические системы с малой упорядоченностью и принято, что в них представлены (в зависимости от генезиса кремнезема) те же самые структуры силикатов, располагаемые по мере усложнения строения в последовательность: островные, цепочечные, ленточные, слоистые, каркасные. Показано, что при переходе от простейших островных силикатов к более сложным наблюдается уменьшение соотношения кислорода к кремнию и, соответственно, уменьшение количества компенсирующих катионов. В пределе, в каркасных структурах, где каждый из четырех атомов кислорода тетраэдра SiO_2 принадлежит одновременно двум смежным

тетраэдрам, нет необходимости в компенсирующих катионах, что и имеет место для тридимита, кристобалита, кварца, температуры фазовых переходов которых рассмотрены в /107/.

2.3.2. СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ

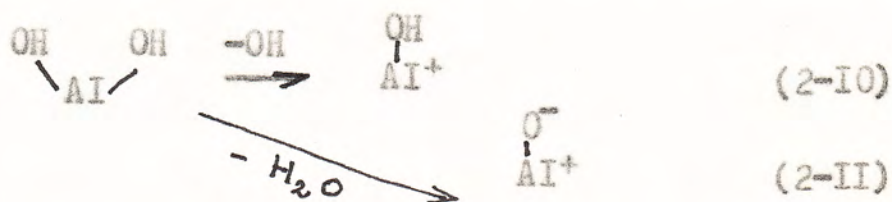
Известно, что на поверхности твердого тела могут присутствовать центры самого различного типа - кислотные, основные, окислительные и восстановительные (способные образовывать катион- и анионрадикалы), отличающиеся как природой центра (дефекты решетки твердого тела, хемосорбированные или генетически связанные с поверхностью ионы, радикалы и т.д.), так и их силой даже для центров одного вида.

Распространенной моделью /117/ для описания кислотных центров является представление их как центров Льюиса (доступные для электронных пар или обладающие сродством к ним) - L -центры, и как центров Бренстеда (способные обмениваться протонами) - B -центры. На полностью дегидроксилированной поверхности оксида катионы выступают как кислотные центры Льюиса, а ионы кислорода - как основные центры Льюиса. При адсорбции воды льюисовские кислотные центры переходят в бренстедовские кислотные, причем, чем более сильный L -центр был на поверхности, тем более сильный B -центр возникает на решеточном кислороде. Если протон воды сильнее взаимодействует с кислородом, чем OH^- с катионом, то будут наблюдаться основные свойства. В присутствии достаточно сильного основания связанный с катионом гидроксил может отдавать протон и проявлять свойства бренстедовской кислоты. Для исследования поверхностных редокс и кислотно-основных центров используют

адсорбцию молекул-зондов, фиксируя происходящие с ними изменения методом ЭПР, ИКС, ЭСДО /119,120/ и определяя количество центров, силу связи с ними молекул адсорбционным, термодесорбционным и калориметрическими методами или из спектральных данных.

В /121/, исходя из спектральных исследований и кристаллографических представлений проведено рассмотрение гидроксильного покрова и электроноакцепторных (Льюисовских кислотных) центров поверхности оксидов алюминия.

Изолированные группы ОН могут быть связаны с одним, двумя, тремя атомами алюминия (соответственно I, II, III тип гидроксильных) в координации по кислороду 4,5,6 и также с трехкоординированным алюминием, возникающим при дегидроксилировании геминальных групп



Авторы делают вывод, что на поверхности Al_2O_3 могут существовать следующие разновидности групп ОН:

I тип: OH^6 , OH^5 , OH^4 , OH^3

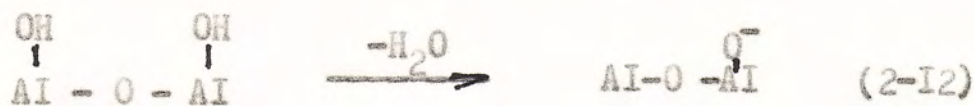
II тип: OH^{66} , OH^{65} , OH^{63} , OH^{55} , OH^{53} , OH^{44}

III тип: OH^{666} , OH^{665} , OH^{664} , OH^{663} , OH^{655} , OH^{654} , OH^{653} , OH^{554}

Гидроксильные группы I типа характеризуются частотами $\nu_{\text{OH}} = 3800-3750 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{OD}} = 2800-2765 \text{ см}^{-1}$ и обладают основными свойствами, II типа с $\nu_{\text{OH}} = 3750-3700 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{OD}} = 2765-2730 \text{ см}^{-1}$ являются слабыми В-центрами, а III типа с $\nu_{\text{OH}} = 3700-3635 \text{ см}^{-1}$ и

и $\nu_{OH} = 2730-2680 \text{ см}^{-1}$ - кислотными брэнстедовскими центрами. В связи с перекрыванием энергетических характеристик у части этих групп, в ИК спектре Al_2O_3 могут содержаться не все, но не менее девяти достаточно четких полос поглощения несвязанных (водородной связью) OH-групп.

Тип λ -центра, обозначаемый в зависимости от конечного координационного числа алюминия по кислороду как $[AlO_3]$, $[AlO_4]$ и $[AlO_5]$ также зависит от исходной координации ионов алюминия и генезиса центра. Например, $[AlO_3]$, образовавшийся из Al_{Td} после десорбции по (2-II) терминальных групп, должен обладать как кислотными, так и основными (благодаря терминальному кислороду) свойствами, отличаясь от λ -центра, возникающего по реакции (2-IO). Следует отметить, что координационноненасыщенные ионы Al_{Td} , которые не изменили своей координации, также могут проявлять льюисовскую кислотность. Парные кислотноосновные центры, способные диссоциативно хемосорбировать аммиак /118/ и водород /122/, содержат, по мнению авторов /121/, терминальный ион кислорода, что совпадает с предложенной /122/ схемой образования этих центров при удалении воды из двух соседних терминальных групп.



В /123/ найдено, что в $\pi - Al_2O_3$ присутствуют специфические парные λ -центры, образованные двумя 5-ти координированными ионами Al , а авторами /124/ был рассмотрен парный кислотно-основный центр, состоящий из сильного λ -центра (кислородная вакансия) и находящегося рядом гидроксила, координированного с Al_{Td} .

На поверхности чистого кремнезема находятся только силико-
сановые $Si-O-Si$ и изолированные силанольные группы
 $Si-OH$ $Si-OH$, а также OH-группы с водородными связями /125/.
Иногда наблюдаемая слабая кислотность обычно об"ясняется при-
сутствием примесей в промышленных образцах, однако в /117/ ут-
верждается, что реальные силикаты обладают структурными гид-
роксильными группами, имеющими как кислотный, так и основной характер.
Авторы /126/ отмечают наличие двух высокотемпературных максиму-
мов (523-573 К и 723-823 К) дегидратации аэросила при удалении
координационно-связанной воды и уменьшении размера глобул, росте
их плотности и уменьшении расстояния между частицами. Последнее
затрудняет доступность адсорбционных центров поверхности, что
позволяет об"яснить известную гидрофобность дегидратированной
 SiO_2 (ранее противоречившую образованию большого числа коорди-
национно-ненасыщенных атомов кремния на дегидратированной
поверхности).

2.3.3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ

В зависимости от адсорбции тех или иных реагентов, простей-
шим из которых является вода, свойства поверхности носителей
одной и той же кристаллической модификации могут меняться.
Например, для полностью гидролизованной поверхности $\gamma-Al_2O_3$
/127/ существенны лишь взаимодействия двухпротонной кислоты
 $AlOH_2^+$, дающей при гидролизе $AlOH$, H^+ и AlO^- состояния, а для
дегидратированной /128/ - в зависимости от температур дегидра-

тации набор центров обратимой адсорбции молекул воды, которая происходит на двух атомах кислорода, занимающих площадку около $0,16 \text{ нм}^2$ идеальной поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Поэтому одним из способов направленного регулирования кислотноосновных свойств поверхности служит изменение температуры прокалывания носителей, приводящее для Al_2O_3 к симбатному росту и уменьшению (двугорбая кривая в диапазоне 573-1273 К) концентрации кислотных центров различной силы /129/. Основность же образцов, определенная /130/ по титрованию CH_3COOH и отнесенная к единице поверхности, практически одинакова для $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, хотя общая кислотность $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 7-8 раз выше, чем у $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Отмечается, что эти слабые основные центры составляют примерно 20% всех поверхностных анионов.

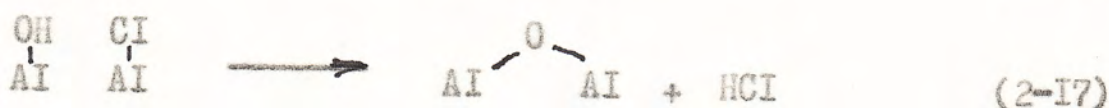
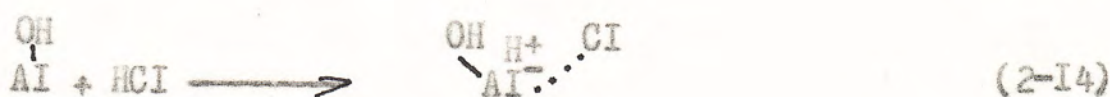
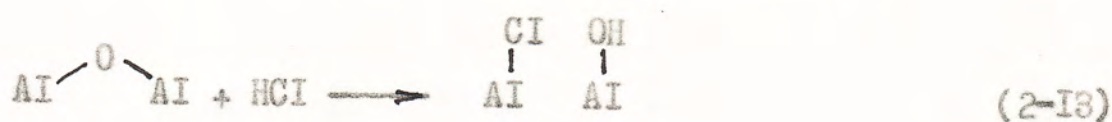
Введение иона-модификатора (обычно щелочного или щелочно-земельного элемента) сильно изменяет структуру центров поверхности. Как найдено /131/, независимо от того, чем обработана поверхность Al_2O_3 (ацетат, этанолят или гидроксид Na или K) состав поверхности приблизительно одинаков и Al_2O_3 полностью модифицирован уже при концентрации натрия или калия не выше 4 ат./ нм^2 . Оба главных типа OH-групп поверхности оксида алюминия заменены основными гидроксильными, сильные h -центры подавлены, а слабые остались, причем атомы калия сильнее модифицируют поверхность, чем атомы натрия. Более подробное количественное исследование модифицирования ионами K^+ /132/ силикагеля, оксида алюминия и алюмосиликата показало, что уменьшение числа и силы протонных центров, снижение числа брэнстедовских кислотных центров и появление сильных основных центров зависит от природы аниона, причем, по данным авторов, образцы с равной концентрацией

К или на мало отличаются друг от друга по концентрации и силе апротонных центров. Отметим, что не только модификатор меняет свойства поверхности, но и сам может приобретать "новое качество". Например, при некаталитическом процессе сорбции H_2PtCl_6 на поверхности предварительно бромированного $\gamma-Al_2O_3$ скорость образования комплексов $[PtCl_nBr_{6-n}]^{2-}$ более чем в 10^3 раз превосходит скорость замещения в растворе /133/.

Для процессов Дикона и оксихлорирования особую важность имеет взаимодействие носителей с реагентами (HCl , Cl_2) и продуктами (хлорсодержащие углеводороды) реакции. Насколько нам известно, специально для этих катализаторов исследования ранее не проводили, но существует достаточно большое количество работ по хлорированию объема и поверхности носителей. Авторами /128/ показано, что молекулы H_2O на поверхности оксида алюминия блокируют центры адсорбции HCl , поэтому с увеличением степени дегидратации количество адсорбируемого HCl растет, причем, чем ниже температура адсорбции (при одной и той же откачке образца), тем больше HCl адсорбируется. Найдено, что адсорбция HCl на Al_2O_3 частично необратима даже при 614 К и включает хемосорбцию; на единицу площади $\alpha-Al_2O_3$, содержащей на поверхности, адсорбируется больше HCl , чем на $\gamma-Al_2O_3$ без на, и элементарная адсорбционная площадка составляет соответственно $0,175 \text{ nm}^2$ и $0,334 \text{ nm}^2$ на молекулу HCl . В /134/ определено, что равновесная адсорбция HCl на $\gamma-Al_2O_3$ из газовой смеси (H_2O-HCl) зависит только от температуры и соотношения $R = [H_2O] / [HCl]$, при $R = \text{const}$ парциальное давление HCl не влияет на адсорбцию. Корреляция хемосорбированного хлорида водорода и числа h -центров с $rK + 1,5$ позволило пред-

ложить схему процессов, протекающих при хемосорбции HCl. Она совпадает с более детальной схемой (2-5) /135/, учитывающей и вторичные реакции при повышенных температурах.

Схема хемосорбции HCl на поверхности Al_2O_3 (2-5)



Авторы /135/ отмечают, что реакции (2-13) подвержено лишь около 20% центров с мостиковым кислородом.

Предложенная схема (2-5) хорошо объясняет наблюдающуюся /20/ энергетическую неоднородность поверхности носителей и катализаторов по адсорбции HCl (кривые распределения центров поверхности по теплотам адсорбции). Вместе с тем, по мнению авторов /136/ на предварительно термообработанных 723 К образцах катализатора (0,2-0,5) % вес. состава HCl-SiCl₂ (1:1 мольн.) на фаянсе максимальное количество адсорбированного HCl равно числу катионов меди в катализаторе, а введение в систему одной молекулы H₂O повышает сорбционную емкость на одну молекулу HCl. Т.о. предпо-

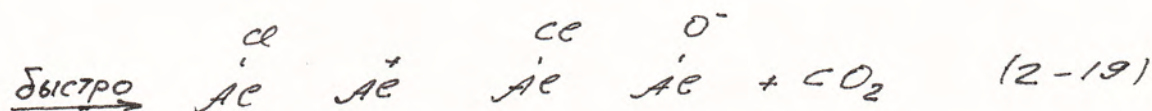
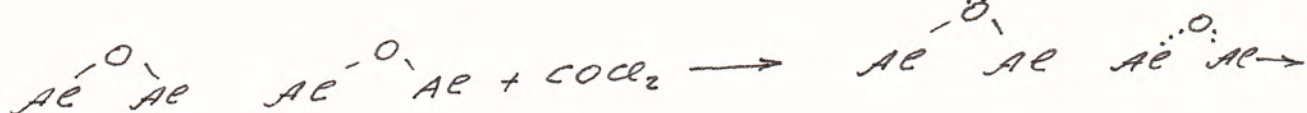
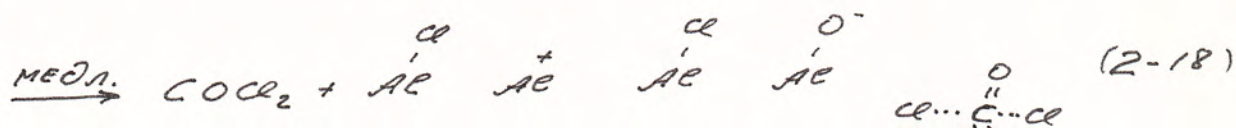
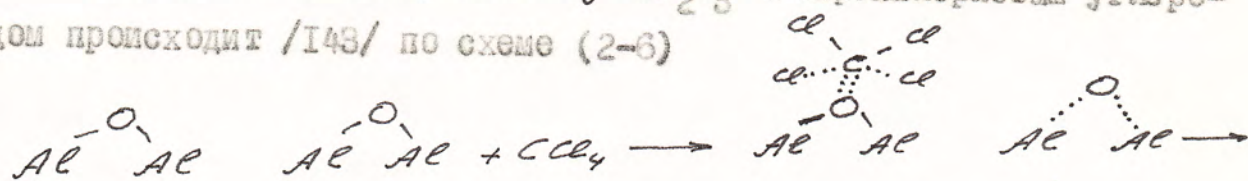
лагается адсорбция HCl преимущественно на солевом компоненте, который уже модифицировал носитель. В /137/ отмечается, что обработка Al_2O_3 хлоридами меди и калия увеличивает адсорбционную емкость вводимого Cl_2 в 4,8 раза, а при термодесорбции хлора с $SiCl_2/\gamma-Al_2O_3$ катализатора имеются два пика с положением максимумов 493K и 693 K.

Исследование кислотности хлорированных CCl_4 при 423-523K $\eta-Al_2O_3$ /138/ показало значительное увеличение силы и числа h -центров и появление B -центров, причем с ростом температуры хлорирования возрастает число сильных h -центров. Авторы /139/ в противоположность этому считают, что модифицирование поверхности Al_2O_3 хлоридом водорода существенно уменьшает число как сильных, так и средних h -центров, а общий рост h -центров происходит за счет появления большого числа сильных и средних h -центров при растворении оксида в соляной кислоте, компенсирующего их уменьшение при хлорировании.

Адсорбция HCl на SiO_2 имеет близкий к адсорбции на $\gamma-Al_2O_3$ характер, но больше зависит от температуры предварительной термообработки образца. Если для обезгаженного при 373 K кварца адсорбция обратима примерно на 40%, то после прогрева 673 K она обратима полностью /140/. Однако, для дегидратированного в вакууме (973 K) аэросила /141/ взаимодействие с HCl начинается с 623 K, при этом замещаются OH-группы, раскрываются силоксановые группы и образуются новые гидроксилы. Связанный хлор увеличивает кислотность OH-групп и затрудняет их дальнейшее замещение, дегидратация частично хлорированного аэросила сильно отличается от нехлорированного. Применение в качестве хлорирующего агента $SiCl_4$ /140, 142/ и CCl_4 /142/ приводит при 673 K к замещению только

силанольных групп, а при 873 -1073 К CCl_4 , в отличие от SiCl_4 , легко реагирует и с силоксановыми группами, причем при 473 К значительное число спаренных гидроксильных взаимодействует с одной молекулой SiCl_4 , если же повысить температуру до 873 К, то такие группы отсутствуют.

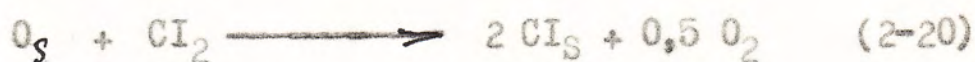
Хлорирование поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ четыреххлористым углеродом происходит /143/ по схеме (2-6)



Кинетика этого процесса, включающая образование и удаление летучих продуктов изучена в /144,145/; найдено /146/, что поверхностная реакция начинается при 400 К с образованием COCl_2 , CO_2 , Cl_2 , а AlCl_3 , возникающий в результате взаимодействия COCl_2 с частично хлорированной поверхностью, сразу улетучивается уже при 600 К. Аномально высокая реакционная способность CCl_4 и COCl_2 с максимумом при 870 К связана с их разложением при диссоциативной адсорбции. Взаимодействие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с SiCl_4 исследовано /147/ и

с тетрахлорэтиленом - в /148/.

Авторы /149/ нашли, что необратимая адсорбция Cl_2 на оксидах металлов, обусловленная, вероятно, дефектами решетки и протекающая даже при комнатной температуре, всегда предшествует активированной хемосорбции, которая, до определенной степени покрытия, не сопровождается выделением в газовую фазу кислорода и хлоридов. Действительно, согласно /150/ выше 420 К происходит реакция



("s" обозначает поверхностное состояние), а при 870 К быстрая перестройка поверхности сопровождается одновременным улетучиванием образующегося $AlCl_3$. Для температуры меньше 1100 К хлорирование объема гамма-оксида алюминия до $AlCl_3$ или $AlOCl$ является термодинамически невыгодным. Взаимодействие Cl_2 с $\alpha-Al_2O_3$ рассмотрено в работах /151, 152/.

2.4. ИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ МЕДИ В МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОКСИХЛОРИРОВАНИЯ

В кинетически достоверных схемах реакции Дикона учитывается, что это окислительно-восстановительный процесс, в котором участвуют ионы меди, лимитирующей стадией является реокисление меди, а происходящее первоначально комплексобразование с HCl облегчает протекание этих реакций. Данные по термолизу хлоридов меди также указывают на образование из Si^{2+} иона Si^+ , что подтверждается исследованием непосредственно катализаторов /2, 153/ рентгенографическим методом и методом рентгеновской

фотоэлектронной спектроскопии /33/, причем, по данным /33/, в стационарном состоянии катализатора при обработке реактантами устанавливается определенное соотношение $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$; присутствие KCl или LaCl_3 повышает содержание Cu^+ . Вместе с тем, в работе /154/ показано, что имплантированный в решетку носителя ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4 , MgO) ион меди (II) образует полярон большого радиуса, т.е. α -электрон, локализованный в некоторой области, большей, чем ионный радиус Cu^{2+} в солях, в силу специфического распределения меди по октаэдрическим и тетраэдрическим пустотам решетки, может через ионы Al^{3+} или Mg^{2+} перемещаться с тетраэдрической меди на октаэдрическую со стабилизацией вновь на тетраэдрической меди. При критической концентрации меди, зависящей от структуры носителя, образуется достаточное количество таких состояний и электрон меди (II) становится не локализованным. Т.о., можно сказать, что в образце постоянно присутствует некоторое количество ионов меди с зарядом, близким к заряду иона со степенью окисления (III). Наличие Cu(III) состояний на поверхности оксидных катализаторов подробно изучалось спектральными методами (см., например, /155/) и их существование для массивного SiO /156/ согласуется с образованием сверхстехиометрического кислорода и p-проводимостью оксида (дырка эквивалентна Cu^{3+}). В монографии /157/ развита концепция существования ионов Cu^{3+} (и вообще ионов M^{n+1} , где M - переходный металл) при введении в оксиды металлов литийподобного иона с возникновением дырочного комплекса, в котором появление M^{n+1} обусловлено вовлечением в единую систему комплекса собственно дырки (M^{n+1}) и нескольких соседних ионов переходного металла с образованием так называемой "внутренней группы" твердого раствора.

Несмотря на известные термодинамические ограничения, связанные с высоким нормальным потенциалом E^0 (оценочно 4,6 в) $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ в отличие от E^0 для $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = 0,16$ в; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0_{\text{тв.}} = 0,34$ в и $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0_{\text{тв.}} = 0,52$ в /158/, существует большое количество работ, в которых синтезированы и исследованы как простые соединения Cu(III) (оксид меди (III) /159/, купраты натрия, бария /160,161/ и ряда других металлов /162/), так и сложные органические молекулы, содержащие в макроцикле в качестве центрального иона Cu(III) /163,164/. Открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в последние годы вызвало лавину экспериментальных и расчетных работ по структурам медьсодержащей керамики на основе редкоземельных элементов. В большей части публикаций проводится корреляция свойства ВТСП с концентрацией Cu(III) /165,166/, однако однозначные доказательства существования ионов Cu(III) отсутствуют, что вызывает сомнения в наличии Cu(III) и попытки объяснить ВТСП исходя только из структурных особенностей медьсодержащих искаженных перовскитных фаз с ионами Cu(I) и Cu(II) /167/. Рассматривая проблему зарядовых состояний меди в соединениях, следует иметь в виду, что ионные модели, используемые, в частности, в теории кристаллического поля, в которой осуществляется попытка сочетать квантово-химические представления с простой электростатикой, являются достаточно грубым приближением. Представляя лиганды как точечные отрицательные заряды с фиксированным расположением, оказывающие возмущающее действие на орбитали центрального иона, мы сознательно упрощаем решаемую в рамках метода валентных связей (атомных орбиталей) и еще более корректно в методе молекулярных орбиталей квантово-механическую задачу. Вследствие взаимного перекрывания орбиталей

ни на одном из ионов нет локализованных целочисленных зарядов, однако поведение этих частиц на "химическом уровне" удобно и можно описывать как устойчивые зарядовые состояния Si^{n+} . Наиболее информативными экспериментальными методами изучения ионных состояний служат электронная спектроскопия и РФЭС, однако характерное для меди искажение координации в кристаллическом поле с понижением симметрии и снятием вырождения (эффект Яна-Теллера) до минимальной энергии системы обуславливает большое количество существующих в реальном образце структур. В ряде случаев они обладают близкими для $Si(I)$, $Si(II)$, $Si(III)$ и Si^0 наборами полос поглощения различной природы /168/ - d-d переходы, полосы переноса заряда (III) с лигандов на металл, с металла на лиганды; экситонное поглощение; колебания электронной плазмы в коллоидных частицах Si^0 /169,170/, межвалентный перенос заряда в многоядерных комплексах смешанной валентности /168,171/. Это вызывает противоречия в обсуждении эксперимента, который часто проводится в силу приборных ограничений в узких спектральных диапазонах. Следует также отметить, что если для монокристаллов возможна корректная интерпретация, то для поликристаллов, где присутствуют поляризационные эффекты /168/ (например, для межвалентного переноса характерна /172/ поляризация только вдоль связи металл-металл) и возможен набор медьсодержащих фаз, строгое теоретическое рассмотрение спектров как принадлежащих одной какой-то медьсодержащей структуре часто является едва ли целесообразным.

В таблице 2-1 представлена краткая сводка литературных данных по электронным спектрам ионных состояний, которые могут присутствовать на поверхности катализаторов оксихлорирования.

Идентификация Cu^{2+} , Cu^+ и Cu^0 состояний по ИК-спектрам адсорбированных CO и NO , хорошо разработанная для оксидов меди на поверхности носителей /188/, для медьхлоридных систем чрезвычайно затруднена в связи с собственным большим поглощением образцов. Перенос электрона через мостиковые π -орбитали, образованные линейной комбинацией d_{xy} орбитали Cu^{2+} и π -орбитали лиганда, с возникновением пары $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{3+}$ рассмотрен в /189/, но в дальнейшем эта точка зрения не получила распространения. Однако отмеченный рост дырочной проводимости NiO при диссоциативной хемосорбции Cl_2 с образованием Ni^{3+} /190/ указывает и на возможность образования Cu^{3+} состояний в медьхлоридных катализаторах оксиклорирования, тем более, что скорость переноса элект-

Таблица 2-1

Экспериментальные полосы поглощения в электронных спектрах медьхлоридных систем и их отнесение

№ пп	Характеристика системы	Положение макс. по согл. источн. (пересч. в нм или см ⁻¹)	Отнесение согласно источнику	Литература
1	2	3	4	5
1.	Cl_2 в распл. $\text{HCl} - \text{Cl}$	300 нм	Cl_3^- в расплаве	173
2.	Cl_2 в HCl водн.	320 нм	Cl_3^- в раств-ре HCl	173
3.	$\text{CuCl} - \text{H}_2\text{O}$ фотолит	450 нм 600 нм	пленка Cu^0 коллоид Cu^0 , ϕ 3 нм	169
4.	коллоид Cu^0 , водн.	560 нм	Cu^0 , част. ϕ 20 нм	170
5.	CuCl водн., деаэрир., + 2M NaCl ;	355 нм 380 нм 410 нм	Cu^0 Cu_2^+ Cu^+	174

I	2	3	4	5
	имп. радиолит	450 нм	компл. Си(II) - Si_3OH^+	
		650 нм,	не интерпретированы	
6.	SiCl_4 в водн. р-ре 5м/сел	750 нм 233 нм, 274 274 нм, 230	SiCl_2^- SiCl_3^-	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ИП } 274 \text{ нм} - \\ \text{ППЗ на раст-} \\ \text{воритель} \end{array} \right.$
		280 нм		I76
7.	SiCl_4 пар. фаза	223,5 нм	Si_3Cl_3 (газ, фаза)	I77
8.	SiCl_4 тв. фаза	378,5 нм, 386,5 нм	Экситонное поглощ.	I78
9.	SiCl_4 тв. фаза	3,330 эв (372,3 нм) 3,257 эв (380,6 нм)	Экситонное поглощ.	I79
		0,83 эв (1493,7 нм) 1,93 эв (642,4 нм) 4,90 эв (253 нм) 6,03 эв (205 нм) 3,36 - 3,54 эв (368-351 нм)	Переходы из валентн. зоны в зону проводи- мости (энергии связи электрона из ФЭС)	
		тонкая структ.		
10.	$\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ водн. р-р SiCl_2 в мета- ноле (этанол) SiCl_2 в аце- тоне	1050,825,807,5 нм 1160,900, 885(877) нм 920,820 нм		I80
			d-d переходы в октаэдре или искаж. октаэдре	
11.	SiCl_2 крист.	10300 cm^{-1} (971 нм) 8500 cm^{-1} (1175 нм) 6300 cm^{-1} (1587 нм)	$[\text{SiCl}_6]^{4-}$, вытянутая бипирамида	I81
12.	SiCl_2 крист.	12500 (800 нм)	d-d переход в Si_3OH	I82

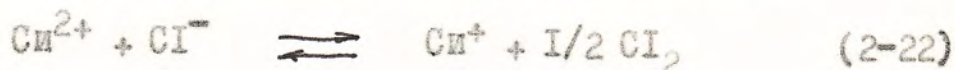
1	2	3	4	5
I3. SiCl ₂ распл.	10200 см ⁻¹ (980 нм) 7400 см ⁻¹ (1350 нм)		d-d переходы в 181 [SiCl ₄] ²⁻ ,	
I4. Si ₂ O	17000-25000 см ⁻¹ (588-400 нм) 16370 см ⁻¹ (610 нм) 15800 см ⁻¹ (633 нм) 15580 см ⁻¹ (642 нм)		плоский квадрат полоса межзонных 55 переходов Si ⁺	
I5. Si ₂ O в решет- ке Al ₂ O ₃	16400 см ⁻¹ (609 нм)		Si ⁺	55
I6. Si Al ₂ O ₄	1450 нм, 450 нм		d-d переходы в 56 Si ²⁺ _{Td} в шпинели	
I7. Si ²⁺ /Al ₂ O ₃	750 нм		d-d переход в 56 Si ²⁺ _{Oh} в решет- ке Al ₂ O ₃	
I8. Si ²⁺ /MoO ₃	13500 см ⁻¹ (740 нм) 9600 см ⁻¹ (1040 нм) 14500 см ⁻¹ (689 нм) 11500 см ⁻¹ (869 нм)		Si ²⁺ _{Oh} d-d-переход 183 d-d переход в искаж. октаэдре пов. слоя Si ²⁺ , образовавший тв. р-р замещения	
при длит. хран. на воздухе	10800 см ⁻¹ (925 нм) 15000 см ⁻¹ (667 нм) 42500 см ⁻¹ , 45000 см ⁻¹ (пл)		ППЗ OH ⁻ → Si ²⁺	
	(235 нм) (222 нм)			
	36500 см ⁻¹ (273 нм)		ППЗ O ²⁻ → Si ²⁺ изолир.	
	27000 см ⁻¹ (370 нм)		ППЗ в ассоциатах Si ²⁺ — O-Si ²⁺	
I9. KCl·SiCl ₂ (1:1 мольн.) тв. фаза	9927 см ⁻¹ (1007 нм) 12988 см ⁻¹ (770 нм) 18180 см ⁻¹ (550 нм) 26380 см ⁻¹ (379 нм)		π* - орбиталь 182 d-d переход в [Si ₂ Cl ₆] ²⁻ π св. -орбиталь ППЗ Cl → Si ²⁺	

1	2	3	4	5
20. K_2SiCl_6 тв. фаза	49000 cm^{-1} (204 нм)	σ -орбитали	184	
	44500 cm^{-1} (225 нм)	π св.-орбиталь		
	31000 cm^{-1} (322 нм)			
	22700 cm^{-1} (440 нм)	π^* -орбиталь		185
	19200 cm^{-1} (520,8 нм)	π -связь в димере		
	12900 cm^{-1} (775 нм)	d-d переходы в плоск. кв. $[SiCl_4]^{2-}$		
10500 cm^{-1} (952 нм)				
21. $SiCl_2 \cdot 2 KCl$ водн. р-р	1050,825,807,5 нм	d-d переходы Si^{2+}	180	
22. Si^{3+} , водн. р-р	290 нм (34480 cm^{-1})		185	
23. $K_7 [Si(VO_3)_2]$	27300 cm^{-1} (366 нм)	Si^{3+}	186	
	24000 cm^{-1} (417 нм)			
	18500 cm^{-1} (540,5 нм)			
24. $[Si(N_2O_3)_2]^{5-}$	262,340,421 нм	Si^{3+}	188	
25. $SiO - Al(OH)_3$	34500 cm^{-1} (290 нм)	Si^{3+}	55	
	28900 cm^{-1} (418 нм)			
	16300 cm^{-1} (613 нм)			
26. $Si^{3+} /$ $\alpha-Al_2O_3$	32000 cm^{-1} (312 нм)	Si^{3+}	55	
	23000 cm^{-1} (435 нм)			
	17000 cm^{-1} (590 нм)			
27. $SiO-MgO$	28000 cm^{-1} (357 нм)	Si^{3+} в решетке MgO	187	
	18500 cm^{-1} (540 нм)			
	13000 cm^{-1} (769 нм)			
28. $SiO - MgO$ допир. Li_2O	27000 cm^{-1} (370 нм)	Si^{3+} в решетке MgO , допирован. Li_2O	187	
	18000 cm^{-1} (555 нм)			
	13300 cm^{-1} (752 нм)			

рона в реакции



на несколько порядков больше /191/, чем по реакции



и в реакционных условиях всегда может в солевом компоненте присутствовать сверхстехиометрический хлор. Учитывая, что Cl^{3+} является сильным окислителем, легко разлагающим хлорид водорода, его активная роль в реакции Дикона представляется вполне вероятной.

Авторы /100/ отмечают, что кинетика хлорирования пропана на CuCl_x катализаторе может быть описана с участием Cu(III) состояний, однако это не рассматривалось в связи с отсутствием физико-химических доказательств существования Cu(III) в системе. Образование промежуточного комплекса Cu(III) - реагенты при окислении Cu(II) радикальной частицей найдено в /192,193/.

Краткое рассмотрение литературных данных по тематике диссертационной работы, опубликованных как до начала наших исследований в 1982 г., так и параллельно с нами, показывает, что собственно медьсодержащие каталитические системы процессов окислительного хлорирования углеводородов изучены фрагментарно, отсутствует достаточно убедительная единая точка зрения по механизмам реакции Дикона, оксихлорирования предельных углеводородов, виду реакционного центра, протеканию побочных реакций окисления.

В последние годы в наших и ряде других работ достигнуто понимание важности взаимодействия солевого компонента с носителем при формировании каталитического контакта. Однако влияние на эти процессы химической природы носителя, кислотно-основных свойств его поверхности, условий термообработки и концентрации солевого компонента, частично рассмотренные нами, требуют дальнейшего

изучения. Не решены вопросы, связанные с ионными состояниями меди в катализаторах оксихлорирования, воздействия реакционной среды на структуру медьсодержащего компонента.

Таким образом, для получения оптимизированных катализаторов окислительного хлорирования (работающих, в зависимости от процесса, в разных температурных режимах) необходимо комплексное изучение их формирования на носителях различных классов, в широком интервале температур и концентрации солевого компонента; исследование влияния генезиса носителя и кислотно-основных свойств его поверхности, реакционной среды на структуру солевого компонента; выяснение взаимосвязи вышеуказанных факторов с активностью и селективностью катализаторов, стабильностью их работы.

3. ОБЪКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. ОБЪКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе изучены катализаторы и модельные системы, полученные нанесением солевого компонента на носители различных классов (оксиды алюминия и силикаты различного генезиса, алюмосиликат), а также необходимые для приготовления катализаторов солевые препараты.

3.1.1. Применяемые соли и их комплексы

В работе использованы реактивы KCl , $SiCl_4$, $SiCl_2 \cdot 2H_2O$, $W_2Cl_{10} \cdot 6H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ квалификации "х.ч."

Товарный $SiCl_4$ зеленоватого оттенка содержал примесь оксихлоридов меди (II). В связи с этим исходный $SiCl_4$ очищали по следующей методике. Осаждали $SiCl_4$ из солянокислой суспензии, промывали (деантировали) дистиллированной H_2O до pH раствора 5-6. Осадок промывали ацетоном, спиртом и быстро отделяли на охлажденной воронке Бюхнера. Белоснежную часть осадка переносили во влажном состоянии в широкую пробирку и через азотную ловушку быстро откачивали в вакууме $10^{-3}-10^{-4}$ торр до твердого состояния, при этом часть препарата меняла цветность. Извлекали сухой препарат, выделяли из средней части белый порошок и после растирания в ступке подвергали его дополнительной откачке около 3-х часов. Полученный белоснежный порошок $SiCl_4$, не содержащий по РФА и ДТА примесей, хранили в запаянном состоянии.

Товарный $SiCl_2 \cdot 2H_2O$ содержал по данным РФА примесь гидроксохлоридов и оксихлоридов меди. Используемый в ряде экспериментов $SiCl_2 \cdot 2H_2O$ получен перекристаллизацией из пересыщенно-

го солянокислого раствора при 29°C /194/, а также (при длительной кристаллизации в открытом стаканчике, комнатная температура) в виде друзы игольчатых кристаллов.

SiCl_2 получен дегидратацией кристаллогидрата в токе /195/ сухого HCl при 423 К или прокалкой в инертном газе и на воздухе при различных температурах в зависимости от целей исследования. Образующимся при осторожной дегидратации кристаллогидрата в вакууме (373 К, 10^{-2} торр) SiCl_2 содержал по данным РФА примесь гидроксохлоридов.

Комплекс $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$ (KSiCl_3) красно-бурого цвета получен дегидратацией в вакууме (473 К, 10^{-2} торр), в токе сухого HCl или на воздухе кристаллогидрата зеленого цвета, образовавшегося из насыщенного солянокислого водного раствора эквимолярной смеси KCl и $\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (или SiCl_2) и может включать примесь SiCl_2 , K_2SiCl_4 , гидроксохлоридов вида $\text{Si}(\text{OH})\text{Cl}$ и $\text{Si}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Комплекс SiCl с HCl в присутствии воды получен из раствора SiCl в концентрированной соляной кислоте и охарактеризован методами РФА, ДТА, ЭСДО.

При нагревании (409 К) комплекс частично разлагается с выделением HCl и превращается в желто-коричневый препарат.

3.1.2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ НОСИТЕЛИ

Оксидно-алюминиевые носители:

- а) носитель на базе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью 10^4 м²/кг, содержал по данным РФА примесные количества β - θ -, κ - Al_2O_3 .
- б) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью $220 \cdot 10^3$ м²/кг (ИК-02-200),
- в) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ " " $170 \cdot 10^3$ м²/кг (А-64) и $205 \cdot 10^3$ м²/кг (АОА -I, Днепродзержинск).

г) γ - Al_2O_3 с удельной поверхностью около $120 \cdot 10^3$ м²/кг разного генезиса (микросферический оксид алюминия (МОА) производства СКТБ катализаторов, ВНР, фирм "Акзо" и "Харшоу"),

д) Серия МОА производства СКТБ Катализаторов получена прокалкой исходного низкотемпературного МОА при 673-1073 К. Все оксиды по данным РФА и ДТА не являются монофазными и содержат также другие фазы оксида алюминия.

Силикагелевые носители:

а) особо чистый силикагель с удельной поверхностью $570 \cdot 10^3$ м²/кг. Получен лабораторно гидролизом особо чистого $SiCl_4$, отмыт в растворе особо чистой HCl от катионов тяжелых металлов, затем три-дистиллированной водой до pH 6,5 и высушен в вакуумсушильном шкафу. Суммарное содержание катионов металлов меньше 10^{-4} мольн.%.
б) силикагель КСКГ (удельная поверхность $160 \cdot 10^3$ м²/кг.
в) силикагель АСКГ ($240 \cdot 10^3$ м²/кг) производства Воскресенского хим.завода.

Алюмосиликат (ИНА-53) с удельной поверхностью 10^4 м²/кг.

3.1.3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Каталитические системы готовили пропиткой носителей по стандартной методике водным солянокислым (pH 4) раствором $SiCl_2$ или эквимолекулярной смеси (HCl + $SiCl_2$) в течение 3-х часов с последующим упариванием раствора и сушкой на воздухе при 423 К. В некоторых случаях образцы подвергали термообработке на воздухе в течение 2-х часов при 473 и 673 К, а также в токе HCl и SO₂ (99,8%) при соответствующих температурах. Некоторые системы готовили предложенным нами новым способом - безводного нанесения (метод сухой термообработки) /196/, суть которого заключается в формировании каталитической системы при прямом

контакте исходного солевого компонента с носителем в процессе программированного подъема температуры.

Лабораторная методика получения катализаторов по методу сухой термообработки (СТО) состоит в следующем. В полый кварцевый барабан с внутренними лопастями помещают носитель и предварительно совместно измельченные хлориды металлов в заданном составе катализатора соотношении. Вращение барабана в термостабируемом объеме, снабженном программатором и терморегулятором, позволяющими работать как в изотермическом, так и в режиме программированного подъема температуры, осуществляется с помощью гибкого вала от горизонтальной мешалки с редуктором. После перемешивания смеси при комнатной температуре в течение 10 минут температуру повышают с линейной скоростью 1-5°/мин., а по достижении конечной температуры вращение барабана продолжают еще 0,5 часа. Внутри барабана возможно создание контролируемой атмосферы (инертный газ, HCl, пары H₂O и т.д.).

Содержание меди в расчете на металл I, 4,8% вес. (для катализаторов окислительного хлорирования этилена - 5% вес.), количество KCl в модельных системах соответствует его мольной концентрации для композиции KCl.SiCl₂ (мольное соотношение I:I) на носителе при определенном проценте меди. Образцы обозначаются как I (4, 8) K(Si)Al(α)(γ), если в них содержится калий и (или) медь на определенном носителе. Например, I KSiAl(α) - катализатор KCl.SiCl₂ с 1% меди на α -Al₂O₃; 4 SiAl(γ) - SiCl₂ на γ -Al₂O₃ с 4% вес. меди; 8KSi - образец, содержащий KCl на силикагеле с концентрацией KCl $12,6 \cdot 10^{-7}$ моль/кг. катал, равной концентрации KCl в образце 8KSiSi. При необходимости сопоставления образцов на носителях одной химической природы, но с разной

величиной удельной поверхности, в обозначение образца вводится этот параметр. Таким образом, $4\text{SiAl}(\gamma, 220)$ и $4\text{SiAl}(\gamma, 120)$ отвечают катализаторам вида SiCl_2 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 4% вес. меди при величине удельной поверхности носителя $220 \cdot 10^3$ и $120 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ соответственно.

3.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В связи со сложностью реальной каталитической системы и необходимостью исследовать состояние солевого компонента на поверхности катализатора, его изменение при различных обработках, модифицирование носителя под действием солевого компонента для широкого круга носителей, взаимодействие солевого компонента с носителем и реагентами, возникла необходимость комплексного подхода. Только сопоставление данных, полученных различными физико-химическими методами позволяет приблизиться к пониманию процессов, происходящих при формировании катализатора и при катализе.

3.2.1. МЕТОД ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

а) ДТА (ДТ)

Исследование проводили на дериватографе "Paulik - Paulik-Erdey" фирмы MOM в воздушной среде. Скорость нагрева в Pt тигле с крышкой составляла 10, 6 и $2,5^0/\text{мин}$, навеска образца - около $5 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$. В связи с летучестью продуктов термоллиза при высоких температурах образцы в основном нагревали до 773 К. В ряде случаев их смешивали с инертным веществом (электрокорунд) в объемном соотношении образец : инерт = 1:2 и сверху засыпали слой электро-

корунда 2-3 мм. Данная методика приготовления образцов позволила избежать уноса солей и наблюдать специфические эффекты. Применение кривых ДТА для идентификации состояний многокомпонентной гетерогенной системы основано на том, что среди сосуществующих фаз образца, каждая из которых подвергается термолизу по своему закону, может найтись множество микросостояний с определенным фазовым составом в данном температурном интервале, причем изменение этого фазового состава (или состояния) отражается на кривых ДТА, ДТГ. Используемая методика разбавления образца электрокорундом позволила вследствие малых навесок соли и диффузионных затруднений для газов, выделяющихся через слой инерта, создать условия, близкие к равновесным, что позволило использовать для интерпретации литературные значения максимумов термоэффектов. Экспериментально определяемые потери массы катализаторами отнесены к массе носителя, причем расчетные значения (а %) получены с учетом потерь массы инертном (который в температурном интервале 473-773 К равномерно теряет 0,25% массы). Значения "а" определяли из нескольких измерений с воспроизводимостью расчетных величин $\pm 0,02\%$.

б) Масс-спектрометрия х)

В связи с тем, что дериваторграфические методики для многокомпонентной смеси не позволяют определить состав выделяющихся газов, для уточнения картины термолиза использовали масс-спектральный анализ. Эксперимент проводили на хроматомасс-спектрометре

х) Запись масс-спектров произведена И. . Поповой. Данные обсуждены с участием Л.И.Вирина (ГОСНИИХЛОПРОЕКТ).

"Varian Match 7A" в режиме прямого звона при программированном нагреве пробы до 723 К и записи масс-спектров выделяющихся продуктов через каждые 10-20°. Напряжение ионизации 70 в, температура ионного источника 453-473 К.

3.2.2. МЕТОД РЕНТГЕНОФАЗНОГО АНАЛИЗА (РФА) ^{х)}

Дифрактограммы поликристаллических образцов регистрировали на приборе "ДРОН-2" (излучение Си K_α, Ni-фильтр). Идентификация пиков дифрактограмм проводилась по /197/. Соотношение интенсивностей учитывалось лишь тогда, когда имелся большой избыток солевого компонента, а в большинстве случаев идентификацию проводили по совпадению набора характерных значений межплоскостных расстояний с табулированными. Такой подход основан на следующих соображениях: а) текстура поверхности оказывает, как показано в разделе 4.2 влияние на формирование фазы избыточного солевого компонента, вызывая ориентированный рост кристаллов и преимущественное образование некоторых отражающих плоскостей; б) возникающие в процессе пропитки микрокристаллы обладают различной дисперсностью с неизвестным распределением по размерам, что, в свою очередь, приводит при термолизе к неоднородным и дефектным образованиям; в) солевые катализаторы являются многофазными системами. Эти факторы вызывают искажения относительных интенсивностей экспериментально наблюдаемых рефлексов по сравнению с табличными значениями, полученными для индивидуальных, достаточно правильных кристаллов. Съемку ряда дифрактограмм осуществляли при использовании высокотемпературной рент-

х) Регистрация дифрактограмм проведена с участием Г.А.Ашавской (ИОХ АН СССР) и Е.А.Боевской (ИФ ГИАН).

геновской камеры УВД-2000 с прогревом образцов от 493 до 773 К.

3.2.3. МЕТОД ТЕРМОВАКУУМНЫХ КРИВЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ (ТВЭ-КРИВЫХ)

Авторы данного метода, разработанного в ИОХ АН СССР /5/, показали, что для широкого круга нанесенных и соосажденных металл-оксидных катализаторов можно наблюдать за топохимическими и фазовыми превращениями по изменению электропроводности образцов. На основе анализа теоретических представлений и экспериментального материала /198,199/ найдено, что высокая чувствительность электропроводности к изменениям состояний и фазового состава твердого тела позволяет, измеряя значения проводимости (σ см⁻¹.см⁻¹) и энергию активации проводимости (E_g , эв) при ступенчатом под¹еме температуры, получать характеристические для данного химического вещества кривые. Для реальных поликристаллических каталитических систем, сопротивление которых определяется проводимостью межкристаллитных барьеров, эти кривые несут информацию главным образом о поверхностном слое с толщиной порядка дебаевского радиуса экранирования пространственного заряда, что составляет 10^{-8} - 10^{-6} м. Таким образом, данный метод, в отличие от рентгенофазового анализа, позволяющего получить сведения об об¹емном составе образца, дает возможность провести качественный фазовый анализ в поверхностном слое частиц дисперсного материала (катализатора).

В результате измерений (Л.А.Абрамова, А.А.Дупов, ИОХ АН СССР) проводимости на постоянном токе в вакууме со ступенчатым под¹емом температуры таблетированных при определенном давлении прессования образцов по методике /198/ и построения

термовакuumных кривых электропроводности в координатах ($\sigma - T_{\text{вакуумирования}}$) и ($E_{\text{акт.}} - T_{\text{вакуумирования}}$) изучены происходящие при формировании катализаторов изменения в поверхностных фазовых состояниях образцов.

3.2.4. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Для определения электронных состояний ионов меди и их координации на поверхности в зависимости от ряда факторов использован метод ЭСДО. Спектры катализаторов и модельных образцов, подвергнутых тем или иным обработкам, регистрировали по обычным методикам с использованием вакуумируемых или контактирующих с воздухом иголок. В качестве стандарта отражения применялся прокаленный MgO . Запись спектров проводилась на приборах Hitachi-330; СФ-18; СФ-26 с интегрирующей сферой в диапазоне 210-2500 нм и спектрофотометре Shimadzu MPS 501 с помощью приставки для записи спектров отражения в режиме оптической плотности относительно воздуха.

Известно, что качественная информация (положение максимума поглощения, относительная интенсивность полос) в электронной спектроскопии диффузного отражения является достоверной вне зависимости от того, что представлено на оси абсцисс - величина $(1 - R_{\infty})\%$ или функция Кубелки-Мунка $F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}}$

где $R_{\infty} = \Phi_{\text{образец}} / \Phi_{\text{стандарт}}$ —

относительное диффузное отражение бесконечно толстого непрозрачного слоя относительно непоглощающего стандарта (при этом коэффициент рассеяния предполагается не зависящим от длины

волны) /200/. Поэтому, в связи с невозможностью получения для многокомпонентных систем с различным соотношением реализующихся структур количественной информации, экспериментальные спектры по уравнению Кубелки-Мунка не обчитывались.

3.2.5. МЕТОД РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (РФЭС)

Спектры РФЭС ^{x)} записаны по обычной методике на приборе XSAM-800 (излучение $MgK\alpha$), разрешение 1 эв, вакуум 10^{-10} торр, в качестве реперной точки использована E_{CB} углерода $C 1s = 284,6$ эв. Нагрев образца проводили непосредственно в камере спектрометра, ионное травление осуществлялось Ag^+ .

3.2.6. МЕТОД ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Инфракрасные спектры таблетированных образцов носителей, катализаторов и систем с хемосорбированным сернистым ангидридом регистрировали на приборе ИР -20 с использованием термовакуумируемой кюветы в диапазоне температур от 493 до 823 К и остаточном давлении 10^{-2} торр. Количественное изучение кислотно-основных центров поверхности носителей и катализаторов проводили по методике /201/ на приборе "Specord 750R". Из спектров адсорбированного при температуре жидкого азота CO определяли количественные характеристики (сила и концентрация) апротонных центров, а из спектров адсорбированного при 252 К дейтеро-хлороформа - характеристики основных центров. Таблетированные образцы до адсорбции молекул-зондов подвергали термовакуумной обработке в диапазоне 523-723 К, экспериментальные спектры приводили к нулевому фону, а затем разлагали на отдельные компоненты. Силу центров рассчитывали по нижеприведенным корреляционным

уравнениям /120/ для теплоты адсорбции CO (Q) и величины протонного сродства (PA) дейтерохлороформа. $Q = 10,5 + 0,5 \Delta \nu$ кДж/моль

$$PA = \frac{3,54 + \nu_{\text{до } \nu_{\text{с.ф}}}}{0,0057} \text{ кДж/моль}, \text{ где } \Delta \nu / |\nu_{\text{экс.}} - \nu_{\text{газ}}|$$

и для соответствующих связей равно $\nu_{\text{газ}}^{\text{CO}} = 2143 \text{ см}^{-1}$;

$$\nu_{\text{сд}}^{\text{газ}} = 2263 \text{ см}^{-1}.$$

Концентрацию центров вычисляли по уравнению

$$c = \frac{A}{A_0 \cdot \delta} \cdot \text{моль/кг}$$

где δ - толщина таблетки мг/см^2 ; A - интенсивность см^{-1} ; A_0 - коэффициент интегрального поглощения (интенсивность полосы при концентрации адсорбата 1 ммоль/м^3). Исследование гидратно-гидроксильного покрова осуществляли при записи спектров в области $3600-3800 \text{ см}^{-1}$ с последующей обработкой спектров.

3.2.7. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Для получения информации о реализующихся в солевых нанесенных катализаторах макро состояниях солевого компонента при термообработке систем применен метод просвечивающей электронной микроскопии (хх). Использована методика нанесения на сетку образующихся при дроблении в инертной среде частиц и получения электронно-микроскопического изображения на модифицированном приборе BS-613 с разрешающей способностью $0,3 \text{ нм}$. Для большей четкости

х) Спектры получены Чуговой Е.А. (МИФ).

хх) Электронно-микроскопические снимки получены М.И. Дашевским (ИОХ АН СССР).

морфологической картины исследованы образцы, содержащие 8% Си, максимальная температура предварительной термообработки - 673 К.

3.2.8. МЕТОД АДСОРБЦИИ И ТЕРМОДЕСОРБЦИИ

Адсорбцию азота, криптона, хлористого водорода измеряли на вакуумной объемной установке с предварительной тренировкой образца в вакууме по методике /20/. Термодесорбцию хемосорбированного аммиака и HCl для изучения распределения кислотных и основных центров на поверхности измеряли гравиметрически в вакууме после предварительной откачки образцов до постоянного веса при 673 К, равновесной адсорбции реагентов при 293 К и последующего нагрева с постоянной линейной скоростью до заданной температуры, при которой проводили откачку образца до постоянного веса.

Удельную поверхность и структурные характеристики микро- и мезопористых носителей и катализаторов вычисляли из изотерм низкотемпературной адсорбции азота стандартизованным методом на основании программы FIG -02 /202/, предусматривающей интерполяцию экспериментальных данных по методу сглаживающих сплайнов. В качестве абсолютной изотермы адсорбции азота использована изотерма Хелси с параметрами $F(t) = K/t^m$; $K = 44,54$; $m = 2,24$. Для микропористых и мезопористых образцов рассчитывали: объем микропор $V_{ми}$, объем мезопор $V_{МЕ}$, объем макропор $V_{МА}$, поверхности мезопор $S_{МЕ}$, поверхности макропор $S_{МА}$, дифференциальные функции распределения поверхности и объема мезопор по размерам $\frac{d S_{МЕ}}{d R}$ и $\frac{d V_{МЕ}}{d R}$ /203,204/. Для крупнопористых образцов удельную поверхность определяли по методу БЭТ из изотерм низкотемпературной адсорбции криптона.

Распределение участков поверхности по теплотам адсорбции, характеризующим неоднородность поверхности катализатора рассчитывали из изотерм адсорбции хлористого водорода по методике /205,20/ графическим дифференцированием с применением ЭВМ по программе, близкой к /206/. Экспериментальные изотермы адсорбции при малых давлениях адсорбата описываются уравнением Ленгмюра и определены в равновесных по газовой фазе, но термодинамически необратимых условиях. Кроме того, вычисляемые из полученных при разных температурах экспериментальных изотерм по уравнению Клапейрона-Клаузиуса
$$\left(\frac{\partial (\ln P)}{\partial T}\right)_{n_a} = \frac{q_{ст}}{RT^2}$$
 значения теплот адсорбции по этой же причине не являются, строго говоря, изостерическими теплотами адсорбции (равными по модулю дифференциальной молярной энтальпии адсорбции). Однако /204/, молярная дифференциальная энергия адсорбции, зависящая от всех видов взаимодействия адсорбент-адсорбат и адсорбат-адсорбат, отличается от дифференциальной молярной энтальпии адсорбции (с учетом очень малого объема адсорбированной фазы по сравнению с объемом газа и идеальности адсорбата за счет малости его давления) всего на RT . Т.о., истинная теплота адсорбции при данной степени заполнения поверхности задается изостерической теплотой адсорбции с неопределенностью не больше RT , что близко к точности эксперимента /205,20/, составляющей 1,7 кДж/моль. Из этого следует корректность рассмотрения изостерических теплот адсорбции (термодинамически необоснованных в случае хемосорбции) как величин, характеризующих истинную теплоту адсорбции в пределах ошибки опыта и возможность исследования неоднородности поверхности катализатора подобным образом. Вывод о сопоставимости энергетических параметров

хемосорбции, полученных из калориметрических, адсорбционных и кинетических измерения с термодинамическими величинами, также сделан в /207/.

При вычислении величины поверхности солевого компонента учитывали вклад свободной поверхности носителя в составе катализатора в адсорбцию молекулы-зонда HCl.

Пусть θ_1 - доля центров катализатора с распределением центров по теплотам адсорбции в интервале теплот ΔQ ; θ_2 - доля центров исходного носителя с распределением центров по теплотам адсорбции в том же самом ΔQ .

Тогда поверхность катализатора, на которой расположены эти центры с теплотами адсорбции в интервале ΔQ есть $\theta_1 \cdot S_{кт}$, где $S_{кт}$ - общая поверхность катализатора, определяемая по БЭТ. Очевидно, что $S_{кт.} = S_{\text{солевого ком-та}} + S_{\text{св. пов-ти кт.}}$. Допустим, (x) что на свободной поверхности катализатора не меняется (по сравнению с исходным носителем) распределение центров по теплотам адсорбции, т.е. $\theta_2 = \text{const.}$

Для интервала теплот ΔQ при этом имеем

$$\theta_1 \cdot S_{кт} = S_{\text{сол. к-та}} + \theta_2 (S_{кт} - S_{\text{сол. к-та}})$$

тогда $S_{кт} (\theta_1 - \theta_2) = S_{\text{сол. к-та}} (1 - \theta_2)$

и $S_{\text{сол. к-та}} = S_{кт} \cdot \frac{\theta_1 - \theta_2}{1 - \theta_2}$

Определив графическим интегрированием из эксперимента по носителю θ_2 , а по катализатору θ_1 , мы получаем возможность расчета поверхности солевого компонента в составе катализатора.

(x) Для исследуемых носителей и области теплот больше 63 кДж/моль при значительном варьировании θ_2 расчетные величины поверхности

66

солевого компонента изменяются существенно медленнее, что позволяет использовать допущение, как непротиворечащее опыту

3.2.9. ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ОБРАЗЦОВ

Определение активности образцов проводили в модельной реакции окисления хлорида водорода (реакции Дикона).

Кинетические исследования осуществляли в проточно-циркуляционной установке с неподвижным слоем частиц катализатора размером $(0,25-0,5) \cdot 10^{-3}$ м по близкой к /36/ методике. Сопоставление активности образцов проводили в проточной установке с обогреваемым реактором идеального вытеснения при стехиометрическом для реакции Дикона соотношении $\text{НСI}:\text{воздух} = 4:5$ и времени контакта 10 сек. Термостатирование реакционного объема обеспечивалось кипящим слоем теплоносителя (фракция силикагеля до $0,5 \cdot 10^{-3}$ м) в рубашке реактора. Градиент температур по высоте слоя катализатора отсутствовал. Выходящие газы улавливали в нескольких последовательно соединенных сосудах с раствором иодистого калия. Выделяющееся при этом эквивалентное образовавшемуся хлору количество иода оттитровывали тиосульфатом натрия до исчезновения окраски. Затем из этой же пробы в присутствии фенолфталеина определяли при титровании NaOH непрореагировавший НСI . Характеристикой активности катализатора являлась максимальная для данного образца (при сопоставимой температуре эксперимента) величина стационарной конверсии НСI , зафиксированной с разбалансом по общему хлору не более 5%.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1. ТЕРМОЛИЗ МЕДЬХЛОРИДНЫХ И КАЛЛИМЕДЬХЛОРИДНЫХ СИСТЕМ ПО ДАННЫМ ТЕРМИЧЕСКОГО И МАСС-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗОВ

Наиболее распространенными катализаторами окислительного хлорирования углеводородов являются системы CuCl_2 -носитель и $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$ -носитель. Известно, что при высоких температурах, соответствующих температурам катализа, солевой компонент (СК) образует расплавы /43/ различного состава.

К моменту постановки данного исследования общепринятой являлась точка зрения, что и в катализаторе СК находится в расплавленном состоянии на инертной подложке, или, как отмечалось в работах И.И. Курляндской с соавторами /48,50,20/, происходит взаимодействие СК с носителем при формировании катализатора, но состав солевой фазы (кроме частичного восстановления Cu(II) до Cu(I)) не меняется.

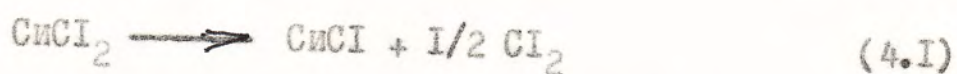
Для экспериментальной проверки состояния солевого компонента на поверхности катализаторов при рабочих температурах изучен термолиз катализаторов и, как необходимый для идентификации термоэффектов этап, - термические превращения солевых систем.

4.1.1. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЛЕЙ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

При термолизе $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4-1, кривая I) наблюдаются эндоэффекты с максимумами 433,773,893 К, перегибы при 695 К и 758 К. На кривой ДТТ - слабый перегиб 728 К и сложный пик

928 К. В случае термоллиза SiCl_2 эндоэффекты 695 и 728 К более ярко выражены, а эффект 893 К расщепляется на два - 873 и 913 К. В низкотемпературной области вместо пика 433 К появляется пик 353 К. Для $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$ имеют место пики ДТГ 353, 623, 673, 773, 903 и соответствующие им эндоэффекты.

Согласно / 85, 208-210/ разложение хлорида меди (II) по реакции



начинается выше 603 К /85/ и даже 673 К /209, 210/ после полной дегидратации (473 К) кристаллогидрата. По нашим данным реакция (4-1) протекает с 283 К (что совпадает с /211/), но с очень малой скоростью (потери массы в интервале 473-573 К меньше 0,1%). До начала разложения происходит удаление несвязанной воды и дегидратация кристаллогидрата. Потери массы в пике ДТГ 433 К соответствуют потере 21,1% навески кристаллогидрата, т.е. удалению двух молекул воды. Однако дегидратация $\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при малых скоростях нагрева отражается пиком ДТА 393-398 К /212, 213/. По-видимому, в процессе быстрого (10^0 /мин) нагрева происходит резупорядочение решетки дегидратируемого хлорида Si(II) с частичным образованием иона SiCl_2^- , что сопровождается эндоэффектом около 423 К /210/. При этом получается Si^+ , возникающий либо при удалении Cl^- и образовании гидроксохлоридов, либо при компенсационном возникновении пары $\text{Si}^+ - \text{Si}^{3+}$, либо при параллельном протекании обоих процессов, так, что наблюдаемые потери массы могут быть суммарными от превращений нескольких фаз. Например, потери массы при 773 К, рассчитанные по уравнению реакции (4.1), отвечают составу 63,5% мольн. SiCl_2 и 36,5% мольн. SiCl ; узкий и интенсивный эндоэффект при этой же температуре указыва-

ет на образование расплава. Учитывая также и то, что за счет окисления хлора ионами Si^{2+} образуется до 20-25% мольн. SiCl /214/, следует отнести эндоэффект при 773 К согласно /43/ к образованию расплава состава 40% мольн. SiCl_2 и 60% мольн. SiCl . Количество хлора возникающего при восстановлении Si^{2+} до Si^+ (около 1,5 моль Cl_2 /кг SiCl_2) совпадает по порядку величины /20/ с сорбционной емкостью расплава $\text{Si}-\text{Cl}-\text{KCl}$, что также подтверждает правильность отнесения эндоэффекта 773 К в соответствии с /43/. Если исходить из уравнения (4.1), то состав системы соответствует SiCl лишь к 943 К, что согласуется с высокой стабильностью SiCl содержащих систем /85, 208, 209, 215/. В /215/ для чистого SiCl в открытом тигле при температурах 698 - 808 К найдено сильное сублимирование, а в /209/ - сублимирование при 743 - 993 К и обратимый эндоэкзоэффект 733 К, отнесенный к процессу испарения - конденсации SiCl . Вместе с тем, для системы $\text{SiCl}-\text{KCl}$ /210/ не обнаружено потерь массы вплоть до 873 К. Следовательно, возникающий SiCl образует термостабильный комплекс, эндоэффект 873 К соответствует плавлению системы $\text{SiCl}_2-\text{SiCl}$ /214/, а эффекты 913 /216/ и 895 К /43/ - плавлению SiCl_2 различной чистоты.

Для SiCl_2 в смеси с инертным веществом (рис 4.2, кривая I) максимум пика удаления слабо связанной воды смещается до 373 К, проявляется пик дегидратации кристаллогидрата 398 К. Пик ДТГ, соответствующий увеличению массы, с максимумом при 618 К может быть обусловлен реакцией $\text{SiCl} + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiOCl}$ (4.2) и относится к неидентифицированному в /85/ продукту, образование которого наряду с Si_2OCl_2 найдено после 603 К, или к параллельной (4.2) реакции $2\text{SiCl} + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{Si}_2\text{OCl}_2$ (4.3)

Интенсивный пик ДТГ 728 К объясняется взаимодействием O_2 с оксихлоридом, образующимся по реакции (4.3), а также при дегидратации гидроксохлоридов $Si(OH)Cl$ и $Si_2(OH)_3Cl$ /88/.



Термограмма смеси $KCl \cdot SiCl_2$ с инертным веществом (рис 4-2, кривая 2) показывает хорошее соответствие пиков ДТГ известным из литературы температурам максимумом эффектов, характерных для системы $SiCl_2-KCl-SiCl$ (табл. 4.1). При этом возникает вопрос, почему эффекты, соответствующие плавлению индивидуальных веществ или эвтектик, а тем более полиморфным превращениям, сопровождаются увеличением скорости разложения системы и отражаются пиками ДТГ. В случае $\gamma \rightleftharpoons \beta$ перехода $SiCl$ не теряет хлора /210/, однако на кривых потерь массы $SiCl_2$ /210/ (ДТГ не приводится) имеется точка перегиба при температуре полиморфного превращения хлорида $Si(I)$. В /214/ температурная остановка в кривых охлаждения дихлорида меди при 680 К отнесена к процессу упорядочения структуры $SiCl_2$, а на кривых нагрева этой же температуре отвечает слабый эндоэффект. Понятно, что полиморфное превращение $SiCl$, сосуществующего с $SiCl_2$ или находящегося в его матрице, приводит к разупорядочению структуры $SiCl_2$ и более легкому удалению хлора, вызывая пик на кривой ДТГ. Появление пиков ДТГ при образовании расплавов связано с ростом подвижности ионов, ослаблением связей в молекуле, а также частичным улетучиванием расплава.

Рассмотрим более подробно природу эндоэффекта с максимумом ДТА в районе 753 К и пиком ДТГ 758 К. Он наблюдался /210/ для $SiCl_2$, $SiSO_4$, $SiSO_4 \cdot 5H_2O$ в прессовках с KCl (перегиб 755 К)

Таблица 4.1

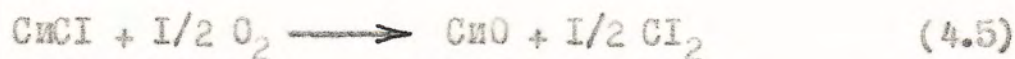
Термоэффекты в системе $\text{КСИ}-\text{СИСИ}_2-\text{СИСИ}$

Т, К	Отнесение	Состав (% мольн)			Лит.
		КСИ	СИСИ	СИСИ ₂	
422-423	Эвтектика $\text{СИСИ}-\text{К}_2\text{СИСИ}_3$	34	66	0	43, 210, 221
428	Экзолик, эвтектика $\text{СИСИ}-\text{КСИ}$				210
498	Тройной переход $\text{К}_2\text{СИСИ}_3-$ $\text{КСИ}-\text{КСИСИ}_3$	51	38,5	10,5	43
515-521	Двойной переход $\text{К}_2\text{СИСИ}_3-\text{КСИ}$	47-45	53-55	0	43, 210, 214, 221
523	Тройной переход $\text{СИСИ}-\text{СИСИ}_2-\text{КСИСИ}_3$	24	59,5	16,5	43
540	Тройной переход $\text{К}_2\text{СИСИ}_4-\text{КСИ}-\text{КСИСИ}_3$	56	22	22	43
545, 552	Дегидратация $\text{СИ}(\text{ОН})\text{СИ}$				88, 209
548, 554	Дегидратация $\alpha-\text{СИ}_2(\text{ОН})_3\text{СИ}$				88, 209
558	Эвтектика $\text{КСИ}-\text{КСИСИ}_3$				214
574, 568	Дегидратация $\gamma, \beta-\text{СИ}_2(\text{ОН})_3\text{СИ}$				88, 209
593, 583	Эвтектика $\text{КСИСИ}_3-\text{К}_2\text{СИСИ}_4$	62	0	38	43, 214
598	Эвтектика $\text{К}_2\text{СИСИ}_4-\text{КСИ}$	70	0	30	43, 216
603	Плавление $\text{К}_2\text{СИСИ}_4$	66,7	0	33,3	43, 216
623-633	Эвтектика $\text{КСИСИ}_3-\text{СИСИ}_2$	46	0	54	43, 214
633	Плавление КСИСИ_3	50	0	50	43, 214
651	Эвтектика $\text{СИСИ}-\text{СИСИ}_2$	0	87	13	43
680	Полиморфный переход $\gamma \rightleftharpoons \beta$ СИСИ		100		220
695	Плавление СИСИ		100		43
723	Окисление $\text{СИ}_2\text{ОСИ}_2$				88
733	Испарение - конденсация СИСИ		100		209
758	Эндолик, 2 $\text{СИСИ}_2 \rightarrow \text{СИ}_2\text{СИ}_2 + \text{СИ}_2$				209
759-761	$\alpha \rightleftharpoons \beta$ переход СИСИ_2				214, 218

и для индивидуального SiCl_2 в алюминиевом тигле /210/ (в золотом отсутствовал), а также в системах SiO -силикагель, SiO -алюмосиликат /57/. При плавлении SiCl_2 в запаянных ампулах /217/ найден обратимый эндо-экзоэффект 761 К, отнесенный к полиморфному переходу $\alpha \rightleftharpoons \beta$ SiCl_2 /218/. Согласно /214/ для расплава KCl-SiCl_2 также существует эффект 759 К. Приведенные данные свидетельствуют о взаимодействии солей Си с материалом тигля или с носителем, причем взаимодействие идет по механизму внедрения Si^{2+} в решетку носителя или в стенку тигля, а при отсутствии носителя - в структуру образующегося при термоллизе соединения. Для SiCl эффекты 761 К, вероятно, отвечают образованию раствора внедрения вида SiCl_x /102/ и его распаду при охлаждении, сопровождающемуся реокислением Si(I) и экзоэффектом (оцененное нами по потерям массы значение величины "x" близко к 1,5). Действительно, в /215/ для SiCl в алюминиевом тигле наблюдали экзоэффект 753 К, а в золотом тигле он отсутствовал. Очевидно, что протекает процесс окисления Si^+ сверхстехиометрическим кислородом дефектной оксидной пленки поверхности тигля из алюминия и одновременного внедрения иона Si^{2+} в подложку с образованием SiAl_2O_4 (последнее маскируется большим экзоэффектом). Для SiCl в алюминиевом тигле /215/ найден также эндоэффект 821 К, который, по нашему мнению, соответствует внедрению однозарядного катиона в поверхностную окисную пленку с образованием системы алюминаты $\text{Si(I,II)} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Эндоэффект 823 К зафиксирован для оксихлоридов Си /88/, а в /210/ - для SiCl , SiCl_2 как индивидуальных, так и в прессовках с KCl . В тех же условиях для соединений, не дающих при термоллизе Si^+ (SiSO_4 и $\text{SiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) /210/ эндопик 823 К отсутствует. Сопоставление ионных

радиусов Si^{2+} (0,072 нм) и Si^+ (0,096 нм) /219/ объясняет, почему внедрение Si^+ происходит при более высокой температуре. Внедрение Si^{2+} приводит к ослаблению или полному разрыву связи с хлором, что проявляется в увеличении скорости его отщепления и соответствующем пике ДТГ. Из приведенных данных следует, что в изучаемой системе все фазовые превращения отражаются пиками ДТГ и выполняется эффект Хедвалла (увеличение скорости реакции при фазовом превращении).

В процессе термоллиза системы $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$ (рис. 4.2, кривая 2) удаляется слабо связанная вода (383 К), затем примесь внесенной при синтезе HCl (408 К), плавится при 428 К эвтектика $\text{SiCl}-\text{K}_2\text{SiCl}_3$ (некоторое количество SiCl образуется при получении комплекса $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$). Другие пики относятся (табл. 4-1) к тройному переходу $\text{K}_2\text{SiCl}_3-\text{KCl}-\text{KSiCl}_3$ (500 К), двойному переходу $\text{K}_2\text{SiCl}_3-\text{KCl}$ (перегиб 518 К), дегидратации гидроксохлоридов (533, 533, 573 К). Пик 533 К отвечает разложению найденного рентгенографически $\text{Si}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В пик 553 К возможен вклад от плавления эвтектики /214/, но, судя по эффекту 728 К, определяемому оксихлоридами, он мал. Слабый пик 663 К, по-видимому, обусловлен реакцией:



При 623 К плавится эвтектика $\text{KSiCl}_3-\text{SiCl}_2$, при 651 К - $\text{SiCl}_2-\text{SiCl}$, при 678 К происходит перестройка решетки SiCl и при 695 К - его плавление. Пики 728 и 753 К имеют ту же природу, что и в случае SiCl_2 .

Известно /222./ многообразие возникающих при сокристаллизации KCl с SiCl_2 структур, для которых соотношение катионов

сложным образом зависит от первоначальных концентраций и условий соосаждения. При формировании каталитической системы локальные концентрации солевого компонента, в зависимости от носителя и метода получения, могут существенно отличаться. Для проверки возможности соотнесения наблюдаемых в катализаторах термоэффектов (при одинаковом по синтезу составе), были изучены термограммы солевых препаратов (без их разбавления инертном) разного генезиса (рис. 4-3).

Видно, что хотя во всех случаях фиксируемые термоэффекты описываются (табл. 4.1) известными данными, эти препараты общего заданного химического состава $KCl-SiCl_2$ (молярное соотношение 1:1) отличаются, (см. также рис. 4-2, кривая 2) по реализующимся структурам или их удельному вкладу при соответствующих температурах. Хорошо разрешенные низкотемпературные эндоеффекты указывают на сложность процессов дегидратации кристаллогидратов и неэквивалентность связанной воды, которая начинает удаляться уже при 335-336 К, а разложение кристаллогидрата происходит с эндоеффектом 404 К для механической смеси $KCl \cdot SiCl_2 \cdot 2H_2O$ и 385 К (что близко к температуре плавления $SiCl_2 \cdot 2H_2O$ в кристаллогидратной воде /194/) для системы $KCl \cdot SiCl_2 \cdot xH_2O$ (по термографическим данным, если все потери массы до 433 К обусловлены удалением только воды, $x=3$). Изученные препараты обладают разным количеством гидроксохлоридов нескольких типов (эндоеффекты 549, 551, 535 и 576 К), отличаются содержанием $KSiCl_3$, K_2SiCl_4 (соотношение эндоеффектов 596, 590 К и 620, 624, 626 К) и $SiCl_2$. Следует отметить, что отсутствие в явном виде эндоеффекта плавления эвтектики $SiCl-SiCl_2$, по-видимому, обусловлено наложением на него эндоеффекта окисления $SiCl$ по реакции (4-5) при 663 К. Образующийся при

этом SiI_2 в указанном температурном диапазоне растворяется в расплаве, что вызывает первоначально небольшой рост кривой ТГ, давая (вместе с увеличением потерь массы при фазовых превращениях 593-653 К) минимум на кривой (на рисунке 3, кривые ТГ не приводятся).

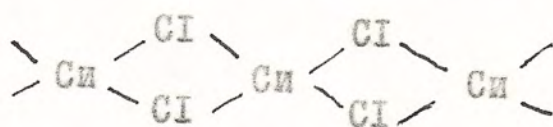
Наличие в солевых системах при соответствующих температурах расплавов и сосуществующих с ними кристаллических фаз, дающих индивидуальные термоэффекты, а также многообразие компонентов (в том числе гидроксохлоридов), побудило провести исследование с целью установить, возникают ли они естественным образом в процессе термолиза или являются примесными в исходных солевых препаратах. Для этого было проведено масс-спектрометрическое изучение термолиза образцов $\text{SiSiI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Импульсный нагрев микрообразца соли в масс-спектретре несколько меняет брутто-картину разложения, поэтому, в отличие от термограммы, на кривых полного ионного тока (относительное газовыделение) - детектор по теплопроводности, суммарный пик фиксируются лишь 2 максимума и, в некоторых случаях, разрешены плечи (наиболее сильные эффекты). В зависимости от микронеоднородности образца (рис. 4-4, кривые 1, 2) равно как и от его генезиса (рис. 4-4, кривые 3, 4) положение максимумов газовыделения может значительно изменяться. Существенно, что несмотря на несоответствие положению пиков между собой (рис. 4-4), газовыделение максимально при температурах фазовых переходов - разрушении решетки кристаллогидрата при 393 К, полиморфном превращении SiSiI при 683 К, плавлении эвтектики SiSiI-SiSiI_2 при 653 К. Выполнимость эффекта Хэдвелла, отмеченная для солевых систем по данным термического анализа, позволяет утверждать, что максимумы при 613 К

508 К (кривая 3), 643 К (кривая 4)

(кривая 1) также обусловлены фазовыми превращениями в исследуемых образцах. Значения экспериментальных температур положения максимумов с высокой точностью совпадают (табл. 4.1) с известными литературными данными для калийсодержащих систем, однако в данных образцах калий отсутствует.

Известно, что правильные кристаллы SiCl_2 и KSiCl_3 обладают структурой, которую можно представить в виде расположенных в параллельных плоскостях цепочечных лент типа



По-видимому, образующиеся при термолизе кристаллогидрата меди дефектные структуры, содержащие, в частности, Si^+ , могут включать состояния, близкие по строению к имеющимся в анионных подрешетках комплексных хлоридов KSiCl_3 и K_2SiCl_4 . Очевидно, что в таком случае переходы порядок-беспорядок в этих сложных анионных подрешетках будут происходить в близких температурных диапазонах, независимо от природы компенсирующего катиона и отражаться на кривых ДТА соответствующими термоэффектами, а на кривых ДТГ и газовой выделении - максимумами, возникающими в силу эффекта Хэдвалла.

На рис. 4-5 представлены зависимости ионного тока ионов с массами 18, 35, 36, 70, являющихся соответственно H_2O^+ , Cl^+ , HCl^- и Cl_2^+ . Кривые 1-4 получены для того же образца $\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что и кривая 1, рис. 4-4, а кривые 5, 6 соответствуют образцу, дающему на рис. 4-4, кривую 3.

Выделение в малых количествах хлора и HCl начинается сразу при удалении кристаллогидратной воды, что неизбежно должно сопровождаться возникновением гидрохлоридов. Таким образом,

разрушение решетки $\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию очень небольших количеств (интенсивность ионных токов Cl^- и HCl^- до температуры порядка 523 К примерно в 20 раз ниже, чем H_2O^+) нестехиометрического гидроксохлорида меди и собственно SiCl_2 . С увеличением степени дегидратации доля воды, идущей на формирование гидроксохлорида, возрастает, а при 573 К он начинает интенсивно разрушаться с выделением в сопоставимых количествах Cl_2 и HCl . В соответствии с принципом Хэдвалла кинетика процесса имеет экстремум вблизи точки фазового перехода, поэтому перестройка анионной подрешетки разупорядоченного SiCl_x при 603 К обуславливает максимум выделения HCl , Cl_2 в процессе разложения гидроксохлорида. Минимум ионного тока воды в этой же точке, по-видимому, объясняется доминированием разрушения гидроксохлорида над его образованием выше 603 К. Появление вторых, менее интенсивных максимумов HCl^- и Cl_2^+ в районе 673 К связано, аналогичным образом, с полиморфным превращением SiCl . Зависимость удаления воды из другого образца (кривая 5, рис. 4-5) указывает на то, что он отвечает гидроксохлориду $1/85 / 2\text{SiCl}_2 \cdot \text{Si}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дегидратируемому до Si_2OSi_2 и SiCl_2 . В отличие от предыдущего случая, в масс-спектре образца наблюдается очень слабое выделение HCl и равномерное на уровне фона - выделение Cl_2 (рис. 4-5, кривая 6). Вместе с тем, температурные изменения ионного тока HCl^- (перегибы и плечи в соответствующих точках), резкое нарастание по мере приближения к температуре окисления Si_2OSi_2 , также свидетельствует о наличии в солевой системе гидроксохлоридов, возникших в процессе дегидратации.

Симбатность хода кривых интенсивности ионных токов говорит в пользу происхождения ионов данных масс из одного и того же сое-

динения в процессе его распада или о наличии перекрывающихся цепочек превращений. Представленные на рис. 46 данные указывают на симбатность кривых для масс 163, 296, 261, 396 в области 603 К; масс 161, 296, 261, 396 и масс 98, 133 в области 673 К. В /223, 224/ над расплавами KCl-SiCl найдено присутствие в газовой фазе ионов с массами 396 (Si_4Cl_4^+), Si_3Cl_3^+ (298), Si_3Cl_2^+ (261), Si_2Cl^+ (163), SiCl^+ (98) и ряд других, а в /225/ для газовой фазы над SiCl показано наличие нейтральных Si_5Cl_5 , Si_4Cl_4 и присутствие в масс-спектре ионов Si_xCl_y при целочисленных $1 \leq x \leq 5$, $0 \leq y \leq 5$. В наших условиях по значению масс- и изотопному распределению для ионов также найдены в газовой фазе SiCl^+ (98-102), SiCl_2^+ (133-139), Si_2Cl^+ (161-167), Si_3Cl_2^+ (259-265), Si_3Cl_3^+ (294-302), Si_4Cl_4^+ (392-402), а также Si_2^+ (126-130), и $\text{Si}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2^+$ (230-236). Следует отметить завывшение изотопного распределения для масс (98, 100) и (394-400) при температурах 573-603 К по сравнению с нормальным для SiCl^+ и Si_4Cl_4^+ (при 653-693 К). В сопоставлении с эквивалентностью масс атома хлора и гидроксильного комплекса ($\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) это указывает на присутствие в газовой фазе также гидроксилсодержащих медьхлоридных ионов (например, массе 396 соответствует $\text{Si}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_3^+$).

Таким образом, дегидратация медьхлоридных кристаллогидратов сопровождается образованием гидроксохлоридов меди при диссоциации молекулярной воды и переносе протона (по диссоциативному механизму дегидратации /226/). Отнесение термогравиметрических потерь массы обычно просто к удалению воды объясняется, очевидно, кратностью молекулярных весов (18 у H_2O и 36 у HCl), близостью рентгенографических рефлексов оксо-, гидроксохлоридов меди к рефлексам основных компонентов и их малым содержанием

в получаемом образце.

При окислительном хлорировании этилена в псевдоожиженном слое катализатора $\text{SiCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в промышленности часто наблюдается нарушение гидродинамики в результате слипания частиц при 503-513 К (по данным /227/ - выше 533 К, особенно для соотношения $\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4$ больше 2:1). Известно, что частичное восстановление солевой системы этиленом приводит к существованию в катализаторе и SiCl_2 , и SiCl , которые способны с хлористым водородом давать кристаллические комплексы /228/ типа HClSiCl_2 ; H_3SiCl_5 . Для проверки предположения о возможности коалесценции частиц при образовании расплава на поверхности катализаторов был синтезирован комплекс однохлористой меди с хлористым водородом в присутствии воды и при контакте с атмосферой. Дифрактограмма поликристаллического образца (Приложение I, рис. I) показала отсутствие в его составе индивидуальных SiCl , SiCl_2 , $\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По спектрам ЭСДО (Приложение I, рис. 2) и ЭПР найдено примесное количество Si^{2+} , что свидетельствует о нестехиометричности образца. Основной термоэффект (Приложение I, рис. 3) при 418 К сопровождается потерей 18,77% массы образца, имеется эндоэффект 500 К и множество пиков на кривой ДТГ, максимумы которых совпадают со значениями термоэффектов для системы $\text{HCl}-\text{SiCl}-\text{SiCl}_2$. Расчет состава комплекса (Приложение I) привел к молекулярной формуле $\text{HClSiCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Наблюдаемые экспериментально при термолизе образца потери массы в пике 418 К хорошо совпадают с теоретическими для удаления $0,5\text{H}_2\text{O}$ и $0,5\text{Cl}$ из состава комплекса. Т.е. после пика 418 К состав образца соответствует нестехиометрическому, стабильному до 678 К (по потерям массы) соединению $\text{HClSiCl}_{1,5}$. Найденные /210/ для смеси $\text{HCl}-\text{SiCl}$ эндо-

Эффект 422 К и экзоэффект 428 К, которые можно объяснить процессами образования аниона SiCl_2^- (422 К) и упорядочения решетки (428 К) подтверждают расчетный состав комплекса (фазовый переход в анионной подрешетке SiCl_2^- при 418 К в нашем случае).

Полученные результаты указывают на возможность коалесценции частиц катализатора при температурах, соответствующих (см. табл. 4-1) процессам плавления или, в более широком смысле, процессам фазового разупорядочивания солевых систем, содержащих SiCl , SiCl_2 , KCl . В зависимости от реализующегося состава комплексов смещается и значение конкретного температурного интервала слипания частиц.

Проведенное рассмотрение термолитиза простых солевых систем показало, что в обычных условиях, моделирующих состояние солевого компонента при формировании катализаторов, даже "индивидуальные" соли дают в соответствующих температурных диапазонах ряд твердых фаз различного состава, расплавы и неупорядоченные структуры. Происходящие в них переходы "порядок-беспорядок" в соответствии с принципом Хэдвалла меняют кинетику процессов, протекающих при этих же температурах в сосуществующих с твердыми фазами, ускоряя их разложение с выделением HCl , Cl_2 и H_2O .

4.1.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ "МЕДЬСОДЕРЖАЩИЙ СОЛЕВОЙ КОМПОНЕНТ-НОСИТЕЛЬ" ПО ДАННЫМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

В разделе 4.1.1 было показано, что в медьхлоридной и калий-медьхлоридной солевой системе при термолитизе протекают сложные фазовые превращения. Выявление характера взаимодействия солевого компонента с носителем может явиться ключом к пониманию природы

активной фазы и механизма действия нанесенных катализаторов. Можно полагать, что в зависимости от концентраций солевого компонента в катализаторе, природы носителя изменяются как поверхностные состояния носителя, так и свойства активного компонента. Катализаторы с одинаковым содержанием солевого компонента, но на различных носителях могут иметь существенно отличающийся поверхностный состав и свойства, что до настоящего времени в литературе практически не рассматривалось.

Изменение концентрации солевого компонента на одном и том же носителе вызывает резкое различие в кривых ДТГ (т.к. кривые ДТГ адекватно отражают состояние системы - см. раздел 4.1.1 - то для упрощения рисунков кривые ДТА во многих случаях не приводятся).

В случае SiCl_2 на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4-7) происходит сдвиг наиболее интенсивного пика от 768 К у образца 8SiAl (α) до 753 К для 4SiAl (α) и 633 К (1SiAl (α)), что отвечает образованию расплава 60% мольн. SiCl и 40% мольн. SiCl_2 в случае образца 8SiAl (α) и плавлению бинарной эвктики 87% мольн. SiCl и 13% мольн. SiCl_2 для 1SiAl (α). Видно, что при взаимодействии с носителем система обогащается SiCl как за счет эффекта связывания солевого компонента поверхностными группами носителя, так и за счет внедрения Si^{2+} в решетку носителя. Действительно, уже для 1SiAl (α) (рис. 4-7, кривая I) проявляется пик 758, обусловленный образованием алюминатов меди (см. раздел 4.1.1). Вместе с тем, при сравнении кривых ДТГ SiCl_2 (рис. 4-2, кривая I) и 8SiAl (α) (рис. 4-7, кривая 3), а также исходной Al_2O_3 (не приводится), заметно появление слабых пиков 703 и 713 К.

Рассмотрим более подробно образец 1SiAl (α), т.к. на ката-

лизаторе с малым содержанием солевого компонента эффекты термоллиза собственно соли не маскируют чисто поверхностные явления. Исходный α - Al_2O_3 (содержащий метастабильные фазы оксида алюминия) теряет слабо связанную воду до 473 К, далее происходит постепенное удаление гидратно-гидроксильного покрова поверхности. При нанесении 1% Си (рис. 4-7, кривая I) проявляются отсутствующие у индивидуального носителя и соли эффекты с максимумами 498, 513, 583, 598, 613, 623 К и перегиб на кривой при 708 К. При сопоставлении с образцом $8\text{KAl}(\alpha)$ (рис. 4-8, кривая 4) видно, что часть пиков ДТГ в интервале 498-623 К характерны для поверхности оксида алюминия, содержащей ионы Cl^- , а пики при 703 К, 713 К (плечо 708 К) связаны с присутствием ионов меди. Т.к. после 473 К носитель не содержит физически сорбированной воды /107/, а солевой компонент - кристаллизационной (см. раздел 4.1.1.), то следует принять, что ряд рассмотренных пиков отвечает удалению координационно-связанной с оксидом алюминия воды, дегидроксилированию и потере атомов хлора, которые могут расселяться по поверхности при её взаимодействии с СК, в процессах дегидрохлорирования или дехлорирования.

Авторами /229/ обнаружено разложение KCl на поверхности пирекса и десорбция в газовую фазу выше 573 К хлора, хлорида водорода, причём при воздействии поверхности энергия активации разложения KCl (по сравнению с монокристаллом) снижается почти в 3 раза.

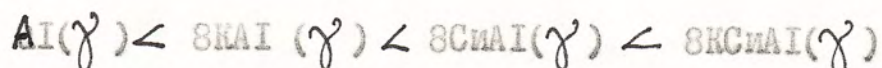
Нами для систем 8KSi , 8ClSi , 8KClSi масс-спектрометрически зафиксирована десорбция хлора

HCl , Температурная зависимость выделения HCl до 723 К имеет 3 максимума, но наибольшее количество хлористого водорода удаляется при первичной откачке без дополнительного нагрева (очевидно, это слабосвязанный HCl , который образовался при гидролизе соли в водном растворе и физически сорбирован поверхностью). Два других максимума существенно меньшей интенсивности находятся при температурах 593, 693 К - для KCl/SiO_2 ; 423, 593 К - для $\text{SiCl}_2/\text{SiO}_2$; 413, 603 К - для $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2/\text{SiO}_2$.

В системе $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}$ на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается аналогичная SiAl (α) картина (рис. 4-8). Основной пик 638 К (плавление KSiCl_3) для 8KSiAl (α) смещается для 4KSiAl (α) к 623 К (плавление эвтектики $\text{KSiCl}_2\text{-SiCl}_2$), следовательно, при взаимодействии с поверхностью солевой компонент обедняется по KCl . При уменьшении концентрации проявляются эффекты дегидратации - дегидроксилирования (дегидрохлорирования) поверхности (пики при 703 и 713 К); пики 560, 578 К (рис. 4-8, кривая 2) являются, вероятно, суммарными с дегидратацией гидроксохлоридов. Смещение максимума основного пика к 623 К (рис. 4-8, кривая 1) для 1KSiAl (α) свидетельствует о большем вкладе в пик 623 К плавления эвтектики эффектов 613, 623 К, которые при этом не фиксируются в явном виде. Как и у образца 1SiAl (α) присутствуют пики 703 и 713, связанные с воздействием ионов меди на гидратно-гидроксильный покров оксида алюминия.

При рассмотрении потерь массы катализаторами выше 473 К разделим потери ($\alpha\%$), вызванные разложением солевого компонента (673-773 К для больших концентраций SiCl_2 и 573-773 К для $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$) и собственно поверхностные явления, которые яснее видны при температурах 473-573 К (табл. 4-2 ÷ 4-4). В диапазоне

473-573 потери массы носителя на основе α - Al_2O_3 меньше, чем для $8\text{KAl}(\alpha)$, что, в свою очередь, меньше, чем для образца $8\text{SiAl}(\alpha)$. Значения "а" для $8\text{SiAl}(\alpha)$ и $8\text{KSiAl}(\alpha)$ примерно равны (табл. 4-2). Аналогично, потери массы для систем на основе γ - Al_2O_3 убывают в ряду



При введении в систему и катионов металла и анионов хлора потери массы возрастают. Это согласуется со способностью гидратно-гидроксильного покрова γ - Al_2O_3 к ионному обмену с Na^+ (центры брэнстедовской кислотности) и с Cl^- (основные группы OH) /230/, а также с возможностью обмена протонов кислотных центров на Si^{2+} /231, 232/. Поэтому наблюдается две группы пиков, отвечающих действию катиона на брэнстедовские центры (или обмену с ними) и аниона хлора - на основные группы OH. Если носитель - α - Al_2O_3 с примесью метастабильных фаз и малым количеством способных к обмену групп, то зависимость потерь массы от концентрации при 473-573 К (рис. 4-9, кривая I) имеет экстремальный характер. При увеличении концентрации солевого компонента интервал потери массы за счет освобождающейся в результате ионного обмена (или возмущающего воздействия в процессе сорбции) части гидратно-гидроксильного покрова, смещается в низкотемпературную область. Когда количество нанесенной соли настолько велико, что способными к удалению при более низкой температуре оказываются почти все центры соответствующей природы, то величина "а" уменьшается вследствие сдвига потерь массы в низкотемпературную область. Такая же модель следует и из смещения соответствующих пиков ДТГ при изменении концентрации СК на α - и γ - Al_2O_3 ($220 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Таблица 4.2

ПОТЕРИ МАССЫ ОБРАЗЦОМ ОТНОСИТЕЛЬНО НОСИТЕЛЯ (а% вес.)

Температ. интервал, К	Носитель α - Al_2O_3							
	Al	1СнAl	4СнAl	8СнAl	1КСнAl	4КСнAl	8КСнAl	8КАl
473-573	0,13	0,29	0,26	0,34	0,23	0,47	0,30	0,25
573-673	0,13	0,43	0,34	0,30	0,29	0,70	0,81	0,16
673-773	0,06	0,24	1,16	1,41	0,14	0,49	0,71	0,10

носитель γ - Al_2O_3								
473-573	0,83	2,20	2,18	2,73	2,54	2,81	3,12	1,54
573-673	0,72	1,67	1,78	2,68	0,77	1,88	2,20	1,29
673-773	0,83	1,92	1,16	3,42	0,63	1,59	2,66	-

Таблица 4.3

ПОТЕРИ МАССЫ ОБРАЗЦОМ ОТНОСИТЕЛЬНО НОСИТЕЛЯ (SiO_2), а% вес.

Температ. интервал, К	Si	8КСнSi	8СнSi	8К Si
473-573	0,74	2,26	1,79	1,30
573-673	1,13	2,76	2,75	1,26
673-773	1,05	2,26	2,24	0,91

Таблица 4-4

ПОТЕРИ МАССЫ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ, РАЗБАВЛЕННЫХ
ИНЕРТНЫМ ВЕЩЕСТВОМ, а% вес.

Солевая система	Температурный интервал, К		
	473-573	573-673	673-773
$SiCl_2$	0,07	-0,07 ^{х)}	4,66
$KCl \cdot SiCl_2$	1,19	0,97	2,13

Примечание: х) - увеличение массы образца при окислении $SiCl_2$ до Si_2OCl_2 или $SiOCl_2$.

Особенно отчетливо низкотемпературный сдвиг потерь массы виден на γ - Al_2O_3 (рис. 4-10, 4-11). При наложении рассматриваемого эффекта на дегидратацию слабо связанной воды максимум пика ДТГ смещается от 373 К (γ - Al_2O_3 , рис. 4-10, кривая 1) до 403-413 К для образцов 8SnAl (γ) и 8KSnAl (γ) (рис. 4-11, кривая 3). В отличие от α - Al_2O_3 , для γ - Al_2O_3 в изученном диапазоне концентрации зависимость потерь в интервале 473-573 К не экстремальна (рис. 4-9, кривая 2) из-за большого числа гидроксилсодержащих центров, но обладает тенденцией к насыщению, что обусловлено теми же причинами, как и в случае α - Al_2O_3 .

Для катализаторов на основе γ - Al_2O_3 также имеются две группы пиков в области 483-613 К, 598 и 711 К (последняя заметна лишь у образца 8SnAl (γ)). Это вызвано маскирующим действием пика 723 К (рис. 4-10, кривая 1), отвечающего переходу хорошо окристаллизованного бемита γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ в γ - Al_2O_3 [107]. Усиление пика 723 К для 8KAl (γ) (рис. 4-11, кривая 4) вероятно связано с частичным замещением структурных амфотерных OH -групп хлором в процессе газового перехода и большей полнотой его протекания. Смещение бемитного пика к 743-748 К (рис. 4-10, кривая 2) происходит из-за наложения на него отсутствующего в явном виде пика внедрения Ca^{2+} в носитель (758 К).

Нанесение на γ - Al_2O_3 солевые системы не показывает эффектов плавления ни в случае SnCl_2 , ни в случае $\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$ (рис. 4-10, 4-11), а присутствуют только пики, связанные с влиянием соли на поверхность носителя. Это указывает на то, что на γ - Al_2O_3 SnCl_2 в основном взаимодействует с носителем, а избыточная часть солевого компонента распределена по поверхности так, что при термоллизе не дает плавящихся составов. Кривые термичес-

ного анализа образцов $KSiAl(\gamma')$ в интервале 473-773 К практически идентичны кривым образцов $SiAl(\gamma')$ с малым содержанием меди. Следовательно, при нанесении и термолизе $KSiSiCl_2$ на $\gamma'-Al_2O_3$ в значительной мере происходит "расслоение" солевого компонента без образования существенных количеств $KSiSiCl_3$ на поверхности катализатора и, в результате взаимодействия с носителем, система в целом близка к $SiAl(\gamma')$. Отсутствие эффектов плавления нельзя объяснить маскирующим воздействием потерь массы носителем, т.к. на силикагеле, который теряет больше (табл. 4-2 и 4-3), имеются четко выраженные пики образования расплавов (рис. 4-12). Отсутствие комплекса на $\gamma'-Al_2O_3$ ($220 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$) после термообработки выше 523 К показано также методом ЭСДО, подробные результаты которого изложены в разделе 4.6.3.

Если для 473-573 К потери массы образцами $8SiAl(\alpha)$ и $8KSiAl(\alpha)$ примерно равны, то для силикагеля

$a_{8KSiSi} < a_{8KSiAl}$, что указывает на различие в состоянии солевого компонента на этих носителях. Для $8SiSi$ характерны потери массы под влиянием соли и образование расплава $SiSiCl$ (пик 693 К). Кривая ДТТ образца $8KSiSi$ (рис. 4-12, кривая 4) на участке 573-773 К практически совпадает с кривой ДТТ для $1SiAl(\alpha)$ (рис. 4-7, кривая I) и на ней полностью отсутствуют эффекты плавления $KSiSiCl_3$. Из этого следует, что в результате взаимодействия солевой системы с силикагелем медь на поверхности образца $8SiSi$ при высоких температурах находится в основном в виде $SiSiCl$, а для образца $8KSiSi$ - в виде эвтектики $SiSiCl-SiSiCl_2$, с избытком $SiSiCl$ (пик 653 К). Это же видно из одинаковых потерь массы в диапазоне температур 573-773 К (табл. 4-3) для $8SiSi$ и

8КСiSi. При термоллизе на развитой поверхности особо чистого силиката SiCl₂ в значительной мере превращается в SiCl (с последующим протеканием возможных для него в присутствии O₂ реакций) и интенсивно выделяется HCl, идентифицированный масс-спектрометрически.

Следует отметить, что несмотря на отсутствие расплавов, характерных для исходного солевого компонента, на носителе с развитой поверхностью (или при достаточно малых концентрациях СК относительно поверхности) в катализаторах могут реализоваться неупорядоченные состояния со сложной анионной хлорокупратной подрешеткой, близкой к существующей в системе KCl-SiCl-SiCl₂. Этим, например, может быть вызвано появление эффектов 498,513, 583,598,623 К для KSiAl(α) (рис.4-7), 598 для 4SiAl(γ ,220) (рис.4-10), 623 К для 8SiSi (рис.4-12). Отсутствие аналогичных эффектов для катализаторов KSiAl(γ ,220) позволяет предположить более активное взаимодействие KCl.SiCl₂ по сравнению с SiCl₂ в процессе термоллиза с поверхностью γ -Al₂O₃.

Под влиянием солевого компонента облегчена дегидратация - дегидроксилирование поверхности носителя, но возможно также и обратное воздействие - более активное разложение солей. Исходный α -Al₂O₃ тернет 0,72% массы в диапазоне 473-1273 К и, очевидно, облегченное удаление гидратно-гидроксильного покрова не должно превышать эту величину. В случае таких же потерь массы избыточным SiCl₂, как и у индивидуального препарата (табл. 4-4), для образца 8SiAl(α) это составило бы 0,71% в интервале 473-773 К. Суммарные возможные потери равны 1,43%, что существенно меньше экспериментального значения 2,05% (табл.4-9). Аналогичное рассмотрение для 8KSiAl(α) дает расчетное значение

2,25% против экспериментального 2,17% (табл. 4-2). Можно сделать (по крайней мере для SiCl_2) вывод о более легком разложении солевого компонента на поверхности катализатора.

Нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($220 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) солевые системы не показывают эффектов плавления вплоть до 8% вес. Си в катализаторе, однако для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью $120 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ наблюдается эндоэффект плавления при 648 К (эвтектика $\text{SiCl}-\text{SiCl}_2$) и эндоэффект 558 (рис. 4-10, кривая 5), являющийся, по-видимому, суммарным от дегидратации гидроксохлоридов и структурных переходов в комплексных анионах. Найденное по смещению и исчезновению эффектов плавления солевого компонента обеднение поверхностного состава по ионам Si^+ , K^+ при взаимодействии с носителем обусловлено не только связыванием ионов гидроксильным покровом, как следует из динамики дегидроксилирования, но и объемным взаимодействием солей с метастабильными фазами оксида алюминия, внедрением ионов в октаэдрические и тетраэдрические вакансии решетки Al_2O_3 . Это отражается на термограммах пиком 758 К уже для $\text{KSiAl}(\alpha)$ и $\text{KSiAl}(\alpha)$ и в образовании идентифицированных рентгенографически алуминатных структур. Рассмотрим более подробно зависимость появления эффектов плавления от величины поверхности носителя. Для катализатора $\text{SiAl}(\gamma, 220)$ с учетом островкового распределения солевого компонента всего на 4-10% развитой поверхности исходного носителя (рассчитано из данных /233/) и 1-3% вес. Si^{2+} , входящих в решетку окиси алюминия с поверхностью $150 \cdot 10^3 - 220 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ /63/, оценка (см. Приложение 2) толщины островка (солевого кластера) дает величину 2-6 монослоев, а для $\text{SiAl}(\gamma, 120)$ - 4-8 монослоев. В /234/ обсуждено изменение состояния вещества в случае, когда

"кристаллическая" фаза представляет собой мультислой, адсорбированный на подложке и показано, что с уменьшением числа слоев адсорбата исчезает различие между "кристаллической" и "жидкой" (расплавленной) фазами. Обнаруженное отсутствие эффектов плавления солевого компонента в медьхлоридных катализаторах на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с развитой поверхностью получает естественное объяснение на базе образования структур, для которых характерен нарушенный дальний порядок вследствие их сильной дефектности и весьма малых размеров.

Можно сделать следующие выводы:

1. Медьхлоридные катализаторы окислительного хлорирования углеводородов являются многокомпонентными гетерогенными системами, которые могут включать в себя как расплавы различного состава, так и сосуществующие с ними твердые фазы, образующиеся при термолизе солевого компонента;

2. В каталитических системах солевой компонент взаимодействует с носителем с возникновением новых фаз и структур, в результате чего на разных носителях катализаторы с равным нанесенным количеством солевого компонента обладают разным поверхностным составом. Образование поверхностных расплавов зависит от природы носителя и концентрации солевого компонента;

3. При термолизе на носителях с развитой поверхностью происходит "расслоение" солевой системы $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$ с образованием характерных для $\text{KCl}/\text{носитель}$ и $\text{SiCl}_2/\text{носитель}$ поверхностных состояний, в последних, причем могут реализовываться сложные хлорокупратные структуры, обладающие анионной подрешеткой, близкой к возникающим в системе с калием ($\text{KCl}-\text{SiCl}-\text{SiCl}_2$).

4. Отсутствие расплавов объясняется образованием сильно дефектных структур микроскопических размеров с нарушенным дальним порядком в зависимости от концентрации солей, величины удельной поверхности и химической природы носителя;

5. Под влиянием солевого компонента значительно облегчается удаление молекул воды и гидроксильных групп с поверхности носителя;

6. В составе катализатора солевой компонент из-за взаимодействия с носителем разлагается легче, чем индивидуальная солевая система. Возникающие при этом хлор и хлорид водорода, частично хемосорбируются носителем;

7. При термолизе изученных систем наблюдается эффект Хэдвалла, что позволяет методом дифференциальной термогравиметрии идентифицировать фазовые превращения и переходы типа "порядок-беспорядок" в кристаллических решетках при нагреве системы.

4.2. ФОРМИРОВАНИЕ МЕДЬХЛОРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА НОСИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОГРАФИИ

В предыдущем разделе методом термического анализа показано взаимодействие солевого компонента с носителями различной природы и структуры (оксид алюминия и силикатгель), а также изучены процессы, происходящие при термообработке на воздухе с избыточным по отношению к указанному взаимодействию солевым компонентом.

Одним из прямых методов, позволяющих идентифицировать характер образующихся фаз и их превращения и детализировать представление о каталитических системах является метод РФА.

Для более корректной интерпретации дифрактограмм катализаторов первоначально были изучены рентгенограммы модельных соединений. Препарат SiCl_2 , полученный дегидратацией кристаллогидрата в вакууме, содержит кроме SiCl_2 незначительные количества SiCl и гидроксохлоридов вида $\text{Si}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Si}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ или $\text{Si}(\text{OH},\text{Cl}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, имеется ряд слабых максимумов, которые могут принадлежать аутокомплексным солям SiCl_2 и SiCl . Синтезированный комплекс $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$, несмотря на стехиометричность приготовления, кроме KSiCl_3 содержит некоторое количество K_2SiCl_4 , а также SiCl_2 и гидроксохлориды вида $\text{Si}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Исходная высокотемпературная модификация оксида алюминия, обозначаемая далее как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержит метастабильные фазы (рис. 4-13, кривая I), идентифицированные как β -, θ -, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ /197/. Отсутствие в системе по данным атомно-абсорбционного анализа заметных количеств других металлов позволяет утверждать, что зафиксированные рефлексы принадлежат именно метастабильным Al_2O_3 .

Сразу после нанесения KCl на оксид алюминия происходит объемное взаимодействие с метастабильными фазами Al_2O_3 . В образце $8KAl(\alpha)$ исчезают линии, соответствующие (рис. 4-13, кривая 2) $\beta-Al_2O_3$ ($d=0,388; 0,177$ нм), $\gamma-Al_2O_3$ ($d=0,262, 0,192$ нм), δ - и $\epsilon-Al_2O_3$ ($d=0,231$ нм), а также сильно уменьшаются рефлексы $\epsilon-Al_2O_3$. Одновременно с этим проявляются некоторые линии $KAlO_2$ и изменяется соотношение интенсивностей линий δ -формы оксида алюминия в тех случаях, когда имеются совпадающие с ними линии $KAlO_2$. После термообработки при 673 К образца $8KAl(\alpha)$ линии KCl практически не изменяются, но становятся заметными все наиболее сильные рефлексы $KAlO_2$ (в т.ч. несмешанные, а именно $d=0,273, 0,231, 0,135$ нм). В пользу образования в системе алуминатных структур с последующим упорядочением $KAlO_2$ свидетельствует изменение интенсивности смешанной линии (обусловленной как $\alpha-Al_2O_3$, так и $KAlO_2$) с $d=0,0238$ нм по отношению к интенсивности линии только корунда с $d=0,348$ нм. Если для исходного оксида алюминия это отношение составляет 63%, то после термообработки $8KAl(\alpha)$ оно возрастает до 76%.

Полученные результаты доказывают влияние подложки на рост кристаллов с преимущественной ориентацией некоторых кристаллографических плоскостей, определяемой структурой поверхности. Если первоначально видны слабые рефлексы $KAlO_2$, а наиболее интенсивный ($d=0,272 \text{ \AA} / 197/$) отсутствует, то после сильного взаимодействия солевого компонента с носителем при повышенных температурах, возникают более совершенные кристаллы, дающие весь набор дифракционных максимумов.

Более сложное взаимодействие происходит при формировании медьсодержащих катализаторов. Для образца $8CuAl(\alpha)$, кроме обра-

зования хорошо идентифицируемых фаз SiCl_2 ($d=0,568, 0,291$ нм), $\text{Si}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ($d=0,547, 0,493, 0,225$ нм) и частичного исчезновения метастабильных фаз или изменения (рис. 4/3, кривая 3) интенсивности их рефлексов (в меньшей степени, чем в случае KCl), обнаруживается по одной индивидуальной линии, которые следует отнести к $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ и SiAl_2O_4 . Метастабильные оксиды алюминия обладают структурой дефектных шпинелей /235,236/, в которых имеются октаэдрические и тетраэдрические пустоты. Внедрение ионов меди (II) в эти пустоты приводит при высоких температурах к образованию SiAlO_2 /56,58/, также шпинельного строения. При взаимодействии аммиаката меди с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ шпинель обнаруживается рентгенографически уже при 573 К /237/, а согласно /92,238/ и SiAlO_2 может обладать шпинельной структурой. В таблице 4-5 представлены интегральные интенсивности смешанных линий, принадлежащих и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, и метастабильным формам оксида алюминия с $d = 0,14$ нм, $0,137$ нм относительно линии только корунда $d=0,348$ нм для двух и трехкомпонентных, прокаленных и непрокаленных систем. Первоначальное уменьшение интенсивности линий на дифрактограмме носителя при пропитке вызывается исчезновением метастабильных фаз оксида алюминия при его взаимодействии с нанесенными SiCl_2 или $\text{KCl}\cdot\text{SiCl}_2$. Образование при термообработке образцов окристаллизованных алюминатов меди шпинельного типа приводит к увеличению интенсивности смешанных линий. Рефлексы метастабильных фаз Al_2O_3 исчезают и возникают линии, которые обусловлены алюминатными структурами. В исходном $8\text{SiAl}(\alpha)$ содержатся также незначительные количества $\text{SiCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,308$ нм), $\text{Si}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,702, 0,564, \text{нм}$), $\text{Si}(\text{OH}, \text{Cl})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,200$ нм). После прогрева содержание гидроксхлоридов уменьшается (например, относи-

95

тельная интенсивность индивидуальной линии $\text{Si}_2(\text{OH})_3\text{Si}$ а 0,574 нм в процентах к линии корунда а 0,174 нм (снижается от 89% до 51%) при этом возрастает интенсивность рефлексов SiSi_2 и появляются очень слабые линии высокотемпературной модификации SiSi (а 0,321, 0,200, 0,195 нм).

Таблица 4-5

ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ С а 0,137 и 0,140 нм НА ДИФРАКТОГРАММАХ НОСИТЕЛЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

d, нм	Относительные интегральные интенсивности максимумов на дифрактограммах образцов в (%) к линии корунда а 0,348 нм				
	Al (d)	8SiAl (d)	8KSiAl (d)	8SiAl (d) 4000°	8KSiAl (d) 400°
0,140	64	57	39	79	114
0,137	105	92	61	114	156

Таким образом, при формировании катализатора на основе $d\text{-Al}_2\text{O}_3$ сразу на стадии пропитки образуются многокомпонентные медьсодержащие системы. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что даже при относительно умеренных температурах происходит объемное взаимодействие солевого компонента с метастабильными фазами оксида алюминия, ведущее к внедрению ионов меди в решетку носителя и образованию при дальнейшем прогреве шпинельных фаз аллюминатов меди.

93

Механизм происходящего объемного взаимодействия конкретизируют развитые авторами /109,239/ представления о структуре низкотемпературных форм оксида алюминия, на основании которых

они делают вывод об образовании твердых растворов между двух- и трехвалентными катионами и переходными формами Al_2O_3 не путем заполнения вакансий в структуре носителя, а при замещении определенных тетра- и октаэдрических позиций в структуре "про-тошпинели". С ростом температуры и с удалением гидроксильных групп, искажающих анионный каркас /109/ - что в присутствии ионов хлора должно происходить более интенсивно - алуминатные соединения будут приближаться по структуре к шпинели.

Еще более сложная композиция возникает при нанесении на оксид алюминия комплекса $KCl \cdot SiCl_2$. В свежеприготовленном образце $8KSiAl(\alpha)$ были определены по индивидуальным линиям и соотношению интенсивностей фазы $KSiCl_3$, K_2SiCl_4 , $K_2SiCl_4 \cdot 2H_2O$, $SiCl_2$, а также, предположительно (в связи с малыми изменениями в интересующей области углов θ дифрактограммы образца (рис. 4-13, кривая 4) по сравнению с дифрактограммой носителя) алуминаты меди. После термообработки системы и кристаллизации расплава солей на носителе значительно уменьшается содержание $KSiCl_3$ и K_2SiCl_4 . Одновременно с этим проявляются линии, соответствующие $KAlO_2$ (d 0,272, 0,232 нм), $K_2Al_2O_4 \cdot 3H_2O$ (d 0,359 нм), высокотемпературной модификации $SiCl$ (d 0,322, 0,195 нм), оксихлоридам вида $Si_2(OH)_3Cl$ (d 0,503, 0,181 нм) и $KAlCl_4$ (d 0,387, 0,313 нм). Наличие этих соединений указывает на частичный распад комплекса $KSiCl_3$ при взаимодействии с носителем и химическую коррозию носителя под действием солевого компонента.

При нанесении $SiCl_2$ на $\gamma-Al_2O_3$ ($120 \cdot 10^3$ м²/кг) с последующей сушкой, вследствие того, что весь носитель является метастабильной окисью алюминия, процесс образования алуминатов меди протекает до конца. На рентгенограммах это отражается в ви-

де изменения формы линий рефлексов носителя в результате наложения на них линий дефектных алюминатов меди. Также образуются гидроксохлориды меди вида $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ и, в зависимости от кислотно-основных свойств и степени окристаллизованности носителя, ряд других соединений, в том числе продукты хлорирования оксида алюминия соевым компонентом. Большая величина поверхности носителя позволяет зафиксировать влияние подложки на структуру образующегося на поверхности и связанного с оксидом алюминия солевого компонента. Например, (рис. 4-14, кривые 4,5) в образце $\text{KAl}(\gamma 220)$ искажение структуры KCl проявляется в смещении рефлексов (d 0,3186, 0,2243, 0,1825 нм) относительно найденных для $\text{KAl}(\gamma)$ d 0,3143, 0,2227, 0,1816 нм и табличных /36/ d 0,3146, 0,2224, 0,1816 нм.

Взаимодействие $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$ с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд.}} 220 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) приводит к тому, что ряд рефлексов, присущих носителю, на дифрактограммах не проявляется (например, d 0,2298 нм). При этом возникают алюминатные структуры, а часть солевого компонента в образце $\text{KCuAl}(\gamma)$ образуют KCuCl_3 и K_2CuCl_4 (рис. 4-14, кривая 2), рефлексы которых (табл. 4-6) в основном налагаются друг на друга. Однако термообработка $\text{KCuAl}(\gamma)$ приводит к исчезновению (рис. 4-14, кривая 3) линий, характерных для системы $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$, и появлению рефлексов индивидуального KCl . Все остальные фазы, об образовании которых свидетельствует изменение формы линий дифрактограммы в области углов $0-13-18^\circ$ аморфизованы. Данные результаты подтверждают сделанный в разделе 4.1 вывод о разложении комплекса $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$ при термолизе на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В /68/ методом ЭПР показано, что на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при концентрации двухвалентной меди меньше 2% вес. (Cu^{2+} не обнаруживает-

Таблица 4-6

МЕЖПЛОСКОСТНЫЕ РАССТОЯНИЯ (нм) ДЛЯ НАИБОЛЕЕ ИНТЕНСИВНЫХ РЕФЛЕКСОВ
НА ДИФРАКТОГРАММАХ ОБРАЗЦОВ СОЛЕВОГО КОМПОНЕНТА И КАТАЛИЗАТОРОВ

K_2SiCl_6 а)	$K_2SiCl_4 \cdot 2H_2O$ б)	K_2SiCl_4 в)	γ - Al_2O_3	γ - Al_2O_3 8КСМА1(γ), 423К	8КСМА1(γ), 673К	8КА1(γ), 423, 673 К
0,733		0,737				
0,689		0,682				
0,540	0,542		0,554			
0,367		0,366				
0,318	0,3164	0,313	0,3200	0,3186		0,3186
0,306	0,3072	0,304	0,3099			
0,2856		0,284				
0,2714	0,2711	0,270	0,2738			
0,2698						
0,2629	0,2635		0,2659			
0,2572		0,256	0,248			
0,2271		0,230				
0,2222						
	0,1977		0,199	0,199	0,2243	0,2243
				0,1956	0,200	0,199
				0,1877	0,1973	
		0,140	0,1400	0,1400		1,1825
						0,1412
						0,1400

Примечание: приведены рефлексы с интенсивностью по данным ASTM /197/ больше чем -
а) 40%, б) 25%, в) 20% .

ся ЭПР) существуют изолированные ионы меди, а при большей концентрации они агрегированы в кластеры. Авторами /237/ рентгенографически найдено образование CuAl_2O_4 для окиси меди на γ - Al_2O_3 при концентрации меди до 9% вес., причем установлено, что прочно связанная с носителем в виде мелкодисперсного алюмината (область когерентного рассеяния 4,6 нм) медь составляет лишь около 3% вес. В нашем случае значительная часть меди в образце $\text{KCuAl}(\gamma)$ находится в виде отдельных фаз на поверхности носителя. Из результатов эксперимента следует, что помимо образования алюминатов меди и калия, а также продуктов хлорирования носителя соевым компонентом, избыточная относительно внедрения в решетку оксида алюминия доля медьсодержащей фазы существует на поверхности подвергнутого термообработке $\text{KCuAl}(\gamma)$ изолированно от фазы KCl. Сравнение рентгенограмм катализаторов на основе γ - Al_2O_3 ($120 \cdot 10^3$ и $220 \cdot 10^3$ м²/кг) показывает, что в отличие от хорошо окристаллизованной фазы KCl, медьсодержащий компонент является чрезвычайно мелкодисперсным и аморфизация увеличивается с ростом величины поверхности. Эти явления, усиливающиеся при термолизе, имеют место и сразу после первичной сушки пропиточного катализатора.

Таким образом, найденное по результатам термического анализа в разделе 4.1 образование при соответствующих температурах сильно дефектных структур с нарушенным дальним порядком (мультифазой соевого компонента) наблюдается и при обычных температурах. Это указывает на то, что кроме аморфизации, связанной с процессами плавления и предплавления, часть соевого компонента стабилизируется на поверхности в рентгенсаморфном состоянии на адсорбционных центрах (природа которых рассмотрена в разделе

4.4) или, другими словами, медьсодержащий избыточный солевой компонент "сшит" с поверхностью носителя. Для оксидных катализаторов образование закрепленных на поверхности носителя структур ранее было обнаружено /57/ в высокодисперсных системах SiO-силикагель и SiO-алюмосиликат.

Изменение по сравнению с носителем формы линии (контура) дифрактограммы солевых катализаторов на основе алюмосиликата (в области углов $2\theta = 3 - 14^\circ$) (рис. 4-15) указывает на происходящее при формировании катализатора, как и в случае систем на оксиде алюминия, взаимодействие солевого компонента с носителем. Только анализ совокупности экспериментального материала позволяет вследствие наложения дифракционных максимумов образующихся соединений на рефлексы носителя зафиксировать происходящие в системах изменения.

Гидрохлорид меди вида $\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, найденный в образце 8CuAlSi , обладает рефлексом $d = 0,377$ нм, который характерен и для носителя, однако отсутствует в образцах 1CuAlSi и 3CuAlSi , что свидетельствует об исчезновении этого рефлекса алюмосиликата и изменении структуры носителя при формировании катализатора. Хлорид меди (II) настолько сильно химически взаимодействует с алюмосиликатом, что линии фазы собственно CuCl_2 чрезвычайно слабы даже в рентгенограмме образца 8CuAlSi (в отличие от этого, в образце 3CuAlSi KCl обладает сильными рефлексами), появляется фаза CuCl ($d = 0,312, 0,193, 0,164$ нм). Вместе с тем, уже на дифрактограмме образца 1CuAlSi хорошо видны рефлексы гидрохлоридов меди вида $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ или $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ ($d = 0,550, 0,231$ нм), но идентифицировать фазы при этом не удается. Для 8CuAlSi наиболее интенсивные рефлексы ($d = 0,5539, 0,2649$ нм) также принадле-

нат гидроксохлоридам, что свидетельствует об их селективном образовании. В образце 8KSiAlSi найдены фазы KSiCl_3 , SiCl и KAlO_2 . Отсутствие части рефлексов KSiCl_3 на рентгенограмме образца 8KSiAlSi объясняется ориентированным ростом кристаллов, т.к. остальные значения межплоскостных расстояний соответствуют табличным /197/. Наиболее сильными после рефлексов KSiCl_3 являются линии с d (0,5471, 0,4983, 0,3426, 0,1695, 0,1600, 0,1568, 0,1551 нм) - суммарные рефлексы фаз гидроксохлоридов меди, основные из которых - соединения вида $\text{Si}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ и $\text{Si}(\text{OH})\text{Cl}$.

Сравнение дифрактограмм системы $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$ (рис. 4-16), а также KCl или SiCl_2 на разных носителях, показывает, сколь существенную роль играет природа и структура носителя в формировании катализатора. Наличие вакантных октаэдрических и тетраэдрических позиции обуславливает возможность их занятия ионами меди, для которых наиболее энергетически выгодными являются /240/ плоско-квадратная и октаэдрическая координация, а стабилизации в тетраэдрическом окружении способствует энтропийный фактор, т.к. при переходе $\text{Si}^{2+}_{\text{Oh}} \longrightarrow \text{Si}^{2+}_{\text{Td}}$ энтропия системы возрастает. Т.е. в зависимости от соотношения концентрации октаэдрических и тетраэдрических дефектов носителя, температуры обработки катализатора возникает различный набор структур внедрения даже на носителях одной химической природы. Избыточная относительно взаимодействия с образованием объемных фаз внедрения и поверхностных шитых структур "солевой компонент - носитель" часть наносимой меди существует на поверхности катализатора в ряде соединений, вид которых определяется кислотно-основными свойствами поверхности носителя, условиями нанесения и последующей термооб-

обработки. В нашей работе /63/ показано, что на поверхности γ - Al_2O_3 с большим числом OH-групп анионного характера гидроксохлориды меди образуются легче, так как структурные гидроксилы аморфных алюмосиликатов могут быть как кислотными, так и основными /117/, возникновение на алюмосиликатном носителе гидроксохлоридов меди свидетельствует о большом количестве анионных OH-групп и их доступности для ионного обмена при пропитке носителя соевым компонентом.

Каталитические системы на особо чистом силикагеле с очень большой поверхностью ($570 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) оказались рентгеноаморфными, что указывает на значительный вклад свитых структур, и в дальнейшем методом РФА их не рассматривали. Вместе с тем, данные раздела 4.1 (рис. 4-12) говорят о достаточно большой, позволяющей фиксировать расплавы толщине соевых кластеров, и, соответственно, об относительно малой концентрации центров, способных закрепить соевый компонент, на поверхности особо чистого силикагеля.

Катализаторы, полученные нанесением СК из водного раствора на силикагель КСКГ при малых концентрациях соевого компонента также являются практически рентгеноаморфными. На фоне изменений в галло от аморфного кремнезема (перегибы и плечи на кривых 1, 2 рис. 4-17) в области $\theta=13-17^\circ$ и относящихся к KSiCl_3 , K_2SiCl_4 , $\text{K}_2\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеются лишь очень слабые пики, указывающие на присутствие упорядоченных фаз. При увеличении концентрации (рис. 4-17, кривая 3) до 8% Си проявляются некоторые суммарные рефлексы от этих трех фаз, причем в связи с ориентирующим влиянием подложки на рост кристаллитов и наложением рефлексов,

интенсивность их не соответствует /197/.

Для детализации картины были сняты дифрактограммы с чувствительностью в 2,5 раза выше, чем на рис. 4-17. Оказалось, что кроме смешанных рефлексов, на рентгенограммах присутствуют индивидуальные линии соединения K_2SiCl_4 (d 0,882 нм), $KSiCl_3$ (d 0,664, 0,293, 0,2714, 0,211, 0,207 нм), $K_2SiCl_4 \cdot 2H_2O$ (d 0,1977, нм), $SiCl_2 \cdot 2H_2O$ (d 0,220, 0,1707, нм), $Si_2(OH)_3Cl$ (d 0,2403 нм), KCl (d 0,2233, 0,1817 нм), $SiCl$ (d 0,163, 0,1915 нм). Основными фазами являются в свежеприготовленных образцах $K_2SiCl_4 \cdot 2H_2O$, $KSiCl_3$, K_2SiCl_4 , остальные - примесные. В связи с тем, что рефлексы указанных основных фаз очень близки /197/ или совпадают, для более корректной идентификации состояний солевого компонента была исследована динамика происходящих изменений в рентгенограммах при нагреве образца в высокотемпературной камере РПВТ.

Повышение температуры от комнатной до 348 К и, затем до 403 К резко снижает интенсивность рефлексов d 0,264, 0,271 нм, а для d 0,307, 0,317 нм она практически не меняется. Это указывает, что если интенсивность первых двух линий определяется в основном вкладом структур $K_2SiCl_4 \cdot 2H_2O$, то двух других - $KSiCl_3$ и K_2SiCl_4 , количество которых возрастает при дегидратации кристаллогидратов. Дальнейший рост температуры аморфизует солевой компонент, но рефлексы изменяются по-разному. На рис. 4-18 представлены участки дифрактограмм в области углов $2\theta = 11-15^\circ$. Видно, что в зависимости от температуры меняется интенсивность и количество смешанных линий, соответствующие значения d сдвигаются по сравнению с известными для правильных кристаллов $KSiCl_3$ и K_2SiCl_4 . К 573 К (рис. 4-18) возникает состояние соле-

вого компонента, характеризуемое в этой области углов θ рефлексами d 0,700 и 0,737 нм. Для индивидуальных $KSiCl_3$ найдены /197/ d 0,733, 0,689 нм с интенсивностями 65 и 100%, а для K_2SiCl_4 - 0,737 нм с относительной интенсивностью 20%. Это указывает на то, что на поверхности силикагеля при 573 К реализуются состояния солевого компонента со структурой, близкой к структуре K_2SiCl_4 . При дальнейшем нагреве система становится рентгеноаморфной, выше 723 К из нее выкристаллизовываются оксиды меди вида $6SiO \cdot Si_2O$ (d 0,404 нм) и SiO (d 0,232, 2,52 нм), образующиеся при окислении кислородом воздуха.

Полученные в разделе 4.2 экспериментальные данные указывают на то, что:

1. В нанесенных медьхлоридных катализаторах окислительного хлорирования углеводородов уже на стадии пропитки носителя раствором $KSiCl_3$ или $KCl \cdot SiCl_2$ происходит химическое взаимодействие солевого компонента с объемом решетки носителя (метастабильные оксиды алюминия, аморфный алюмосиликат), усиливающееся при термоллизе и приводящее к модифицированию носителя, возникновению сложной многофазной системы, конкретный вид которой зависит от природы носителя, вида соли, ее концентрации и условий термообработки.

2. Непосредственно на геометрической поверхности носителя образуются слитые состояния солевого компонента, характеризуемые значениями межплоскостных расстояний d , близкими к существующим для комплексной соли K_2SiCl_4 .

3. В составе катализатора, несмотря на стехиометричность нанесения солевого компонента $KCl:SiCl_2=1:1$ в результате химической коррозии развитой активной поверхности носителя комплекс $KSiCl_3$

может существовать только как одна из реализующихся фаз.

4. Структура носителя оказывает влияние на кристаллизацию избыточного солевого компонента, вызывая ориентированный рост кристаллов.

5. На алумосиликатном носителе в отличие от других селективно образуются гидроксохлориды меди, в виде которых существует значительная часть нанесенного солевого компонента.

4.3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФАЗЫ В МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ТЕРМОВАКУУМНЫХ КРИВЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Были изучены модельные солевые системы и катализаторы (8%Si) на Al_2O_3 (10^4 и $220 \cdot 10^3$ м²/кг) и особо чистом силикате-ле ($570 \cdot 10^3$ м²/кг), полученные по обычной методике (см. раздел 3.1.1 и 3.1.3). Кроме образцов, приготовленных пропиткой эквивалентной смесью KCl и $SiCl_2$, исследованы системы $(Si+K)Al(\alpha)$ и $(K+Si)Al(\alpha)$, отличающиеся порядком нанесения солевого компонента и обозначенные соответственно тому, какой солью ($SiCl_2$ или KCl) первоначально пропитывали носитель.

Компоненты каталитических систем дают хорошо отличимые друг от друга ТВЭ-кривые (рис. 4-19). Значения β и E_σ чувствительны к генезису образцов (рис. 4-19, кривые 1, 3 а, в). ТВЭ-кривые исследованных Al_2O_3 (рис. 4-19, кривые 4, 5) практически идентичны друг другу. Полученные значения E_σ меньше типичных для $\gamma-Al_2O_3$ /199/ E_σ 1,6-1,8 эв., а проводимость на 3-4 порядка выше. Это согласуется с наличием в обоих носителях найденных рентгенографически небольших количеств $\beta-Al_2O_3$, которая обладает суперионной проводимостью /115, 241/, что и определяет электрические свойства данных носителей. Для $SiCl_2$ (рис. 4-19, кривая 2) получено только одно значение энергии активации проводимости при каждой конкретной температуре вакуумирования, что указывает на близость состава системы в целом к $SiCl_x$ при $1,75 < x < 2$ /93/, однако при $T_{\text{вак.}} \approx 473$ К за счет большего удаления решеточного хлора и возникновения сильно дефектных структур с высокой про-

водимостью /199/ в местах электрических контактов резкое снижение E_6 может обуславливаться переносом заряда между состояниями меди с разной валентностью.

Нанесение SiCl_2 на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически не меняет (рис. 4-19 (а), кривая 6) электрических характеристик носителя (рис. 4-19 (а), кривая 4). Т.к. взаимодействие SiCl_2 с носителем уменьшает содержание метастабильных фаз оксида алюминия, то незначительное увеличение (рис. 4-19 (а), кривые 6, 4) E_6 при почти неизменной по сравнению с $\text{Al}(\alpha)$ электропроводностью для малых $T_{\text{вак}}$. (рис. 4-19 (б), кривые 4, 6) указывает на островковое распределение СК по поверхности носителя и подтверждает ранее найденное из адсорбционных данных существование островков СК /50/ в катализаторе. Происходящее с ростом $T_{\text{вак}}$ увеличение проводимости за счет большей подвижности солевого компонента и возникновения электрических контактов между ранее изолированными островками СК компенсирует уменьшение проводимости из-за образования алюминатов меди, вид же кривых ТВЭ системы $\text{SiAl}(\alpha)$ близок к кривой для $\text{Al}(\alpha)$. В отличие от SiCl_2 введение KCl резко повышает E_6 (рис. 4-19 (а), кривая 7), проводимость при низких температурах падает на несколько порядков (рис. 19 (б)) и лишь при высоких $T_{\text{вак}}$ приближается к $\alpha\text{Al}(\alpha)$. Т.о. KCl эффективно нарушает состояние суперионной проводимости с образованием алюмината калия и избыточного KCl , также распределенного изолированными островками на поверхности носителя (при сплошном покрытии проводимость $\text{KAl}(\alpha)$ была бы близка к проводимости KCl).

ТВЭ-кривые тройной системы (рис. 4-20) резко отличаются от кривых как просто солевого компонента, так и бинарных компо-

зиций (рис. 4-19), причем в отличие от $KCl \cdot SiCl_2$ (рис. 4-19 (а)), кривые 3 (а-в)) хорошо воспроизводимы. Характеристический вид кривой I (рис. 4-20 (а)) указывает на то, что она принадлежит соединению, определяющему электрические свойства поверхности катализатора. Избыточный солевой компонент, согласно РФА, существует в виде $KSiCl_3$, K_2SiCl_4 , $SiCl_2$, однако ТВЭ-кривые $KSiAl(d)$ совершенно не похожи на кривые (рис. 4-19 (а), кривая 3) аналогичной по сути системы. Изменение порядка нанесения СК меняет вид (рис. 4-20 (а)) ТВЭ-кривой. В образце $(Si+K)Al(d)$ до $T_{\text{вак.}} \sim 423$ К она близка к $KAl(d)$, а потом к $KSiAl(d)$. Для стехиометрического $SiCl_2$ ($t_{\text{плав.}} = 903$ К) температура поверхностной подвижности, т.н. температура Хюттига ($T_H = 0,3T_{\text{плав.}}/106$) составляет 540 К, а для реальной солевой системы $SiCl_2-SiCl$ она должна быть еще ниже. Солевым компонент распределен островками, однако прогрев выше 473 К, увеличивая подвижность медьсодержащей фазы, приводит к реакции между закрепленными на различных адсорбционных центрах составляющими СК и в системе $(Si+K)Al(d)$ образуется при росте температуры то же соединение, что и в $KSiAl(d)$. В случае $(K+Si)Al(d)$ (рис. 4-20 (а), кривая 3) полностью отсутствуют даже при малых температурах вакуумирования следы композиции $KAl(d)$, однако ход кривых ТВЭ до $T_{\text{вак.}} 473$ К аналогичен (рис. 4-19 (а), кривые 3 (в,г)) ТВЭ-кривым неустойчивых состояний системы $KCl \cdot SiCl_2$. Это указывает на определяющую роль $SiCl_2$ в формировании поверхностной фазы, которая, в отличие от образца $(Si+K)Al(d)$, образуется сразу после обработки закрепленного на носителе KCl хлоридом меди. Отметим, что если для $SiAl(d)$ электропроводность определялась уменьшением суперионной проводимости, для $KAl(d)$ - ее исчезновением, то для $(K+Si)Al(d)$ - образованием

новой солевой фазы. Взаимодействие между KCl и $SiCl_2$ при повышении $T_{\text{вак.}}$ до 523-573 К приводит, вероятно, к тому же поверхностному составу, как и в случае $KSiAl(\alpha)$, $(Si+K)Al(\alpha)$, но при более низких температурах (рис. 4-20 (а), кривые 2,3). Это следует из того, что в объеме избыточного солевого компонента в изученном температурном диапазоне могут существовать $KSiCl_3$, K_2SiCl_3 , K_2SiCl_4 и в образцах $KSiAl(\alpha)$, $KCl \cdot SiCl_2$. Основной фазой по РФА является $KSiCl_3$, но несовпадение ТВЭ-кривых (рис. 4-19 (а), кривые 3 (б-г), рис. 4-20 (а), кривая 1) позволяет предположить, что кривая ТВЭ для $(K+Si)Al(\alpha)$ обусловлена не $KSiCl_3$. Пропитка $KAl(\alpha)$ раствором $SiCl_2$ должна приводить к возникновению непосредственно на поверхности обогащенной по K^+ фазы.

Из проведенного обсуждения видно, что кривые ТВЭ образцов $KSiAl(\alpha)$ и $(Si+K)Al(\alpha)$ соответствуют фазе $KSiCl_3$, а образцы $(K+Si)Al(\alpha)$ - фазе K_2SiCl_4 . Отмеченное в разделе 4.1 и 4.2 обеднение избыточного СК в $KSiAl(\alpha)$ по KCl при прогреве объясняется с этих позиций кроме углубляющегося взаимодействия с решеткой носителя еще и образованием фазы, близкой по строению к K_2SiCl_4 и связанной с поверхностью окиси алюминия.

Для $KSiCl_3$ высокоэнергетическая ветвь ТВЭ-кривой идентична (рис. 4-20 (а), кривая 5) кривой 3; поверхностная фаза K_2SiCl_4 плавится при 603 К, что отражается пиком ДТ (рис. 4-12, кривая 4) и падением энергии проводимости для $T_{\text{вак.}}$ 623 К. При этой температуре обе ветви ТВЭ-кривой сходятся (рис. 4-20 (а), кривая 5). Учитывая подобие кривых (рис. 4-19 (а), кривая 2 для температур 423-573 и рис. 4-20 (а), кривая 5 для температур 473-623 К, а также то, что в системе $SiCl-SiCl_2$ с эвтектикой 803К возможны

процессы предплавления при 623 К, следует принять, что низкоэнергетическая ветвь ТВЭ-кривой образца KSiSi_3 характеризуют поверхностную систему $\text{SiSi}-\text{SiSi}_2$.

На $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекают несколько иные превращения. ТВЭ-кривые образца $\text{KSiAl}(\gamma)$ до $T_{\text{вак.}} 423 \text{ К}$ (рис. 4 ^{20(э) кривая 4}) указывает на существование на поверхности фазы SiSi_2 изолированной от KSi . Это согласуется с полученными РФЭС данными /242/ об отсутствии комплекса меди и калия на поверхности свежеприготовленного катализатора, и нашими выводами о разложении комплекса KSiSi_3 на развитой поверхности носителя, но противоречат рентгенографическим результатам для $\text{KSiAl}(\gamma)$ о присутствии некоторого количества KSiSi_3 . Данное противоречие снимается, если учесть, что ТВЭ-кривые характеризуют непосредственно контактирующие с носителем слои, а рентгенофазовый анализ - весь солевой компонент. Часть SiSi_2 при повышении $T_{\text{вак.}}$ термолизуется с образованием высокодефектных рентгеноаморфных структур, что отражается низкоэнергетической ветвью кривой ТВЭ, а часть при реакции с KSi дает систему $\text{KSi}-\text{KSiSi}_3$, строение и электрические свойства которой в диапазоне $T_{\text{вак.}} 423 \text{ К} - 523 \text{ К}$ близки к K_2SiSi_4 . Эвтектический состав $\text{KSi}-\text{KSiSi}_3$ плавится при 553 К, однако эффе́нта плавления (рис. 4-II, кривая 3) не найдено. По-видимому, на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в отличие от силикагеля, солевой компонент еще в состоянии предплавления реагирует с носителем, образуя соединения внедрения и связанные с поверхностью окиси алюминия рентгеноаморфные структуры с ближним порядком, характеризуемые малой энергией активации электропроводности. Существовавшая в $\text{KSiAl}(\gamma)$ при температурах меньше 573 К соль KSiSi_3 при этом распадается с выделением фазы KSi , что фиксируется рентгенографически.

Использованный метод ТВЭ-кривых является весьма чувствительным и позволяет идентифицировать на развитой поверхности особо чистого силикагеля смитую фазу, имеющую близкие к K_2SiCl_4 характеристики (в отличие от РФА, фиксирующего ее только на меньшей поверхности силикагеля КСКГ) и неупорядоченную поверхностную систему $SiCl-SiCl_2$.

Т.о. анализ ТВЭ-кривых каталитических систем на оксиде алюминия и силикагеле показал, что:

1. Избыточный относительно объема взаимодействия с решеткой носителя солевой компонент распределен на поверхности катализатора изолированными островками.

2. KCl и $SiCl_2$ закрепляются на различных адсорбционных центрах и в зависимости от порядка нанесения могут образовывать комплексные соединения или сразу, или после прогрева до определенной температуры.

3. При температурах выше 473 К поверхностной фазой солевого компонента на носителе оксид алюминия (на основе $\alpha-Al_2O_3$) является фаза со структурой, близкой к существующей в фазе K_2SiCl_4 . На силикагеле с большой удельной поверхностью ($570 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) фаза плавится при 603 К с последующим разложением в рентгеноаморфную высокодефектную систему $SiCl-SiCl_2$ и рентгеноаморфный KCl .

4. На $\gamma-Al_2O_3$ изолированные островки СК в результате поверхностной диффузии частично образуют систему $KCl-KSiCl_3$, строение и электрические свойства которой в диапазоне температур 423-523 К близки к фазе K_2SiCl_4 . При температуре меньше 573 К эта система в состоянии предплавления реагирует с окисью алюминия, распадается и после охлаждения образца возникают рентгеноаморфные медьсодержащие структуры, а также хорошо окристаллизованная фаза KCl .

4.4. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ ПО ДАННЫМ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ-ЗОНДОВ

Полученные в предыдущих разделах экспериментальные данные о химическом взаимодействии солевого компонента (СК) с носителем и образовании на его поверхности сшитых высокодисперсных систем с нарушенным дальним порядком, а также многообразие возникающих фаз, зависящее от химической природы носителя, указывают на существенную роль в формировании катализатора кислотно-основных центров поверхности, на которых происходит закрепление СК.

Для ИК-спектроскопического исследования апротонных центров (АЦ) использована адсорбция окиси углерода, а основных центров (ОЦ) - дихлороформа. Известно, что генетически неоднородная поверхность носителя перестраивается при адсорбции молекулы-зонда, давая соответствующую структуру "зонд-поверхность" и даже для центров одного типа, различные зонды могут давать отличающуюся (в связи с их силой, стерическими факторами) количественную информацию. Поэтому, для более адекватного описания носителей, катализаторов окислительного хлорирования и моделирования систем в условиях реального процесса, было адсорбционным методом изучено их взаимодействие с взятым в качестве зонда хлористым водородом, являющимся, в то же время, одним из основных реактантов.

4.4.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ С ПОМОЩЬЮ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ АДСОРБИРОВАННЫХ СО И СДСІ₃

На термообработанных до 723 К силикагелях в спектре гидроксидов присутствуют полосы поглощения (ПП) 3740 см⁻¹ (особо чистый, 570·10³ м²/кг) и 3740, 3680 см⁻¹ (для КСКГ), а слабые ПП 2161-2158 см⁻¹ в спектре адсорбированного СО и 2265 см⁻¹ - СДСІ₃ указывают на отсутствие АЦ и ОЦ в составе данных носителей и практически физическую адсорбцию зондов соответственно на малоокислых и основных силанольных группах. Концентрация связанных ОН-групп с ПП 3680 см⁻¹, являющихся источником брэнстедовской (В) кислотности, и изолированных слабоосновных с ПП 3740 см⁻¹ /230/ при прогреве до 723 К меняется мало. Например, для КСКГ от 17,6 относительных единиц до 14,9 (ПП 3680 см⁻¹) и от 1057 до 1130 ммоль/кг (ПП 3740 см⁻¹). Сопоставление с довольно значительными потерями по ТГ (табл. 4-II) показывает, что большая часть воды в этих силикагелях содержится в виде нейтральных и слабоосновных гидроксидов. Полученная по ТГ концентрация гидроксильных групп 6,6 групп ОН/нм² близка к концентрации поверхностных гидроксидов /243/ полностью гидроксидированных силикагелей, осажденных из нейтральных и кислых гелей.

В спектре гидроксидов на α -Al₂O₃ (рис. 4-2I, кривая I) присутствуют ПП 3670, 3710, 3743 см⁻¹, причем интенсивность ПП кислых ОН- групп (соответственно, их концентрация) сопоставима с основными. Для γ -Al₂O₃ наблюдаются характерные полосы поглощения 3665-3670, 3680-3690, 3705, 3730-3735, 3740-3755, 3770-3775, 3790 см⁻¹ (например, спектр гидроксидов Al₂O₃

с поверхностью $220 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ показан на рис. 4-21, кривая 2) различной, в зависимости от генезиса носителя, интенсивности.

В таблице 4-7 представлены результаты исследования кислотно-основных свойств оксидно-алюминиевых носителей. Для чистого изопропилатного Al_2O_3 известно распределение кислотных центров различной силы в зависимости от температуры прокалики в виде двугорбой кривой с максимумом кислотности при 773 и 1073 К /129/. Однако для промышленных образцов такой однозначной картины не наблюдается. Например, в /244/ для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($180 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) найдено, что до температур прокалики порядка 873 К модуль кислотности $M = [\text{H}^+]/[\text{OH}^-]$ примерно постоянен, а затем линейно увеличивается. Отмечается, что для pH пропиточного раствора меньшего, чем pH кислотности поверхностных В-центров, они не принимают участия в ионном обмене с наносимым компонентом. В /245/ отмечено, что максимальное количество координационно-ненасыщенных ионов Al^{3+} , образующихся, по-видимому, при дегидратации Al_{Td} , возникает для прокаленной при 773-823 К Al_2O_3 и сила этих АЦ меняется симбатно их числу.

В исследованных нами носителях с изменением температуры термообработки происходит немонотонное (рис. 4-22) изменение числа и силы ОЦ с $\text{PA} = 870 \pm 20$; 915 ± 15 кДж/моль, возникновение ОН с $\text{PA} = 840 \pm 25$ кДж/моль, а также изменение числа апротонных центров различной силы, определенной через теплоту адсорбции CO . В связи с большим рассеиванием образцов микросферического оксида алюминия (МОА) регистрируются широкие суммарные полосы и, например, к ОЦ с $\text{PA} = 870 \pm 20$ кДж/моль относятся основные центры с $\nu_{\text{с-д}} = 2230-2240 \text{ см}^{-1}$, идентифицируемые для других $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ как индивидуальные (см. табл. 4-7). При рассмотре-

Таблица 4-7

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ЦЕНТРОВ
 ПОВЕРХНОСТИ ИСХОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДНО-АЛЮМИНИЕВЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Образец (см. раздел 3.1.2)	$\nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2148 \text{ см}^{-1}$		ν_{CO_2}		$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2263 \text{ см}^{-1}$		$S \cdot 10^3$ м ² /кг
	$\nu_{\text{см}^{-1}}$	количество ад ммоль/кг мкмоль/м ²	Q_{CO} кДж/моль	$\nu_{\text{см}^{-1}}$	количество ад ммоль/кг мкмоль/м ²	РА кДж/моль	
d-Al ₂ O ₃	2177	16	27,5	2252	32	3,2	803,7
	2187	40	32,5				10
A-64	2180	390	29,0	2220	492	2,90	907,6
	2190	360	34,0	2240	235	1,38	860
МК-02-200	2180	330	29,0	2220	225	1,02	907,6
	2190	220	34,0	2240	40	0,18	860
(АОА-I (Днепродзвер- линская)	2175	297	26,5	2252	450	2,05	803,7
	2185	268	31,5	2220	573	2,80	907,6
(АОА-I ^{XX} (на C ₂ O ₄)	2185	41	31,5	2245	300	1,46	841,3
	2190	341	34,0	2230	515		887
(АОА-I (на C ₂ O ₄)	2167	2970	22,5	2245	284		841
	2175	245	26,5	2185	512		952
				2220	210		907,6
				2235	294		875

продолжение таблицы 4-7

(А0А-I) + NaCl	2185	229		31,5	2200	308	936,7
	2190	189		34,0	2235	214	875
MOA иск.	2192	350		35	2250	130	816,5
	2194	360	3,05	36		400	870 \pm 20
Al 400	2194	360		36		440	915 \pm 15
	2194	450		36		222	1,88 870 \pm 20
Al 600	2195	460		36,5		440	3,72 915 \pm 15
	2197	300		37,5		138	870 \pm 20
Al 800	2191	330	3,4	34,5		330	915 \pm 15
	2191	330		34,5		97	870 \pm 20
Al 800	2191	330	3,4	34,5		250	915 \pm 15
	2191	330		34,5		167	870 \pm 20
Al 800	2191	330	3,4	34,5		370	915 \pm 15
	2191	330		34,5		109	1,12 840 \pm 25
Al 800	2191	330	3,4	34,5		153	1,58 870 \pm 20
	2191	330		34,5		230	2,37 915 \pm 15

Примечание: образцы тренированы при 723 К, в случае (хх) - 553 К; для серии микросферического оксида алюминия (MOA и Al 400-Al 800), в связи с большим рассеянием излучения на частицах, спектр плохо разрешен, приведены суммарные данные.

нии формирования пропиточного катализатора с образованием
сшитых фаз необходимо учитывать суммарное количество Оц носи-
теля и Ац определенной силы. Например, для медьсодержащих ката-
лизаторов на основе носителя АІ 500 (см. табл. 4-7, 4-8) и его
импортного аналога производства фирмы "Харшоу" ФРГ, обозначенно-
го (табл. 4-8) (АІ), найдено, что закрепление солевого компо-
нента на носителе снижает концентрацию как основных, так и ап-
ротонных центров, а также ведет к появлению новых Оц и усилению
Ац в составе катализатора по сравнению с носителем (табл. 4-8).

Анализ спектров носителей в области свободных гидроксильных
3660-3800 см^{-1} показывает, например, для носителя АІ наличие ПН
3670, 3690, 3705, 3735, 3755, 3790 см^{-1} , которые соответствуют
кислотным, и, выше 3700 см^{-1} - более основным ОН-группам. После
нанесения солевого компонента из спектра катализатора исчезают
ПН 3775, 3790 см^{-1} гидроксильных анионного характера и резко сни-
жается интенсивность всех остальных ПН. Последнее может быть
объяснено как облегченным дегидроксилированием носителя под
действием солевого компонента при термической обработке, так и не-
посредственно сшивкой СК при ионном обмене не только с анионами
ОН⁻, но и протона кислотной группы ОН с ионом меди.

Полученные результаты согласуются с найденными испанскими
авторами для предварительно обработанных НСИ носителя

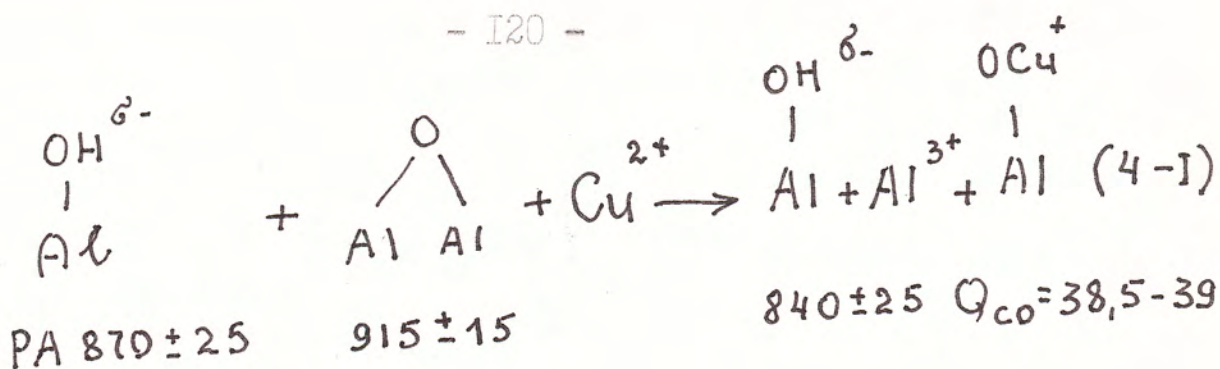
(γ -АІ О₃) и образца ЗСпАІ(γ) /66/ уменьшением интенсивности
ПН 3725, 3670 см^{-1} в катализаторе, которое было отнесено (в со-
вокупности с данными ДТА, РФА, ЭПР) к образованию поверхностного
нестехиометрического гидроксохлорида меди. Обнаруженное нами
количественное совпадение (табл. 4-8) числа Ац и Оц в катализа-
торе указывает на то, что они входят в состав парного кислотно-

Таблица 4-8

КОЛИЧЕСТВО ммоль/кг КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ЦЕНТРОВ
 ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ ПО ДАННЫМ АД-
 СОРБЦИИ МОЛЕКУЛ-ЗОНДОВ CdCl_2 , CO

РА; Q кДж/моль	Основные центры			апротонные центры		
	870 \pm 20	915 \pm 15	840 \pm 25	34-36	38,5	39
Al	280	450	-	300	-	-
Al 500	138	330	-	450	-	-
Al 800	153	230	109	330	-	-
5СилAl	-	-	140	-	-	140
5СилAl 500	-	-	130	-	130	-

основного центра. ОЦ с $РА=840\pm 25$ кДж/моль образуются и на прока-
 ленном при 1073K носителе, однако там они являются изолированными.
 По-видимому, проявляющийся при адсорбции молекул-зондов пар-
 ный кислотно-основной центр возникает в катализаторах при термо-
 вакуумной обработке образца вследствие облегченного дегидрокси-
 лирования из-за возмущающего воздействия солевого компонента,
 связанного с поверхностью носителя на ближайших соседних ОЦ и АЦ.
 Согласно [120] слабым ОЦ является гидроксил анионного характе-
 ра, а сильным ОЦ отвечает мостиковый кислород $\text{Al}-\overset{\text{O}}{\text{---}}-\text{Al}$ с по-
 лосой поглощения по дейтерохлороформу 2220 cm^{-1} [246], соответст-
 вующий величине $РА=908$ кДж/моль, т.е. исчезновение основных
 центров и появление сильных АЦ (табл. 4-8) может быть представ-
 лено схемой, описывающей один из возможных путей закрепления
 СК на поверхности носителя.



Отметим, что чаще всего ион меди существует в виде $[\text{CuX}]^+$ (где $X = \text{OH}^-, \text{Cl}^-$) при частичной диссоциации СК, а центр Al-O-Cu^+ не является на реальной поверхности координационно-ненасыщенным.

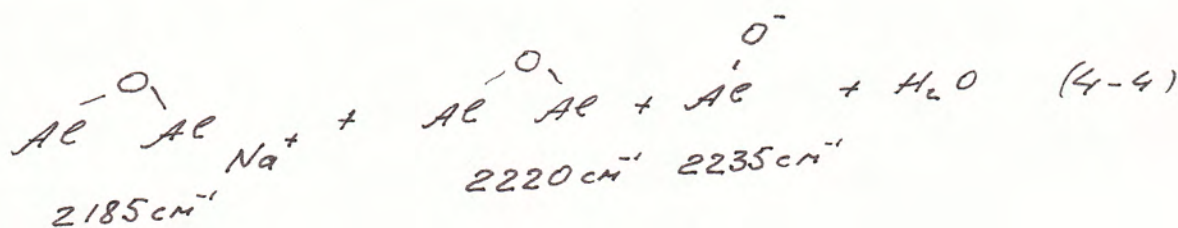
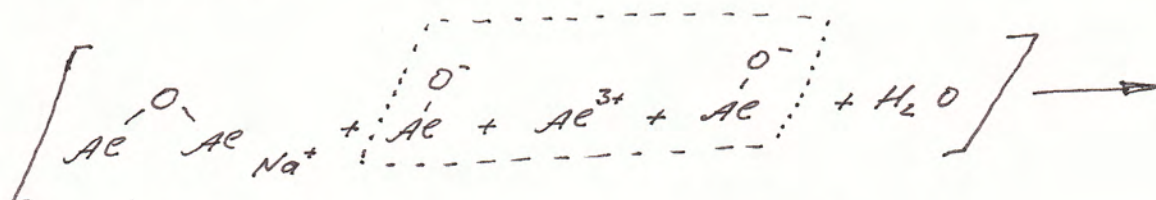
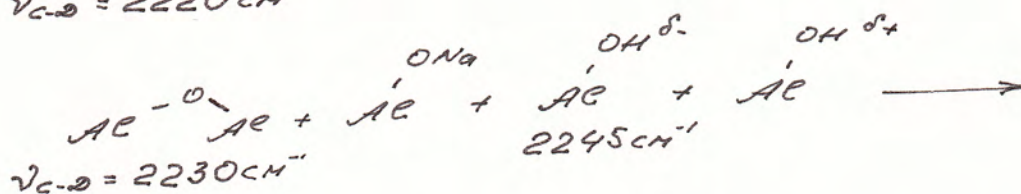
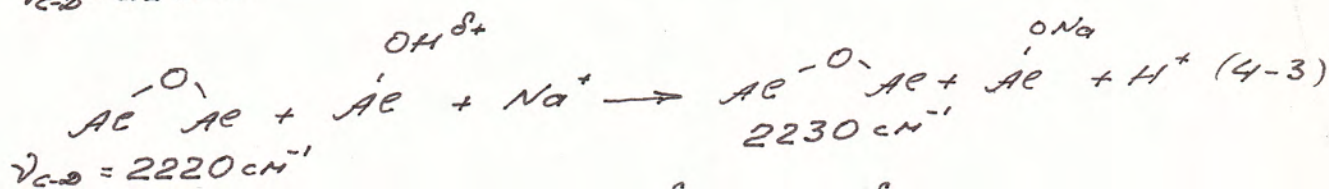
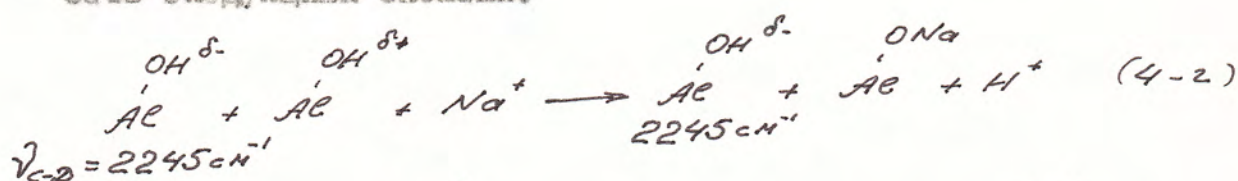
Таким образом, термообработка носителей существенно меняет их кислотно-основные свойства и является своеобразным способом модификации поверхности, которая может также проводиться введением добавок основного или кислотного характера.

Рассмотрим модифицирование на примере нанесения Na^+ в виде оксалата или хлорида на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (АОА-I). При этом существенно меняется спектр гидроксидов за счет удаления при ионном обмене слабокислотных и слабоосновных OH -групп (ПП 3700-3710, 3725-3735 cm^{-1}) для NaCl и более кислотных в области ПП 3670-3690 cm^{-1} , а также возрастание количества аммонных гидроксидов с ПП 3750-3770 cm^{-1} для $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Очевидно, что отличие в анионе приводит к разному модифицированию ионом Na^+ и соответствующему различию числа силы OH , Al (табл. 4-7). По-видимому, это связано с константами диссоциации соли в водном растворе, создаваемом рН, а также с разложением аниона при прокалке или, как в случае Cl^- , удерживанием хлор-иона на поверхности и обусловленного этим изменением количества и силы Льюисовских центров поверхности.

Для исходного оксида алюминия АОА-I при адсорбции SDCl_3 наблюдаются ПП 2220 см^{-1} (концентрация этих центров - мостикового кислорода - 573 ммоль/кг) и 2245 см^{-1} (300 ммоль/кг), а после нанесения оксалата натрия и прогрева 553 К - ПП 2230 см^{-1} (515 ммоль/кг), 2245 см^{-1} (284 ммоль/кг). Одновременно по адсорбции CO на поверхности фиксируется ион Na^+ (ПП 2167 см^{-1}). Известно, что Na^+ обменивается с протоном В-центра, а анион - с гидроксидом анионного характера. Постоянство силы и числа слабых основных центров с ПП 2245 см^{-1} ($\text{РА}=841 \text{ кДж/моль}$), с которыми оксалат не взаимодействует, позволяет отнести эти центры к слабоосновным гидроксильным. При этом мостиковых кислорода становится чуть меньше и сила их снижается. Предположив, что на поверхности Al_2O_3 рядом почти с каждым мостиковым кислородом расположен способный к обмену на Na^+ В-центр, мы можем объяснить экспериментальное повышение частоты ПП оттягиванием электронной плотности от кислорода к натрию и связанным с этим уменьшением силы центра по адсорбции SDCl_3 . Термообработка системы при 723 приводит к миграции Na^+ в решетку носителя, где он становится междуузельным катионом и исчезновению ПП 2167 см^{-1} от CO . Одновременно ОЦ с ПП 2245 см^{-1} количественно переходят в центры 2235 см^{-1} , а ОЦ 2230 см^{-1} - в очень сильные центры 2185 см^{-1} и возникают новые (210 ммоль/кг) центры с $\nu_{\text{C-D}}$ 2220 см^{-1} (мостиковый кислород). В процессе диффузии в решетку ион Na^+ облегчается за счет возмущения ближайших слабоосновных ОН (т.к. анионные гидроксиды более термостабильны) дегидроксилирование поверхности, и, если рядом с Na^+ есть 2 ОН группы, одна из которых слабоосновна, а другая слабокислотна, то это позволяет объяснить возникновение новых ОЦ с ПП 2220 см^{-1} . Если же таких групп

рядом нет, то натрий просто уходит в решетку, давая раствор внедрения или неупорядоченную шпинель. Именно поэтому число сильных ОЦ 2185 см⁻¹ равно числу ОЦ 2230 см⁻¹, а число новых мостиковых кислорода меньше числа основных центров с ПП 2185 см⁻¹.

Т.о. модифицирование носителя оксалатом натрия можно описать следующими схемами:



При модификации хлористым натрием и прокалке 723 К (табл. 4-7) в спектре адсорбированного СДСI₃ также присутствуют 3 ПП (2250, 2235, 2200 см⁻¹), поглощения адсорбированной на Na⁺ окиси углерода нет. Видно, что наблюдаемые спектральные проявления соответствуют схемам (4-2, 4-3, 4-4) с учетом специфики

сорбции NaCl , проявляющейся в образовании меньшего количества более слабых ОЦ. Мостиковому кислороду с междуузельным Na^+ отвечает ПП 2200 cm^{-1} , полоса поглощения 2250 cm^{-1} появляется при слабой, почти физической адсорбции SDCl_2 на гидроксиллах уже модифицированной Cl^- поверхности носителя (характерна также для медь-, цинкхлоридных нанесенных катализаторов). Введение Cl^- увеличивает число и силу люмисовских центров, повышает термическую стабильность кислотных ОН- групп /230/, протон которых при конденсации с основной ОН-группой дает воду (схема 4-4). Т.о. повышение термостабильности кислотных гидроксидов препятствует отщеплению воды и затормаживает перестройку поверхности оксида алюминия при коллапсировании фрагментов дегидроксилированной поверхности с образованием кислородных мостиков.

В спектрах адсорбированного на медьхлоридных катализаторах SDCl_2 наблюдается только ПП 2250 cm^{-1} и отсутствуют характерные для носителей и модифицированных носителей ПП, что указывает на закрепление СК на соответствующих центрах. Следовательно, ошивка СК с поверхностью происходит не только (как это видно из спектров в области гидроксидов) при ионном обмене катиона с протоном В-центра, а Cl^- с анионом OH^- , но и на мостиковом кислороде, кислороде депротонированной кислотной ОН-группы AlO^- (табл. 4-7, 4-8).

4.4.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УЧАСТКОВ ПОВЕРХНОСТИ ПО ТЕПЛОТАМ АДСОРБЦИИ ХЛОРИДА ВОДОРОДА

В диссертации Т.Ф.Кудрявцевой /20/ получены данные по адсорбции хлорида водорода на медьсодержащих катализаторах окислительного хлорирования. Эти данные основаны на определении распределения участков поверхности по теплотам адсорбции HCl . Был сделан вывод о существенной неоднородности поверхности и о распределении солевого компонента в катализаторе в виде изолированных включений различной толщины.

Ниже на основании этих, а также полученных нами дополнительно экспериментальных результатов и информации по медьсодержащим каталитическим системам (см. разделы 4-1 ÷ 4-3) проведено рассмотрение химии поверхности, характера центров адсорбции и локального взаимодействия солевого компонента с поверхностью носителя.

На рис. 4-23, 4-24 приведены полученные в /20/ кривые распределения участков поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($160 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) и SiO_2 (КСКТ) (предварительно термообработанных в вакууме при указанных температурах) по теплотам адсорбции хлорида водорода. Поступая, что равные теплоты адсорбции HCl на разных носителях соответствуют центрам примерно одного химического типа, проведем идентификацию полученных энергетических распределений.

Очевидно, что пики теплот адсорбции отвечают спектру состояний неоднородной поверхности, причем, чем больше величина Q , тем прочнее связан HCl с соответствующим центром, а чем больше площадь под участком кривой для данного максимума, тем больше доля этих центров. В условиях эксперимента на поверхности носителей могут находиться координационно-связанная вода, гидроксильные группы различной кислотности и основности и мостиковый кислород

в окружении ионов Al^{3+} или Si^{+4} . Поверхности SiO_2 в основном присущи водородно-связанные или изолированные нейтральные и слабоосновные OH-группы (ПН 3680 и 3740 cm^{-1} , см. раздел 4.4.1). Т.к. наиболее легко удаляется координационно-связанная H_2O , а чем более основные OH-группы, тем они более стабильны при дегидроксилировании, то их доля в общем количестве центров поверхности (и площадь соответствующих максимумов теплот адсорбции) должна возрастать. Исходя из этого, пик (1) с теплотой порядка 46 кДж/моль (рис. 4-23) следует отнести к адсорбции HCl на нейтральных гидроксилах, пик (2) (63-67 кДж/моль) - на основных OH-группах. Пик (3) для $\gamma-Al_2O_3$, отсутствующий для термообработанного 523 К и проявляющийся в виде плеча (рис. 4-23, кривая 4) для 648 К SiO_2 соответствует диссоциативной с теплотой 77,5-80 кДж/моль хемосорбции вида /135/



на мостиковом кислороде поверхности Al_2O_3 и силоксановых групп. Дегидроксилирование оксида алюминия (648К) приводит к появлению узкого пика (5), сдвинутого относительно (2) в сторону больших теплот и пика (4), что коррелирует с существованием на поверхности (после удаления слабоосновных групп) гидроксидов более анионного характера с достаточно узким распределением по основности; мостикового кислорода, образующегося при удалении 2 OH-групп по (2-15) и возникновением координационно-ненасыщенного акцепторного центра Al^{3+} . Отсутствие пика адсорбции на мостиковом кислороде обусловлено тем, что прогреву до 648 К подвергался тот же образец, термообработанный предварительно 523 К, на котором уже ранее адсорбировали HCl. Т.о. пик (5)

с теплотами $\sim 73,3$ кДж/моль соответствует гидроксиллам анионно-го характера, а (4) с $Q \approx 84$ кДж/моль - ионам Al^{3+} .

При обработке образца $ZKSiAl(\gamma)$ 523K (рис. 4-24, кривая I) по сравнению с носителем исчезает пик (3) и пики (1,2) (рис. 4-23) сдвигаются в сторону больших теплот, превращаясь (рис. 4-24) в пик (3) с $Q = 52,4$ кДж/моль и (1) с $Q = 68,3$ кДж/моль соответственно. Это отвечает закреплению солевого компонента на мостиковом кислороде и среднеосновных OH-группах. Облегченное дегидроксилирование под действием СК (см. раздел 4.1.2) вызывает удаление уже при этих температурах нейтральных гидроксидов и увеличение доли более основных, что обуславливает трансформацию пика (1) на рис. 4-23 в пик (3) на рис. 4-24. Возникающий (рис. 4-24, кривая I) пик 4 ($Q = 94,3$ кДж/моль) связан с образованием высокодисперсных алюминатных структур, которые при термообработке агрегируются /237/ и вызывают смещение пика теплот адсорбции в меньшую сторону ($Q \sim 88$ кДж/моль) - пик 5 на кривой 2 рис. 4-24 - из-за более слабого взаимодействия HCl с лучше окристаллизованной алюминатной фазой. Т.е. пики $Q = 88-94,3$ кДж/моль соответствуют образованию алюминатов меди, а отсутствие плеча в пике 5 при $Q \sim 84$ кДж/моль свидетельствует о закреплении СК на Al^{3+} .

В отличие от оксидно-алюминиевого катализатора для систем на силикателе (рис. 4-24, кривые 3, 4) присутствует пик (2) с $Q \approx 75,4$ кДж/моль. Как показано в разделе 4.2, для образца $ZKSiSi$ (KCKГ) избыточный относительно взаимодействия с носителем солевой компонент при термообработке дает рефлексы на дифрактограммах, близкие к значениям межплоскостных расстояний в K_2SiCl_4 . Возрастание интенсивности пика теплот (2) для прог-

ретою при 648 К системы (рис. 4-24) позволяет, в связи с этим, отнести его к адсорбции HCl на избыточной (несшитой) неупорядоченной фазе со строением, близким к K_2SiCl_4 .

Из анализа изотерм адсорбции следует, что при покрытии части поверхности носителя медьсодержащим компонентом адсорбции HCl на последнем преобладает, однако при малой концентрации СК начальные участки изотерм на носителе и катализаторе практически совпадают, т.е. адсорбция происходит в первую очередь на свободной от СК поверхности носителя и теплоты адсорбции на массивном ("bulk") солевом компоненте существенно ниже. Действительно, для $SiCl_2$ на корунде ($2 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) $Q = 35,6 \text{ кДж/моль}$ /205/. Вместе с тем, и для $KSiAl(\gamma)$ и для $KSiSi$ (рис. 4-24) присутствует пик теплот (I) с $Q = 69 \text{ кДж/моль}$. Разница в составе гидратно-гидроксильного покрова носителей не позволяет отнести его к анионным OH (как пик (5) рис. 4-23). При этом на SiO_2 , где СК до температур ниже температур плавления $KSiCl_3$, слабо взаимодействует с поверхностью, интенсивность пика (I) максимальна; на $\gamma-Al_2O_3$, где активно идут процессы сшивки, она меньше и после прогрева, приводящего к уходу значительной части СК в решетку носителя, - минимальна. Это позволяет отнести данный пик теплот к адсорбции HCl поверхностной неупорядоченной фазой со структурой, близкой к структуре системы HCl- $KSiCl_3$, проявляющей себя по данным РФА, ДТА, кривых ТВЭ (см. разделы 4.1-4.3).

Действительно, после прогрева $KSiS$ при 648 К и расслоения поверхностной фазы $KSiCl_3$ (раздел 4.3) пик I (рис. 4-24, кривая 4) исчезает, и, кроме того, этот же пик является общим для систем $SiAl(\alpha)$, $4 SiAl(\alpha)$ (рис. 4-25), а динамика изменения

его интенсивности при прогреве систем совпадает с ожидаемой для такой структуры. Т.к. собственно поверхностные эффекты лучше проявляются при низкой концентрации $Si_3O_8^{4-}$ смещение (рис. 4-25) пика $Q = 71,2$ кДж/моль до 67 кДж/моль при прогреве $SiAl(\alpha)$ до 673 К позволяет этот максимум отнести к адсорбции H_2O непосредственно на шпите с носителем неупорядоченной структуре со строением анионной подрешетки, близкой к реализующейся в системе $KSi-KSiCl_3$.

Хорошая воспроизводимость экспериментальных значений положений максимумов теплот адсорбции, полученных в разное время для ряда образцов, позволяет (несмотря на точность определения самих теплот порядка 1,7 кДж/моль) провести (табл. 4-9) отнесение пиков.

Таблица 4-9

ЦЕНТРЫ ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ И СТРУКТУРЫ В
КАТАЛИЗАТОРАХ, ОТВЕЧАЮЩИЕ ПОЛОЖЕНИЮ МАКСИМУМОВ
КРИВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УЧАСТКОВ ПОВЕРХНОСТИ ПО
ТЕПЛОТАМ АДСОРБЦИИ H_2O

№ пп	Положение максимума, Q кДж/моль	Отнесение	Образец
1	2	3	4
1	46 - 52,4	нейтральные и слабоосновные OH-группы	носитель
2	63 - 67	основные OH-группы	
3	73,3	гидроксилы анионного характера	
4	77,5	мостиковый кислород	
5	84	коорд.-не насыщенный Al^{3+}	

Продолжение табл.4-9

1	2	3	4
6	94,8	высокодисперс. фаза алюминатов меди в решетке Al_2O_3	$SiAl$, $KSiAl$
7	88	окристал. фаза алю- минатов меди в решетке Al_2O_3	$SiAl$, $KSiAl$
8	75,4	Избыточная неупорядо- ченная фаза типа K_2SiCl_4	$KSiAl$, $SiAl$ $KSiAl (d)$
9	71,2	избыточная неупорядо- ченная фаза $SiCl_2$ - $SiCl_2$ с анионной подрешеткой, близкой к системе $KCl-KSiCl_3$	$SiAl (d)$
10	67	сшитая с поверхностью неупорядоченная медь- содерж. фаза с анионной подрешеткой, близкой к существ. в K_2SiCl_4	$SiAl (d)$ $KSiAl (d)$

Полученные в разделе 4.4 результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. При формировании катализаторов оксихлорирования происходит закрепление солевого компонента на носителе при химическом взаимодействии со всеми существующими типами кислотно-основных центров поверхности путем:

а) ионного обмена с гидроксилами основного характера и с протонами В-центра;

б) взаимодействия аниона с апротонными центрами (координационно-насыщенными Al^{3+});

в) закрепления катиона как кислоты Льюиса на мостиковом кислороде или при электростатическом связывании с заряженным

депротонированным основным центром, образующимся, в частности, при разрушении мостика.

2. Хотя солевой компонент связывается со всеми типами центров, однако внутри каждого типа взаимодействие идет не со всем количеством данных центров, что, по-видимому, обусловлено энергетическими и стерическими факторами.

3. В зависимости от кислотно-основных свойств носителя реализуются различные спитые структуры.

4. Под влиянием СК изменяются кислотно-основные свойства свободной от солей поверхности носителя в составе катализатора по сравнению с исходным носителем.

4.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕВОГО КОМПОНЕНТА С ПОВЕРХНОСТЬЮ НОСИТЕЛЕЙ ПО ДАННЫМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Неоднородность распределения солей по поверхности носителя в катализаторе, найденная по совокупности ряда физико-химических методов и противоречащая естественной на первый взгляд пленочной модели, требовала подтверждения прямым экспериментом, в качестве которого было использовано исследование методом просвечивающей электронной микроскопии.

Для получения более четкой морфологической картины изучены образцы, содержащие 8% Си (или эквивалентное количество КСИ) на α - Al_2O_3 . Подробные результаты нашего исследования изложены в /309/. Было найдено, что крупноглобулярная структура исходного носителя α - Al_2O_3 (300-500 нм) после нанесения КСИ (мелкие глобулы ~ 1 нм) при термообработке (673 К) практически сохраняется, но КСИ с поверхности исчезает, давая алуминатную фазу (раствор внедрения). Нанесение $SiCl_2$ приводит к появлению на фоне носителя цепочечной мелкоглобулярной структуры (3-20 нм); при термообработке в результате взаимодействия СК с носителем частичный распад крупных глобул носителя до алуминатных структур (~ 1 нм), а избыточные относительно взаимодействия с носителем солевые фазы трансформируются в глобулы 1-10 нм. Образование подобных цепочечных мелкоглобулярных структур наблюдалось /310/ для системы Си- SiO_2 /MgO. Рассмотренная авторами модель "мягкого ядра" (soft core) приводит к структурам такого рода для систем, которые термообработаны при температурах Таммана и выше, что обеспечивает достаточную подвижность составляющих

131

фаз. Система $KCl \cdot SiCl_2$ еще более существенно изменяет структуру носителя, вызывая уже после сушки (473 К) разрушение метастабильных фаз оксида алюминия и появление полупрозрачных пластинчатых гексагональных образований, характерных для морфологии высокотемпературного корунда $\alpha-Al_2O_3$. Солевая фаза при этом представлена двумя типами структур - плотные гантелеобразные глобулы с размером порядка 100 нм (фазы K_2SiCl_6 и K_2SiCl_4 и мелкоглобулярные частицы (~ 3 нм) медьхлоридных фаз. Прогрев при 673 К ведет к еще более сильной коррозии носителя и разрушению уже корундовых структур, наблюдается исчезновение солевых образований, содержащих совместно медь и калий.

Длительная (20 часов) термообработка обуславливает дальнейшую аморфизацию части носителя с закрепленным соевым компонентом

[при сохранении незатронутых взаимодействием крупноглобулярных структур (30-500 нм) носителя] и возникновение медьсодержащих фаз с размером глобул 1-10 нм (избыточный компонент).

Появление для различных по составу солевых фаз морфологически одних и тех же глобулярных структур объясняется физически общими процессами (плавление солевой системы или кристаллогидрата) на поверхности носителя при формировании катализатора. Возникающие после плавления морфологически глобулярные (по электронномикроскопическим данным) ^{частицы} могут представлять собой кристаллические образования сферической формы /247/.

Если поверхность способна (как это и наблюдается для алюмооксидного носителя) прочно закреплять солевой компонент (химическая связь) или взаимодействовать более слабо (эффект смачивания), то увеличение подвижности солевых кластеров в процессах плавления и предплавления способствует диспергации с образованием рентгеноаморфных структур, росту площади солевого

компонента в катализаторе. Если же поверхность в силу ряда причин несмачиваема, то будет происходить агрегация избыточного солевого компонента, что и наблюдалось /77/ на поверхности TiO_2 , Al_2O_3 . По-видимому, различие в экспериментальных результатах (диспергирование в нашем случае и агрегирование в /77/) вызвано как небольшими отличиями химии поверхности (практически корунд с $S_{уд} = 4 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ в /77/), так и импульсным нагревом образца в луче электронного микроскопа. Последнее должно приводить к картине, физически близкой к поведению капель на расплавленной подложке (вода или масло на сковороде, жидкий азот на стекле комнатной температуры) и движению перегретого расплава по поверхности на газовой подушке до встречи нескольких капель и их коалесценции. Как показано в /245/, диспергация и увеличение площади, занимаемой солевым компонентом на $\alpha-Al_2O_3$ следует также из адсорбционных данных.

Таким образом, в результате прямого электронномикроскопического эксперимента установлено:

1. Солевой компонент на поверхности носителя в составе катализатора существует в виде изолированных островков (пластеров) с линейными размерами меньше 20 нм;
2. При термообработке катализатора на основе $\alpha-Al_2O_3$ солевой компонент диспергируется и его поверхность увеличивается;
3. В результате процессов взаимодействия СК с носителем (особенно при термолизе) поверхностные слои носителя могут полностью разрушаться (химическая коррозия), причем система $KCl \cdot SiCl_2$ в этом плане активнее, чем $SiCl_2$.

4.6. ИЗМЕНЕНИЕ ИОННЫХ СОСТОЯНИЙ СОЛЕВОГО КОМПОНЕНТА НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

4.6.1. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ С УЧЕТОМ ДАННЫХ МЕТОДА РФЭС

На рис. 4-26 представлены записанные для вакуумированных образцов спектры дегидратированных в токе сухого HCl (см. раздел 3.1) солевых систем (в зависимости от генезиса образца происходит небольшое смещение некоторых полос поглощения, которое не вносит принципиальное отличие в дальнейшее обсуждение).

Видно, что даже в простейшем случае CuCl с d^{10} конфигурацией меди кроме характерных полос поглощения в области 610-640 нм /55/ и ППЗ 285 нм /176/, а также ПП 363, 378, 383 нм, обусловленных /179/ экситонным поглощением, существует еще ряд полос (рис. 4-26) и узкие полосы в ближней ИК-области от колебательных обертонов. Т.к. в спектре Cu^+ (d^{10}) должны отсутствовать $d-d$ переходы, то можно сделать вывод, что в исходном образце содержатся примесные ионы меди (II) в октаэдрическом (ПП 615, 675, 875 нм /180/) и тетраэдрическом (ПП 1400, 460 /248/) окружении. Наличие в хлориде меди (I) ионов Cu^{2+}_{Oh} и Cu^{2+}_{Td} объясняется дырочным типом проводимости CuCl /101/ (локализованная дырка эквивалентна Cu^{2+}) и нахождением атомов меди как в тетраэдрических, так и октаэдрических узлах дефектного кристалла /249/.

В спектре товарного $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (не приводится) помимо полос ${}^2E \longrightarrow {}^2T_{2g}$ электронных переходов в Cu^{2+}_{Oh} с искажением октаэдрической симметрии вследствие эффекта Яна-Теллера и соот-

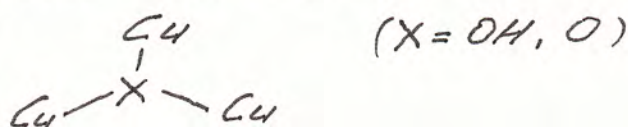
ветствующим расщеплением, присутствуют полосы переноса заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ) для изолированных ионов меди (265 нм), что подтверждается сдвигом этой полосы к 218 нм при разбавлении водных растворов с заменой Cl на кислородсодержащие лиганды в координационной сфере ионов и ПЗ в цепочечных структурах $\text{Cu}^{2+}-\text{X}-\text{Cu}^{2+}$ (355 нм), где $\text{X}=\text{O}^{2-}$ /183/ и, возможно, Cl^- .

При дегидратации кристаллогидрата возникают еще более сложные спектры, появляется нехарактерная для состояния меди (2+) желто-коричневая окраска, обусловленная полосой поглощения 510 нм, которая в зависимости от генезиса образца может смещаться до 540 нм. Наблюдавшаяся в случае KCuCl_3 ПП 19200 см^{-1} (520 нм) /184/ и 18180 см^{-1} (550 нм), полученная /182/ разложением ПП 520 нм на гауссовские компоненты были объяснены переносом заряда π -связью в димере $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$. Однако ПП 555 нм присутствует и для мономерной молекулы CuCl_2 в газовой фазе, являясь ПЗЛМ /168/, а зафиксированная для димера Cu_2Cl_4 в газовой фазе ПП 520 нм /250/ получена в атмосфере хлора, что позволяет предположить наличие неучтенного сверхстехиометрического хлора, координированного с медью. Из зависимости интенсивности ПП 570 нм от содержания Cu^+ в смешанном гексааминокобальт (Э)хлоркупрате (I, II) и аналогичной зависимости электропроводности системы /251/ сделан вывод о принадлежности этой полосы к внутримолекулярному переносу заряда $\text{Cu(I)}-\text{Cu(II)}$. Однако в /252, 253/ сопоставлением данных спектральных и электрохимических исследований биядерных комплексов меди (I)-(I)-(II)-(II) и (II)-(I) показано, что внутримолекулярному переносу электрона (или межвалентным возбужденным состоя-

ниям) соответствуют ПП 1050, 1300, 1800 нм, которые в инертном растворителе (дихлорметан) трансформируются в ПП 1175, 1725 нм. Таким образом, ПП 520 и 570 нм не являются ППЗ Си(I) - Си(II).

Анализ /254/ заселённости молекулярных орбиталей галогенидов меди указывает на перенос электронной плотности от атома меди к атомам хлора, и, как показано /255/, в основном состоянии хлорокупратных комплексов существует значительная делокализация неспаренного электрона на орбиты лигандов. Это эквивалентно статистически постоянному переходу части ионов меди из d^9 в близкую к d^8 электронную конфигурацию. Следовательно, указанное изменение окраски систем должно обуславливаться наличием состояний меди с валентностью (III). Действительно, оксидные системы с Си(III) имеют красно-бурую окраску, и в ряде работ, где показано наличие Си³⁺ /256-258/, наблюдалась интенсивная полоса около 515-540 нм, претерпевающая сдвиг /259/ в зависимости от лигандного окружения.

Согласно /186/ у иона Си³⁺ в октаэдрической координации должны существовать электронные переходы ${}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)$ с энергией около 540 нм, ${}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$ около 370 нм и ${}^3A_2(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$ около 261 нм. Авторы нашли для периодата меди (III) ПП 420, 415, 366 нм; полоса перехода ${}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$ при этом перекрывалась ППЗ с кислорода на Си³⁺. В связи с различием структур соединений и меньшим значением Dq для лиганда Cl^- в спектроскопическом ряду по сравнению с кислородсодержащими лигандами возможны сдвиги полос $d-d$ переходов и, в зависимости от конфигурации хромофорных центров, - полос переноса заряда. Например, в /260/ для центра вида



136

в котором один из ионов является Cu(III) найдено, что межвалентный перенос заряда проявляется по ИП 840 и 720 нм.

Наличие Cu(III) в дегидратированном хлориде меди согласуется с литературными рентгеноспектральными данными. В рентгеновском спектре К-поглощения хлора для безводных хлоридов переходных металлов появляется по сравнению со спектром кристаллогидрата высокоэнергетическая полоса /261,262/. Если она (как предположено нами) связана с наличием трехвалентных состояний, то положение максимума этой полосы должно коррелировать с переносом электронной плотности с хлора на катион M^{3+} . Энергетической мерой способности иона M^{3+} принимать электрон является энергия связи электрона (возможность его удерживания) с ионом такой же электронной конфигурации, как и M^{3+} , но имеющего на единицу меньший положительный заряд, т.е. потенциал ионизации изоэлектронного M^{3+} двухвалентного иона. Сопоставление кривых (рис. 4-27), одна из которых описывает положение максимума высокоэнергетической полосы К-поглощения хлора в ряду хлоридов переходных металлов, а другая - третьего потенциала ионизации изоэлектронных по отношению к M^3 ионов этих металлов /263/ показывает симбатность их хода и правильность общей концепции. В спектре CuCl_2 наблюдается ряд полос (295, 415, 465 нм), близких к характерным для изоэлектронного Cu^{3+} (d^8) октаэдрически координированного и d^2 /264/ -290, 353, 385, 408, 465 нм.

Попробуем оценить порядок концентрации Cu^{3+} в дегидратированных хлоридах. Для большинства ионов переходных d-элементов /265/ с учетом чисто спинового взаимодействия эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}^M = \sqrt{n(n+2)}$, где n - число неспаренных электронов d-оболочки. Т.к. $\mu_{\text{эфф}}^M = \mu_{\text{Cu}^{2+}} + \mu_{\text{Cu}^{3+}}$, то при

134
мольной доле Si^{3+} "у", получаем

$$\mu_{\text{эфф.}} = \sqrt{3} (1-y) + y (\sqrt{2(2+2)}) = \sqrt{3} + y (\sqrt{8} - \sqrt{3})$$

$$y = \frac{\mu_{\text{эфф.}} - 1,732}{1,096}$$

Согласно /255/ $\mu_{\text{эфф.}}$ составляет для SiSiCl_2 - 1,75; KSiCl_3 - 1,77; CSiCl_3 - 1,95. и тогда соответствующие значения $y=1,64, 3,46, 19,8\%$ мольн.

При термообработке дегидратированного SiCl_2 на воздухе, в вакууме и в токе инертного газа интенсивность полос Si(III) и межвалентного переноса заряда возрастает, что соответствует увеличению концентрации этих состояний, а затем, с ростом температуры или времени термообработки - падает. Введение в хлорид меди иона калия или лантана существенно увеличивает интенсивность полос Si(III) , что, по-видимому, обусловлено реализацией более дефектных структур, способствующих возникновению Si(III) состояний.

Как видно из оценочного расчета, содержание в SiCl_2 и KSiCl_3 Si(III) , невелико, однако из-за высоких коэффициентов экстинкции полосы ее поглощения отчетливо наблюдаются (рис. 4-26) в спектрах вместе с полосами Si(II) , составляющих основную массу меди в системе, но обладающих меньшими коэффициентами экстинкции. Следует отметить, что на поверхности образца состояния Si(III) может быть существенно больше, чем в среднем по объему.

В связи с многообразием координационных соединений меди и сложностью электронных спектров кристаллических образцов, в которых может происходить наложение полос поглощения, относящихся к разным медьсодержащим структурам (как по валентности, так и по координации) только данные ЭСДО представляются недостаточ-

ными для корректной идентификации ионных состояний. Дополнительно были изучены рентгеновские фотоэлектронные спектры предварительно охарактеризованных РФА, ДТА, ЭСДО солевых систем.

Для эталонного образца SiCl_4 , содержащего по данным ЭСДО примесное количество Si^{2+} , энергия связи $\text{Cl } 2p$ составляет 198,4 эв, что совпадает с литературным значением 198,6 эв по /266/, а для образца $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$ найдены (в исходном состоянии поверхности) два значения $E_{\text{св}} \text{Cl } 2p$, равные 198 и 199 эв (согласно литературным данным /266/ энергия связи в хлористом калии $\text{Cl } 2p$ 198,3 эв). При термообработке системы в вакууме энергии связи хлора последовательно возрастают до 198,8 и 200,8 эв при практически неизменных энергиях связи $\text{K } 2p$, соответствующих иону калия в KCl (292,7 эв) и в составе комплексного соединения (295,4 эв), которые смещаются до 292,9 и 295,8 эв соответственно.

Наблюдающееся в спектре $\text{Si } 2p_{3/2}$ образца SiCl_4 очень слабое плечо 934,2 эв в пике 932,3 эв от Si^+ исчезает при нагреве в вакууме 373К и вновь появляется после травления ионами аргона. Одновременно разрешаются два очень слабых сателлита с $E_{\text{св}}$ порядка 942,3 и 944,3 эв. Согласно литературным данным различия в энергиях связи $\text{Si } 2p_{3/2}$ в зависимости от лигандного окружения составляют для Si^+ и Si^{2+} всего 0,2-0,1 эв (для Si_2O , SiCl и SiO , SiCl_2 соответственно). Учитывая приборное отличие литературных данных (934,6 эв) /267/ и нашего эксперимента для Si^+ в SiCl_4 (932,3 эв), равное 2,3 эв, можно ожидать в нашем эксперименте для Si^{2+} с хлорными лигандами значений $E_{\text{св}} = 936,4 - 2,3 = 934,1$ эв. Эта величина находится в хорошем согласии с современным значением /90/ $E_{\text{св}}$ для Si^{2+} в SiO , равным 934,1 эв. Хорошее соответствие литературным данным, ожидаемым оценочным значениям и

динамике поведения спектров систем при различных обработках позволяет отнести наблюдаемый пик 934,2 эв к Si^{2+} . Действительно, восстановление в вакууме переводит Si^{2+} в Si^+ , а ионное травление может вызвать диспропорционирование ударно-возбужденных ионов $2\text{Si}^+ \longrightarrow \text{Si}^{2+} + \text{Si}^0$. Возникновение двух спутников (у Si^+ их вообще нет, а Si^{2+} дает только один) может объясняться образованием на поверхности в этих условиях симметричного комплекса $\text{Si}^{I,5}-\text{Si}^{I,5}$ с делокализованным электроном /266/, которому может отвечать $E_{\text{св}} \text{Si } 2p_{3/2}$ 933,1 эв (чуть заметная точка перегиба в пике 932,2 эв).

В спектре $\text{Si } 2p_{3/2}$ поверхности $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$ (образец по данным РФА и ДТА является смесью KSiCl_3 и K_2SiCl_4 , а по данным ЭСДО может содержать $\text{Si}(I)$, $\text{Si}(II)$, $\text{Si}(III)$ и состояния смешанной валентности) основными пиками являются 934,9 и 933 эв с интенсивными плечами 935,3; 934,2 и 932,3 эв. Исходя из рассмотренного и известного увеличения энергий связи при росте степени окисления и неизменности лигандов (например, согласно /268/ разница в энергиях связи $\text{Si } 2p_{3/2}$ для Si^{2+} и Si^{3+} меньше, либо равна 1 эв), наблюдаемые пики можно отнести к состояниям окисления Si^+ - 932,3; Si^{2+} - 934,2; Si^{3+} - 935,3; $\text{Si}^{I,5}-\text{Si}^{I,5}$ - 933; $\text{Si}^{2,5}-\text{Si}^{2,5}$ - 934,9 эв.

В Оже-спектре им соответствуют (рис. 4-29, кривая I) кинетические энергии 916,2 эв, (Si^+); 917,4 эв (Si^{2+}) / 90,269/ и 915,2; 914,2; 913,2 эв. Симбатное изменение интенсивности линий энергий связи $\text{Si } 2p_{3/2}$ и Оже - линии спектра (рис. 4-28, 4-29) позволяют сопоставить Оже-пики $E_{\text{кин}} = 915,2$ эв с $E_{\text{св}} = 932,9-933,1$ эв; $E_{\text{кин}} = 914,2-914,6$ эв с $E_{\text{св}} = 934,9-935,2$ эв; $E_{\text{кин}} = 913,6-913,8$ эв с $E_{\text{св}} = 935,3-935,8$ эв соответственно $\text{Si}^{I,5}-\text{Si}^{I,5}$; $\text{Si}^{2,5}-\text{Si}^{2,5}$ и Si^{3+} состояний ионов меди.

Как видно из спектров (рис. 4-28), с ростом температуры обработки образца уменьшается количество индивидуальных ионов Si^{2+} и, при восстановлении поверхности, возрастает содержание Si^+ . Происходящие при этом изменения в солевой системе, превращающейся в сильно неупорядоченную структуру со сложными анионными подрешетками, близкими к имеющимся в системе KCl-KSiCl_3 и K_2SiCl_4 , облегчают, по-видимому, процессы диспропорционирования ионов и переноса электрона, что приводит к доминированию при высоких температурах состояний смешанной валентности ($E_{\text{св}} = 935,2; 933,1$ эв (рис. 4-28, кривая 6)). Эти процессы, затрагивающие в основном анионную подрешетку комплексных солей (на что указывает, в частности, практическое постоянство энергии связи К 2р), обуславливают повышение доли высших степеней окисления, что проявляется и в наблюдаемом увеличении энергии связи Cl 2р.

Возникновение и существование Si^{3+} в восстановительных условиях объясняется, по-видимому, реализацией при переходах "порядок - беспорядок" в объеме смешанных кристаллов неоднородных структур, в которых существует локальный дефицит меди, что в соответствии с принципом контролируемой валентности, приводит к образованию Si^{3+} . Ближний порядок в таких кластерах и агрегатах может сохраняться почти до температур плавления и даже в расплаве /270/ существуют конфигурации из 50-100 атомов, соответствующие исходной кристаллической упаковке. Проведенная на основе спектров Si 2р_{3/2} и Cl 2р оценка соотношения поверхностных ионов хлора и меди (при использовании в качестве стандарта SiCl_4 , для которого принималось Cl:Si = 1:1) дала значения величины Cl:Si от 6,0 до 2,2 при различных обработках образца $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$, что косвенно свидетельствует в пользу рассмотренного

механизма стабилизации высших зарядовых состояний ионов меди.

Потенциально возможное объяснение образования Cu(III) нестехиометричностью дефектного кристалла и переносом электрона с иона меди (II) на заряженную положительно относительно решетки кристалла анионную вакансию (после отдачи нейтральной вакансии электрона на ближайший ион Cu^{2+} с превращением его в Cu^+) является более дискуссионным. Однако это согласуется с возникновением состояний высшей валентности по представлениям Фервея и де Бура при внедрении литийподобного иона (в частности, Cu^+ /157/) в правильную решетку Cu^{2+} и отмеченным появлением Co^{4+} /271/, стимулированным образованием анионных вакансий, для компенсации заряда в кристаллической решетке без изменения структуры LaCoO_3 .

Таким образом, из данных РФЭС следует, что на поверхности KCl.CuCl_2 в основном присутствуют ионы меди смешанной валентности Cu(I)-Cu(II) и Cu(II) - Cu(III) и поверхность образца, моделирующая избыточный солевой компонент в катализаторах реакции Дикона, несмотря на общую малую концентрацию Cu(III) в объеме, сильно обогащена ионами высшей валентности в составе биядерных комплексов, дающих Cu(III)-Cu(II) состояния.

В таблице 4-10 представлено сделанное на основании раздела 4.6.1 качественное отнесение экспериментальных полос поглощения в электронных спектрах диффузного отражения к ионным состояниям меди.

4.6.2. МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА СИЛИКАТЕЛЕ

В спектрах ЭСДО сведеприготовленных образцов на особо чистом силикателе ($570 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) (рис. 4-30) наблюдаются практически

Таблица 4-10

ОТНЕСЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ (ПП)
В ЭСДО К ИОННЫМ СОСТОЯНИЯМ МЕДИ

Си ^{II+}	Наблюдавшиеся ПП, нм	Примечание
Си ⁺	285	ПЗЛМ, характеристическая, может служить для идентиф. Си ⁺
	363, 378, 383	полосы экситонного поглощения, характерен резкий край полосы
Си ²⁺	218, 265	ПЗЛМ
	355-360	ППЗ в ассоциатах Си ²⁺ -X-Си ²⁺
	807, 825, 1050	d-d-переходы в Си ²⁺ _{Oh}
	607, 675, 875	d-d переходы в искаженном Си ²⁺ _{Oh}
	460, 1400	d-d переходы в Си ²⁺ _{Td}
Си ³⁺	285-295, 385, 415, 430, 465, 515	Возможен вклад от Си ³⁺ состояния (d-d переход) в ППЗ 355 нм Си ²⁺ ,
Си(I)-Си(II)	1050	может быть смешана с d-d полосой Си ²⁺ _{Oh}
	1175, 1725	
Си(III)-Си(II)	830-840	может быть смешана с d-аполосой Си(II)
	720	

ки одни и те же, но разной интенсивности, полосы поглощения и для системы SiSi и для KSiSi . Причем, характерная для KSiCl_3 и SiCl_2 ПП 520-540 нм (рис. 4-26), принадлежащая Si(III) и связанная с существованием димера $[\text{Si}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ в образцах IKSiSi ; I и 8SiSi отсутствует, а в 8KSiSi отражается точкой перегиба. Это указывает на взаимодействие солевого компонента с поверхностью силикагеля и образование сшитых с ней структур, содержащих изолированные ионы меди и ассоциаты вида Si-X-Si ($\text{X}=\text{O}, \text{Cl}$) (ПП 350-380 нм), а также происходящее в значительной мере разложение комплекса KSiCl_3 при взаимодействии. Широкая асимметричная полоса в области α - α переходов содержит (по крайней мере) дублет, соответствующий октаэдрически координированной меди в аквакомплексе $[\text{Si}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (ПП 825 нм) /180/ и близкой к тетраэдрической координации (ПП 980 нм) меди в окружении ионов хлора (плоско-квадратная координация /181/) или в димере $[\text{Si}_2\text{Cl}_6]$ /184/ в случае 8KSiSi . Вместе с тем, эта полоса может содержать и ПП 875 нм, замаскированную на фоне ПП 825 и 980 нм для высокопроцентных образцов (рис. 4-30). Наличие ПП 875 нм, что лучше проявляется при малой концентрации, соответствующей /272/ $[\text{SiCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ объясняется разложением KSiCl_3 непосредственно на поверхности при посадке СК и закреплении $[\text{SiCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ на гидроксильной группе основного характера; в отличие от SiCl_2 , дающего в растворе $[\text{Si}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, составляющий основную часть Si^{2+} в IKSiSi и маскирующий ПП 875 нм. Смещение центра тяжести полосы к 280 нм, которая, в связи с генезисом образца, не может быть отнесена (как для твердого раствора внедрения Si^{2+} в решетку MgO /183/ к ПЗЛМ кислород-изолированным Si_Oh^{2+} , и обусловлена возрастанием вклада ПЗЛМ хлор- Si^{2+} (265 нм) и хлор- Si^+ (285 нм)

1178

в характерную для массивной SiCl_2 (рис. 4-26) ПП 295 нм, компонента в низкопроцентных образцах на носителе с большой поверхностью. В результате взаимодействия СК с силикагелем разрушаются цепочечные структуры $\text{Si} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix} \text{Si}$ и медь молекулярно распределяется по поверхности, причем из динамики уменьшения поглощения в области 400-600 нм (рис. 4-30, 4-31) следует вывод о более эффективном взаимодействии в случае $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$, чем SiCl_2 .

Природа полосы 380 нм достаточно сложна. Кроме ассоциатов Si-X-Si с сильным обменным взаимодействием в ее формировании может принимать участие Si^{3+} и возможен вклад от экситонного поглощения Si^+ . Однако, если бы ПП в области 27000-26000 cm^{-1} относилась только к Si^+ (как принято в /273/), то интенсивность ПП 380 нм резко снизилась бы уже к 400 нм, как это характерно для края полосы экситонного поглощения (рис. 4-26). Кроме того, при увеличении температуры прокаливания количество Si^+ должно возрасти за счет разложения СК и привести к росту интенсивности ПП 380 нм и ППЗ на Si^+ 280 нм, а этого не происходит. При прогреве на воздухе до 523 К уменьшается (рис. 4-30, 4-31) интенсивность ПП 380 нм (плечо для KClSiSi), а к 723 К она практически исчезает, что указывает на разрушение структур, ответственных за ее существование. Интенсивность ПП 280 нм при этом симбатно не увеличивается. При 523 К интенсивность ПП 380 и 280 нм в случае KClSiSi уменьшается одновременно, что противоречит возрастанию количества изолированных ионов Si^{2+} с разрушением ассоциатов, а после прокалки 723 К интенсивность ПП 380 нм продолжает снижаться, а ПП 280 нм - слегка возрастает, что не согласуется с возможным увеличением содержания Si^+ (при этом и ПП 380 и 280 нм должны были бы возрастать). Динамика

поведения III объясняется тем, что за их возникновение ответ-
ственен ряд структур. Уменьшение количества полученного при фор-
мировании (423 К) катализатора ионов Si^{3+} в шитом с поверх-
ностью слое СК приводит (523 К) к уменьшению интенсивности
III 380 и 280 нм (за счет плеча 300 нм). При прогреве до 723 К
часть солевого компонента разлагается до SiCl , который окисляет-
ся кислородом воздуха до Si^{2+} , исчезает остаток Si^{3+} и увеличи-
вается интенсивность полосы 280 нм от изолированных Si^{2+} .
Наблюдается коротковолновый сдвиг этой ППЗ к 260 нм, соответст-
вующий переносу заряда с лигандов хлора на Si^{2+} (265 нм). Все
это свидетельствует об изменении при термолизе катализатора
координационной сферы Si^{2+} на поверхности носителя, которое от-
ражается и в области α - α переходов. Дублет 825 и 980 нм (423 К)
превращается в дублет 750 и 875 нм (523 К), что указывает на
большой вклад шитых с носителем структур, а к 723 К переходит
в дублет 790 и 860 нм (рис. 4-31).

Идентичность спектрального проявления IKSiSi и ICiSi
(рис. 4-30 и 4-31) доказывает одинаковость возникающих в поверх-
ностном слое шитых с носителем структур, в которых KCl (в
случае IKSiSi) не оказывает влияния на координационную сферу
 Si^{2+} .

С ростом концентрации солевого компонента в спектрах SiCl_2
появляется при 523 К вместо дублета 825 и 980 нм широкая ас-
симметричная полоса с центром 840 нм, которая далее расщепляется
в дублет 790 и 870 нм, указывая (вместе с отсутствием характер-
ного для массивного SiCl_2 поглощения) на усиливающееся к 773 К
взаимодействие с носителем. Одновременно с этим, количество
структур, ответственных за III 380 нм, снижается.

В образце KSiSi смещение полосы ${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{2g}$ перехода к 523 К до 900 нм (рис. 4-30, 4-32) указывает на изменение координации Si^{2+} при взаимодействии с KCl . После прокаливания при 723 К в спектре (рис. 4-32) появляется III 835, точка перегиба 1050, III 430, 372, 325, 280 нм. Полосы 835, 430, 325 нм относятся к KSiCl_3 /258/, однако часть полос по положению смещена. Следовательно, при прогреве до 723 К происходит как миграция солей с образованием поверхностных комплексов KSiCl_3 , так и взаимодействие солевого компонента и силиката с внедрением фрагментов решетки носителя по одной или нескольким координатам в координационную сферу ионов меди. Одновременно возникающая точка перегиба 1050 нм, соответствующая полосе межвалентного переноса заряда $\text{Si(I)} - \text{Si(II)}$ и III 372, 280 нм свидетельствует о возникновении SiCl , существование которого на поверхности SiO_2 при этих температурах следует и из данных ДТА (эндоеффект 693 К).

4.6.3. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ γ -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Нанесение SiCl_2 из водного раствора на носитель с развитой поверхностью ($S_{\text{уд.}} = 220 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$), но другой химической природы и структуры ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) приводит к несколько иной спектральной картине (рис. 4-33). Взаимодействие с носителем протекает еще интенсивнее. Центр тяжести $d-d$ полосы Si^{2+} для $\text{ISiAl}(\gamma)$ смещается к 810 нм, свидетельствуя об искажении октаэдрического окружения. С учетом III около 970 нм, не проявляющейся в явном виде, но обуславливающей асимметричность полосы $d-d$ переходов, можно утверждать, что происходит тетраэдрическое искажение октаэдра с образованием Si^{2+} симметрии D_{4h} (вытянутая бипирамида /181/). В целом параметры полосы ${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{2g}$ близки к существующим для внедренного в решетку окиси алюминия

2/148

Cu^{2+} /55/. Отсутствие ПП 330 нм и большая интенсивность ПП 240 нм, присущей Cu^{2+} в тетраэдре $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ /274/ указывает на изолированное расположение Cu^{2+} на поверхности. Таким образом, при малой концентрации солевого компонента на развитой поверхности спектрально проявляются ионы меди в октаэдрических пустотах решетки носителя и в тетраэдрических структурах, возникающих, по-видимому, при сшивке солевого компонента путем обмена гидроксильной группы поверхности на хлор из координационной сферы Cu^{2+} . Уменьшение интенсивности ПП в области d-d переходов, зафиксированное при длительном (до 100 часов) хранении образцов $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6 вес.%) /76/, по нашим представлениям также свидетельствует о внедрении части Cu^{2+} в объем носителя, которое при термообработке приводит к аллюминатам меди различной степени упорядоченности. Слабо выраженный дублет 830 и 880 нм указывает на существование большого избыточного относительно взаимодействия количества фазы CuCl_2 в $8\text{CuAl}(\gamma)$, связанной с поверхностью меди, ассоциатов Si-X-Si (плечо 365 нм) и некоторое количество Cu^{3+} или Cu^{2+} в решетке Al_2O_3 , вызывающее сдвиг максимума широкой полосы к 280 нм и тетраэдрически координированной меди в шпинельной решетке (ПП 460 нм в виде точки перегиба). Последнее, как можно предположить из изменения формы спектра по сравнению с массивной CuCl_2 (рис. 4-26), вызвано внедрением ионов меди в вакантные тетраэдрические позиции дефектной шпинели окиси алюминия. Прокатка медьхлоридного катализатора при 723 К на воздухе изменяет координацию как $\text{Cu}_{\text{Oh}}^{2+}$, так и $\text{Cu}_{\text{Td}}^{2+}$ (расщепление ПП 810 нм в $8\text{CuAl}(\gamma)$ на дублет 812, 980 нм) и вызывает появление слабой ПП 610 нм, отвечающей Cu^+ в решетке носителя /55/ и плеча 1050 нм от Si(I)-Si(II). Однако количество Cu^+ в

катализаторе, как следует из симметричности ППЗ 240 нм от Si^{2+} и отсутствию вклада ПП 280 нм, чрезвычайно мало, что указывает на стабилизацию Si^{2+} в решетке носителя по сравнению с фазой SiCl_2 . Спектральные изменения для $8\text{SiAl}(\gamma)$ - ППЗ 255 нм, плечо 345, ПП 775, 880 нм свидетельствуют о тетраэдрической /274/ координации меди в солевом компоненте после прогрева 728 К.

Нанесение $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$ (1:1 мольное соотношение) на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4-34) приводит к расслоению комплекса и в поверхностном слое образца $1\text{KSiAl}(\gamma)$ только незначительная часть солевого компонента соответствует KSiCl_3 , для которого полоса переноса заряда 322 нм /184/ регистрируется лишь в виде плеча. Вся оставшаяся медь распределена изолированно от KCl в октаэдрических пустотах носителя (ПП 810 нм). В катализаторе $4\text{KSiAl}(\gamma)$ солевой компонент, не вошедший в объем решетки, содержит $\text{Si}_{\text{Td}}^{2+}$ (ПП 950, плечо 340 нм) смитый с поверхностью носителя в структурах, близких к имеющимся в системе $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$, для которых уже проявляются полосы поглощения Si^{3+} (ПП 385, точка перегиба 480 нм), однако основная часть меди распределена на поверхности в виде изолированных Si^{2+} ионов (ПП 265 нм). Увеличение концентрации солевого компонента маскирует собственно поверхностные эффекты, последовательно приближая спектр образца к спектру системы $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}_2$ (рис. 4-26). Прогрев при 528 К вызывает перераспределение изолированных ионов Si^{2+} (ПП 255 нм), занимающих как октаэдрические (ПП 830 нм), так и тетраэдрические (ПП 340 и 950 нм) позиции в решетке. Для закрепленных в носителе и неспособных к миграции изолированных ионов меди с ростом температуры усиливается взаимодействие с решеткой, поэтому появление

интенсивного плеча 372 нм не может относиться к образованию ассоциатов, а температура слишком мала для существенного образования Cu^+ . Поэтому ПП 372 нм (рис. 4-26) указывает на возникновение Cu^{3+} и совпадает с найденной в [187] для Cu^{3+} в решетке MgO . С ростом концентрации солевого компонента количество Cu(III) увеличивается, а после прокаливания 723 К - падает и становится больше структур Cu(I)-Cu(II) , проявляющихся точкой перегиба 1050 нм, и изменяется координация Cu^{2+} (сдвиг максимумов ПП в области d-d-переходов). Однако для $8\text{КСиAl}(\gamma)$, как следует из неизменности дублета 850 и 950 нм, сохраняется в избыточном солевом компоненте определенное соотношение между ионами меди в октаэдрической и искаженной тетраэдрической координации, независимое до 723 К от температуры термообработки.

4.6.4. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Изменение природы носителя, его структурных характеристик приводит к иной спектральной картине, чем в случае катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Из-за взаимодействия с носителем, лучше проявляющегося при малой концентрации солей, спектры однопроцентных образцов и в этих системах (рис. 4-35) отличаются от спектров массивных солей. Для $1\text{СиAl}(\gamma)$ присутствует ПП 925 нм в области d-d переходов, ПП 265 нм и ПП 365 нм, а для $1\text{КСиAl}(\alpha)$ - ПП 280, 300, 380, 430, 520, дублет 900 и 970 нм. Полоса поглощения 925 нм обусловлена поверхностными ионами меди с нарушенной октаэдрической координацией; а 365 нм - ассоциатами Си-Х-Си [183]. Для образца $1\text{КСиAl}(\alpha)$ присутствующая в виде плеча ПП 300 нм (которая неразрешена в КСi.SiSi_2 - полученном в вакууме, но есть в спектре дегидратированного на воздухе

образца) относится к Si^{3+} . Увеличение концентрации солевого компонента (рис. 4-36) уменьшает разрешение ПП 280 и 300 нм, что подтверждает отнесение их к разным состояниям меди. Прогрев при 523 К (рис. 4-35) на воздухе приводит к резкому снижению количества Si^{3+} и исчезновению ПП 280, 300, 380, 480 (превращается в точку перегиба), трансформации ПП 365 нм в 325 нм в образце $\text{КСиАI}(\alpha)$ и появлению точки перегиба 290 нм. Это связано с разрушением комплекса КСi.SiSi_2 под действием кислорода (для 8% Си эти же процессы отражаются не полным исчезновением, а уменьшением интенсивности соответствующих полос поглощения из-за достаточно большой концентрации солевого компонента). Возможно, что при этом возникают обладающие ПП 295 нм 325 нм /275/ структуры типа SiO_2 , которые при дальнейшей прокалке (723 К) дают SiO с характерным возрастанием уровня фона и появлением в спектре /55/ сплошного поглощения в случае $\text{СиАI}(\alpha)$ катализатора. Отметим, что с ростом температуры термообработки полоса d-d перехода ${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{2g}$, в случае $\text{КСиАI}(\alpha)$ и $\text{ИКСиАI}(\alpha)$ смещается к 800-810 нм, характерной для Si^{2+} в октаэдрических пустотах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Происходящая (см. раздел 4.5) диспергация солевого компонента в образце $\text{ВКСиАI}(\alpha)$ должна увеличивать поверхностную концентрацию Si^{2+} и, соответственно, интенсивность d-d- переходов. Однако, (рис. 4-36) при повышении температуры она снижается, что указывает на значительное обогащение поверхности КСi.SiSi_2 ионами Si^+ . Аналогичное явление должно происходить и в $\text{ВСиАI}(\alpha)$, но при 523 К интенсивность d-d переходов выше, чем при 423 К, это свидетельствует о более легком возникновении Si^+ в системе КСi.SiSi_2 по сравнению с SiSi_2 на носителе.

4.6.5. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АЛМОСИЛИКАТА ИИА-53

Несмотря на близость величин удельной поверхности окиси алюминия на базе α - Al_2O_3 и алмосиликата, которая должна обеспечивать достаточно большое количество избыточного солевого компонента, спектры катализаторов существенно отличаются. В спектре ICuAlSi (рис. 4-37) проявляются ПП 255 нм от изолированных Si^{2+} , 275 нм (в основном от Si^{2+} , Si^{3+}), т.к. температура слишком мала для существенного разложения SiCl_2 и отсутствует восстановительная среда), 380 нм (Si^{3+} и Si^{2+} -х- Si^{2+}) и в области d-d переходов - 780, 850, 980 нм. При прогреве образца до 523 К уменьшается интенсивность плеча 460 нм (Si^{2+} в шпинельной структуре солевого компонента), увеличивается интенсивность полос d-d переходов и полос переноса заряда 275, 255 нм. Это указывает на рост концентрации поверхностных ионов меди, и, соответственно, на возрастание занимаемой в катализаторе солевым компонентом площади поверхности, а следовательно, - уменьшение толщины островка солевого компонента. Возрастание интенсивности ППЗ и смещение максимума для ICuAlSi к 285 нм свидетельствует об увеличении доли соответствующих структур, что с учетом спектральных изменений для 8CuAlSi (появление плеча 430, точки перегиба 520 нм одновременно с ПП 370 и 285 нм) следует отнести к возрастанию количества Si^{3+} . Дальнейшая прокалка приводит к снижению концентрации Si^{3+} , Si^{2+} на поверхности (уменьшение интенсивности d-d переходов) и возрастанию количества изолированных ионов меди (ПП 255 нм) в решетке катализатора. Это указывает на стабилизацию Si^{2+} в октаэдрических (ПП 750 нм) и тетраэдрических (ПП 460, ПП 30 нм), тетраэдрически искаженных (ПП 970 нм) вакантных

узлах решетки алюмосиликата.

Нанесенный на алюмосиликат комплекс $KCl \cdot SiCl_2$ частично (рис. 4-38) разлагается с образованием характерных для фазы $SiCl_2$ изолированных ионов Si^{2+} (III 260 нм) в искаженной октаэдрической координации (III 350 нм), но даже для однопроцентного образца из-за малой поверхности носителя существует избыточная солевая фаза, дающая некоторое количество Si^{3+} . Термообработка на воздухе при 523 К, в отличие от систем на $\alpha-Al_2O_3$ сопровождается резким возрастанием количества Si^{3+} и увеличением концентрации изолированных ионов Si^{2+} (как следует из смещения центра тяжести полос переноса заряда и появления III 270 нм), числа Si^{2+} в тетраэдрической координации (смещение III 380 к 360 нм) и ростом площади, занимаемой солевым компонентом с соответствующим уменьшением толщины островка. Прогрев при более высокой температуре способствует разрушению комплекса в тонком приповерхностном слое и уменьшению концентрации Si^{3+} . Для большей концентрации СК (рис. 4-39) в образце $8KCl \cdot AlSi_2$ наблюдаются аналогичные процессы, связанные как с усилением взаимодействия при термообработке (рост интенсивности III 265 нм), так и увеличение количества Si^{3+} . Возможно, что такое резкое отличие системы на алюмосиликате связано с особенностями химических свойств его поверхности, обуславливающей как селективное образование гидроксохлоридов меди, так и Si^{3+} состояний. Последнее, по-видимому, вызывается растеканием солевого компонента по достаточно инертной поверхности и увеличением концентрации соответствующих структур.

Представленные в разделе 4.6 материалы позволяют сделать следующие выводы:

154

1. Медьсодержащий солевой компонент катализаторов окислительного хлорирования (безводные CuCl_2 и $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$) имеет примесное количество ионов меди Cu(III) , Cu(I) , а также смешанной валентности Cu(I)-Cu(II) и Cu(II)-Cu(III) , локализованных в основном на поверхности солевых систем;

2. В катализаторах окислительного хлорирования могут реализовываться состояния ионов меди высшей и смешанной валентности, количество которых зависит от химической природы носителя, ее величины и кислотно-основных свойств, а также условий термообработки при формировании катализатора и вида солевого компонента;

3. В результате взаимодействия солевого компонента с кислотно-основными центрами происходит разложение $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$ непосредственно на поверхности носителя с закреплением калий и медьсодержащих систем на разных центрах. Термообработка усиливает взаимодействие и одновременно, при определенном соотношении концентрации СК к поверхности носителя, в результате поверхностной подвижности происходит коаглюляция островков (на SiO_2) с образованием поверхностной фазы, содержащей биядерные структуры с двумя хлорными мостиками.

4. Прогрев солевого компонента (и катализаторов с избыточным относительно взаимодействия количеством СК) в атмосфере кислорода приводит к разрушению на поверхности солевой системы комплексов $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$;

5. На поверхности исследованного алмосиликата при повышении температуры до 523 К происходит растекание солевого компонента с соответствующим увеличением поверхностной концентрации $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$ и Cu(III) состояний, которая при дальнейшем прогреве до 723 К снижается.

4.7. СВОЙСТВА СОЛЕВЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ (МОА)

В предыдущих разделах было показано существенное отличие процессов формирования пропиточных катализаторов в зависимости от химической природы носителя (кислотно-основных свойств его поверхности). Представлялось важным рассмотреть с этих же позиций катализаторы на основе носителей одной химической природы, различающиеся фазовым составом (вследствие генезиса) и попытаться определить оптимальный носитель. Эта задача была решена для промышленно важных катализаторов окислительного хлорирования этилена, носителем в которых является микросферический оксид алюминия.

4.7.1. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ НОСИТЕЛЕЙ (МОА) РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В качестве объектов исследования были изучены импортные носители производства фирм "Акзо" (Голландия), "Харшоу" (ФРГ) и образец СКТЬ Катализаторов, обозначенные нами ранее в /276/ соответственно Н-1, Н-2, Н-3 и катализаторы на их основе (К-1, К-2, К-3). Было найдено, что носители отличаются по фазовому составу (наличие примесных количеств высокотемпературных модификаций δ -, ϵ - Al_2O_3 в Н-1, Н-2); по соотношению γ - и θ - Al_2O_3 (содержание θ - Al_2O_3 порядка 70; 45 и 35% соответственно для Н-1, Н-2, Н-3) и по степени окристаллизованности - менее всего окристаллизованы фазы в Н-3. Зафиксированные по РФА изменения в составе фаз на поверхности катализаторов (в частности, обра-

зование или отсутствие гидроксидов меди, SiO) позволили расположить носители по основности (убывание количества основных групп анионного характера) в ряд $\text{H-I} > \text{H-II} > \text{H-III}$, который был подтвержден независимым экспериментом по термодесорбции HCl и NH_3 и совпадает с рядом уменьшения содержания $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученные данные были объяснены тем, что хотя с увеличением $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ растет концентрация в системе Al_{Td} , дающего большую брэнстедовскую кислотность связанных с ним OH -групп (по сравнению с Al_{Oh}), но при этом возрастает основность (находящейся рядом с сильным протондонорным центром) соседней гидроксильной группы, приводя к общему повышению основности поверхности. Так как импортные носители (с лучшими потребительскими свойствами) обладают набором высокотемпературных фаз, то было предположено, что они получены в более жестких условиях. Известно, что число электронодонорных и электроноакцепторных центров поверхности при прогреве $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (473-973 К) растет с увеличением Al_{Td} , а затем, по мере образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ начинает снижаться. Вместе с тем, катализатор на основе H-I обладает повышенной способностью к агрегации в реакционных условиях. В отработанном катализаторе по эндоеффекту около 503 К и рефлексу с $a = 0,5574$ нм в дифрактограмме образца (рис. 4-40, кривые 5,6) зафиксирован нестехиометрический комплекс SiCl с HCl (см. раздел 4.1.1 и приложение I), что свидетельствует о легкой реализации и стабилизации состояний Si^+ на поверхности K-I . На это же указывают спектральные данные по адсорбции CO на исходном K-I и после процесса. При окислительной обработке (573 К, O_2) на поверхности отработанного катализатора содержится почти в 3 раза больше Si^+ , чем в исходном (соответственно 49 и 15 ммоль/кг

для $\nu_{CO} = 2140 \text{ см}^{-1}$). Отсюда следует, что должно существовать оптимальное сочетание физико-химических требований к носителю для получения наиболее технологичного катализатора.

Для подбора МОА, близкого по свойствам к лучшему импортному аналогу, была изучена серия МОА, полученная в СКТБ Катализаторов прокалкой исходного образца до 1073 К (через каждые 100°). Данные по кислотно-основным свойствам их поверхности представлены в разделе 4.4.1. Из анализа дифрактограмм (рис. 4-4I) следует, что носители не являются монофазными, а представляют собой смесь фаз оксида алюминия с различным содержанием воды (табл. 4-II), которая теряется при прокалке образцов с возникновением соответствующих модификаций Al_2O_3 .

Таблица 4-II

ПОТЕРИ МАССЫ НОСИТЕЛЯМИ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР
473-1273 К

Носитель	Уд.п-ть, $\text{м}^2/\text{г}$	Потери массы, %	Потери массы $\cdot 10^7, \text{кг}/\text{м}^2$	Примечание
$\alpha - Al_2O_3$	10	0,72	7,2	
АОА-I	205	2,6	1,27	
АI 400	118	6,7(4,2) ⁺	3,6 ⁺	Содержит 18,4%
АI 600		4,46		псевдобемита,
АI 800	97	3,2	3,3	1,4% гидраргилита;
КСКГ	160	2,98	1,86	+ -потери,
АСКГ	240	3,3	1,38	рассчитанные без
				структ. H_2O
				н/г модиф. Al_2O_3

Исходный МОА по рентгенографическим данным содержит (рис. 4-41, кривая 1) в основном псевдобемит (d 0,633, 0,322, 0,236, 0,188, 0,167, 0,145 нм), плохо окристаллизованный γ - Al_2O_3 (d 0,224, 0,140 нм), примесь β - Al_2O_3 (слабый рефлекс d 1,179 нм), а также неидентифицированные низкотемпературные формы оксида алюминия (эндоэффект 573 К на рис. 4-42, кривая 1) с интенсивными рефлексами d 0,498, 0,482, 0,448 нм, которые близки к некоторым межплоскостным расстояниям гиббсита (d 0,485 нм) и акдалайта (d 0,498 нм) /197/. Наличие псевдобемита подтверждается как характерным смещением рефлекса (020) от бемитного значения d 0,611 нм /197/ в сторону больших d , так и эндоэффектом (рис. 4-42, кривая 2) при 753 К /278,279/. Термообработанный при 673 К носитель с d 0,633, 0,322 нм и др. (рис. 4-41, кривая 2) и эндоэффектом 723 К (рис. 4-42, кривая 2) содержит псевдобемит, неидентифицированные формы гидроксидов алюминия (близкие к гидраргилиту с эндоэффектом 573 и 783 К) с d 0,493, 0,433 нм, примесь β - Al_2O_3 (d 1,179 нм) и γ - Al_2O_3 (d 0,224, 0,140 нм). Прокалка при 773 К приводит к исчезновению низкотемпературных гидратированных форм $\text{Al}(\text{III})$ и возрастанию содержания γ - Al_2O_3 , который остаётся ещё плохо окристаллизованным, что следует как из малого проявления характерных для хорошо окристаллизованного γ - Al_2O_3 галло в области углов $\theta=9-10^\circ$ и $29-32^\circ$, так и из сужения рефлекса d 0,140 нм. Одновременно возникает (в отличие от обычно фиксируемого при 1123-1323 К) θ - Al_2O_3 , что определяется по индивидуальному рефлексу d 0,2103 нм и плечу с $\theta=22,45^\circ$ в пике $22-24^\circ$. Оценка в /280/ содержания θ - Al_2O_3 по соотношению высот плеча с $\theta=22,45^\circ$ и характерного для γ - Al_2O_3 максимума с $\theta=22,95^\circ$ даёт значение около 40%, что можно объяснить сложностью происходящих твёрдофазных процессов в смешанной оксидно-алюминиевой системе /281/. Дальнейшая прокалка (873 К) даёт более окристаллизованный γ - Al_2O_3 , содержащий порядка

50% θ - Al_2O_3 . В прокалённом при 973 К носителе γ - Al_2O_3 окристаллизован ещё лучше, увеличивается количество θ - Al_2O_3 и появляются следы оксидов алюминия, идентифицированных как κ - β - Al_2O_3 . После термообработки 1073 К образец состоит преимущественно из θ - Al_2O_3 , некоторого количества γ -оксида и примеси β -оксида алюминия.

Различия в фазовом составе носителей Al 400 - Al 800 обуславливают отличия в свойствах их поверхностей, и, соответственно, состояний солевого компонента в SiAl_{400} - SiAl_{800} катализаторах. В SiAl_{400} (рис. 4-43, кривая 2) присутствует $\text{Si}(\text{OH}, \text{Cl}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,762$ нм), гидроксохлориды $\text{Si}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ($d = 0,564, 0,280, 0,244, 0,196$ нм) и, возможно, $\text{Si}(\text{OH}, \text{Cl})$, маскируемый последними. Снижение интенсивности рефлексов псевдобемита (по сравнению с Al 400) указывает на взаимодействие солевого компонента с объёмом носителя, однако образование алюминатных структур фиксируется лишь косвенно, по изменению формы линии рефлексов носителя при наложении на них линий дефектных алюминатов меди. Следует отметить, что в интенсивность рефлекса с $d = 0,564$ нм может давать вклад фаза SiCl_2 ($d = 0,57$ нм), однако динамика (рис. 4-43) изменения соотношения рефлексов с $\theta = 16^\circ$ и $\theta = 7,5-7,8^\circ$ с ростом температуры прокаливания носителей указывает на крайне малое содержание SiCl_2 в SiAl_{400} (если фаза SiCl_2 вообще присутствует - все основные рефлексы совпадают с линиями гидроксохлоридов меди и носителя). В SiAl_{500} уже фиксируется SiCl_2 , количество которого возрастает к SiAl_{800} и увеличивается содержание гидроксохлоридов меди, в основном вида $\text{Si}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, дающих рефлекс в области углов $\theta = 16^\circ$. Если интенсивность рефлекса с $\theta = 16^\circ$ растёт на

дифрактограммах образцов, включая SiAl_{700} , то интенсивность рефлекса $d = 0,229$ нм, главным образом определяемого $\text{Si}(\text{OH})\text{Cl}$, максимальна для SiAl_{500} . В SiAl_{600} появляется фаза SiO ($d = 0,255, 0,231$ нм), четко фиксируется SiCl_2 ($d = 0,550, 0,227, 0,162$ нм) и проявляется плечо с $d = 0,142$ нм в пике носителя, обусловленное аллюминатами меди. Количество CuO (рефлекс с $\theta = 17,6^\circ$) растет в SiAl_{700} , но в SiAl_{800} окись меди полностью по рентгенографическим данным отсутствует. Вместе с тем, в SiAl_{800} практически не проявляются гидроксохлориды $\text{Si}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, но присутствуют SiCl_2 , SiCl ($d = 0,313, 0,161$ нм), аллюминат одновалентной меди $\beta\text{-SiAlO}_2$ (индивидуальный рефлекс $d = 0,267$ нм). По-видимому, высокие температуры прокалики способствуют образованию восстановительных центров поверхности, в результате чего возникают в SiAl_{800} SiCl и хорошо идентифицируемый аллюминат меди (I).

Известно, что селективное образование об'емного $\text{Si}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ происходит /63/ при водной пропитке сильно основной (модифицированной на) поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а возникновение SiO об'яснено /276/ разложением при температуре сушки гидроксида меди, получающегося из-за обмена Cl^- с сильно анионным гидроксиллом поверхности. Т.о. избыток относительно взаимодействия с образованием об'емных фаз внедрения и поверхностных структур солевой компонент-носитель часть наносимой меди существует на поверхности катализатора в ряде соединений, вид которых определяется кислотно-основными свойствами поверхности носителя. Из полученных экспериментальных данных ясно, что корреляция кислотно-основных свойств поверхности (как сделано в /276/ только с увеличением Al_{Td} и связанным с этим изменением гидроксильного покрова является упрощенной. Подробное исследование

(см. раздел 4.4.1, табл. 4-7 и рис. 4-22). показывает существование на поверхности как основных центров типа мостикового кислорода с $PA=915 \pm 15$ кДж/моль, гидроксидов анионного характера с $PA=870 \pm 20$ кДж/моль, апротонных центров с различной теплотой адсорбции CO , так и основных центров с $PA=840 \pm 25$ кДж/моль, характеризующих в случае (табл. 4-7) некоторых $\gamma-Al_2O_3$ слабые основные гидроксиды (раздел 4.4.1). Однако отсутствие этих центров для $Al\ 400 - Al\ 700$ и появление в $Al\ 800$ представляется маловероятным. В последнем случае, скорее всего, этим центром является кислород депротонированной OH -группы, что согласуется с увеличением при росте температуры прокалывания количества Al_{Td} , который, если он обладает терминальными группами OH , способен при дегидроксилировании дать $/I_2I/$ терминальный кислород. Он, очевидно, будет более слабым центром, чем терминальный кислород в схеме 4-4 раздела 4.4.1, что выражается в уменьшении PA до 840 ± 25 кДж/моль по сравнению с $PA=875$ кДж/моль ($\nu_{C-D} = 2235\text{ см}^{-1}$) для схемы 4-4. Образующийся при этом фрагмент поверхности должен обладать как кислотными, так и основными свойствами $/I_2I/$, представляя собой парный кислотно-основный центр. Из-за того, что основная часть такого центра непосредственно связана с его кислотной частью (один и тот же атом Al), она может экранировать Al^{+3} от зонда CO , который не дает соответствующих спектральных проявлений, в отличие от катализаторов (табл. 4-8), где центр возникает на разных фрагментах поверхности.

Начиная с прокаленного при 773 K носителя в катализаторах увеличивается количество гидроксохлоридов, указывая на максимальное количество (в этом ряду) анионных гидроксидов для

973 -ного носителя. На прокаленном при 873 К микросферическом оксиде алюминия, кроме того, существуют гидроксилы еще более основного характера, обуславливающие образование CuO , количество которого для 973 К возрастает.

В условиях водной пропитки, наряду с генетически присутствующими носителю гидроксильными группами основного характера, существенную роль должны играть гидроксилы, образующиеся вновь при гидратации апротонного центра, степень анионности которых зависит от силы исходного АЦ. Сопоставление рентгенографических (рис. 4-42) и данных рис. 4-22 (3.4.) показывает, что образование CuO в катализаторах обуславливает АЦ с $Q_{\text{CuO}} = 36,5-37,5$ кДж/моль, АЦ с $Q_{\text{CuO}} \leq 36$ кДж/моль способствуют увеличению гидроксохлоридов меди в катализаторах, а АЦ с $Q_{\text{CuO}} \leq 34,5$ кДж/моль не дают гидроксильных групп основного характера, способных к обмену на Cl^- с возникновением объемных гидроксохлоридов.

Исследование распределения участков поверхности носителей и катализаторов на их основе по теплотам адсорбции HCl показало закрепление солевого компонента (см. раздел 4.4.2) на соответствующих центрах поверхности носителей. Для катализаторов найдены пики теплот адсорбции 67 и 71,2 кДж/моль одинаковой интенсивности в случае прокаленных при 673-973 К носителей и существенно меньшей для прокаленного при 1073 К. Следовательно, на их поверхности реализуются разные распределения одних и тех же смитых неупорядоченных фаз со структурой анионных подрешеток (см. раздел 4.4.2), близкой к существующей в системе $\text{KCl}-\text{CuCl}_2$ (при отсутствии в составе катализатора собственно KCl). В связи с тем, что значительное отличие в содержании объемных гидроксохлоридов не оказывает влияния (в рассмотренном диапазоне теплот) на распределение участков

поверхности по теплотам адсорбции, можно сделать вывод о малом участии объемных гидроксохлоридов в сильной адсорбции HCl. Отметим, что приведенное в /20/ распределение участков поверхности по теплотам адсорбции HCl на $KSiAlSi$ (двугорбая кривая), для которого по нашим данным (раздел 4.2) характерно селективное образование гидроксохлоридов, показывает, что адсорбции HCl на объемных гидроксохлоридах соответствует область теплот 46-21 кДж/моль.

Таким образом, основные отличия в составе и свойствах катализаторов определяются видом избыточного солевого компонента и фазовым составом носителя. Отмеченное в разделе 4.4 взаимодействие солевого компонента со всеми типами центров в данном случае приводит к реализации для сшитых структур (частично включающих и гидроксилы поверхности) близкого распределения этих структур в катализаторах, что является естественным при примерно равной (с учетом уменьшения величины удельной поверхности носителя) суммарной концентрации основных и апротонных центров.

Видно, что по адсорбции HCl катализаторы практически идентичны. Вместе с тем, худшая окристаллизованность прокаленного при 773 К носителя определяет большее объемное взаимодействие СК с его решеткой в процессе эксплуатации и снижение при этом концентрации меди, доступной реактантам. Катализатор на основе 1073 К носителя будет обладать худшими потребительскими качествами как из-за меньшей концентрации определенных по адсорбции HCl сшитых структур, так и за счет частичного восстановления меди до Si^+ , что способствует агломерации катализатора с нарушением параметров процесса оксихлорирования эти-

лена. Эти соображения и близость (по фазовому составу носителя, катализатора) для прокаленных при 873, 973 К образцов к лучшему импортному (в том числе не дающему агломерацию) фирмы "Харшоу" позволяет полученную при 873-973 К микросферический оксид алюминия считать оптимальным носителем.

4.7.2. ВОЗДЕЙСТВИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА

Формирование каталитической системы завершается в условиях реального процесса при суммарном воздействии всех технологических факторов. В связи с этим рассмотрим некоторые изменения, происходящие в каталитических системах при эксплуатации.

4.7.2.1. Влияние "хлористоводородного" и "этиленового" режимов

Изучены образцы исходных катализаторов на MOA производства ВНР, Голландии (фирма "Акзо"), СКТБ катализаторов (полученных на Al_{500}) и образцы, длительное время проработавшие в реакционных условиях.

Исчезновение эндоэффекта 723 К (рис. 4-44, кривая 2) после пропитки оксида алюминия MOA (ВНР) соевым компонентом и сушки при 423 К указывает на то, что в носителе (рис. 4-44, кривая 1), содержащем бемит (эндоэффекты дегидратации 513, 803 К - и, для хорошо окристаллизованного псевдобемита - 723 К), а также гидраргилит (эндоэффект 583К) с солью реагирует хорошо окристаллизованный псевдобемит, переходя в $\gamma-Al_2O_3$ при меньшей температуре. При этом возникают медьсодержащие алминатные структуры шпинельного типа, которые фиксируются рентгенографи-

чески (рис. 4-40, кривая 2). Одновременно происходит уменьшение интегральных интенсивностей индивидуальных рефлексов с $\lambda = 0,490$ нм гиббсита (S_1) и бемита (S_2) $\lambda = 0,628$ нм, а также смешанной линии с $\lambda = 0,3186$ нм (рис. 4-40, кривая 1), по отношению к катализатору (рис. 4-40, кривая 2). Если для исходного носителя $\frac{S_1}{S_2} = 1,67$, то для катализатора $\frac{S_1'}{S_2'} = 1,48$ и относительная доля гиббсита снижается, что указывает на большую степень взаимодействия $Al(OH)_3$ с соевым компонентом. Действительно, согласно оценочному расчету $(1 - \frac{S_1'}{S_1}) \cdot 100\%$, содержание гиббсита снижается на 51%, а бемита - на 45%. Избыточный соевый компонент существует (рис. 4-44, кривая 2) в виде гидроксохлоридов (эффект 553 К) и системы $SiCl-SiCl_2$ (эффект 653 К), а также оксида меди (рис. 4-40, кривая 2). Воздействие реакционной среды на катализатор вызывает появление нового (рис. 4-44, кривая 3) эндоэффекта 623 К, смещение эффекта дегидратации бемита к 533 и 783 К, исчезновение эффекта 553 К. Так как одновременно появляется эндоэффект окисления Si_2OCl_2 (728 К), то отсутствие эффекта 553 К указывает на столь большое увеличение содержания гидроксохлоридов, что эффект 553 К накладывается на эффект 583 К. Смещение эффекта дегидратации бемита от 803 К к 783 К и наличие пика ДТГ 773 К (кривые ДТГ на рис. 4-44 не приводятся), свидетельствует об образовании при 773 К расплава $SiCl$ (60% мол.)- $SiCl_2$ (40% мол.). Одновременное отсутствие в проработавшем образце эффекта 653 К (87% мол. $SiCl$ и 13% мол. $SiCl_2$), а также большая величина эффекта 773 К указывают на обогащение поверхности Si^{2+} и позволяют утверждать, что данный катализатор после процесса содержит в идентичных температурных диапазонах больше Si^{2+} , чем свежеприготовленный.

По-видимому, учитывая отсутствие избытка кислорода в реактантах, это связано с частичным разрушением в ходе процесса алминатных структур.

Рентгенограмма 5SiAl (γ , "Акзо") - рисунок 4-40, кривая 4 - катализатора на основе оксида алюминия, содержащего в основном γ - и θ - Al_2O_3 (рис. 4-40, кривая 3, см. раздел 4.7.1) показывает (рис. 4-40, кривая 5) сильное ослабление рефлексов солевого компонента после 25 часов пребывания в условиях реакции, а также образование в катализаторе нестехиометрического комплекса SiCl и HCl в присутствии воды. При длительном воздействии реакционной среды на поверхности катализатора возникают (кроме образовавшихся на стадии формирования катализатора гидроксоло-ридов, алминатов и оксида меди) новые состояния солевого компонента. В случае "хлористоводородного" режима процесса (весовое соотношение $\text{Cl}:\text{Si}$ в отработавшем катализаторе 1,3) на рентгенограмме образца (рис. 4-40, кривая 7) имеются рефлексы, значения которых совпадают или близки к межплоскостным расстояниям для KSiCl_3 (табл. 4-12).

Таблица 4-12

СОПОСТАВЛЕНИЕ НЕИДЕНТИФИЦИРОВАННЫХ РЕФЛЕКСОВ ОБРАЗЦА КАТАЛИЗАТОРА, РАБОТАВШЕГО В УСЛОВИЯХ ХЛОРИСТОВОДОРОДНОГО РЕЖИМА И РЕФЛЕКСОВ ФАЗЫ KSiCl_3 , д в нм

неидентиф. рефлексы	0,732	0,696	0,433	0,4133	0,3567	0,2733
некоторые рефлексы фазы KSiCl_3	0,733	0,689	0,433	0,4133	0,367	0,2772 0,2714

Одновременно эндоэффект 648 К, характерный для свежеприготовленного BClAl (γ , "Акзо") - рис. 4-44, кривая 4 - смещается к 633 К (рис. 4-44, кривая 5), температура которого, как и эндоэффекта 623 К (рис. 4-44, кривая 3), близка к присущей для комплексных солевых систем вида K_2SiCl_4 (603 К) и $\text{KSiCl}_3\text{-SiCl}_2$ (628-633 К). По-видимому, в присутствии реакционного HCl медьсодержащие комплексы ионы дают анионную подрешетку такого строения, в которой переходы порядок-беспорядок осуществляются в близком с солевой системой KCl-SiCl_2 интервале температур. Для катализатора, работавшего в "этиленовом" режиме характерны (рис. 4-40, кривая 6) рефлексы, основные из которых соответствуют SiCl и SiCl_2 в составе избыточного солевого компонента.

Полученные данные показывают, что в отличие от чисто поверхностных структур, со строением неупорядоченной фазы, близкой к реализующимся в системах KSiCl_3 , K_2SiCl_4 (см. разделы 4.1-4.3), в присутствии реакционного HCl эффективно образуется в избыточном относительно взаимодействия солевым компоненте объемные фазы подобного строения. Они возникают не только в рассмотренных катализаторах на основе импортных носителей, но и при использовании носителя СКТЬ (рис. 4-42, кривая 5 - см. эндоэффекты 598, 633 К).

4.7.2.2. ОТРАВЛЕНИЕ СЕРОЙ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКСИ-ХЛОРИРОВАНИЯ

При эксплуатации катализаторов в промышленных условиях было найдено, что одной из причин снижения их активности является накопление серы в виде сульфат-ионов, обусловленное отравлением катализатора, содержащимся как примесь сернистым ангидридом в

подаваемом на реакцию хлористом водороде.

Для изучения процессов, происходящих при отравлении серой (сернистым ангидридом), были исследованы оксид алюминия производства "Харшоу", катализатор $5\text{SiAl}(\gamma)$ на его основе и модельные системы, полученные при обработке в режиме кипящего слоя в токе ($\text{SO}_2 + \text{воздух}$) при об'емном соотношении газов 1:1 и 453-473 К носителя и катализатора, а также активированные после отравления катализатор и модельные системы. После подготовки образцов напуска газов в термовакуумную кювету не производилось, поэтому все регистрируемые спектральные изменения происходили с предварительно адсорбированным в процессе обработки диоксидом серы.

После адсорбции ($\text{SO}_2 + \text{воздух}$) на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, не подвергавшейся никаким дополнительным обработкам, возникает интенсивная широкая полоса поглощения в области 1100 см^{-1} с точкой перегиба около 1340 см^{-1} , что соответствует молекулярно адсорбированному $\text{SO}_2 / 282/$, который удаляется при откачке. При 1340 см^{-1} при этом исчезает, а при 1100 см^{-1} (рис. 4-45) трансформируется в более узкую при 1160 см^{-1} и плечо 1225 см^{-1} , которое уже к 423 К отсутствует в спектре образца. При 1160 см^{-1} сужается еще больше и одновременно возникает интенсивная при 1270 см^{-1} с очень слабым плечом около 1340 см^{-1} . К 300° при 1160 см^{-1} превращается в плечо, при 1270 см^{-1} исчезает из спектра и возникает интенсивная при 1360 см^{-1} , имеющая плечи 1345 и 1330 см^{-1} . При дальнейшем нагреве плечо 1330 см^{-1} уменьшается по интенсивности и смещается к 1335 см^{-1} , а при 1360 см^{-1} возрастает по интенсивности, сужается и сдвигается до 1370 см^{-1} , причем плечи 1350 и 1160 см^{-1} исчезают к 723 К.

Наблюдаемые спектральные изменения согласуются с /282, 283/ и обусловлены удалением молекулярно-связанного за счет водородных связей с гидроксильными группами сернистого ангидрида ($\text{III } 1360, 1160 \text{ см}^{-1}$), который, однако, удаляется до конца при существенно большей температуре, чем в /282, 283/; возникновением сульфитных ионов ($\text{III } 1330 \text{ см}^{-1}$), окисляющихся затем в поверхностные сульфаты. Слабая дегидратация и, может быть, дегидроксилирование поверхности оксида алюминия в процессе опыта при вакуумировании образца приводит в нашем случае к появлению незафиксированных в /282, 283/ $\text{III } 1270$ и 1160 см^{-1} . Близость положения полос поглощения к известным для бисульфатов щелочных металлов /284/ позволяет отнести указанные полосы к образующимся поверхностным бисульфатам HSO_4^- , закрепленным на сильном брэнстедовском центре.

Адсорбция смеси SO_2 с воздухом на медьхлоридном катализаторе $5\text{CuAl}(\gamma)$ не приводит к принципиальным изменениям в спектрах (рис. 4-46). Первоначальная сильная III в области 1100 см^{-1} после откачки уже при 373 К сужается и центр ее тяжести смещается к 1150 см^{-1} ; III молекулярно адсорбированной воды 1640 см^{-1} изменяет контур и появляется плечо 1585 см^{-1} , которое, как и плечо $1545-1555 \text{ см}^{-1}$, $\text{III } 1475 \text{ см}^{-1}$ относится к медьхлоридной системе /102/. При 473 К появляется точка перегиба $1360-1370 \text{ см}^{-1}$, с ростом температуры интенсивность $\text{III } 1365 \text{ см}^{-1}$ увеличивается и одновременно уменьшается интенсивность полосы в области 1100 см^{-1} , которая разрешается на несколько полос поглощения. $\text{III } 1150 \text{ см}^{-1}$ после 523 К резко уменьшается и исчезает к 673 К, к 623 К проявляются $\text{III } 1075$ и 1045 см^{-1} , причем $\text{III } 1075 \text{ см}^{-1}$

исчезает уже к 723 К, а 1045 см^{-1} - только к 823 К. С увеличением полосы сульфат-иона 1365 см^{-1} снижается интенсивность ПП 1350 см^{-1} и 1330 см^{-1} ; таким образом, к 823 К в спектре видны лишь полосы поглощения прочно адсорбированного на оксиде алюминия сернистого ангидрида (1326 см^{-1}) и сульфат-иона (1370 см^{-1}). ПП 1150 и 1075, 1045 см^{-1} относятся /282, 283/ к сульфитным ионам, образующимся при взаимодействии адсорбированного SO_2 с поверхностным кислородом.

Существенно, что в изученных условиях отсутствует образование SiSO_4 , обладающего характерными сильными ПП 1020, 1090, 1200 см^{-1} /284/, хотя при 293 К на катализаторе адсорбируется почти в 4 раза больше SO_2 (в пересчете на SO_4^{2-}), чем на исходном носителе - 19,4% против 5,2%; не возникают поверхностные бисульфаты на оксиде алюминия, а сульфат-ионы регистрируются при более низкой температуре (выше 473 К), чем на исходном оксиде алюминия. Последние результаты согласуются с обнаруженной в разделе 4.1.2 облегченной под влиянием солевого компонента дегидратацией, дегидроксилированием поверхности носителя и отсутствием на вакуумированном при 973 К Al_2O_3 /283/ (после адсорбции смеси сернистого ангидрида с воздухом) структур, ответственных за ПП 1270, 1160 см^{-1} . Вместе с тем, более легкое образование SO_4^{2-} может вызываться окислением сульфитов десорбирующимися с поверхности хлором.

Адсорбция смеси (SO_2 + воздух) на образце, который затем согласно /285/ активизируется BaCl_2 (без отдувки системы) вызывает (рис. 4-47) появление мощной ПП 1100-1200 см^{-1} , которая при вакуумировании 373 К расщепляется на три полосы с максимумами около 1100, 1150 см^{-1} и 1240-1250 см^{-1} (плечо). Дальнейшее нагревание

приводит к уменьшению интенсивности ПП 1250 см^{-1} в большей степени, чем ПП 1150 см^{-1} , что указывает на наличие нескольких причин, обуславливающих появление ПП 1150 см^{-1} . Обе полосы находятся в области поглощения бисульфатов /284/; сдвиг ПП по сравнению с исходным Al_2O_3 и отсутствие бисульфатных полос для неактивированного медьхлоридного образца свидетельствует в пользу образования $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$. Таким образом, ПП 1150 см^{-1} вызвана присутствием сульфитных и бисульфитных ионов. Известно, что бисульфат бария /286/ разлагается до BaSO_4 при $431-433 \text{ К}$, однако закрепленные на поверхности бисульфатные ионы, по-видимому, могут обладать большей термостабильностью, что вызывает полное исчезновение ПП 1250 см^{-1} только выше 773 К . Вместе с тем, уже выше 473 К появляются в виде плечей полосы поглощения 1185 см^{-1} и в области 1100 см^{-1} , контуры которых близки к контурам полос в спектре BaSO_4 /287/ в этой области. К 523 К появляется ПП 1355 см^{-1} (также при меньшей температуре, чем для Al_2O_3 , как и в случае медьхлоридного катализатора), которая при 573 и 623 К расщепляется на ПП 1375 и 1345 см^{-1} . Появляющееся после 573 К плечо 1480 см^{-1} свидетельствует о таком возрастании концентрации BaSO_4 , что проявляются уже и слабые полосы /287/. При дальнейшем росте температуры ПП 1375 и 1345 см^{-1} трансформируются в 1360 , а при 723 К - в 1385 см^{-1} с плечом 1360 см^{-1} . Выше 773 К спектрально проявляются только BaSO_4 и поверхностный сульфат-ион.

Анализ полученного экспериментального материала и сопоставление его с известными литературными данными показывает, что на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанном смесью сернистого ангидрида и воздуха, существует молекулярно связанный за счет водородных связей с гид-

роксильными группами поверхности SO_2 , который частично удаляется при нагреве и откачке образца, а частично трансформируется в сульфитные и бисульфатные ионы, превращающиеся далее в поверхностные сульфаты. На поверхности катализатора, в отличие от окиси алюминия, бисульфатных ионов не образуется; сульфатные ионы регистрируются при меньших (уже с 473 К) температурах; образование CuSO_4 не найдено во всем изученном интервале температур. Отсутствие CuSO_4 на поверхности катализатора, и, вместе с тем, снижение его активности и селективности при обработке сернистым ангидридом указывают на то, что дезактивация не связана с уменьшением содержания хлорида меди в результате реакции с SO_2 и образования сульфата.

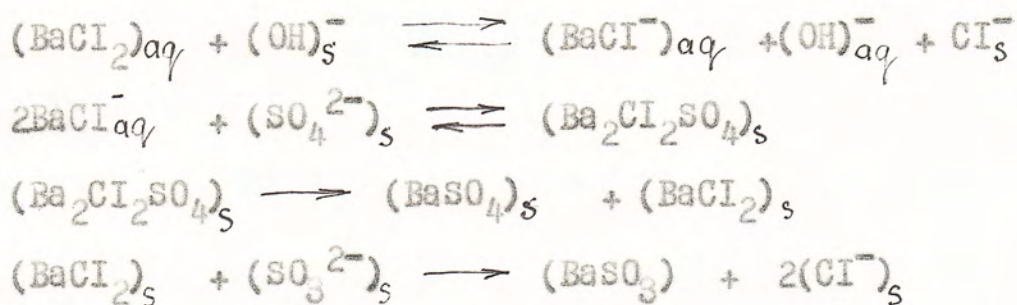
Ухудшение параметров процесса связано, вероятно, с восстановлением сернистым ангидридом части Cu^{2+} до Cu^+ и конкуренцией этой реакции с восстановлением хлорида меди (II) этиленом, а также с блокировкой серосодержащими ионами центров поверхности носителя участвующих в процессе окислительного хлорирования.

Полученные данные не подтверждают предположений в /288/ механизм дезактивации катализатора, базирующийся на возможном возникновении поверхностного сульфата меди. Поскольку сульфат меди является конечным продуктом в условиях под"ема температуры, то и других медьсернистых соединений в данных образцах также не образуется. Кроме того, отметим, что сульфат меди на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ согласно /289/ также хорошо работает в окислительном хлорировании этилена.

Активировать катализатор после отравления предложено /285/ обработкой хлоридом бария с последующей отдувкой обра-

зующихся солей. Очевидно, что при этом происходит удаление поверхностных серосодержащих соединений. Спектральные данные для активированного образца свидетельствуют в пользу образования при температурах активации сульфитных и сульфатных ионов. Возникающий на поверхности катализатора бисульфат бария более термостабилен и полностью разлагается около 773 К. Вместе с тем, сульфат бария спектрально идентифицируется уже выше 473 К, а к 573 К его концентрация настолько велика, что проявляются и слабые полосы поглощения. Выше 773 К присутствует только BaSO_4 (или (ц)) BaSO_3 , которые в рассматриваемом спектральном диапазоне /284,287/ имеют налагающиеся полосы, а также сульфат-ион на поверхности носителя.

Таким образом, на основании полученного материала, активацию катализатора можно схематичеи представить в виде совокупности реакций:



известных для гомогенных реакций /286/.

Возможно, что частично протекает и реакция восстановления хлора с участием адсорбированного на решеточном кислороде сернистого ангидрида $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{BaSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$

Присутствующий в системе хлор может также окислять сульфит бария в сульфат $\text{BaSO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BaSO}_4 + \text{HCl}$

Образующиеся на поверхности катализатора нерастворимые в воде и, соответственно, слабо связанные с поверхностью соли BaSO_4

и BaSO_3 отдуваются током воздуха.

Из рассмотренного в разделе 4.7 материала можно сделать следующие выводы:

1. Близким к оптимальному для катализаторов окислительного хлорирования этилена является носитель, получаемый при прокалке исходного микросферического оксида алюминия в диапазоне температур 873-973 К.

2. Адсорбция хлорида водорода в катализаторах окислительного хлорирования этилена в основном происходит на сшитых с поверхностью носителя и избыточных относительно взаимодействия в носителе неупорядоченных структурах со строением анионной подрешетки, близкой к существующей в системах $\text{K}_2\text{SiCl}_4\text{-HCl}$ и $\text{KSiCl}_3\text{-SiCl}_2$. Объемные гидроксохлориды меди вида $\text{Si}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ существенного влияния на адсорбцию HCl не оказывают в связи со значительно меньшими теплотами адсорбции;

3. Реакционная среда вызывает перестройку катализатора, затрагивая как солевой компонент, так и кислотно-основные центры поверхности собственно носителя. В присутствии избытка HCl реализуются объемные неупорядоченные фазы со структурой, близкой к строению фаз KSiCl_3 , K_2SiCl_4 даже при отсутствии HCl в составе солевого компонента; для солевого компонента с большой концентрацией Si^+ возникает нестехиометрический комплекс HCl с SiCl , способствующий агломерации частиц катализатора и нарушению гидродинамики кипящего слоя в процессе окислительного хлорирования этилена. Избыточный HCl может также вызывать разрушение поверхностных алюминатных фаз. В присутствии избытка C_2H_4 часть Si^{2+} восстанавливается до Si^+ , что переводит солевой компонент в

систему $\text{SiCl} - \text{SiCl}_2$;

4. Деактивация катализатора при отравлении сернистым ангидридом происходит не за счет образования SiSO_4 (который не возникает в катализаторе), а из-за блокировки свободных участков поверхности носителя, по-видимому, участвующих в реакции окислительного хлорирования этилена, или из-за частичной конкуренции при восстановлении Si^{2+} между SO_2 и C_2H_4 .

4.8. СОПОСТАВЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВОДНОЙ ПРОПИТКИ И СУХОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

Представленное в предыдущих разделах комплексное исследование формирования медьсодержащих пропиточных катализаторов на носителях разных классов и химической природы показывает существенную роль протекающих процессов взаимодействия солевого компонента с носителем для получения катализатора. Многообразие реализующихся в составе катализатора фаз и структур позволяет предположить неодинаковость их вклада в каталитическую активность. Правило Борескова о постоянстве удельной каталитической поверхности при одном и том же составе катализатора относится, по определению, не к брутто - химическому составу, а к однофазным (или двухфазным в случае активного компонента на абсолютно инертном носителе) системам. В многокомпонентных катализаторах правило постоянства удельной каталитической активности соблюдается для той (тех) фаз, которые определяют каталитическое действие /290/. Водная пропитка как способ нанесения солевого компонента обладает рядом недостатков: а) гидролиз солевого компонента и поверхности носителя, что затрудняет закрепление солей из-за стерических препятствий со стороны гидратного покрова носителя; б) первоначальное молекулярное распределение СК в растворе малой концентрации ликвидируется по мере удаления воды, в результате неравномерной кристаллизации и капиллярного выноса образуется большое количество грубодисперсных фаз. Вопросы, связанные с процессами пропитки в технологии нанесенных катализаторах, подробно рассмотрены в /49/; отмечается возможность

особыми технологическими приемами (например, конкурентная сорбция) добиться улучшения распределения солевого компонента.

Нами предложен другой способ, позволяющий получить нанесенные катализаторы с улучшенными параметрами - способ сухой термообработки /196/, являющийся экологически чистым (отсутствие сточных вод), одностадийным и сокращающим время приготовления катализатора по сравнению с водной пропиткой в 5-6 раз.

Рассмотрим отличия полученных сухой термообработкой (СТО) каталитических систем от сформированных традиционным способом.

Дифрактограммы (рис.4-48) катализаторов $KSiAl(\alpha)$ (водная пропитка-кривая 2 и СТО - кривая 3) показывают, что если в случае водной пропитки (ВП) избыточный солевой компонент является смесью $KSiCl_3$ и K_2SiCl_4 (см. раздел 4.2 и 4.1.2, рис. 4-8), то для СТО преобладают фазы K_2SiCl_4 , $K_2SiCl_4 \cdot 2H_2O$; индивидуальные рефлексы $KSiCl_3$ практически исчезают и система в целом становится более рентгеноаморфной. Однако отличия наблюдаются не только в избыточном СК, но и в поверхностных слоях, представляющих собой структуры внедрения и сшитые фазы. Представленные на рис.4-49 кривые ТВЭ показывают резкое отличие (см.рис.4-20) характерных для $KSiAl(\alpha)$ систем (ВП) от полученных СТО (рис.4-49, кривая 2) и близость ее к $KSiSi$. Наличие двух ветвей E_g свидетельствует о существовании поверхностных неупорядоченных фаз, близких к $KSi-KSiCl_3$ и $SiCl-SiCl_2$, на достаточно инертной (как и свободная поверхность силикагеля) подложке, которой, по-видимому, являются образовавшиеся алуминатные структуры. На это же указывают (рис.4-50) распределения участков поверхности по теплотам сорбции HCl . Увеличивается по сравнению с ВП (рис.4-25) количество центров с $\theta \approx 67$ кДж/моль в составе сшитой фазы, а

также алюминатных фаз с $Q_2 = 88-92$ кДж/моль (см. раздел 4.4). При прогреве образца СТО (рис. 4-50, кривая 2) уменьшается доля сшитой фазы за счет большего образования алюминатов и возрастает доля доступной для адсорбции HCl избыточной неупорядоченной фазы ($Q_2 \approx 75,5$ кДж/моль) вследствие диспергации (см. раздел 4.5) солевого компонента. Фазовый состав катализаторов обуславливает и отличия в концентрации наблюдаемых ЭСДО центров поверхности солевого компонента. Интенсивность полос поглощения (рис. 4-51) для $5\text{КСиAl}(\alpha)$ СТО существенно выше, чем даже у $8\text{КСиAl}(\alpha)$ ВП (рис. 4-36, кривая 4), термообработанного при той же температуре.

Таким образом, изменение в способе формирования приводит к реализации в составе катализатора $\text{КСиAl}(\alpha)$ иного состояния СК для всех типов медьсодержащих структур - образовавшихся при объемном взаимодействии с решеткой носителя, сшитых, избыточного солевого компонента и его поверхностного состава

При получении катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($170 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) вследствие общей (но большей для СТО) рентгеноаморфности системы различия СТО и ВП для $5\text{КСиAl}(\gamma)$ на дифрактограммах практически не проявляются, однако исследование образцов методом термического анализа (рис. 4-52) также указывает на другой набор состояний. Если для ВП характерно (кривая 2) образование $\text{K}_2\text{СиCl}_3\text{-КСи}$ (эндоэффект 513К), $\text{КСиCl}_3\text{-СиCl}_2$ (эндоэффект 733К) и гидроксохлорида $\alpha\text{-Si}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (эндоэффект 548К), который после дегидратации дает Si_2OSi_2 (эндоэффект 833К), то при СТО (кривая 1) система обогащена $\text{K}_2\text{СиCl}_4$ (эндоэффект 603-613К). За счет участия в образовании гидроксохлоридов поверхностных гидроксильных групп анионного характера образуется не α , а $\gamma, \beta\text{-Si}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

(эндоеффект 573К), причем, судя по малости эффекта 833К, в значительно меньшем количестве. Наличие эндоеффектов, соответствующих K_2SiCl_3 , показывает большее содержание в случае ВП меди (I) в составе солевого компонента, чем при СТО.

Кривая ТВЭ (рис.4-49) демонстрирует для СТО, как и в случае ВП $8KSiAl(\gamma, 220)$, - см.рис. 4-20 - островковое распределение СК на носителе с образованием выше 423К поверхностных неупорядоченных фаз, дающих две ветви E_2 . Однако, вследствие преимущественной реализации не $KSi-KSiCl_3$ (ВП), а K_2SiCl_4-KSi (СТО) состояний эти фазы дают резкое падение E_2 не к 573К (рис.4-20, кривая 4), а к 623К (рис.4-49, кривая I) в соответствии с происходящими при предплавлении и плавлении (таб.4-1) процессами (553 и 598-603К). Интенсивность полос поглощения $5KSiAl(\gamma, 170)$ (рис.4-51), полученной СТО, выше чем у полученного ВП и термобработанного при той же температуре $8KSiAl(\gamma, 220)$ - рис.4-34, кривая 6.

В отличие от катализаторов на оксидноалюминиевых носителях, для систем, полученных СТО на силикагеле КСКГ наблюдаются более интенсивные рефлексy (рис.4-53), причем состав избыточного солевого компонента, фиксируемый рентгенографически, практически идентичен для ВП и СТО и является смесью $KSiCl_3, K_2SiCl_4 \cdot 2H_2O$ (см.раздел 4.2).

Большую интенсивность рефлексов возможно объяснить либо частичной рентгеноаморфностью солевой системы в случае ВП, либо большим количеством грубодисперсной фазы за счет возможного плохого распределения солей в случае СТО, либо большей концентрацией практически одинаковых структур. Сопоставление фрагментов ($\theta = 13-18^\circ$) дифрактограмм образцов, полученных СТО при

разных конечных температурах (рис.4-53, кривые 2,5,6) показывает, что их интенсивность практически одинакова для 573 и 413К, но значительно меньше для 473К. Так как распределение на поверхности носителя плавящегося в кристаллогидратной воде (рис.4-3) или дающего ряд эвтектических составов солевого компонента в условиях СТО не может быть хуже, чем при 473К, то из этого противоречия и близкой ширины рефлексов, указывающих на практически равную окристаллизованность фаз, следует, что для СТО концентрация фаз K_2SiCl_4 , $KSiCl_3$ в избыточном солевом компоненте на силикагеле выше. По-видимому, это обусловлено отсутствием гидролиза и диссоциации СК в водном растворе, способствующей закреплению калий- и медьсодержащих компонентов на разных центрах поверхности.

Данные ДТА (рис.4-52, кривые 3-5) для образцов $6KSiCl_3$ (КСКГ) СТО показывают, что каталитические системы дают эффекты, соответствующие (табл.4-1) обогащенным по Si^+ составам. Это согласуется с найденной рентгенографически для образца $2KSiCl_3$ (КСКГ) высокотемпературной модификацией /197/ $SiCl_4$ ($d = 0,2330; 0,2298$ нм) и свидетельствует в пользу более легкого возникновения Si^+ на поверхности КСКГ при СТО, чем при водной пропитке.

Представленные в разделе данные показывают, что:

1. На реализующиеся в составе катализатора медьсодержащие фазы влияет способ нанесения;

2. В катализаторах на алюмооксидных носителях солевой компонент при сухой термообработке более активно реагирует с носителем, солевая система становится рентгеноаморфной и поверхность катализатора по сравнению с водной пропиткой обогащена

сшитыми и объемными неупорядоченными фазами типа дефектной K_2SiCl_4 ;

3. Каталитические системы на силикагеле при СТО обладают большей концентрацией объемных неупорядоченных фаз типа K_2SiCl_4 , которые обогащены по сравнению с ВП хлоридом меди (I);

4. Солевой компонент при получении катализаторов СТО обогащен по сравнению с ВП Si^{2+} (для носителя $\gamma-Al_2O_3(I70)$) и Si^+ - для КСКГ.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Структура солевого компонента в катализаторах окислительного хлорирования и ее влияние на каталитическую активность в реакции Дикона

Наличие двух независимых стадий в окислительном хлорировании насыщенных углеводородов - получение хлора из HCl в реакции Дикона с последующим гомогенно-гетерогенным хлорированием C_nH_{2n+2} позволяет использовать окисление HCl как тестовую реакцию на активность катализатора в целевом процессе получения насыщенных хлоруглеводородов.

На рис.5-1 представлены характерные зависимости (кривая с выходом на плато) конверсии HCl от содержания меди в составе полученных разным образом (на КСКГ и γ - Al_2O_3 катализаторов. Автором /15/ найдено и в настоящее время является общепризнанным /6/, что при стандартных температурах реакция Дикона, скорость которой пропорциональна содержанию хлорида меди в единице объема катализатора, протекает во всем объеме солевого расплава.

Выход конверсии на плато в принципе может быть обусловлен рядом причин: а) диффузионными ограничениями; б) достижением предельно допустимых термодинамически равновесных конверсий; в) достижением максимальной, не увеличивающейся с ростом количества солевого компонента, концентрации активных центров.

В работе /291/ для сорбции кислорода (лимитирующая стадия реакции Дикона - реокисление) показано, что при эффективной толщине солевой фазы до 100 нм внутреннее диффузионное торможение отсутствует. В случае представленных на рис.5-1 катализа-

торов солевой компонент существует в виде изолированных кластеров толщиной (см. раздел 4.1 и Приложение 2) максимум в несколько десятков монослоев медьсодержащих фаз, что существенно меньше необходимого для диффузного торможения. Термодинамически равновесная конверсия, составляющая /14/ при использовании в реакции смеси воздух HCl- 79,2% для 623K ^{72,8% для 673K} и 66,2% для 723K в нашем случае не достигается (рис.5-1) даже в предположении экспериментально отсутствовавших перегревов. Постоянство количества активных центров предполагает протекание высокотемпературного процесса на поверхности солевого компонента и противоречит участию всего объема СК в реакции с возрастанием скорости окисления HCl при увеличении концентрации меди.

Таким образом, единственной причиной, объясняющей появление плато, является внешнедиффузионный (по отношению к солевому компоненту) режим процесса выше некоторых (зависящих от носителя и способа получения катализатора) концентраций меди. Очевидно, что при достаточно большой активности катализатора лимитирующим становится газовый транспорт реагентов к солевому компоненту, а конверсия будет определяться концентрацией HCl в потоке и коэффициентами диффузии газа в солевом компоненте. Однако, в связи с небольшими различиями в транспортных свойствах пористой системы катализаторов при изменении содержания СК и при данном расходе реагентов, для одних и тех же каталитически активных структур (в случае их реализации для отличающихся по генезису систем на поверхности катализаторов при равной концентрации СК) конверсия должна быть одинаковой. Наблюдаемые же в эксперименте (рис.5-1) отличия могут быть сопоставлены с возникающими структурами .

Из полученных в разделе 4 результатов следует, что в общем случае процесс формирования нанесенных солевых катализаторов протекает по трем основным направлениям: а) ионный обмен катионов металлов, аквалигандов металлов и анионов хлора с протонодонорными и основными ОН-группами поверхности носителя, закрепление СК на апротонных и основных центрах с образованием сшитых с поверхностью и избыточных двумерных структур; б) внедрение катионов металла в вакантные места кристаллической решетки носителя с возникновением объемных фаз различной степени упорядоченности; в) рост кластеров избыточного относительно взаимодействия с носителем солевого компонента над двумерными структурами, агломерация и кристаллизация избыточного СК, продуктов его термообработки и гидролиза.

Преобладание того или иного пути зависит от ряда рассмотренных в разделе 4 причин (химическая природа носителя, его фазовый состав, величина и кислотно-основные свойства поверхности; вид и концентрация солевого компонента, условия пропитки и термообработки; способ нанесения СК).

Проанализируем для простоты каталитические системы на силикагеле, где направление (б) в обычных условиях пренебрежимо мало и фиксация СК осуществляется в основном за счет близких к нейтральным гидроксильных, силоксановых групп и Льюисовских апротонных центров (в основном примесного характера). По мере заполнения всех потенциально возможных сшивающих центров с ростом концентрации наносимого солевого компонента и появлению над сшитой фазой полислоев СК наблюдается рост конверсии хлористого водорода и происходит переход от кинетической (при данных условиях эксперимента) к внешнедиффузионной (по отношению к островку СК) области (которая для зерна катализатора в целом

является внутридиффузионной). Это согласуется с первичным образованием непосредственно в поверхностных слоях СК неупорядоченных фаз со структурой анионной подрешетки, близкой к системам $KCl-K_2SiCl_4$; K_2SiCl_4 , при нанесении и $KCl \cdot SiCl_2$ и $SiCl_2$ (но с разной эффективностью), которые начинают активно работать. При увеличении с ростом концентрации СК количества этих структур конверсия повышается и, когда их достаточно много, диффузионно стабилизируется. Вместе с тем, состав этих неупорядоченных фаз (раздел 4) в зависимости от носителя, способа нанесения и концентрации СК может различаться, сохраняя неоднородность и при переходе к большим концентрациям СК, обуславливающих возникновение кристаллических фаз в катализаторах в связи с квазикристаллическостью /292/ ионного расплава в условиях реакции), что позволяет предположить отличия в эффективных коэффициентах диффузии и объяснить наблюдаемые отличия в конверсиях (рис.5-1).

Найденная /15/ зависимость удельной (на грамм меди) эффективной константы скорости реакции Дикона (в условиях отсутствия диффузионного торможения от концентрации солевого компонента (кривая с выходом на плато) объясняется полностью в рамках наших представлений. Возрастание константы (при 673К) с увеличением концентрации неупорядоченных фаз (т.к. доля шитых структур с ростом концентрации СК снижается) сменяется при достаточно большом количестве СК ее постоянством и выходом на плато. В точке перегиба количество менее активных структур, непосредственно закрепленных на поверхности носителя, становится пренебрежимо малым по сравнению с полисолями и общим содержанием СК, поэтому при дальнейшем росте концентрации СК

удельная константа (на грамм наносимой меди) не увеличивается и остается (в пределах точности эксперимента) постоянной.

Каталитическая активность образца, полученного водной пропиткой, ниже, чем при СТО (рис.5-1, кривые 1,2), что объясняется (раздел 4.8) меньшей концентрацией активных неупорядоченных фаз со структурой анионной подрешетки, близкой к существующей в $KSi-KSiCl_3$, которые обогащены $SiCl$ (рис.4-52, эндоэффекты 503-533К). Вместе с тем, нанесение СТО при 413К дает образцы с ¹большим (по солевому компоненту) концентрационным пределом кинетического режима и меньшей (по сравнению с нанесением при 593К) сопоставимой конверсией (рис.5-1, кривые 2,3). Это становится понятным, если учесть, что при плавлении в кристаллогидратной воде солевой компонент более активно взаимодействует с носителем, чем при 593К, когда процесс в значительной мере твердофазный. Общая концентрация избыточных неупорядоченных фаз при этом по рентгенографическим данным (рис.4-53) близка, но они более диспергированы по поверхности катализатора и вклад прочно сшитых структур выше, что и определяет некоторое снижение конверсии. Рассмотрение катализаторов на $\gamma - Al_2O_3$ согласуется с силикагелевыми системами. Известно, что активность катализаторов $KSiAl(\gamma)$ /26/ выше, чем $KSiSi$ (как и наблюдается для ВП - кривые 1,4 рис.5-1). Нанесение солевого компонента на модифицированную $NaCl$ поверхность оксидноалюминиевого носителя, концентрация и сила основных центров которого выше, чем у исходного, приводит к увеличению вклада прочно сшитых структур (объемное взаимодействие с решеткой модифицированного носителя меньше из-за частичного внедрения иона натрия в вакантные узлы решетки) и резкому снижению конверсии как по сравнению

с ВП (рис.5-1, кривые 4,5), так и даже по сравнению с силикагелем. Вместе с тем, СТО немодифицированного γ - Al_2O_3 при той же температуре формирования дает (рис.5-1) большую конверсию HCl , которая для полученных при 413К систем еще выше. Последнее, по-видимому, объясняется в отличие от силикагеля, меньшим образованием при более низкой температуре алюминатных структур и большим количеством над сшитой фазой активных неупорядоченных состояний и гидроксохлоридов меди.

Из проведенного рассмотрения следует, что структуры внедрения и двумерные сшитые фазы обладают тем меньшей активностью, чем более прочно они связаны с носителем, а наибольшей активностью в реакции Дикона обладают объемные неупорядоченные фазы (в области высокотемпературного проведения процесса). Основным отличием алюмооксидных катализаторов от силикагелевых является большее содержание в избыточном СК гидроксохлоридов меди, а также, при сопоставимой величине удельной поверхности носителей (табл.4-II), большее количество кислотно-основных центров. По-видимому, разница в активности этих катализаторов объясняется как образованием мелкодисперсных кластеров СК с неупорядоченной структурой, близкой к существующей в объемных смешанных системах $\text{KCl-KSiCl}_4\text{-K}_2\text{SiCl}_6$, причем носитель через первый сшитый слой оказывает сильное активирующее воздействие на весь СК в составе таких кластеров, так и участием гидроксохлоридов, обладающих меньшими теплотами адсорбции HCl (см. раздел 4.7.1).

Для проведения более четкой корреляции между различными структурами в составе СК и их ролью в активности были получены^{ж)} кинетические данные по реакции Дикона в широком

ж) Эксперимент проведен совместно с к.х.н. Бакши Ю.М., НИФХИ им.Карпова.

интервале температур на катализаторах с разным содержанием меди (носители - силикагель КСКГ, $s_{уд.} 260 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $s_{уд.} 232 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) и сопоставлены с распределением солевого компонента на поверхности катализатора.

На рис.5-2 представлены определенные в эксперименте на проточно-циркуляционной установке значения логарифмов эффективных удельных констант скорости (на грамм меди) реакции Дикона от обратной температуры проведения реакции на катализаторах КСиSi .

Видно, что в низкотемпературной области, когда солевой компонент должен находиться в твердом состоянии, наблюдается зависимость эффективной удельной константы от концентрации меди в катализаторах, причем, чем больше концентрация СК и меньше поверхность носителя (т.е. чем больше средняя толщина кластера СК), тем меньше константа. Например, для катализатора КСиSi при 503К константа в 10 раз больше, чем для КСи(ДН-2) при удельной поверхности исходного силикагеля $260 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ и диатомита ДН-2 - $1,7 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Т.о., чем толще средний слой СК, тем менее эффективно (в расчете на грамм меди) работает активный компонент. Энергия активации низкотемпературной реакции Дикона при этом остается одной и той же независимо от концентрации СК в катализаторе и равна энергии активации высокотемпературного (выше температуры образования расплава СК) процесса, что указывает на тождественность или большую близость структур каталитически активных центров в обеих областях температур. Эффективная удельная (на грамм меди) константа скорости \mathbf{B} высокотемпературной области не зависит от концентрации СК. Из приведенного материала однозначно следует, что выше темпера-

туры образования расплава избыточного солевого компонента активна вся нанесенная медь, а ниже - лишь некая ее часть, причем доля активной меди (для катализаторов на силикагеле) снижается с ростом концентрации СК.

Подобное поведение систем, с учетом априорной твердофазности солевого компонента, можно было бы объяснить тем, что в низкотемпературной области работает только поверхность кристаллов всего СК (или каких-то его составляющих, если их активность является определяющей); поэтому, чем толще слой СК, чем меньше соотношение в этих кристаллах поверхности к объему, тем больше снижение наблюдаемой эффективной удельной константы скорости.

Для проверки этого предположения были определены удельные поверхности катализаторов $1,8 \text{ KSiSi}$ и $5,8 \text{ KSiSi}$, а из изотерм адсорбции HCl - распределение участков поверхности по теплотам адсорбции (рис.5-3) и рассчитаны величины поверхности солевого компонента, соответствующие определенным теплотам адсорбции (табл.5-1).

После термообработки исходного образца $1,8 \text{ KSiSi}$ при 423K , охлаждения и адсорбции HCl , на кривой распределения (рис.5-3, кривая I) присутствуют максимумы 71 и 63 кДж/моль, соответствующие (см.раздел 4.4.2) адсорбции HCl на избыточной неупорядоченной фазе $\text{SiSi}-\text{SiSi}_2$ со строением анионной подрешетки, близкой к существующей в системе $\text{KSi}-\text{KSiSi}_3$, и на шитой с поверхностью неупорядоченной фазе, близкой по строению к K_2SiSi_4 (пик в области 63 кДж/моль). Плечо в области $75,4$ кДж/моль соответствует избыточной фазе типа K_2SiSi_4 . Прогрев образца при 648K приводят к исчезновению пика теплот 63 кДж/моль, существенному росту пика 71 кДж/моль и появлению ранее не рассматривавшегося

(см.раздел 4.4.2) пика 58,7 кДж/моль. Если учесть, что в низко-процентных образцах хорошо проявляются эффекты взаимодействия СК с поверхностью носителя, то эти изменения легко объясняются разложением фазы, обуславливающей пик 63 кДж/моль, увеличением при термоллизе содержания фазы с пиком 71 кДж/моль и возникновением (см.раздел 4.3;4.6) за счет коалесценции калиймедьсодержащего компонента поверхностной фазы $KSiCl_3$. В случае же образца 5,8 $KSiSi$ (рис.5-3, кривая 3) эта фаза по пику теплот 58,7 кДж/моль фиксируется уже при 423К и является основной.

Представленные в табл.5-I величины площадей, занимаемые со-левым компонентом, получены графическим интегрированием кривых распределения участков поверхности по теплотам адсорбции.

Таблица 5-I

Величины поверхности солевого компонента, обладающего теплотами адсорбции HCl (ΔQ), и их соотношение в катализаторах 1,8 $KSiSi$ и 5,8 $KSiSi$

Предварительная обработка катал. $10^{-3} S_{уд.} \text{ м}^2/\text{кг}$	ΔQ кДж/моль	ΔS	ΔS	$\frac{\Delta S}{\Delta S}$
		$10^{-3} \text{ м}^2 \text{ СК}$ кг.кат 1,8 $KSiSi$	$10^{-3} \text{ м}^2 \text{ СК}$ кг.кат 5,8 $KSiSi$	
423 К	50-63	5,9	20,7	0,29
1,8 $KSiSi$ -I84	63-71	8,3	8,8	0,94
5,8 $KSiSi$ -I44	71-80	6,2	2,4	2,6
	67-80	9,0	5,8	1,55
	50-71	14,2	29,5	0,48
	50-80	20,4	31,9	0,64
	648 К	50-63	0	13,7
1,8 $KSiSi$ -I82	63-71	13,5	6,7	2,0
5,8 $KSiSi$ -I45	71-80	18,6	9,6	1,93
	67-80	27,7	12,1	2,28
	50-71	13,5	20,4	0,66
	50-80	32,1	30	1.07

В случае правильности высказанного ранее предположения об активности в низкотемпературной реакции Дикона центров на поверхности кристаллического СК, изменение (в сопоставимых единицах размерности) скоростей реакции в зависимости от концентрации меди должно быть пропорционально изменению площади всего СК или каких-то его составляющих, содержащих наиболее активные центры.

Таблица 5-2

Эффективные удельные константы скорости низкотемпературной реакции Дикона и соотношение скоростей (на грамм катализатора КСис) в зависимости от концентрации меди

Т К	реакции, % вес	lg k	k · 10 ⁶		Σ 1,8 КСис Σ 5,8 КСис
			кмоль НСl/ кг.Сл час	z · 10 ⁸ кмоль НСl/ кг.кат.час	
503	1,8	-5,52	3,02	5,44	0,71
	5,8	- 5,88	1,32	7,65	
523	1,8	-4,96	10,96	19,74	0,56
	5,8	-5,22	6,02	34,95	
543	1,8	-4,4	39,8	71,6	0,59
	5,8	-4,68	20,88	121,1	
648	1,8	-1,95	1,12 · 10 ⁴	2,02 · 10 ⁴	0,31
	5,8			6,51 · 10 ⁴	

В общем случае корреляция между скоростями реакции и площадью поверхности солевого компонента отсутствует. Действительно, если за катализ в низкотемпературной области ответственны центры поверхности солевого компонента, то должна наблюдаться близость соотношений скоростей реакции и суммарных поверхностей для другой пары катализаторов - 5,8КСис и БДН-2 (или 1,8КСис и БДН-2).

Таблица 5-3

Сопоставление соотношений скоростей (на грамм катализатора) низкотемпературной реакции Дикона и величин поверхностей солевой компонента в катализаторах 5,8 KClSi и 6ДН-2 (с $\Delta Q=50-80$ кДж/моль)

Образец	Т, К	$\lg k$	к · 10 ⁷	к · 10 ⁸	10 ⁻³ ΔS м ² /кг	5,8 KClSi		6,0 KClSi(ДН-2)	
						к · 10 ⁷	к · 10 ⁸	ΔS	ΔS
			кмоль HCl / кг. Si час	кмоль HCl / кг. Si час					
6ДН-2	508	-6,85	1,4	0,85		9,0			5,8 KClSi
SyA	523	-6,18	6,6	4,0	0,9	8,75			38,8
1,7 · 10 ³ м ² / кг	548	-5,55	28	17		7,1			
5,8 KClSi (см. табл. 5-1 и 5-2)						30			

Очевидно, что предполагаемая корреляция отсутствует (табл. 5-1, 5-2, 5-3) и различие в скоростях реакции Дикона на рассмотренных образцах, исходя из значений величин поверхности солевого компонента в катализаторах, не может быть объяснено.

Таким образом, центры геометрической поверхности твердой фазы солевого компонента не являются ответственными за катализ в низкотемпературной области.

Анализ данных таблицы 5-1 показывает, что при первоначальной пропитке СК распределяется по поверхности катализатора достаточно равномерно, и, вне зависимости от концентрации СК, площади СК с теплотами адсорбции $\Delta Q = 63-80$ кДж/моль близки. Это связано с тем, что после закрепления СК на определенных центрах поверхности становится энергетически выгоднее взаимодействие внутри солевого компонента, приводя к росту толщины солевого кластера без увеличения их суммарной поверхности. Более того, как следует из сопоставления термообработанных при разной температуре образцов, в низкотемпературном катализаторе доля СК с теплотами адсорбции $\Delta Q = 63-80$ кДж/моль становится выше, чем в высокопроцентном. Удаляющийся со слабых адсорбционных центров носителя солевой компонент в результате поверхностной диффузии перемещается, но, из-за достаточно больших расстояний между кластерами при малой концентрации СК, не успевает коалесцировать, стабилизируясь на более сильных центрах. В высокопроцентном же образце, при примерно равном уменьшении площади СК с $\Delta Q = 50-63$ кДж/моль в процессе термолиза, миграция СК по поверхности катализатора вызывает рост толщины кластера.

Вместе с тем, среди различных структур неоднородной поверхности катализатора присутствуют двумерные неупорядоченные состоя-

ния СК толщиной в несколько монослоев. Количество этих слоев растет, но если еще не возникают об"емные кристаллы и сохраняется двумерность неупорядоченной фазы, ее свойства "псевдожидкости" (см. раздел 4.1.2), близкие по физическим и химическим проявлениям к расплаву, то зависимость кинетики реакции Дикона от концентрации меди (рис.5-2) легко об"яснима.

Реализующиеся в структуре такой сложной неупорядоченной сшитой фазы анионные подрешетки, близкие по строению к существующим в $KSi-KSiCl_3$, K_2SiCl_4 идентичны (в силу псевдожидкого состояния) существующим в расплаве об"емного СК для высокотемпературной области, что и обуславливает равенство наблюдаемых энергий активации и низко- и высокотемпературных областей (одни и те же каталитические центры). Как в высокотемпературной области реакция протекает в об"еме расплава, так и в низкотемпературной - в "об"еме" двумерной псевдожидкости, а ее скорость, естественно, зависит от толщины полислоев СК в таком состоянии, соответственно - от количества монов меди, находящихся в них. Остальная медь в низкотемпературной области является неактивной, что и проявляется в падении величины эффективных удельных констант скоростей при росте концентрации СК и увеличении вклада балластной меди в расчетное значение. Если бы было возможным определить конкретное количество монослоев в одном кластере и общее число полислоев СК на данном катализаторе для таких сшитых фаз, то мы могли бы получить численную корреляцию изменения активности от содержания меди в этих структурах.

Представленная концепция ответственности за каталитическую активность в низкотемпературной реакции Дикона реализующихся на поверхности носителя неупорядоченных состояний в "об"еме" псевдо-

жидкости, а не расположенных на геометрической поверхности кристаллического солевого компонента монослойных активных центров, является несколько упрощенной моделью реального положения дел. Сопоставление активности образцов на единицу поверхности солевого компонента показывает ее равенство для $1,8 \text{ KCuSi}$ и $5,8 \text{ KCuSi}$, причем их активность при 523K в 4 раза меньше, чем у образца 6ДН-2 на диатомите. Очевидно, что при эффективной толщине солевого компонента около 200 нм на катализаторе 6ДН-2 отсутствует достаточное количество псевдожидких состояний на поверхности носителя. Однако, в объеме массивного избыточного солевого компонента (и, скорее всего, в его приповерхностных слоях) могут возникать такие неупорядоченные состояния (см. рис. 42, кривая 1, эндозэффект 483K), или дающие расплав (рис. 42, кривая 2) солевые системы. По-видимому, их концентрация в 6ДН-2 на 1 м^2 солевого компонента в 4 раза выше, чем в образцах на силикагеле, что и обеспечивает разность скоростей низкотемпературной реакции Дикона. Так как распределение солевого компонента по теплотам адсорбции HCl рассчитывается из изотерм адсорбции, в которых участвуют все доступные в катализаторе атомы меди, то расчетная поверхность солевого компонента фактически состоит из реальной геометрической поверхности кристаллов СК и "развернутого" в мономолекулярную поверхность изотропного объема СК, находящегося в неупорядоченном состоянии. В силу этого наблюдается совпадение суммарной работающей в низкотемпературном окислении HCl поверхности СК для $1,8 \text{ KCuSi}$ и $5,8 \text{ KCuSi}$ (табл. 5-1, 5-2), обладающими как псевдожидкими состояниями, так и областями с ближним порядком в составе кристаллических фаз солевого компонента.

Естественно предположить, что в окислительном хлорировании этилена, проводимом при 473-493K, подобные состояния солевого компонента должны играть определяющую роль, существенно большую, чем кристаллические образования. Найденное по /80/ титрованием поверхности катализаторов этиленом количество доступной для C_2H_4 меди показало, что соотношение активной в оксихлорировании этилена поверхностной меди для образцов 1,8 KSi_3Si и 5,8 KSi_3Si равно соотношению констант скоростей в низкотемпературной реакции Дикона на этих образцах. Пересчет эффективных удельных констант скоростей на активную медь дает полное совпадение в низкотемпературной области (при разной концентрации СК в образцах), что вместе с постоянством эффективной энергии активации низко- и высокотемпературной реакции Дикона подтверждает одинаковость структуры активного центра во всем исследованном диапазоне температур и концентраций катализаторов на силикагеле.

Рассмотрим с этих же позиций кинетические данные по реакции Дикона на катализаторах на основе $\gamma-Al_2O_3$.

В отличие от систем на силикагеле, в этом случае при росте концентрации СК эффективная удельная константа скорости возрастает, причем сохраняется разница в величинах констант между низко- и высокопроцентными образцами в высоко- и низкотемпературной области проведения реакции Дикона. Лишь начиная с определенной концентрации СК наблюдается (как и в катализаторах на силикагеле) переходная область температур, выше которой эффективная удельная константа скорости уже не зависит от содержания меди (в изученном диапазоне концентраций). Вместе с тем, энергия активации реакции Дикона практически не зависит от диапазона температур и концентрации СК. Очевидно, что отсутствие перехода между низко-

и высокотемпературной областью протекания реакции для образцов I,7 $\text{KSiAl}(\gamma')$ (рис.5-4, кривая 3) указывает на постоянство концентрации каталитически активных центров, а неизменность энергии активации - на близость их структуры при разных температурах. Для образцов 3,2 и 5,8 $\text{KSiAl}(\gamma')$ в низкотемпературном диапазоне каталитически активна лишь часть нанесенной меди и она тем больше, чем выше концентрация СК.

В таблицах 5-4 и 5-5 представлены величины скоростей реакции Дикона и площади поверхности солевого компонента для исследованных образцов. Их анализ, аналогичный ранее проведенному для катализаторов на силикагеле, также показывает, что реакция не может протекать на поверхности солей и каталитически активными центрами являются ионы меди в составе неупорядоченных состояний СК.

Как следует из кривых распределения участков поверхности по теплотам адсорбции HCl (рис.5-5), в катализаторе I,7 $\text{KSiAl}(\gamma')$ (кривая I) находятся различные смитые с поверхностью и избыточные неупорядоченные состояния медьсодержащего солевого компонента. (см. раздел 4.4.2 и 4.7.1) близкого, но различающегося строения (проявляется по дискретности теплот адсорбции), а также высокодисперсные структуры внедрения типа алюминатов меди (пик теплот $Q > 90$ кДж/моль). После прогрева 648К (рис.5-5, кривая 2) образуется фаза лучше окристаллизованного алюмината меди ($Q = 88$ кДж/моль) несколько увеличивается вклад избыточной неупорядоченной структуры, близкой к K_2SiSi_4 ($Q = 75,4$ кДж/моль), но площадь СК, отвечающая теплотам адсорбции 69-84 кДж/моль, остается практически постоянной (табл.5-5) по сравнению с обработанным 423К образцом. Это полностью коррелирует с отмеченным ранее

Таблица 5-4

Эффективные удельные константы скорости низкотемпературной реакции Дикона и отношение скоростей (на грамм катализатора $KSiAl(\gamma)$) в зависимости от концентрации меди

Т провод. реакции, К	Si вес %	lg k	k · 10 ⁶ кмоль HCl / кг Si. час	z · 10 ⁸ кмоль HCl / кг. кат. час	z	
					5,8 KSiAl(γ)	1,7 KSiAl(γ)
523	1,7	-5,3	5,01	8,517	7,47	
	5,8	-4,96	10,96	63,58		
543	1,7	-4,65	22,4	38,06	7,29	
	5,8	-4,32	47,9	277,6		
648	1,7	-1,85	1,41 · 10 ⁴	2,4 · 10 ⁴	6,8	
	5,8	-1,55	2,82 · 10 ⁴	16,36 · 10 ⁴		

Таблица 5-5

Величина поверхности солевого компонента, обладающего теплотами адсорбции HCl (ΔQ) и их соотношение в катализаторах 1,7 KSiAl(γ) и 5,8 KSiAl(γ)

Т предв. обр. S _{уд} · 10 ⁻³ м ² /кг	ΔQ КДж / моль	10 ⁻³ ΔS		ΔS
		1,7 KSiAl(γ)	5,8 KSiAl(γ)	
423 К	50,3-58,7	-	-	-
1,7 KSiAl(γ) -	58,7-69	-	-	-
215	69 -75,4	7,2	5,5	0,76
5,8 KSiAl(γ) -	75,4-84	2,8	7,7	2,75
174	69 -84	10,0	13,2	1,32
648 К	50,3-58,7	-	-	-
1,7 KSiAl(γ) -	58,7-69	-	-	-
222 К	69 -75,4	7,2		
5,8 KSiAl(γ) -	75,4-84	4,2		
175	69-84	11,4		

постоянством (в пределах точности эксперимента) концентрации каталитически активных центров для образца $1,7 \text{ KSiAl}(\gamma)$ во всем температурном диапазоне.

Видно, что в катализаторах на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, как и на основе SiO_2 в реакции Дикона при низкой температуре активные двумерные псевдожидкие состояния солевого компонента, но, в связи с разной природой носителя и степенью взаимодействия СК с ним, концентрационные зависимости эффективных удельных констант скорости противоположны. Если в случае силикагеля увеличение содержания меди достаточно быстро приводит к возникновению окристаллизованных фаз и снижению доли активных центров в составе СК (соответственно — уменьшению удельной константы), то в случае

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ идут процессы внедрения в решетку носителя и сшивки с его поверхностью, поэтому рост концентрации СК способствует повышению количества полислоев, дающих активное псевдожидкое состояние и приводящих к росту удельной константы.

Предложенная модель каталитически активных в реакциях Дикона и окислительного хлорирования структур, представляющих из себя нестехиометрические полиядерные образования с ближним порядком, по-видимому, является для катализа в "расплавах" достаточно общей. Например, в /293/ показано, что для реакции окисления SO_2 на ванадиевых катализаторах, активными структурами являются многоядерные комплексы ванадия, координирующие несколько сульфатпиросульфатных лигандов и в актах катализа участвуют по крайней мере два атома ванадия (близкие фрагменты более крупных образований).

Необходимо отметить, что несмотря на общий механизм формирования в реакции низкотемпературного окисления HCl центров на

Разных носителях, природа носителя оказывает существенное влияние на активность меди в составе этих полислоев (табл. 5-2 и 5-3), зависящее от того, на каких центрах поверхности носителя образуются первые смитые структуры.

Показанное ранее количественное соответствие числа атомов меди, активных в низкотемпературной реакции Дикона и в оксихлорировании этилена для катализаторов на силикагеле позволяет предположить определяющий вклад неупорядоченных псевдожидких состояний солевого компонента в реакцию оксихлорирования этилена и для катализаторов на носителях других классов.

В / 74 / проведено систематическое изучение оксихлорирования этилена при 300°C в неподвижном слое катализатора на SiO_2 , α - и γ - Al_2O_3 . Найдено, что конверсия этилена (рис. 5-6) имеет экстремальный характер в зависимости от общего количества солевой фазы как при постоянном соотношении калия к меди, так и при росте этой величины. Отметим, что если на носителе с малой поверхностью (α - Al_2O_3) максимум наблюдается (рис. 5-6) при низкой концентрации солевого компонента, то с увеличением поверхности (SiO_2) и степени взаимодействия СК с решеткой носителя (γ - Al_2O_3) он сдвигается к большим концентрациям СК. Такой ход кривой возможен лишь тогда, когда возникающие при малой концентрации СК смитые с поверхностью неупорядоченные полислои со свойствами псевдожидкости существенно более активны, чем массивная, кристаллическая при температуре эксперимента, часть солевого компонента. Реализующаяся на поверхности α - Al_2O_3 (согласно результатам метода ТВЭ-кривых) фаза, со строением, близким к K_2SiCl_4 , обладает более высокой активностью, чем основная масса возникающих на поверхности γ - Al_2O_3 и SiO_2 состояний СК.

Рассмотрение данных по селективности оксихлорирования этилена /74/ (рис.5-7) в зависимости от количества КСІ на разных носителях указывает на то, что при концентрации меди 5,7% и данной поверхности SiO_2 (около $90 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) уже без добавок КСІ существует фаза, селективно ведущая процесс. Как показано нами (раздел 4.7.2.1) для катализатора $5SiAl(\gamma, I20)$ в присутствии реакционного НСІ при длительной эксплуатации образуется объемная фаза, со структурой, близкой к K_2SiCl_4 или $KSiCl_3$ ^{- $SiCl_2$} По-видимому, существующая в /74/ на поверхности SiO_2 солевая система $SiCl-SiCl_2$ в условиях эксперимента сразу дает аналогичную фазу в "объеме" поверхностной двумерной псевдожидкости. Возникновение этой же структуры на $\alpha-Al_2O_3$ при минимальных добавках КСІ повышает (рис.5-7) селективность на 38% и почти в 6 раз активность. На $\gamma-Al_2O_3$ происходит медленное увеличение селективности с ростом количества вводимого КСІ, что также легко объяснимо с наших позиций - после конкурентного образования алюминатных структур (причем, по рентгенографическим данным алюминат калия образуется легче алюмината меди) и насыщения поверхностных слоев решетки носителя по алюминатам возникает приповерхностная неупорядоченная структура с близким к K_2SiCl_4 строением, которая селективно ведет процесс.

Таким образом, наиболее активным и, в то же время, селективным в процессе окислительного хлорирования этилена является псевдожидкое состояние СК со структурой анионной подрешетки, близкой к K_2SiCl_4 .

Из рассмотрения полученных кинетических данных на базе проведенного комплексного исследования формирования катализаторов можно сделать следующие выводы:

1. В низкотемпературном окислении хлористого водорода каталитически активным является медьсодержащий компонент, входящий в состав находящихся на поверхности катализатора неупорядоченных двумерных полислоев солевых фаз, обладающих свойствами псевдожидкости и в которых структура активного центра совпадает с существующей для расплава избыточного солевого компонента в высокотемпературной реакции Дикона.

2. Объемные структуры внедрения катионов солевого компонента в решетку носителя и сшитые с поверхностью первые монослои СК обладают существенно меньшей активностью в реакции Дикона по сравнению с последующими слоями двумерной псевдожидкости в низкотемпературной области и объемом расплава СК (если он образуется на катализаторе) в высокотемпературной области.

3. Т.о. каталитически активными в реакции Дикона являются неупорядоченные и дефектные солевые медьсодержащие системы, причем активность снижается с увеличением степени связанности и упорядоченности комплексных хлорокупратных ионов в составе анионных подрешеток солевого компонента.

3. Увеличение концентрации солевого компонента в катализаторе на основе SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит (после использования для закрепления СК на поверхности носителя всех возможных в данных условиях эксперимента кислотно-основных центров) к росту толщины солевого кластера с сохранением их островкового распределения и наличием свободной поверхности носителя.

4. Для получения активных катализаторов реакции Дикона предпочтительным по сравнению со стандартным методом водной пропитки является метод сухой термообработки, причем:

а) в случае использования силикагелевых носителей необходимо формирование катализаторов методом СТО при 573-613К;

б) для систем на гамма-оксиде алюминия требуется температура 393-413К.

5. В сопоставимых условиях формирования и эксплуатации лучшей активностью в реакции Дикона будет обладать катализатор на носителе с меньшим количеством слабых кислотно-основных центров.

6. В окислительном хлорировании этилена катализ происходит на тех же центрах, что и при окислении хлористого водорода в низкотемпературной области.

5.2. Влияние фазового состава и кислотно-основных свойств поверхности носителя на селективность образования продуктов глубокого окисления метана

Одним из параметров оптимизации катализаторов окислительного хлорирования является снижение выхода продуктов окисления метана до CO и CO₂ в побочных реакциях, т.е. увеличение селективности процесса по хлорметанам и снижение селективности по сумме (CO+CO₂).

Согласно рассчитанным нами из полученного в /21/ эксперимента данным, представленных в табл.5-6 (где $S = \frac{n_{CO} + n_{CO_2}}{n_{CH_4}} \times 100\%$; n - число молей, S - суммарная селективность глубокого окисления), уменьшение соотношения величин поверхности в ряду оксидов алюминия 220:105:70 = 3,14:1,5:1 практически совпадает с рядом изменения соотношения селективности горения на соответствующих катализаторах 32, 86: 13,64:8,92 = 3,68:1,53:1.

Таблица 5-6

Селективность окисления метана при 648 К для катализаторов $\text{BKSiAl}(\gamma)$

Носитель ($s_{\text{уд.}} \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$)	!	s, %
Al_2O_3 (220)		32,86
Al_2O_3 (105)		13,64
Al_2O_3 (70)		8,92

В связи с тем, что солевой компонент занимает лишь часть поверхности катализатора, совпадение вышеуказанных рядов показывает участие в глубоком окислении метана центров катализатора, пропорционально распределенных на поверхности носителя. Известно, что за глубокое окисление могут отвечать алюминаты меди /39/ и (или) сильные электроноакцепторные (льюисовские кислотные) центры поверхности /119/. Согласно данным /20/, представленным в табл. 5-7, при росте удельной поверхности носителя больше, чем на два порядка, изменении его фазового состава и увеличении поверхности СК на порядок, горение возрастает для оксихлорирования этана при 823К всего в 2 раза. Исходя из существенного различия состояний солевого компонента на корунде и метастабильных оксидах алюминия (раздел 4), динамики изменения выхода продуктов глубокого окисления, можно утверждать, что избыточный СК не участвует в окислении продуктов оксихлорирования этана. Образование алюминатов меди, характерное для θ -, γ - Al_2O_3 и легче происходящее для θ - Al_2O_3 , содержащей больше по сравнению с γ - Al_2O_3 октаэдрический вакансий, также не определяет процесс горения. Действительно, увеличение удельной поверхности СК до $3,6 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ не

Таблица 5-7

Сопоставление величин удельной поверхности носителей и солевого компонента в катализаторах $4\text{КСи}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с суммарным выходом $(\text{CO}+\text{CO}_2)$ при 823К

Вид носителя	$10^{-3} \cdot S_{\text{уд. носителя}}, \text{ м}^2/\text{кг}$	$10^{-3} \cdot S_{\text{уд СК}}, \text{ м}^2/\text{кг}$	Выход $(\text{CO}+\text{CO}_2)$ мольн. %
α - Al_2O_3	1,2	0,9	11,1
$\alpha+\theta$ - Al_2O_3 (10%)	12,8	3,6	11,2
$\alpha+\theta$ - Al_2O_3 (30%)	50	4,1	14,2
γ - Al_2O_3	160	12,1	22,2

приводит к росту выхода $(\text{CO} + \text{CO}_2)$, а изменение поверхности носителя и солевого компонента в 3 раза, пропорциональное образованию алюминатных структур, вызывает увеличение выхода $(\text{CO}+\text{CO}_2)$ лишь в 1,5 раза. Вместе с тем, переход к носителю другого фазового состава приводит к изменению числа и силы кислотно-основных центров. Из таблицы 4-7 видно, что хотя

α - Al_2O_3 содержащий примесь β -, θ - Al_2O_3 , обладает достаточным количеством сильных АЦ на единицу поверхности, но суммарная концентрация АЦ на γ - Al_2O_3 существенно больше, что и обуславливает повышение выхода продуктов горения.

Если выход $(\text{CO}+\text{CO}_2)$ зависит именно от количества апротонных центров, то это должно быть справедливо и для носителей различной химической природы. Из табл.5-8, составленной по данным работы /20/, следует, что при отмывке КСКГ от катионов тяжелых металлов (сильных электроноакцепторных центров) выход продуктов горения при оксихлорировании этана уменьшается в 5 раз при неизменной удельной поверхности. Закрепление медь-

содержащего компонента на АЦ также снижает их концентрацию, что и обуславливает также уменьшение выхода ($CO+CO_2$) на катализаторе по сравнению с исходным носителем (табл.5-8).

Таблица 5-8

Сопоставление выхода продуктов горения с генезисом каталитической системы

Каталитическая система	$10^{-3} \cdot S_{уд.} \text{ м}^2/\text{кг}$	Выход ($CO+CO_2$), мольн. %
Исходн. КСКГ	260	25,1
КСКГ, обработан. соляной кислотой	260	4,5
4 $KClSi$ (КСКГ)	180	11,2

Таким образом, совокупность рассмотренных данных позволяет заключить, что побочные реакции глубокого окисления насыщенных углеводородов при их окислительном хлорировании обусловлены электронно-акцепторными центрами свободной поверхности носителя. Автором /21/ показано, что в процессе оксихлорирования продукты глубокого окисления образуются в основном не из метана, а из CH_3Cl . Это находит естественное объяснение в предположении связывания неподеленной пары электронов атома хлора электронно-акцепторным центром поверхности и активировании при этом в отношении окисления углеводородного остатка молекулы.

Полученный материал позволяет предложить в качестве одного из возможных технологических приемов снижения селективности окисления метана при его оксихлорировании введение в газовый поток примеси газов, эффективно блокирующих акцепторные центры.

Более подробное рассмотрение собственно селективности процесса (по образованию хлорметанов) /30/ показывает, что она существенно зависит от состава солевой системы и степени конверсии. Если для $KSiSi$ первичным продуктом является CH_3Cl и протекание реакции описывается гомогенной радикально-цепной схемой, то для $SiSi$ сначала образуется CH_2Cl_2 , что предполагает /30/ диссоциативную хемосорбцию метана с последующим возникновением на поверхности CH_2Cl_2 .

5.3.0 механизме реакции Дикона

В настоящее время надежно установлено и общепринято, что лимитирующей стадией в реакции Дикона является реокисление меди /6/. Согласно /294/ при окислении Si^+ кислородом в расплаве $ZnCl_2-SiCl$ первоначально образуется пероксидхлорид меди (II) $Si_2O_2Cl_2$, при распаде которого до оксида меди генерируется атомарный хлор, окисляющий $SiCl$ до $SiCl_2$. Полученные в работе /24/ данные по изменению спектров ИК и электронных спектров диффузного отражения медьхлоридных катализаторов в присутствии только O_2 и смеси ($HCl+O_2$) привели авторов также к выводу о возникновении в качестве промежуточного пероксидного состояния меди, обладающего единственной полосой поглощения ЭСДО в области $23000-26000\text{ см}^{-1}$ (434-396 нм), которое в отсутствие в системе HCl преобразуется в кислородсодержащую мостиковую структуру вида $Si \langle \overset{O}{\underset{O}{\rangle}} Si$, проявляющую себя в ИК-области III 470, 515 см^{-1} (при адсорбции кислорода на $SiCl$) и 460, 530 см^{-1} при адсорбции O_2 на $SiCl_2-KCl$. Отнесение было проведено /295,296/ в связи с близостью экспериментально наблюдавшегося ИК-спектра при 523К к спектру SiO и по исчезновению зафиксированной при адсорбции на SiI молекулярного кислорода слабой III 790 см^{-1} и сильной 670 см^{-1}

идентифицированных как соответствующие колебаниям связей O-O и Si-O в пероксидных комплексах.

Следует отметить, что при многообразных формах адсорбции кислорода на меди /297-300/, наряду с другими действительно присутствуют близкие ПП, соответствующие образованию /298/ озонида SiO_3 ($802,3 \text{ см}^{-1}$) и циклической молекулы SiO_2 /297/ (683 см^{-1}), однако для SiO в указанной области спектра должны одновременно наблюдаться ПП $510-515 \text{ см}^{-1}$ и 620 см^{-1} /301/, 500 и 610 см^{-1} /188/. Авторами же о наблюдении ПП в области 600 см^{-1} не сообщается. Кроме того, биядерный комплекс вида $\text{Si} \begin{matrix} \text{O}_2 \\ \text{O}_2 \end{matrix} \text{Si}$ должен обладать /302,303/ интенсивным поглощением в видимой области с коэффициентами экстинкции даже выше, чем в УФ. Авторы же /295/ наблюдали в присутствии ($\text{HCl} + \text{O}_2$) уменьшение поглощения в видимой области и увеличение в ультрафиолетовой. Полное исчезновение ПП 19000 см^{-1} также не соотносится с возникновением декларированной структуры $\text{Si} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{Si}$, ибо именно наличие ПП в видимой области является характерным для всех мостиковых биядерных димеров меди /184/. Проведенное рассмотрение показывает, что система доказательств /24/ промежуточного возникновения пероксида меди не является достаточно убедительной и ставит под сомнение факт образования таких структур.

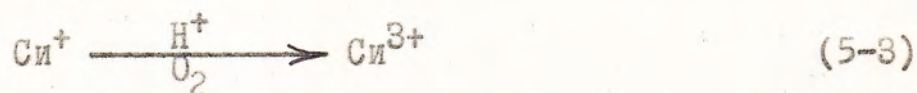
Подробное исследование /304/ кинетики окисления SiCl смесью ($\text{HCl} + \text{O}_2$) показало, что экспериментальные данные описываются совокупностью 9 обратимых и 2 необратимых стадий, в которых возникают SiCl_2 , H_2O и H_2O_2 . Присутствие в реакционной системе H_2O_2 должно вызывать /305/ образование Si^{3+}



который окисляет хлорид водорода до хлора /306/.



Таким образом, при окислении Si^+ кислородом в присутствии кислоты возможно образование Si(III) состояний, что совпадает с найденным /307/



В связи с возможностью появления в реакционной системе ионов Si(III) , которые идентифицируются по ЭСДО (см. раздел 4.6.1), в проточной обогреваемой кюветта-реакторе нами была проведена обработка газами-реактантами образца катализатора $\text{KCl} \cdot \text{SiCl}$ на диатомите (3% вес. Si^+ , мольное отношение $\text{SiCl}:\text{KCl}=2:1$) с одновременной регистрацией спектральных изменений.*)

Прогрев до 473К в токе аргона вызывает обратимое уширение (при последующем охлаждении образца) полосы экситонного поглощения Si^+ (см. раздел 4.6.1). Адсорбция HCl при 323К приводит к увеличению интенсивности (без уширения контура полосы) экситонного поглощения, а дальнейший рост температуры до 623К в токе HCl способствует еще большему возрастанию экситонной полосы, ее уширению и возрастанию общего фона в видимой области. Снижение температуры до комнатной с отдувкой HCl током аргона возвращает фон к исходному, край полосы экситонного поглощения становится более резким и ее вид приближается к спектру SiCe (рис.4-26). Последующий напуск кислорода при 323К не меняет вида спектра, поднем температуры до 423К приводит к появлению в экситонном пике слабого плеча (380-390 нм) и слабых ПП 415, 530 нм. Дальнейший прогрев до 473 и 523К вызывает последовательный рост интен-

*) Спектры записаны с участием к.х.н. Ю.М.Бакши (НИФХИ им.В.Я.Карпова).

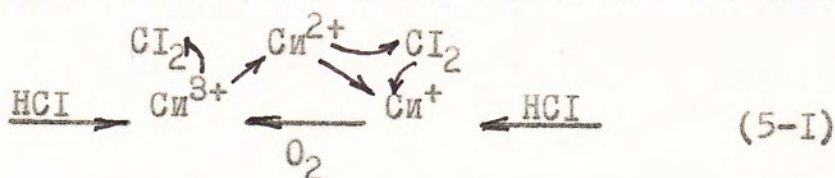
сивности плеча (385 нм) и хорошо разрешенных ПП 415 и 530 нм. С прекращением подачи O_2 при 573К интенсивность спектра не меняется, только после повторного пуска кислорода при 573К появляются полосы $d-d$ переходов Si^{2+} . Затем следующий ввод в систему смеси ($HCl+O_2$) вызывает резкий рост интенсивности $d-d$ переходов Si^{2+} и последовательное снижение интенсивности ПП 415, 530 нм.

Проведенный эксперимент показывает, что адсорбция HCl на Si^+ приводит к росту количества экситонных состояний меди, способствуя разделению зарядов и обуславливает увеличение ПП. Окисление Si^+ в присутствии остатков адсорбированного и неотдуртого аргоном до конца HCl приводит к появлению по уравнению (5-3) состояний Si^{3+} , проявляющихся ПП 385, 415, 530 нм (см. табл. 4-10), которые взаимодействуют с HCl по (5-2) и образуется хлор.

Выделение хлора при первых импульсах HCl (без кислорода) в количествах всего в 1,5-2 раза меньше, чем для смеси ($HCl+10\% O_2$) /6/ легко объяснимо участием генетически присущих катализатору (см. раздел 4.6) Si (Ш) состояний и уменьшением их числа от импульса к импульсу. Образование хлора в первом импульсе чистого O_2 за счет окисления солевого компонента примерно в 2 раза выше, чем при его термическом разложении в первом импульсе чистого гелия (с сохранением соотношения в дальнейших импульсах), но почти в 3 и 6 раз меньше, чем в импульсе HCl и ($HCl+10\% O_2$) соответственно. Увеличение концентрации кислорода в импульсе HCl приводит к росту при 623К выхода Cl_2 , который не зависит от номера импульса /6/. Это находит естественное объяснение в рамках модели с участием Si^{3+}

состояний - образующиеся с постоянной скоростью и в токе HCl и в токе (HCl+O₂) (как следует из обсужденных в разделе 2 данных /29/) при изотермическом термолизе Si⁺ с ростом концентрации O₂ более эффективно окисляются в Si³⁺ по (5-3), давая большее количество Cl₂ по (5-2). Происходящая в реакционных условиях адсорбция HCl на Si⁺ способствует дестабилизации иона и более легкому удалению электрона, что проявляется спектрально в росте полос экситонного поглощения. Приведенный в /295/ спектр KClSi катализатора в условиях низкотемпературной реакции Дикона (523K, HCl+O₂+N₂) содержит хорошо различимое плечо в области 19000 см⁻¹, что свидетельствует в пользу присутствия на катализаторе в стационарных условиях некоторого количества Si³⁺, проявляющегося по III 530 нм.

Наличие физико-химических доказательств существования как генетически присущих, так и образующихся в условиях катализа ионов Siⁿ⁺ (n=1-3) в солевом компоненте позволяет предложить схему маршрутов реакции Дикона, включающие эти состояния.



В приведенной схеме учитывается торможение хлором (препятствует возникновению Si⁺ - предшественника каталитически активной частицы), реокисление как лимитирующая стадия образования активного промежуточного комплекса, в котором, по-видимому, синхронно протекает каталитическое превращение. Видно, что Si(II) является начальным и конечным звеном цепочки каталитического процесса, служа "резервуаром" каталитической системы.

Схема (5-1) описывает процесс в самом общем виде, т.к. механизмы первоначального образования и поддержания стационарных

концентраций Cu^+ , Cu^{3+} могут существенно отличаться в зависимости от исходного медьсодержащего компонента, носителя, условий термообработки катализатора, состава реакционных газов. Все же, для медьхлоридных солей, исходя из общности или близости строения неупорядоченной и дефектной хлоркупратной анионной подрешетки, каталитически активным "центром", по-видимому, является фрагмент кристалла (или элемент квазирешетки жидкости при образовании расплава или псевдожидкости на поверхности носителя), содержащий, по крайней мере, три иона меди.

Его образование и функционирование можно проиллюстрировать схемой (5-2), удовлетворяющей условиям электронейтральности решетки в целом, балансу отданных и принятых электронов во время каталитического превращения и известному факту адсорбции двух молекул HCl на один атом меди солевой системы.

Возникающая после удаления атома хлора при термолизе нейтральная относительно решетки анионная вакансия (V^X) реально содержит электрон, ранее принадлежавший иону хлора. Перемещение электрона на соседний Cu^{2+} приводит к образованию, как это и должно быть при термолизе, иона Cu^+ . При этом нарушается электронейтральность решетки и для компенсации положительного заряда вакансии на нее переходит электрон от другого Cu^{2+} (аналогично отмечавшемуся для оксидных молибденовых систем /308/) с появлением Cu^{3+} (схема 5-2а). Выделившийся при термолизе Cl_2 координационно связывается с ближайшим к Cu^+ ионом Cl^- (по 2-21), а кислород из газовой фазы - с нейтральной вакансией. Этот процесс, как следует из кинетики, является лимитирующим, возможно, из-за стерических препятствий, создаваемых ранее адсорбированными на ионах d^{10} и d^8 молекулами HCl (согласно /20/ скорость

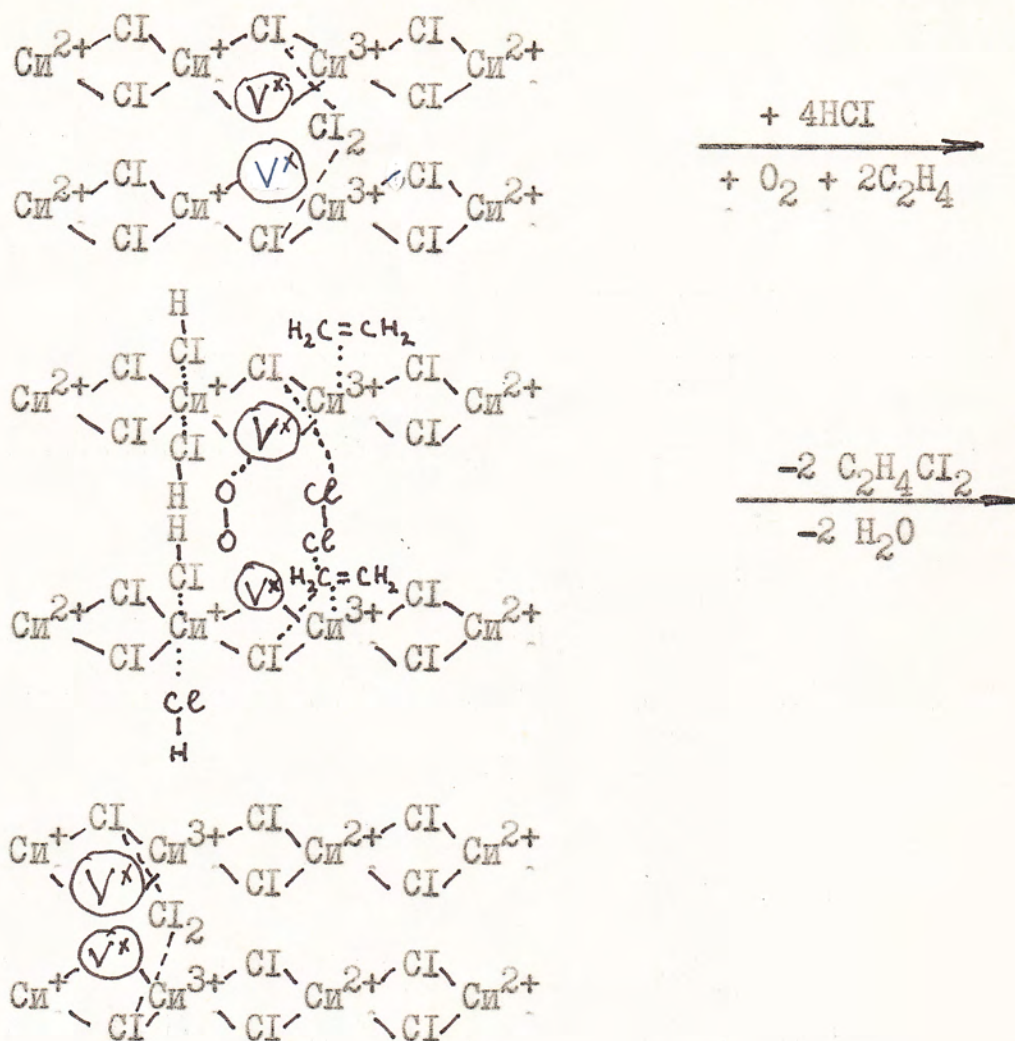
адсорбции соевым расплавом HCl больше, чем O_2). В связи с неустойчивостью при $T \geq 473\text{K}$ /308/ иона O_2^- , возникающее промежуточное состояние претерпевает синхронное превращение, причем, при непрерывно происходящем термоллизе солевой системы продолжается разупорядочение решетки с выделением хлора и связыванием его в виде Cl_3^- . Таким образом, каталитический центр регенерируется, но на соседних ионах квазирешетки (схема 5-2б), замыкая каталитическую цепочку. С точки зрения формальной окислительно-восстановительной реакции происходит передача 6 электронов от $\text{Si}^+ \longrightarrow \text{Si}^{3+} (-2e)$, $4\text{Cl}^- \longrightarrow 4\text{Cl}^0 (-4e)$ и $\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{O}^{2-} (-4e)$ и $\text{Si}^{3+} \longrightarrow \text{Si}^{2+}$, $\text{Si}^{2+} \longrightarrow \text{Si}^+ (+2e)$. При этом активный комплекс, непрерывно перемещаясь внутри разупорядоченной области, все время остается химически неизменным, обеспечивая каталитическое действие.

Рассмотрим с этих позиций оксихлорирование этилена. В разделе 5.1 показано, что реакция Дикона и оксихлорирования этилена происходят на центрах очень близкой природы, но, в последнем случае, как известно, без выделения хлора в газовую фазу. Авторами /104/ найдено, что на свежеприготовленном SiCl при 523K отсутствует хемосорбция этилена, хлорированные продукты не образуются, и, вместе с тем, выход ДХЭ снижается с уменьшением содержания Si^+ в образце SiCl_2 и увеличивается при росте числа импульсов C_2H_4 , т.е. с ростом концентрации Si^+ . В /103/ они показали, что количество хемосорбированного на SiCl_2 этилена соответствует числу вакансий хлор-ионов, а эта величина, согласно рассмотренной нами схеме (5-2а) равна количеству Si^{3+} ионов. Из многочисленных ИК спектральных данных известно /188,308/ образование π -комплексов этилена с d^8 , d^{10} ионами и отсутствие

\mathcal{A} -связывания на Cu^{2+} /188/, причем \mathcal{A} -связь особо стабильна в комплексах иона d^8 со структурой плоского квадрата /308/. Все это позволяет применить модель активного центра из схемы (5-2) к реакции аддитивного оксихлорирования этилена. Учет стехиометрии процесса приводит к необходимости рассмотрения каталитически активного комплекса из двух расположенных рядом (в двух медьхлоридных цепочках) идентичных структурных элементов, каждый из которых тождественен активному комплексу в схеме (5-2а). Как и в случае (5-2) HCl взаимодействует с экситонным состоянием Cu^+ , кислород - с анионными вакансиями, а этилен при этом - с ионом Cu^{3+} (d^8). Хемосорбированный по (2-21) хлор, вероятно координирован между двумя ионами хлора, связанными с ионами одновалентной меди. Данная схема (5-3) предусматривает, что адсорбция O_2 и Cl_2 осуществляется в плоскости, перпендикулярной плоскости медьхлоридных цепочек, проходящей через мостиковый хлор и вакансии, а адсорбция HCl и этилена - в перпендикулярных медьхлоридным цепочкам плоскостях, проходящих через ионы Cu^+ и Cu^{3+} соответственно. Синхронное превращение приводит к регенерации активного комплекса, причем новый ион Cu^{3+} возникает на месте иона Cu^+ . Проведенное в разделе 5 обсуждение эксперимента показывает:

I. Наиболее каталитически активными структурами в реакциях низкотемпературного окисления хлорида водорода и оксихлорирования этилена являются дефектные неупорядоченные структуры анионной подрешетки медьхлоридного солевого компонента, находящиеся в фазах с псевдожидким (квазикристаллическим) состоянием. В высокотемпературной реакции Дикона активны эти же

Схема 5-3



структуры, составляющие об"ем расплава солевого компонента, или, при отсутствии дающих расплав избыточных фаз солевого компонента, входящие в состав псевдожидких полислоев.

2. Активность в высокотемпературной реакции Дикона смитых непосредственно с поверхностью структур ниже, чем у полислоев солевого компонента, причем, чем более прочно закреплена

сшитая структура на кислотно-основных центрах поверхности (чем более сильные центры у исходного носителя) тем меньше активность этих поверхностных структур.

3. Каталитически активным комплексом в составе псевдожидкости является фрагмент квазикристаллической анионной подрешетки, состоящий по крайней мере из трех ионов меди в состоянии окисления +1, +2, +3.

4. При гомогенно-гетерогенном режиме возникновения продуктов глубокого окисления в процессе оксихлорирования предельных углеводородов, образование оксидов углерода обусловлено электроно-акцепторными центрами свободной от солевого компонента поверхности носителя.

ВЫВОДЫ

1. На основании систематического исследования медьхлоридных катализаторов окислительного хлорирования углеводородов на носителях различных классов (оксиды алюминия, силикагели, алюмосиликат) с применением ряда физико-химических методов впервые показано, что участие носителя в химическом взаимодействии с солевой системой определяет химический состав солевого компонента (СК) и агрегатные состояния фаз при температурах катализа.
2. Установлено, что формирование катализаторов протекает по трём основным направлениям: внедрение СК в решётку носителя, сшивка с его поверхностью, образование избыточного СК. Рассмотрены условия образования расплавов СК на поверхности носителя.
3. Обнаружено, что для калиймедьхлоридного СК первичное закрепление медьхлоридного и калийхлоридного составляющих происходит на разных центрах поверхности. Коалесценция в результате поверхностной диффузии, усиливающаяся с ростом температуры, приводит к микроструктурам в составе СК с отличающимся локальным соотношением меди и калия.
4. Выявлено изменение под влиянием реакционной среды химического состава СК вследствие присоединения HCl и образования в избытке HCl объёмных неупорядоченных фаз.
5. Выдвинута концепция, объясняющая с единых позиций каталитическую активность медьхлоридных катализаторов в процессах окисления хлорида водорода и оксихлорирования этилена участием в этих реакциях центров одного и того же вида, входящих в состав принципиально одинаковых дефектных неупорядоченных структур анионной подрешётки СК и содержащих ионы меди в различном зарядовом состоянии. Найдено, что ионы меди со степенями окисления +1, +2, +3 возникают как при формировании катализаторов, так и в реакционных условиях. Предложены схемы механизмов реакции окисления

хлорида водорода и оксихлорирования этилена.

6. Установлено, что образование оксидов углерода в побочных реакциях окисления при оксихлорировании предельных углеводородов определяется электрон-акцепторными центрами свободной от СК поверхности катализатора; эти центры могут быть блокированы предварительным модифицированием носителя или введением модификатора в смесь реагентов.

7. Разработан экологически чистый, одностадийный способ получения стабильного и активного катализатора оксихлорирования метана, защищённый авторским свидетельством. В зависимости от типа носителя определены параметры нанесения СК. Обоснован способ получения стабильного и активного катализатора оксихлорирования этилена нанесением ^{раствора} солей во взвешенном слое носителя. Предложен оптимальный режим термической активации микросферического оксида алюминия - носителя для катализатора оксихлорирования этилена.

Расчет состава комплекса HCl с SiCl

Полученный (см. раздел 3.1.1) и охарактеризованный ДТА, ЭСДО, РФА ЭПР комплекс по данным атомно-адсорбционного анализа содержит (среднее из 4-х измерений) 44% вес. Si и 49% вес. Cl .

Экспериментальные потери массы в пике 418К, скорректированные на потери массы корунда (разбавителя), составляют 18,8%. Потери массы в диапазоне температур 473-673К полностью обусловлены потерями корунда, т.е. комплекс в интервале температур 473-673К термостабилен.

Пусть M - молекулярная масса комплекса, содержащего " x " атомов Cl и " y " атомов Si , тогда $63,55 \cdot y / M = 0,44$ (1)

$$35,45 \cdot x / M = 0,49 \quad (2)$$

Разделив (1) на (2), получаем соотношение атомов хлора и меди в синтезированном образце (3) $x/y = 1,996 \approx 2$.

Предположим, что элементарная формульная единица комплекса содержит один атом меди, т.е. $y = 1$. Тогда, исходя из (3) и участия в синтезе HCl , формульная единица комплекса должна включать HSiCl_2 обладающая молекулярной массой 134,96 у.е. Из экспериментальных данных при $y=1$ значение $M=144,43$ у.е. (согласно (1)). Т.к. при синтезе комплекса присутствовала H_2O , то этот разбаланс молекулярных масс, равный 9,47 у.е. следует отнести к воде, что составляет 0,525 моля H_2O . Таким образом, расчетный состав формульной единицы комплекса $\text{HSiCl}_2 \cdot 0,525\text{H}_2\text{O}$.

Потери массы такого комплекса в пике ДТГ 418К в соответствии с экспериментом должны составлять $144,43 \cdot 0,188 = 27,15$ у.е.

Потери массы в предположении удаления 0,525 моля H_2O и 0,5 г-ат. хлора составляют 27,19 у.е., что очень хорошо сходится с экспериментальными данными элементного анализа и термогравиметрии.

С учетом точности эксперимента комплекс отвечает молекулярной формуле $HSiCl_2 \cdot 0,5H_2O$, а продукт его термоллиза - $HSiCl_{1,5}$.

ЧИСЛОВОЕ ПОКАЗАНИЕ	СРЕДНЯЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ
0,00	0,00
0,05	0,00
0,10	0,00
0,15	0,00
0,20	0,00
0,25	0,00
0,30	0,00
0,35	0,00
0,40	0,00
0,45	0,00
0,50	0,00
0,55	0,00
0,60	0,00
0,65	0,00
0,70	0,00
0,75	0,00
0,80	0,00
0,85	0,00
0,90	0,00
0,95	0,00
1,00	0,00
1,05	0,00
1,10	0,00
1,15	0,00
1,20	0,00
1,25	0,00
1,30	0,00
1,35	0,00
1,40	0,00
1,45	0,00
1,50	0,00
1,55	0,00
1,60	0,00
1,65	0,00
1,70	0,00
1,75	0,00
1,80	0,00
1,85	0,00
1,90	0,00
1,95	0,00
2,00	0,00
2,05	0,00
2,10	0,00
2,15	0,00
2,20	0,00
2,25	0,00
2,30	0,00
2,35	0,00
2,40	0,00
2,45	0,00
2,50	0,00
2,55	0,00
2,60	0,00
2,65	0,00
2,70	0,00
2,75	0,00
2,80	0,00
2,85	0,00
2,90	0,00
2,95	0,00
3,00	0,00
3,05	0,00
3,10	0,00
3,15	0,00
3,20	0,00
3,25	0,00
3,30	0,00
3,35	0,00
3,40	0,00
3,45	0,00
3,50	0,00
3,55	0,00
3,60	0,00
3,65	0,00
3,70	0,00
3,75	0,00
3,80	0,00
3,85	0,00
3,90	0,00
3,95	0,00
4,00	0,00
4,05	0,00
4,10	0,00
4,15	0,00
4,20	0,00
4,25	0,00
4,30	0,00
4,35	0,00
4,40	0,00
4,45	0,00
4,50	0,00
4,55	0,00
4,60	0,00
4,65	0,00
4,70	0,00
4,75	0,00
4,80	0,00
4,85	0,00
4,90	0,00
4,95	0,00
5,00	0,00
5,05	0,00
5,10	0,00
5,15	0,00
5,20	0,00
5,25	0,00
5,30	0,00
5,35	0,00
5,40	0,00
5,45	0,00
5,50	0,00
5,55	0,00
5,60	0,00
5,65	0,00
5,70	0,00
5,75	0,00
5,80	0,00
5,85	0,00
5,90	0,00
5,95	0,00
6,00	0,00

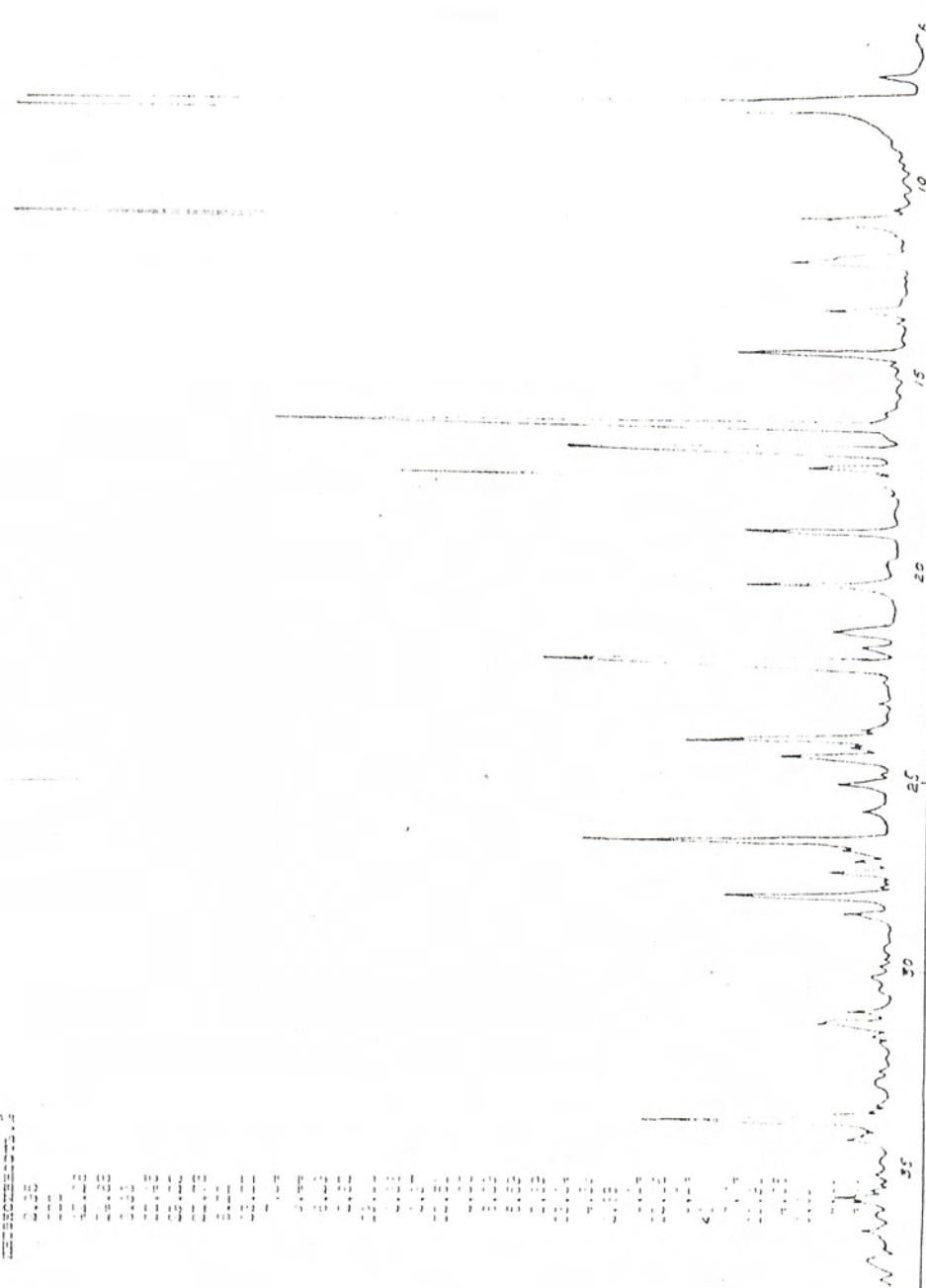
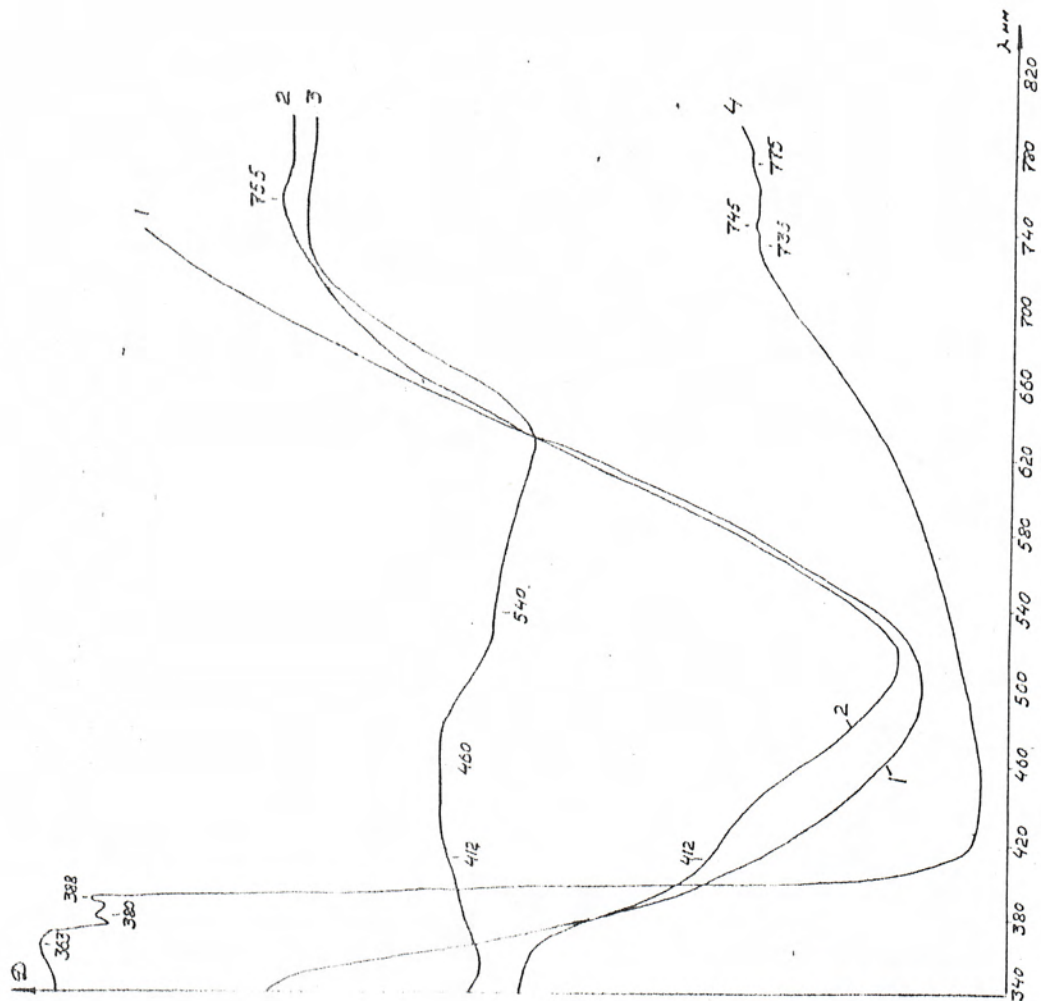


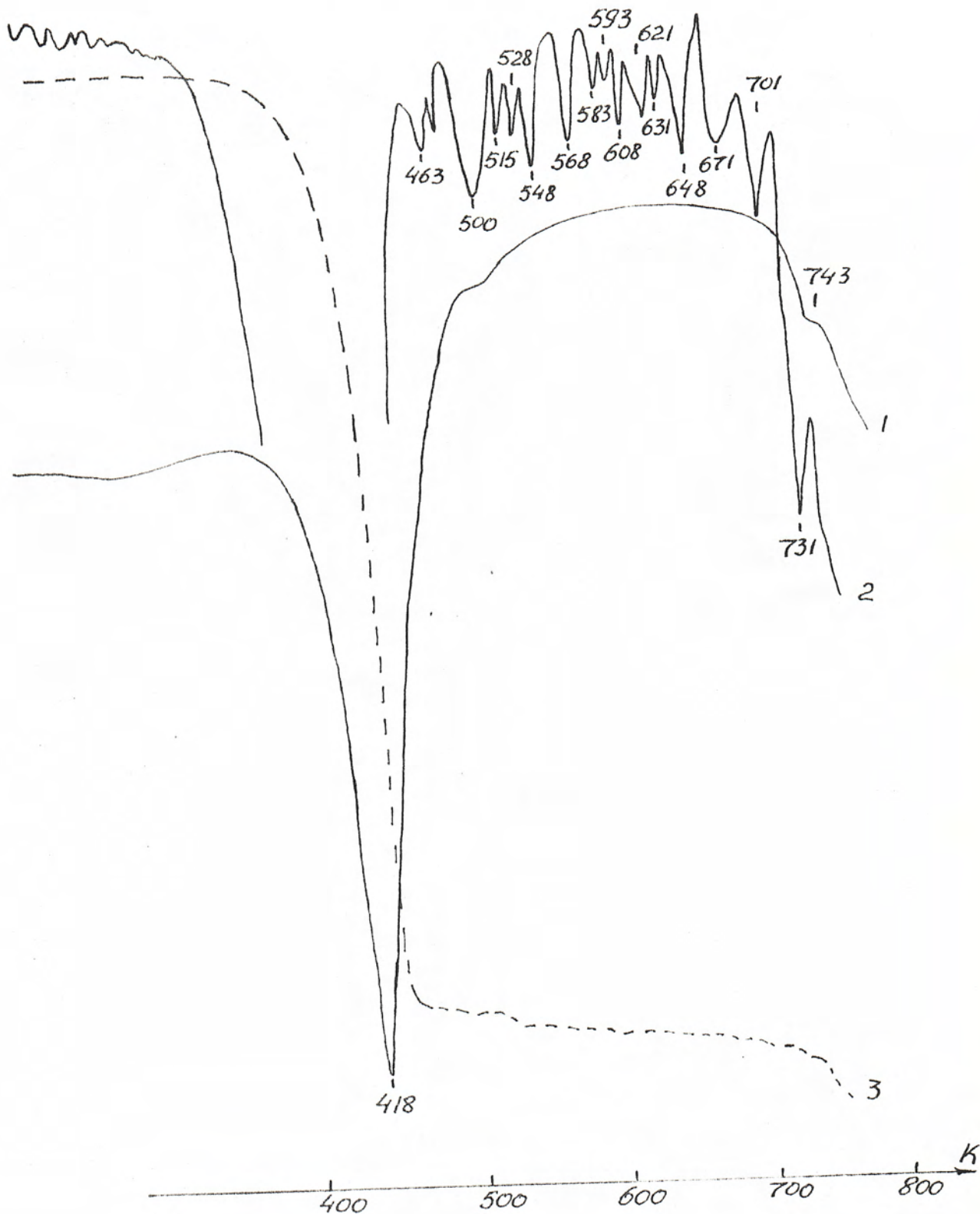
Рис. 1. Диплетирование концевых СН₂ и СН, полученного в гидролизе ПС



Примечание I. Рис. 2. Электронные спектры диффузного отражения солевых систем

1- комплекс SiCl_4 и HCl , полученный в присутствии H_2O ;

2- $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 3- SiCl_4 ; 4 - SiCl_4



Приложение I. Рис. 3. Дериwатограмма комплекса C_4Cl и HC_1
в присутствии H_2O
1 - ДТА, 2 - ДТГ, 3 - ТГ

Оценка толщины солевого кластера на поверхности



По разным литературным данным, согласно /194/ $\rho_{\text{CuCl}_2} = 3054$ и 3440 кг/м^3 . При молекулярном весе дихлорида меди $134,44 \text{ у.е.}$ и приняв для расчета среднюю величину $\rho_{\text{CuCl}_2} = 3250 \text{ кг/м}^3$ получаем размер адсорбционной площадки на одну молекулу

$$s = V^{2/3} = \left(\frac{M}{\rho \cdot N_A} \right)^{2/3} = 1,68 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 = 1,68 \cdot 10^3 \text{ мм}^2$$

Для концентрации солевого компонента 8% вес Си катализатор содержит $\frac{8 \cdot 134,44}{63,55} = 16,92\% \text{ CuCl}_2$, а для 5% вес Си - $10,6\% \text{ CuCl}_2$. При этом, вес носителя, входящего в состав 10 кг катализатора $8\text{SiAl} (\gamma, 220)$ составляет $0,831 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, а $5\text{SiAl} (\gamma, 120)$ - $0,894 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Соответственно поверхность носителя в составе катализатора, без учета ее изменения (в первом приближении) в результате нанесения солевого компонента будет порядка $182,8 \text{ м}^2$ для $8\text{SiAl} (\gamma, 220)$ и $107,3 \text{ м}^2$ - для $5\text{SiAl} (\gamma, 120)$. По данным /233/ солевой компонент в катализаторе занимает 4-10% его поверхности. Для оценки примем не противоречащее эксперименту допущение, что поверхность катализатора примерно равна поверхности носителя в его составе и доля поверхности, занимаемой СК-10%. Учтем, что в решетку носителя уходит 1-3% вес Si^{2+} , причем чем меньше поверхность, тем меньше емкость по меди. Принимаем для расчета самые жесткие границы: 1% для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $120 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{кг}$ и 3% - для $220 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{кг}$. Таким образом, собственно, на поверхности катализатора остается 4-3% Си для $5\text{SiAl} (\gamma, 120)$ и

5% для $\text{SiAlI} (\gamma, 120)$. В предположении монослойного покрытия это количество СК должно было бы занимать в 10^{-3} кг катализатора

$$\frac{0,04 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{63,55} \cdot 1,68 \cdot 10^{-15} = 63,6 \text{ м}^2 \text{ для } \text{SiAlI} (\gamma, 120)$$

и $79,6 \text{ м}^2$ для $\text{SiAlI} (\gamma, 220)$. Вместе с тем, исходя из наших допущений, площадь солевого компонента должна составлять для $\text{SiAlI} (\gamma, 220)$

$$182,8 \cdot 0,1 = 18,3 \text{ м}^2 \text{ и } 10,7 \text{ м}^2 \text{ для } \text{SiAlI} (\gamma, 120)$$

Отсюда количество монослоев соли (считая, что в солевом компоненте представлен только SiCl_2) порядка 4 монослоев для $\text{SiAlI} (\gamma, 220)$ и 6 монослоев для $\text{SiAlI} (\gamma, 120)$.

Очевидно, что в силу неоднородности поверхности, островки не могут быть одинаковой толщины. Допустив 50% разброс, мы получаем средние толщины кластеров 2-6 монослоев для $\text{SiAlI} (\gamma, 220)$ и 4-8 монослоев для $\text{SiAlI} (\gamma, 120)$.

Для мультислоев, адсорбированных на подложке и фактически являющихся двумерной фазой, понятие температуры плавления становится определенным лишь по мере увеличения толщины пленки и образования достаточно протяженных трехмерных областей конденсированных "кристаллических" фаз. Последнее и определяет /234/ наличие или отсутствие эффектов плавления в зависимости от величины поверхности исходного носителя и концентрации солевого компонента.

ИЗВЕЩЕНИЕ ОБ ИТОГАХ РАБОТЫ КОМПЛЕКСНОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ
ПРОГРАММЫ ПО АНАЛИЗУ СОСТАВЛЕНИЯ
СВЕДЕНИЙ ОБ ИСПОЛНЕНИИ ОБЯЗАННОСТЕЙ
ПОСРЕДНИКАМИ И СЛУЖБАМИ ПОСРЕДНИЧЕСТВА

СОСТАВИТЕЛЕМ:

Руководитель группы
по ИИР ИСБ. Ленинградского


И.И. Масляков

СОСТАВИТЕЛЕМ:

Заместитель директора
по науке

Института математики
СН СО АН СССР


Член-корр.

 Г.А. Пузинов

ДАТА:

Директор ИИИ
Ленинградского

А.А. Селиванов

 10.02.84

СОГЛАСОВАНО:

Директор

РНИИ ВЭИ

Согласовано
Телеграммой
07/601 от 30.03.84
А.А. Попов

ИЗВЕЩЕНИЕ

НА ПРОФИЛЬНОВАТЫХ ПРОГРАММАХ ИСПОЛНЕНИЯ
РАБОТЫ ПО АНАЛИЗУ СОСТАВЛЕНИЯ
ПОСРЕДНИКАМИ И СЛУЖБАМИ ПОСРЕДНИЧЕСТВА
СВЕДЕНИЙ

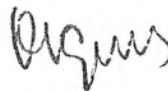
(количество 400 в/том)

Руководитель темы:

Зам. директора по ИИР

В.Н. Пашин

Научный руководитель
от ИИ СО АН СССР

 - С.И. Кривошеин

Соблюдение исполнители:

Зав. отделом ИИ

А.А. Селиванов



Экспериментом установлено, что скорость фильтрации составляет 250 л/м³ час.

Осадок с ленты удаляется срезающим устройством. Фильтрат собирается в вакуум-камерах и накапливается в сборнике по приёмке фильтрата (поз.20). Осадок с лотка сыпается в загрузочный бункер барабанной сушилки (поз.21). Сушка осадка осуществляется при противоточном движении теплоносителя и продукта. Теплоносителем является часть смеси воздуха с дымовыми газами, образующимися при сгорании дизельного топлива. Циклоны (поз.23) служат для улавливания унесенного продукта в процессе сушки. Оставшаяся часть дымовых газов направляется по линии циклоны (поз.23)-рукавный фильтр (поз.18). Высушенный осадок из барабанной сушилки и циклонов подается в приёмный бункер барабанной прокаточной печи (поз.22). Прокатывание проводится при непрерывном перемешивании при температуре перемешивания не ниже 680°C. Скорость вращения ротора 4-4,5 об/мин. Прокатанный продукт поступает на узел классификации и затаривания.

Узел классификации включает в себя (см. рис.2):

- заборник (поз.1);
- промежуточный бункер (поз.2);
- классификаторы (поз.3,7);
- заслонка (поз.5,9,14);
- задвижки (поз.7,16);
- вентили (поз.11,12,17);
- бункера (поз.4,8,13);
- рукавный фильтр (поз.18);
- пульт управления (поз.19).

Заборник (поз.1) состоит из конусообразной трубы, на конце которой имеется сетка для предотвращения попадания комков с продуктом. Заборник соединён шлангом с промежуточным бункером.

Сушка и прокаливание гидратированного глинозёма

Стадия	№ позиции	Параметры	Ед. изм.	Величина
Сушка гидратированного продукта	21	Температура в сушилке	°С	110-120
		Продолжительность сушки	час	1,5-2,0
Прокаливание высушенного полупродукта	22	Производительность печи по готовому продукту	кг/час	25 кг по Al_2O_3
		Температура по зонам печи	°С	
		I зона	°С	350
		II зона	°С	530
		III зона	°С	не менее 680

Узел классификации и затаривания

Стадия	№ позиции	Параметры	Ед. изм.	Величина
Классификация готового продукта	см. рис. 2	1. Производительность	кг/час	60-80
		2. Скорость вращения ротора	об/мин	800-900
		3. Расход воздуха	м ³ /час	60
		4. Диапазон изменения границ разделения	мм	40-80

8.02. В технологии приготовления микросферической окиси алюминия катализаторы и сорбенты не применяются.

8.03. На стадии гидратации прокалённого технического гидрата глинозёма при остановке мешалки образуется осадок гидратированного глинозёма, который при длительном стоянии может цементироваться.

Приложение 4

"1957 г."

Лаборатория цитологии

Институт цитологии

Handwritten signature

А. А. Завинов

" 29 " 09

И. С. / г.

Т а б л и ц а

о результатах исследования факторов окружающей среды
и факторов работы, полученных методом наблюдения во
время работы

Тогда в необходимость оптимального катализатора окислительного хлорирования отсюда ранее был предложен новый метод приготовления катализатора путем разложения раствора хлорида меди на гидрокси-гидроксид окислитель алюминия в тесно связанном слое и сушки его при повышенной температуре /t/.

В этой работе явились сравнительное исследование полученных таким способом и способом водной пропитки катализаторов адсорбционным методом и методом Р.А. и определение оптимальных параметров метода приготовления. Объектами исследования явились катализаторы, полученные при различных температурах тесно связанного агента, разных концентрациях и количестве раствора и времени приготовления (К1-К3). (см. таблицу 1). В качестве носителя использовали МПТ-10А (Р.С.С.).

Таблица 1

№	Вес агт./кг, г	Концентрация раствора	Количество агента, г	Расход воздуха под давлением, л/час	Температура воздуха на входе, °С	Температура воздуха на выходе, °С	Время нагрева, мин	Расход воздуха, г/мин	Температура воздуха на выходе, °С	Вес агт./кг, г	Температура, °С	Температура, °С
К1.	400	10	400	5	120	21	115	200	100	400	10	20
К2.	400	25	1500	5	120	35	20	300	105	400	10	20
К3.	400	25	1500	5	200	45	20	450	200	400	10	20

Катализаторы приготовлены сотрудником отд. 60 Спиридоновым С.Г. (зав. лаб. 604 Соловьева Т.А.) на смонтированной им для этой цели лабораторной установке.

Удельная поверхность катализаторов измерена низкотемпературной адсорбцией азота (ЛЭТ) на объемной адсорбционной установке; на этой же установке получали изотермы адсорбции HCl .

Распределение участков поверхности по теплотам адсорбции хлористого водорода найдено путем графического дифференцирования изотерм адсорбции HCl . Из указанных распределений определены удельная поверхность солевого компонента на катализаторах.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОИ-2 (излучение $\text{Cu K}\alpha$, Ni -фильтр) с отнесением по /2/.

Как следует из рассмотрения дифрактограмм образцов K_1 , K_2 и K_3 (рисунок) и дифрактограммы образца K_4 (не приводится) все катализаторы включают различные, содержащие медь фазы, образующиеся в результате взаимодействия хлорида меди с поверхностью носителей - SiCl_2 , $\text{Si}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$, SiO , SiAl_2O_4 и β - SiAlO_2 , однако интенсивность рефлексов, соответствующая этим фазам в образцах K_1 - K_3 снижается по сравнению с образцом K_4 , что свидетельствует об аморфизации поверхностных соединений при изменении метода нанесения.

Дифрактограммы образцов K_1 и K_2 очень близки, а на дифрактограмме образца K_3 наблюдается усиление линий, отнесенных к оксихлоридам. Следовательно, по данным РФА, метод нанесения распылением в псевдооживленном слое приводит к более сильному взаимодействию солевого компонента с поверхностью носителя с преимущественным образованием оксихлорида.

Из адсорбционных данных также следует (таблица 2), что распыление раствора хлорида меди с одновременной сушкой и наличие противотока при нанесении приводит к значительно более равномерному распределению солевого компонента на поверхности носителя, чему способствует многократное повторяющийся процесс, пропитка-испарение при распыле раствора. В этом же направлении влияет и температурный фактор, т.к. повышение температуры процесса сказывается одновременно на увеличении эффективного коэффициента поверхностной диффузии солевой фазы и понижении вязкости раствора, что ускоряет пропитку. Так можно объяснить существенное возрастание поверхности солевой фазы (с 15 до 22 $\text{м}^2/\text{г}$), которая и представляет собой работающую поверхность катализатора.

Таблица 2

Образец	Общая удельная поверхность, м ² /г	Удельная поверхность солевого компонента, м ² /г
K ₁	89,5	15,2
K ₃	93,1	22,4

Сравнение ряда образцов K₁, K₂ и K₃ показывает, что повышение температуры псевдооживляющего агента до 230° и температуры слоя носителя до 60° предпочтительно для получения катализатора, отвечающего оптимальному фазовому составу и распределению солевых фаз на поверхности носителя (образец K₃).

Литература

1. Э.В.Сонин; М.Р.Флид, С.Г.Спиридонов, Т.А.Соловьева, Н.В.Хабер, В.И.Ватаманюк, М.И.Сенечко, И.И.Курляндская, А.с. № 1199260, 1934 г.
2. ASTM, Powder diffraction File, Inorganic, 1977, USA

Зав. лаб. 502	<i>Иу</i>	В.Г.Платонов
Ст.н.с.	<i>Я</i>	И.И.Курляндская
Ст.н.с.	<i>Кедрин</i>	Т.Ф.Кудрявцева
Мл.н.с.	<i>В</i>	И.Г.Соломоник
СОГЛАСОВАНО:		
Зав. лаб. 202	<i>В</i>	Э.В.Сонин

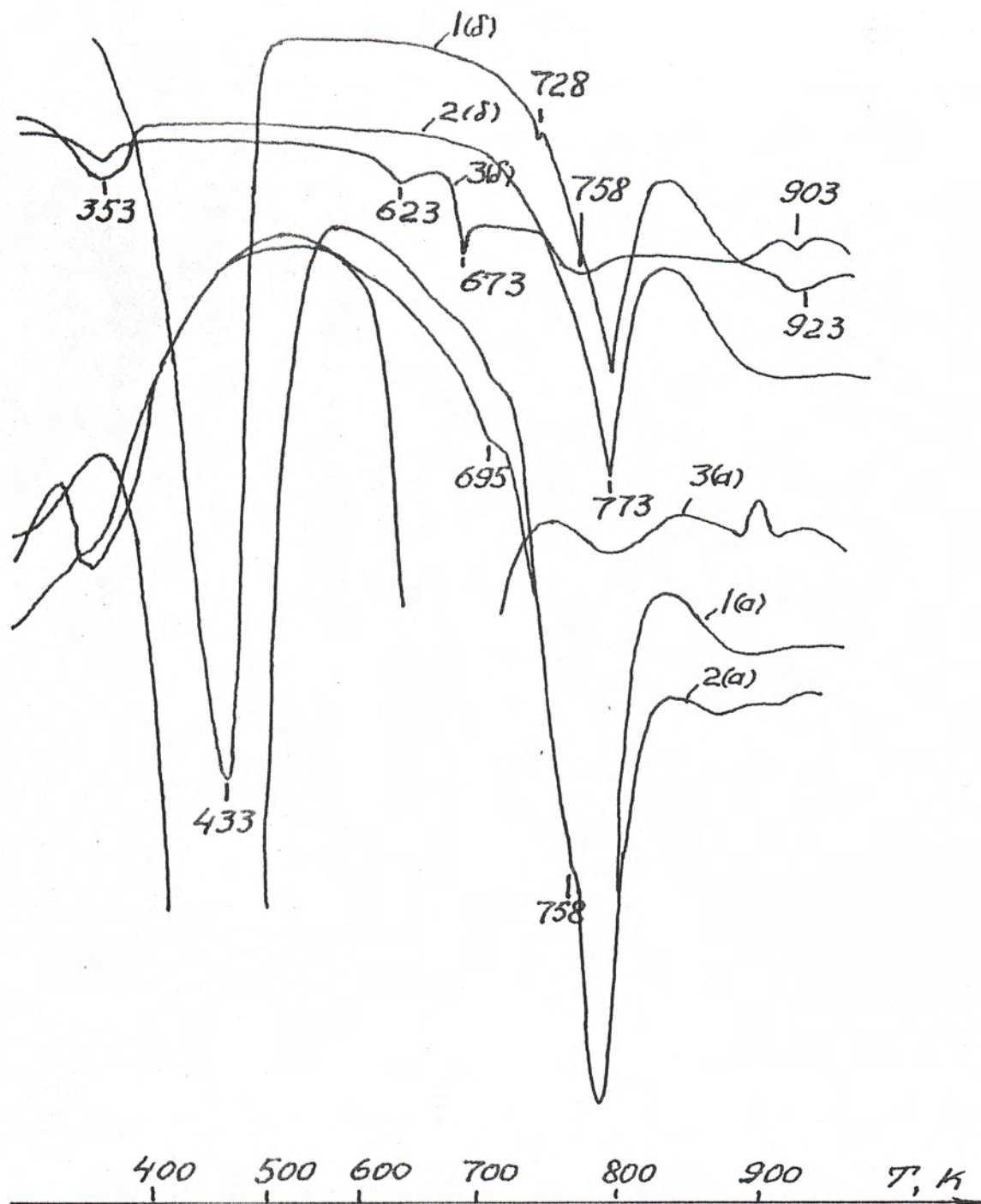


Рис.4-Г.Кривые термического анализа солей меди

а) ДТА б) ДСГ

1 - $CuCl_2 \cdot 2H_2O$; 2 - $CuCl_2$; 3 - $KCl \cdot CuCl_2$

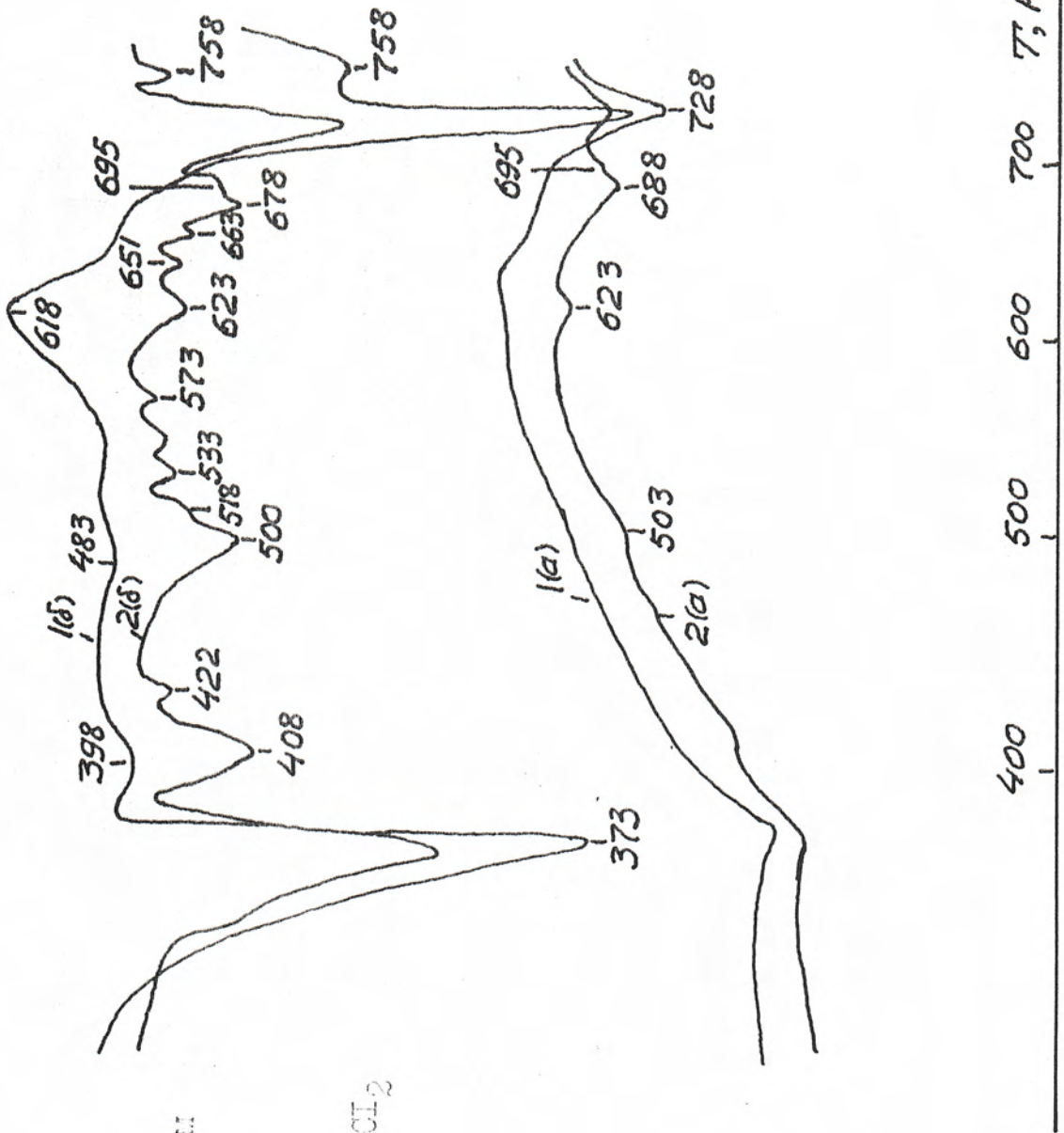


Рис. 4-2. Кривые термического

анализа солевых систем

(в смеси с инертном)

а) IIIA б) IIIГ

I - $CuCl_2$; 2 - $KCl \cdot CuCl_2$

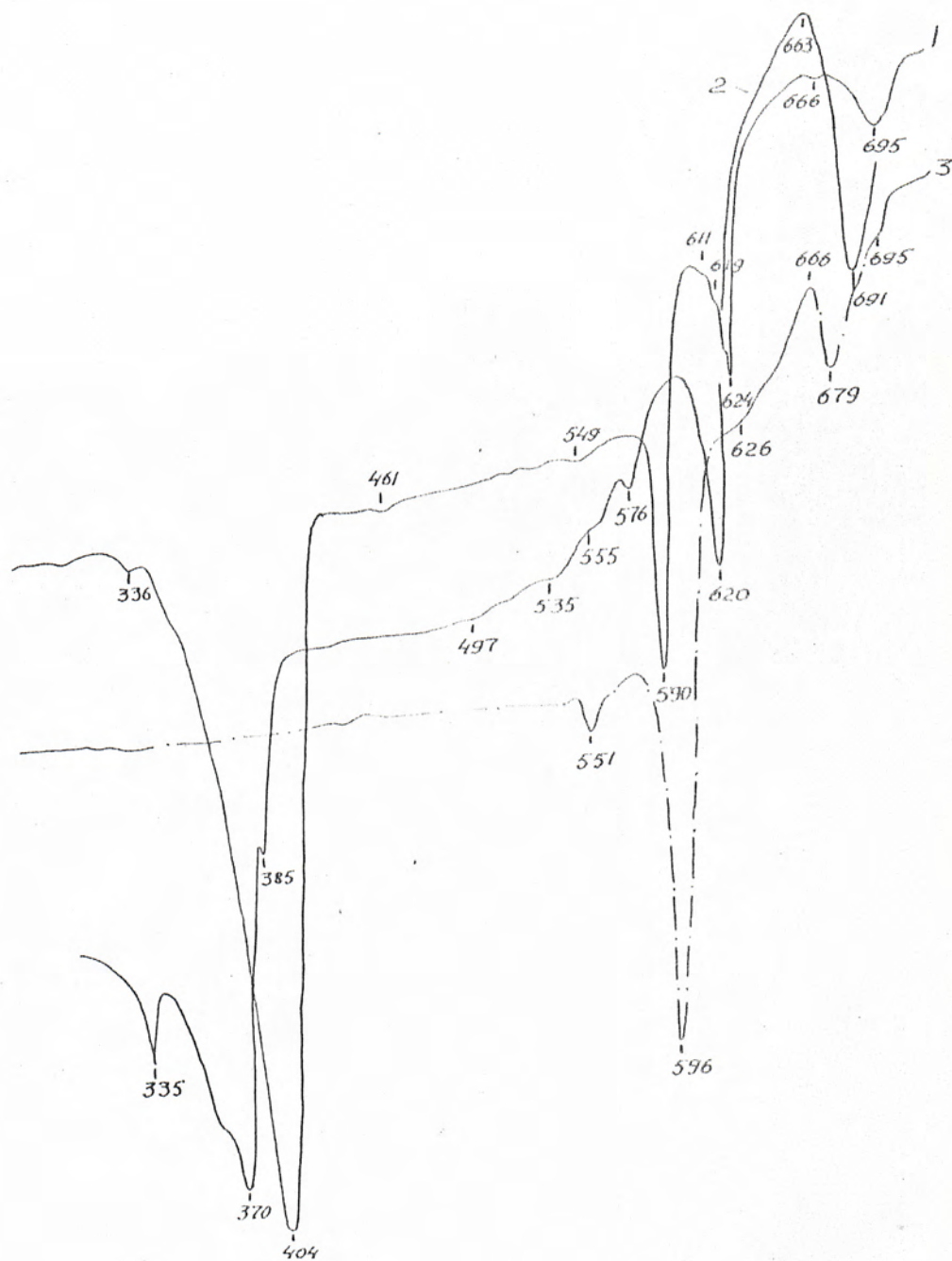


Рис. 4-3. Кривые ДТА солевых систем

1 - механическая смесь $KCl - SiCl_2 \cdot 2H_2O$;

2 - кристаллогидрат $KCl \cdot SiCl_2 \cdot xH_2O$;

3 - полученный дегидратацией образца (2) в токе HCl при 473 - 483 К препарат $KCl \cdot SiCl_2$

Мольное отношение $K:Si = 1:1$ (по приготовлению)

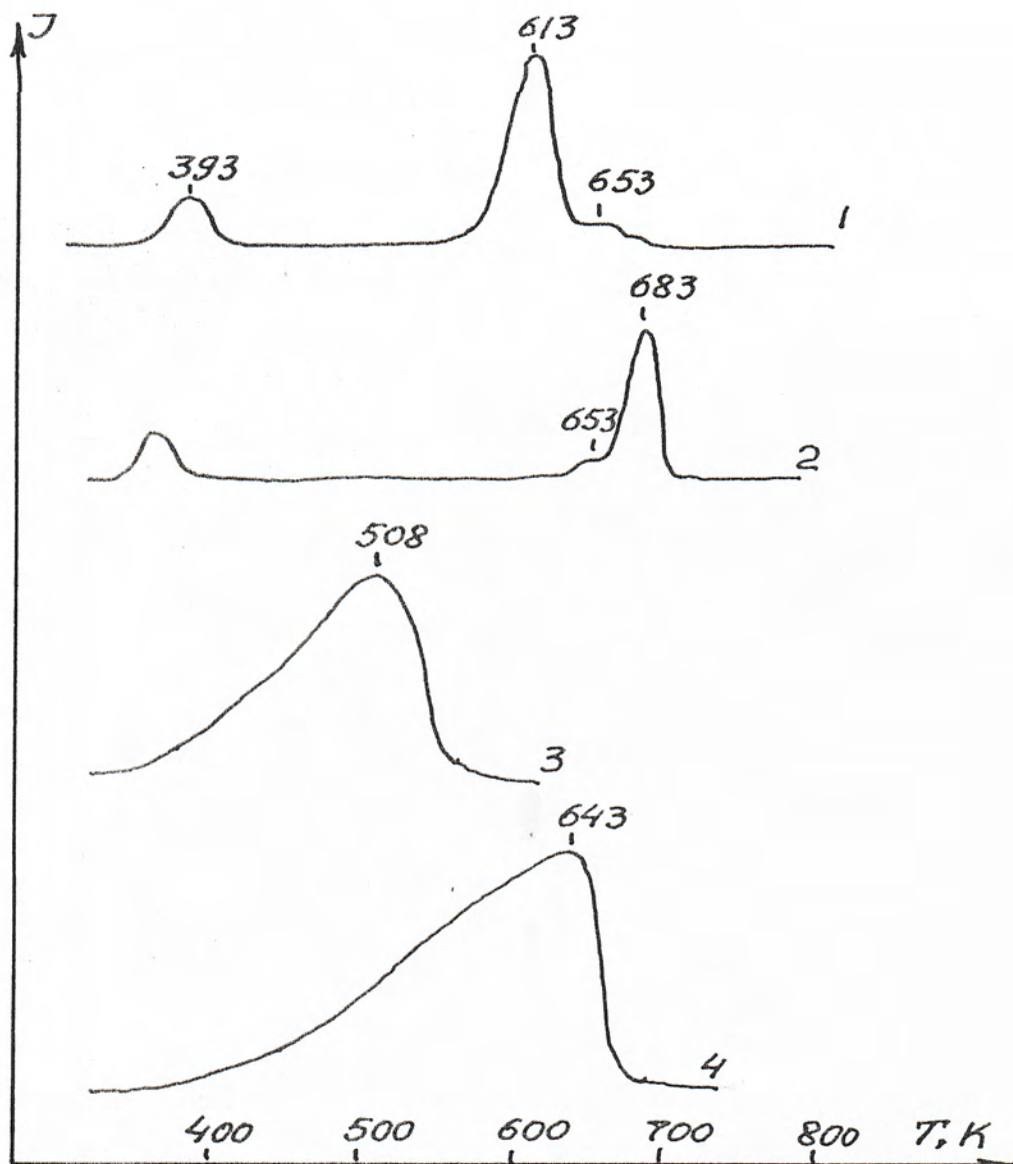


Рис.4-4.Кривые полного ионного тока (относительное газовыделение) для кристаллогидратов хлорида меди (II)

1,2 - перекристаллизованный при 302 К $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

3 -поликристаллы,получены из насыщенного р-ра $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

4 - монокристалл,получен из насыщенного р-ра $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре из одной с (3) пробы.

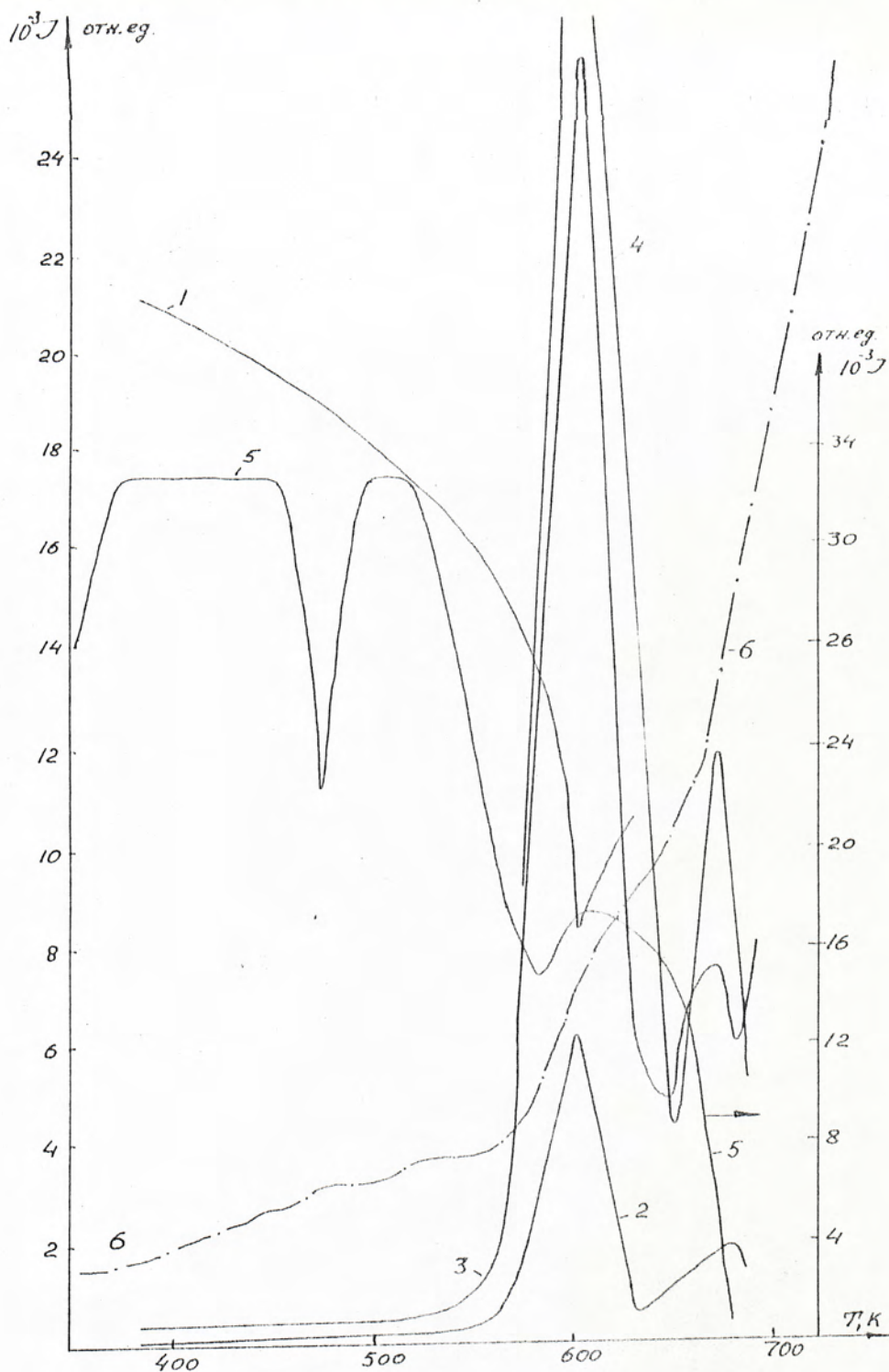


Рис. 4-5. Масс-фрагментограммы образцов $\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученных перекристаллизацией при 302 К (кривые 5, 6) и при испарении насыщенного раствора на воздухе (кривые 1-4)
 1 - H_2O^+ ; 2 - Cl^+ ; 3 - HCl^- ; 4 - Cl_2^+ ; 5 - H_2O^+
 6 - HCl^- (интенсивность полного ионного тока для кривой 6 на рисунке в 10 раз выше, чем в эксперименте)

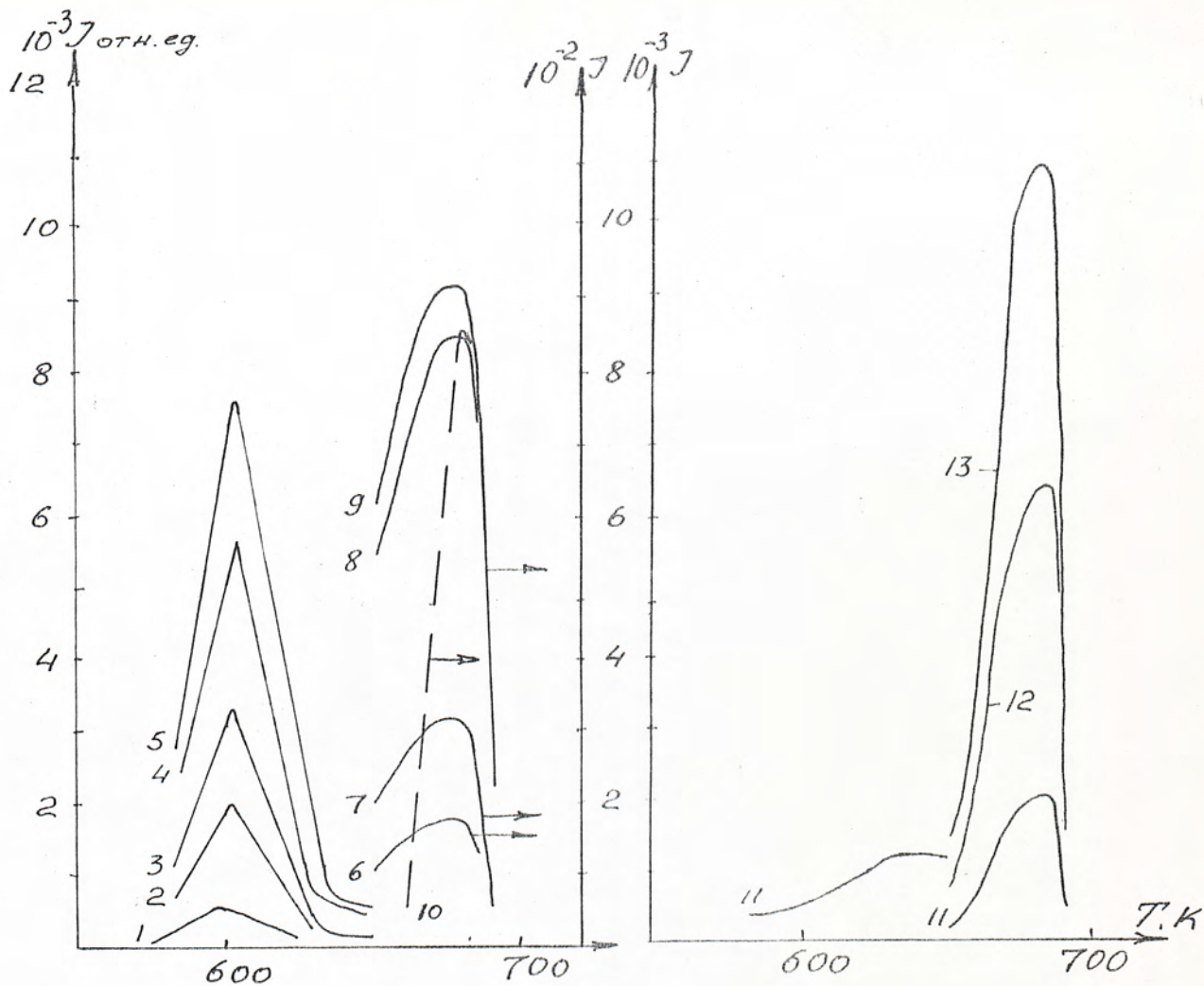


Рис. 4-6. Масс-фрагментограммы образца $\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного перекристаллизацией при 302 К.

Кривой	I, I3	2, 6	3, 7	4, 8	5, 9	10	II	I2	
масса иона	98	396	261	296	163	161	232	137	133

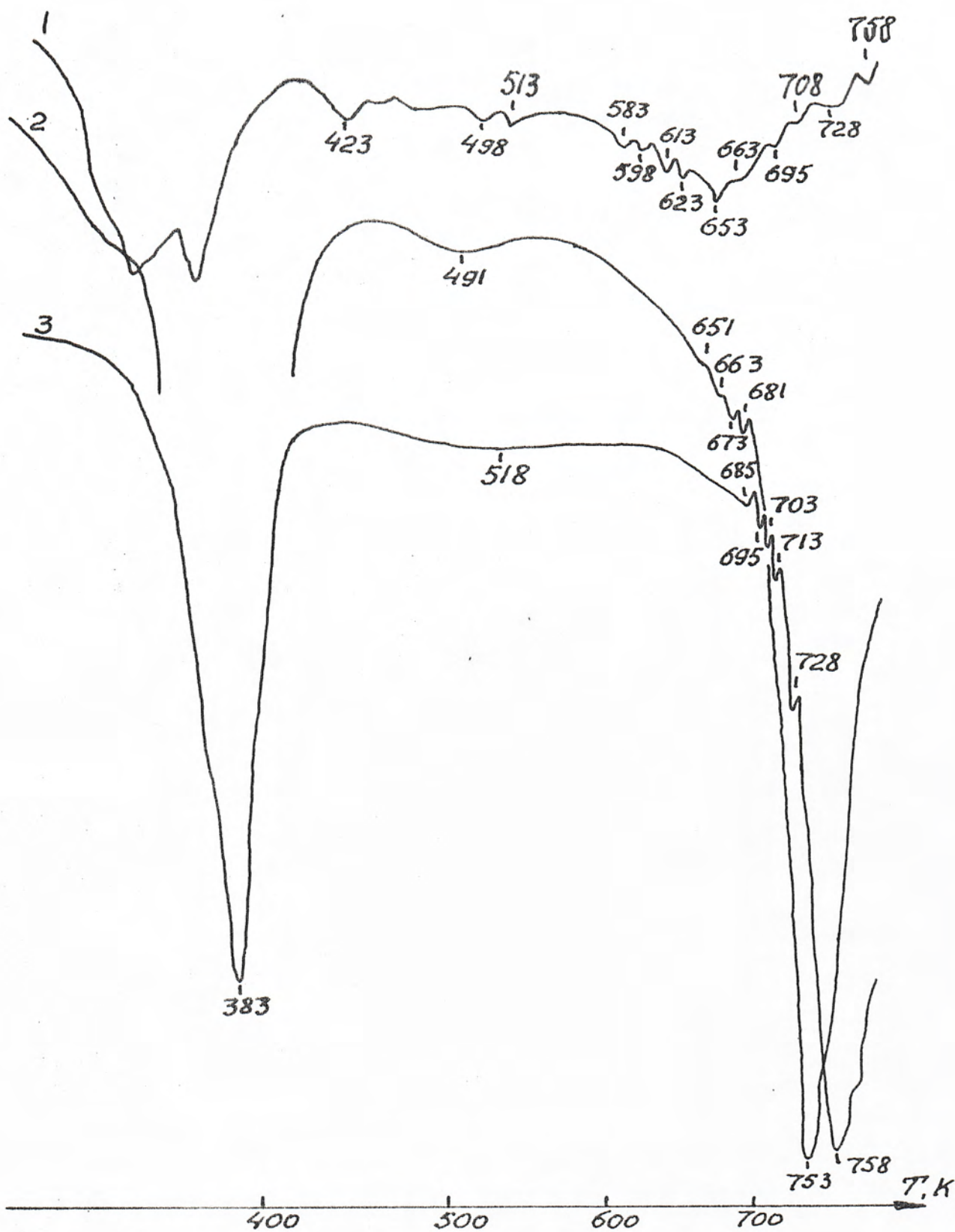


Рис.4-7.Кривые ДТТ CuCl_2 на оксиде алюминия
1 - $1\text{CuAl}(\alpha)$; 2 - $4\text{CuAl}(\alpha)$; 3 - $8\text{CuAl}(\alpha)$

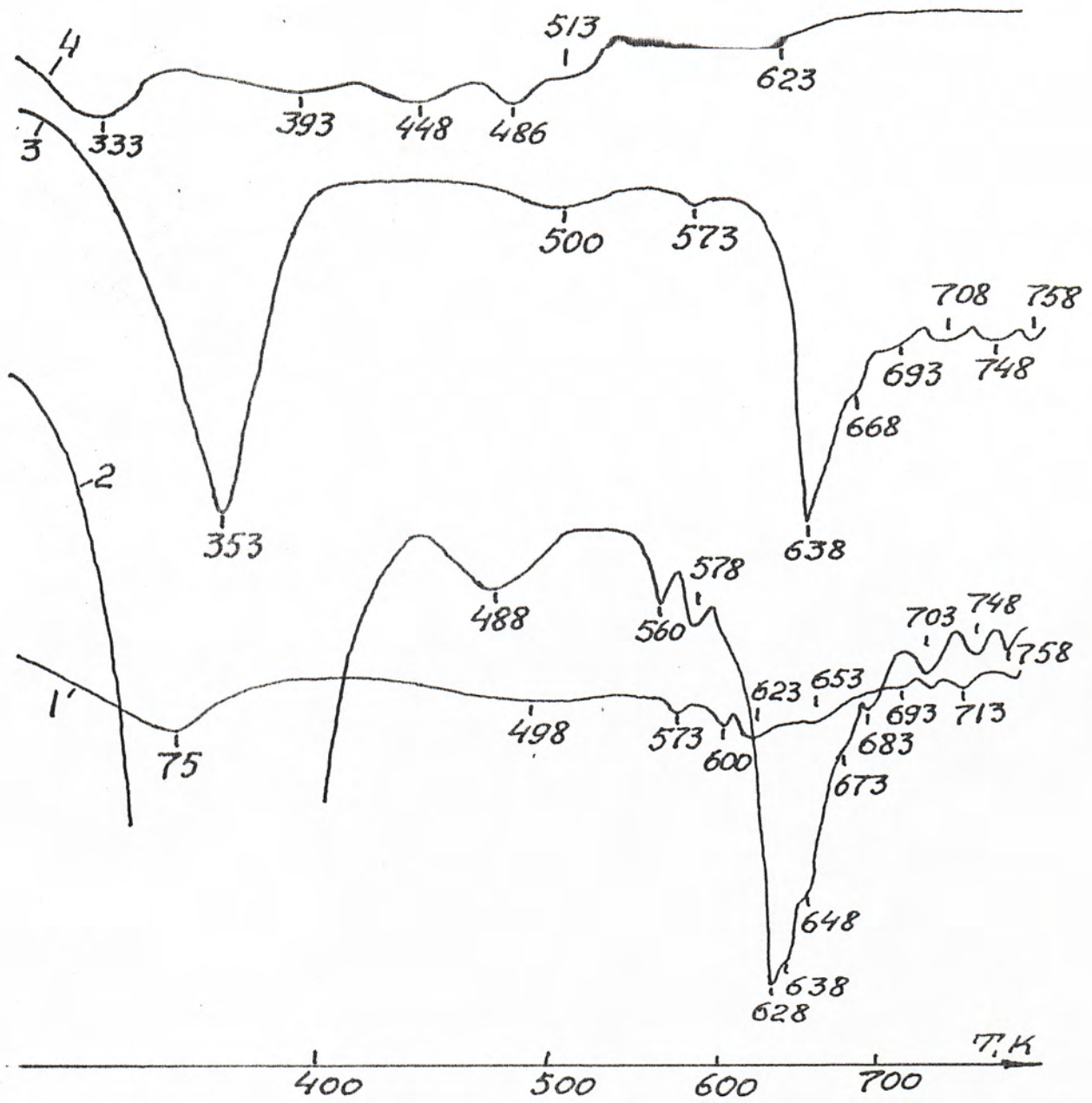


Рис. 4-8. Кривые ДТГ солевых систем на оксиде алюминия
1 - $\text{KCuAl}(\alpha)$; 2 - $\text{4KCuAl}(\alpha)$; 3 - $\text{8KCuAl}(\alpha)$; 4 - $\text{8KAl}(\alpha)$

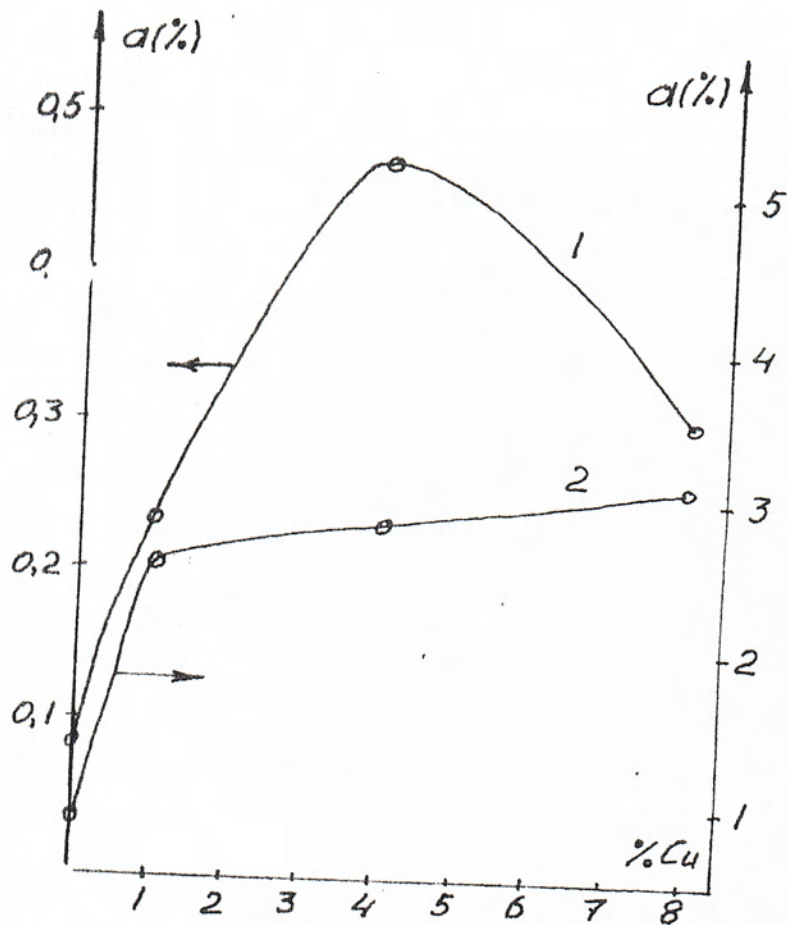


Рис.4-9. Зависимость относительных потерь массы катализатором в диапазоне температур 473 - 573 К от концентрации солевого компонента
1 - KSiAl(δ), 2 - KSiAl(γ)

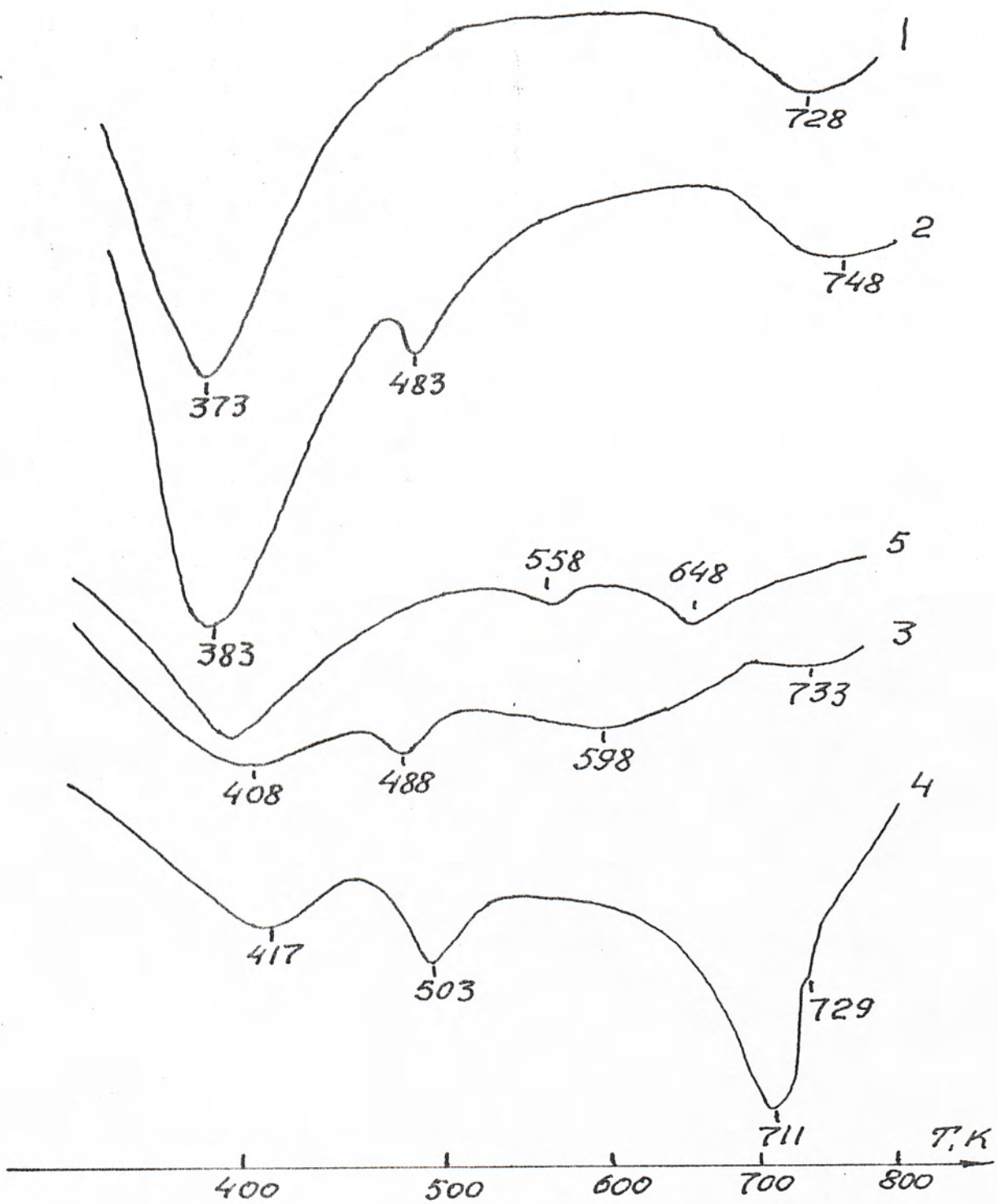


Рис. 4-10. Кривые ДТГ носителя и катализаторов $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
1 - $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma, 220)$; 2 - $1\text{CuAl}(\gamma, 220)$; 3 - $4\text{CuAl}(\gamma, 220)$
4 - $8\text{CuAl}(\gamma, 220)$; 5 - $5\text{CuAl}(\gamma, 120)$

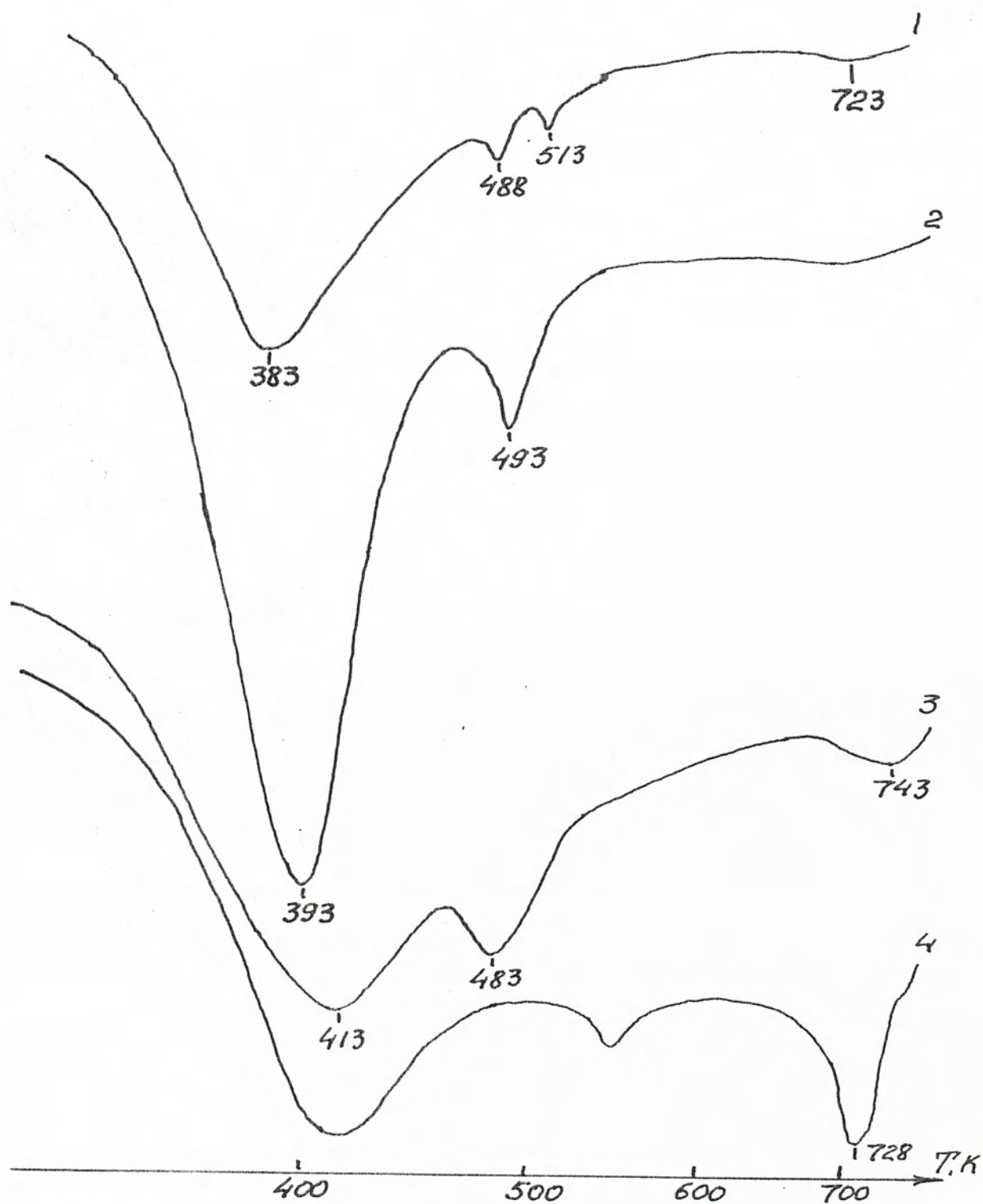


Рис. 4-II. Кривые ДТГ солевых систем на оксиде алюминия

1 - $\text{KOH}\cdot\text{Al}(\gamma)$; 2 - $4\text{KOH}\cdot\text{Al}(\delta)$; 3 - $8\text{KOH}\cdot\text{Al}(\delta)$; 4 - $8\text{KAl}(\delta)$

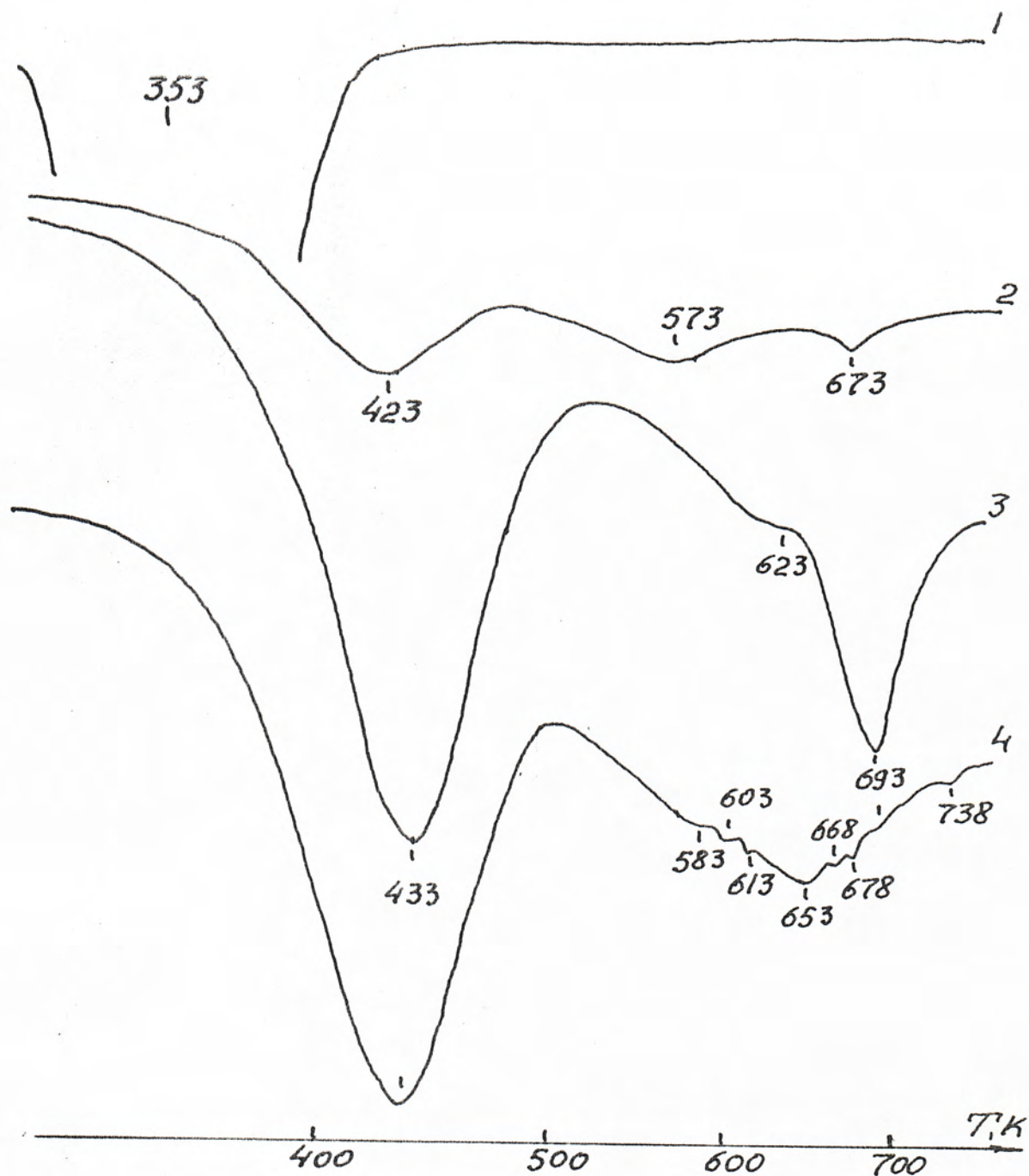


Рис.4-Г2.Кривые ДТТ носители и солевых систем на основе чистом силикагеле

1 - ScO₂; 2 - K₂SiF₆; 3 - Cs₂SiF₆; 4 - RbK₂SiF₆

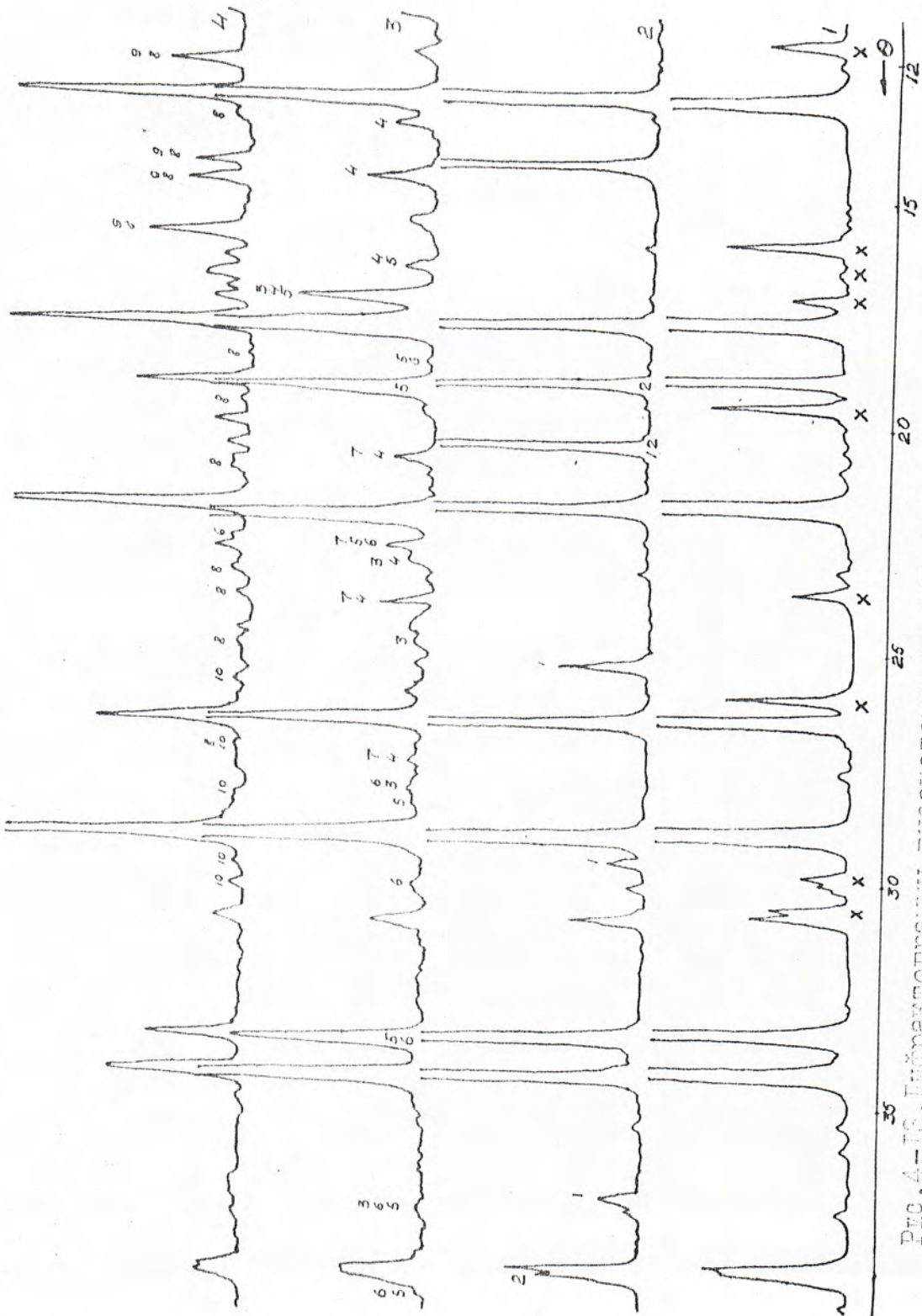


Рис. 4-10. Инфракрасные высокотемпературного окисла алюминия (I), содержащего метастабильные фазы (II) Al_2O_3 и катализаторов на его основе после термобработки: 108 К, 2 - $8AlI(\alpha)$; 3 - $8CrAl(\alpha)$; 4 - $8NiAl(\alpha)$; 5 - $8CoAl(\alpha)$; 6 - $8MnAl(\alpha)$; 7 - $8ZnAl(\alpha)$; 8 - $8CuAl(\alpha)$; 9 - $8FeAl(\alpha)$; 10 - $8NiAl(\alpha)$.

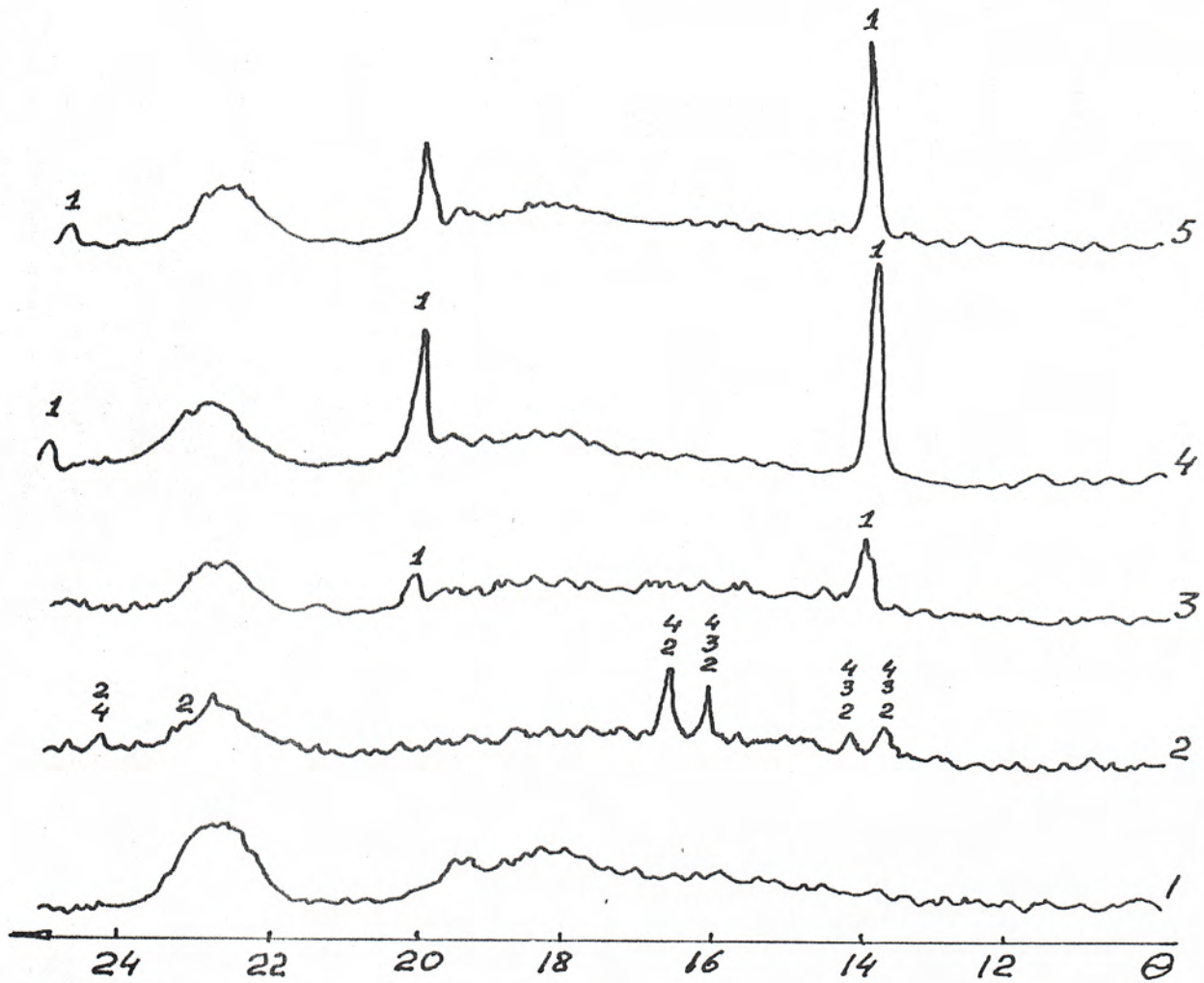


Рис. 4-14. Дифрактограммы γ - Al_2O_3 с $S_{\text{уд.}} \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ (I) и систем на его основе, термообработанных при 423 К (2, 4) и 673 К (3, 5); 2, 3 - образец $\text{KClAl}(\gamma)$ 3, 4 - образец $\text{KAl}(\gamma)$ I - KCl; 2 - KClCl_3 ; 3 - K_2CuCl_4 ; 4 - $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

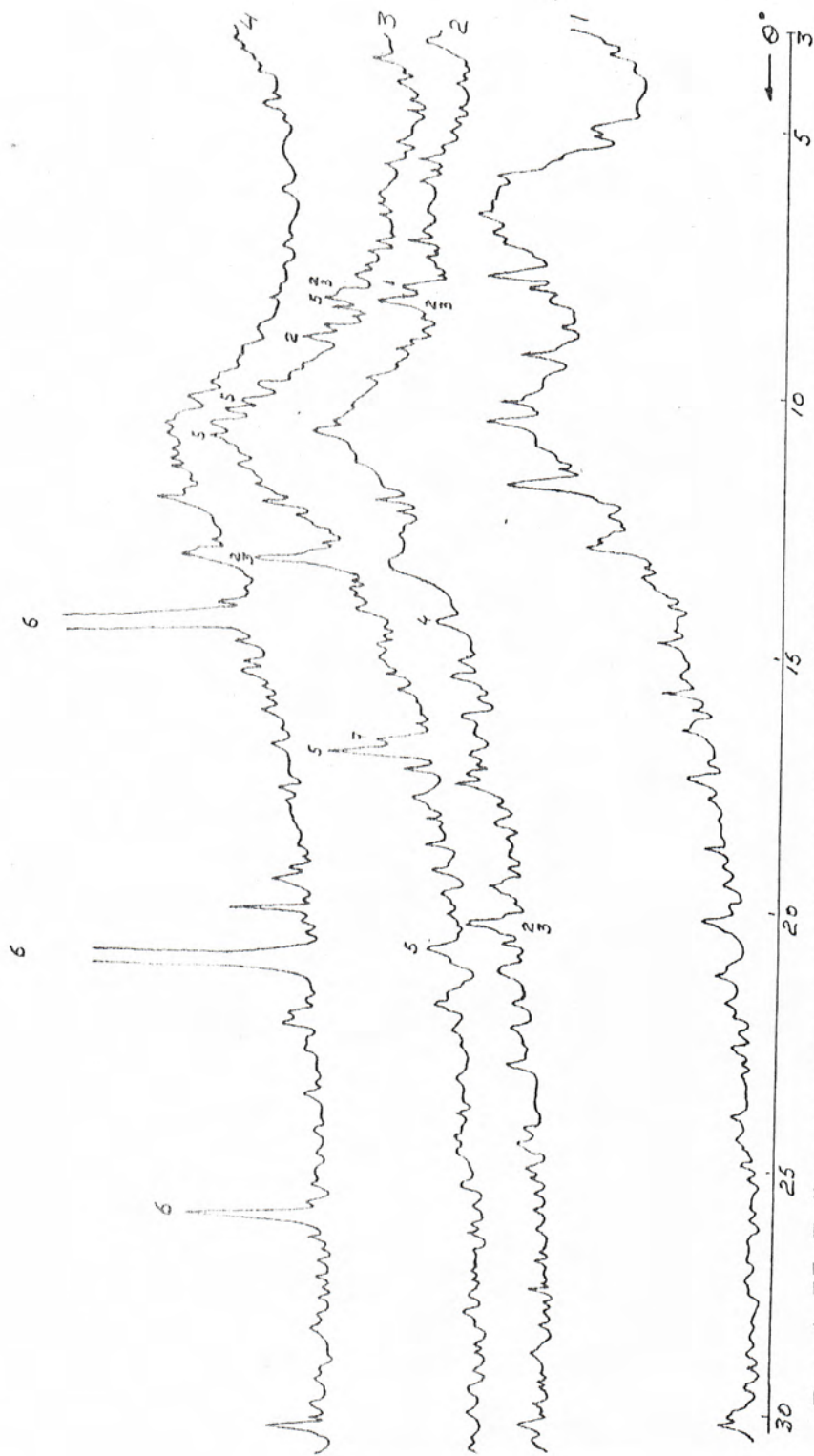


Рис. 4-15. Дифрактограммы алюмината IHA-59 (I) и катализаторов на его основе, термобработанных при 423 К. 2 - $\text{I}(\text{OH})\text{AlSi}_2$; 3 - $\text{I}(\text{OH})\text{AlSi}_2$; 4 - SiAlSi_2
Обозначения на кривых: 1 - SnCl_2 ; 2 - $\text{Sn}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_2$; 3 - $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$; 4 - SnCl ; 5 - $\text{K}(\text{OH})\text{Cl}_3$; 6 - HCl ; 7 - KAlO_2

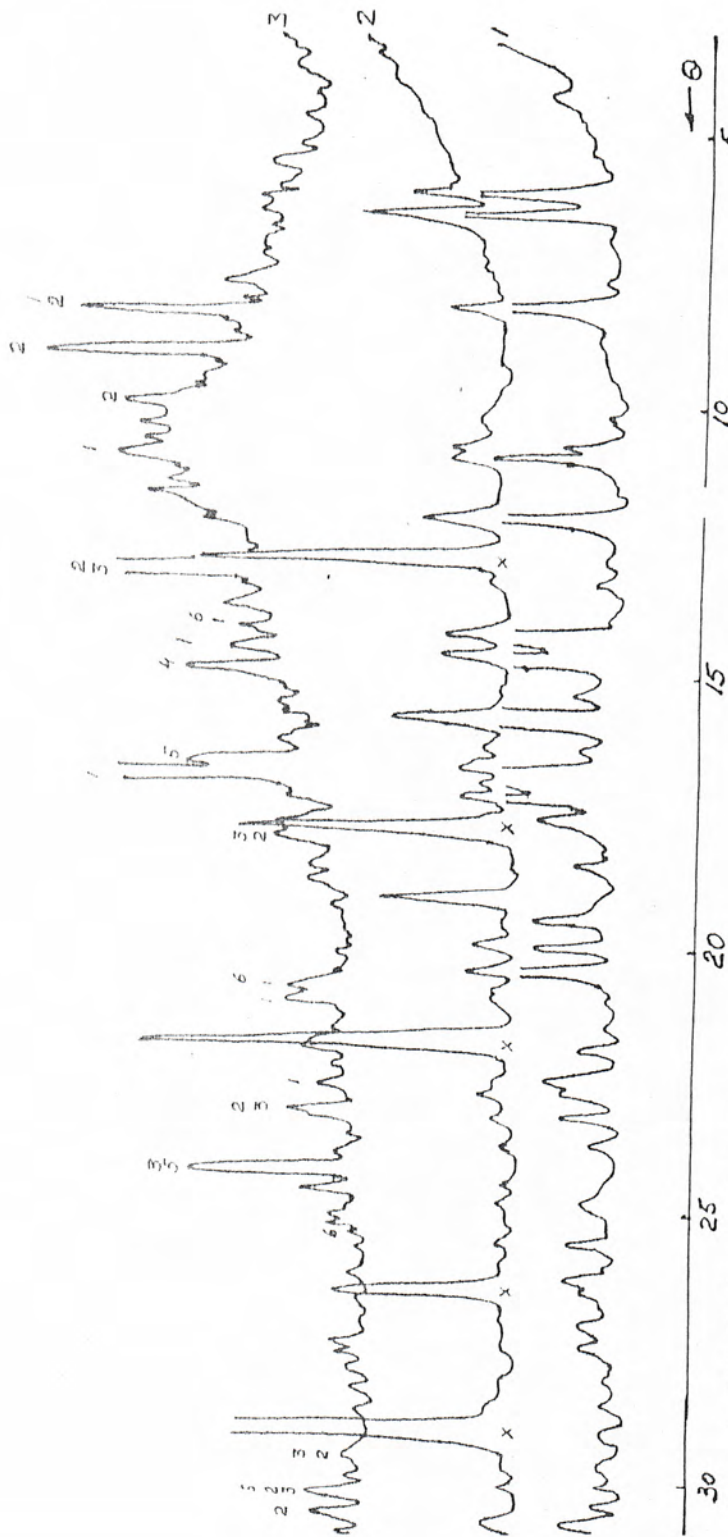


Рис. 4-10. Прямоторсионные спектры: (1) и нанесённой на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2), аморфизированная TiO_2 (3), сорбированная TiO_2 (4), SnO_2 (термообработка при температуре 400 К), 5 - SnO_2 (2); 6 - SnO_2 (2).
 Обозначения на кривых: 1 - KNO_3 , 2 - $\text{CH}_3(\text{OH})_2\text{OI}$, 3 - $\text{OH}(\text{CH})\text{OI}$, 4 - $\text{CH}_2(\text{OH},\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{O}$, 5 - SnO_2 , 6 - KCl , X - CO_2 , Y - H_2O , Z - H_2 .

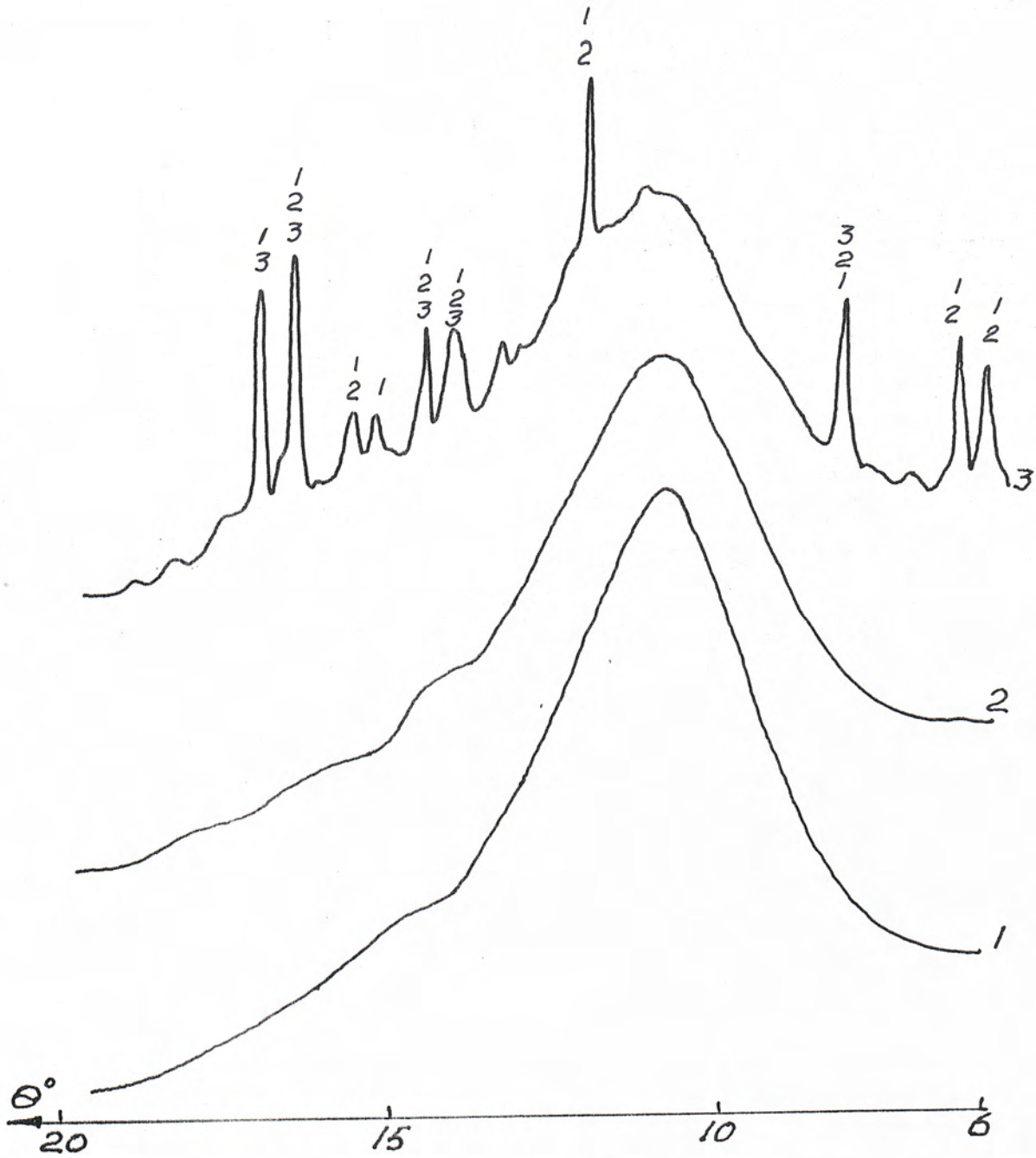


Рис. 4-Г7. Дифрактограммы катализаторов на носителе силикагель

KCl

1 - $2K_2CuSi$; 2 - $4K_2CuSi$; 3 - $8K_2CuSi$

Обозначение на кривой -

1 - $KSiCl_3$; 2 - K_2SiCl_4 ; 3 - $K_2SiCl_4 \cdot 2H_2O$

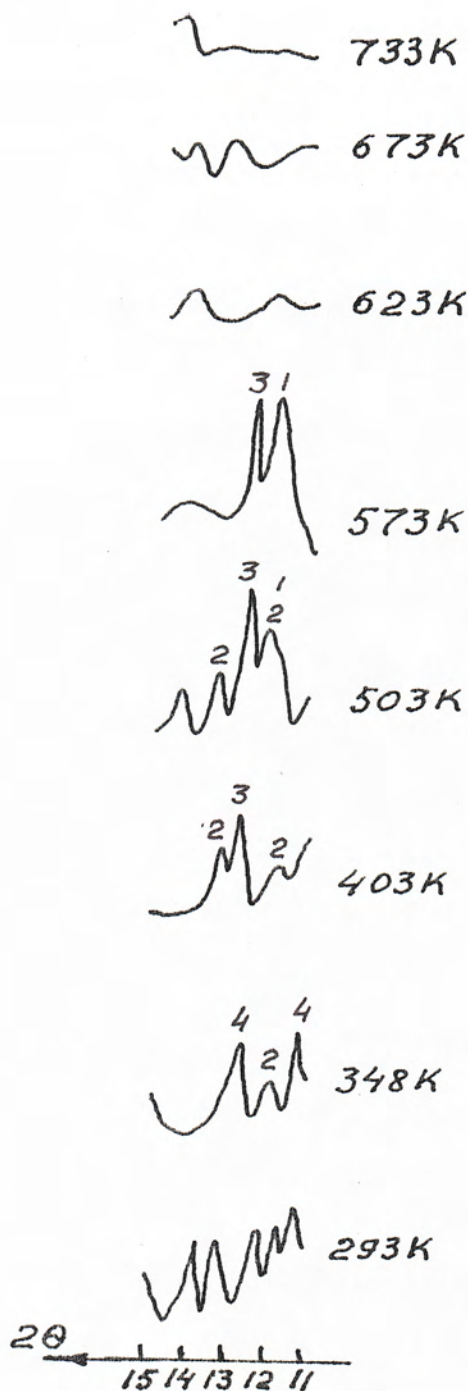


Рис. 4-18. Фрагменты дифрактограмм в области углов $2\theta = 11-15^\circ$ катализатора K_2CuSi (K_2SiCl_4) при его термоллизе на воздухе до 733 К; обозначения на кривых - 1 - K_2SiCl_4 ; 2 - $KSiCl_3$; 3 - фаза со структурой, близкой к K_2SiCl_4 ; 4 - гидратированные состояния калиймедьхлоридного компонента

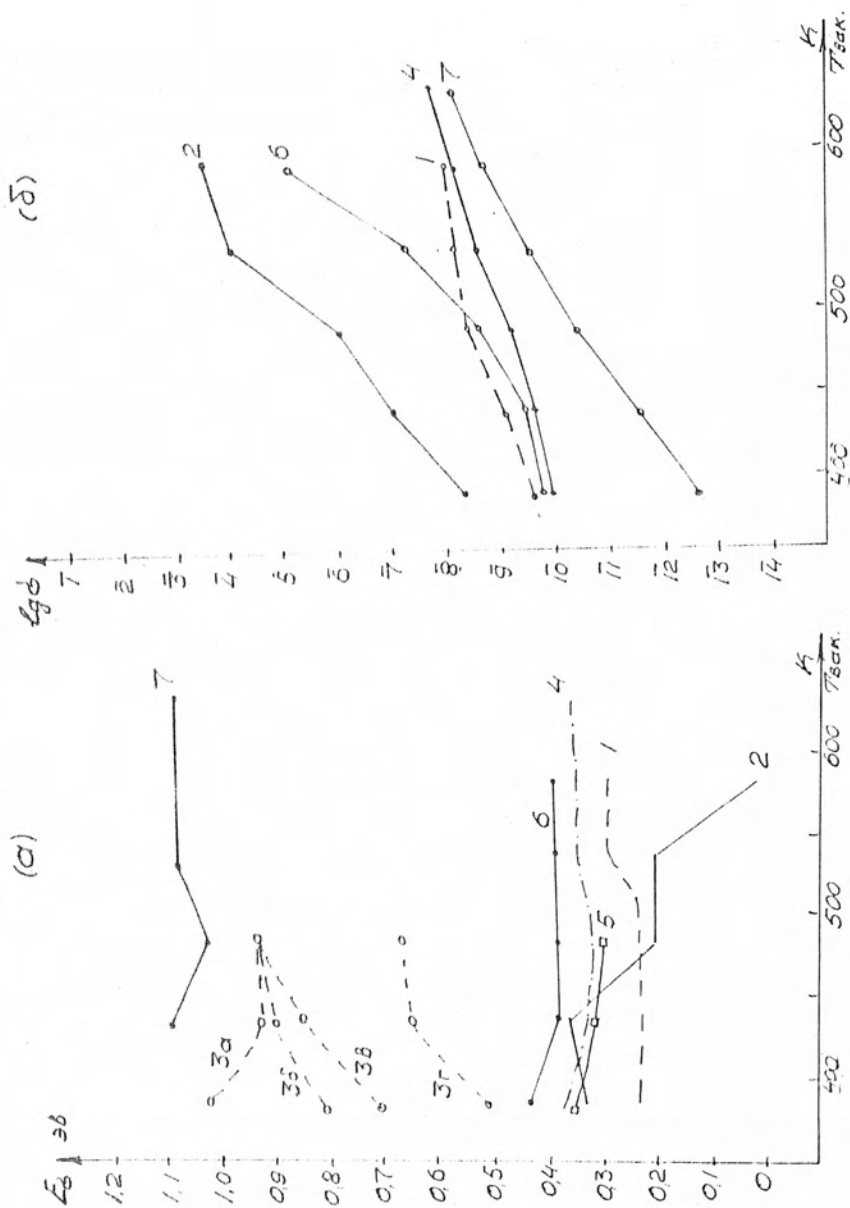


Рис. 4-13. Зависимость энергии активации поверхности проводимости (а) и величини проводимости (б) от температуры термозакучивания образца (ТЭС-кривые) I-KCl; 2-SnCl₂; 3-KCl·SnCl₂; 4 - Al(α); 5 - Al(δ); 6 - SnAl(α); 7 - AlI(α)

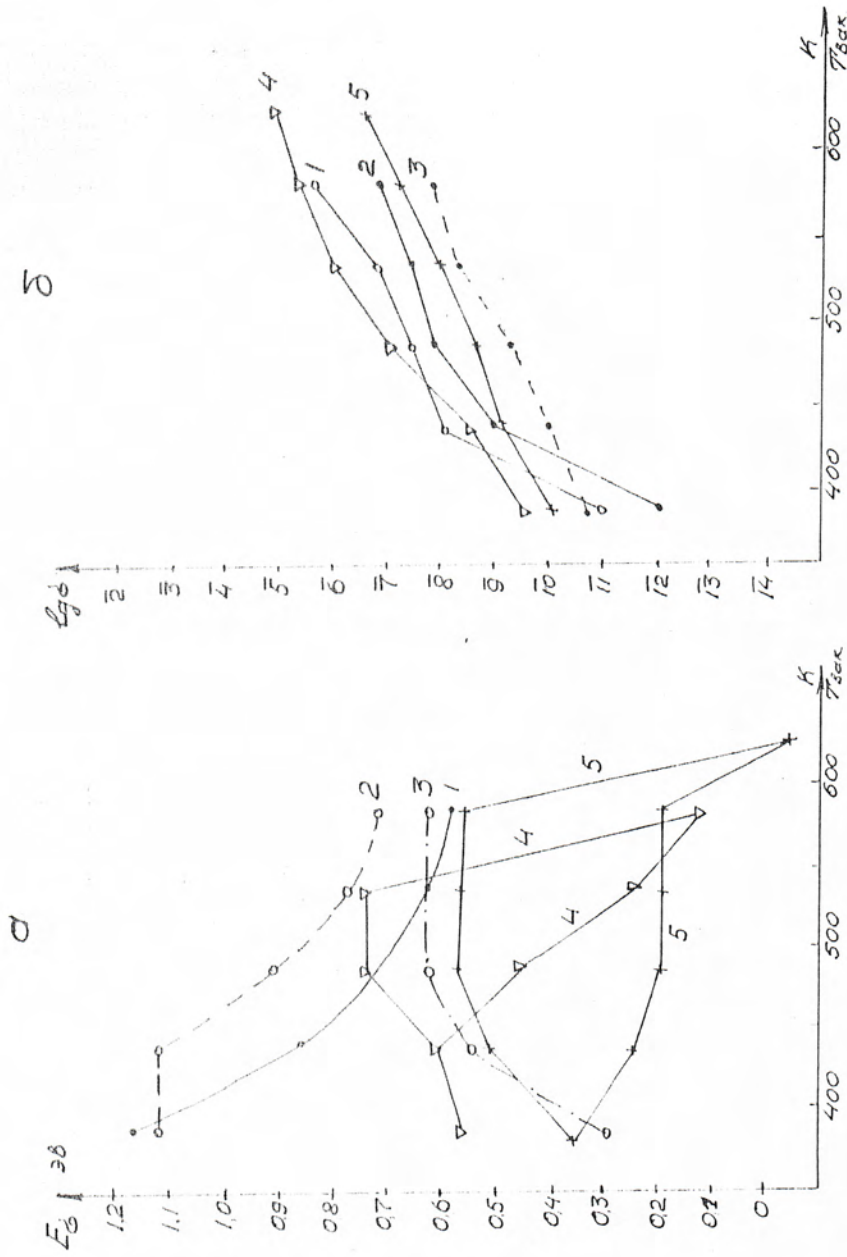


Рис. 4-30. Зависимость энергии активации поверхностной проводимости (а) и величины проводимости (б) от температуры вакумированного образца (ТВЭ - кристалл) I - $KSnAl(\alpha)$; 2 - $(Sn + K)Al(\alpha)$; 3 - $(K + Sn)Al(\alpha)$; 4 - $KSnAl(\gamma)$; 5 - $KSnAl(\delta)$

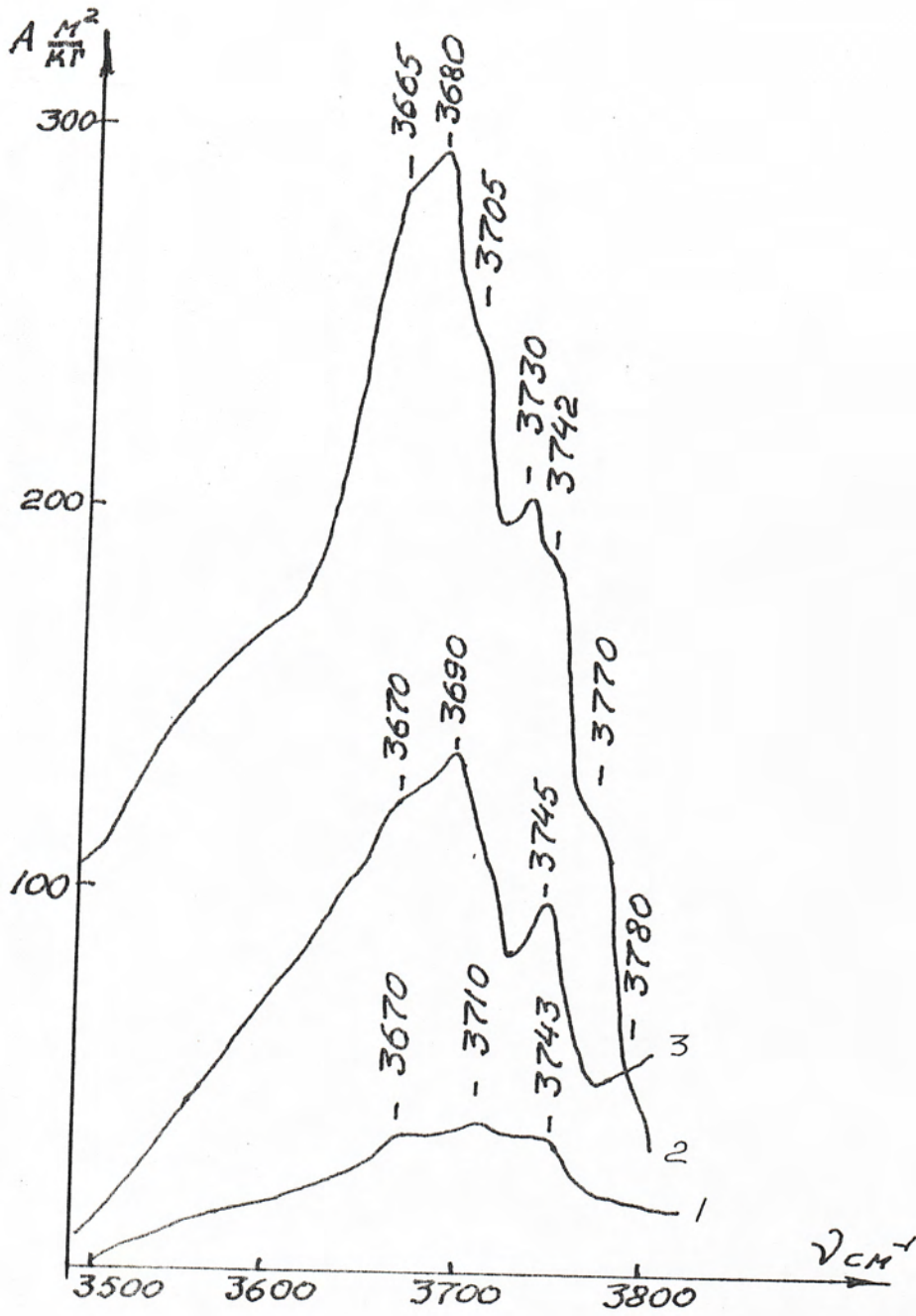


Рис. 4-21. ИК спектр поверхности носителей

1 - α - Al_2O_3 ; 2 - γ - Al_2O_3 (220); 3 - ИМА СС

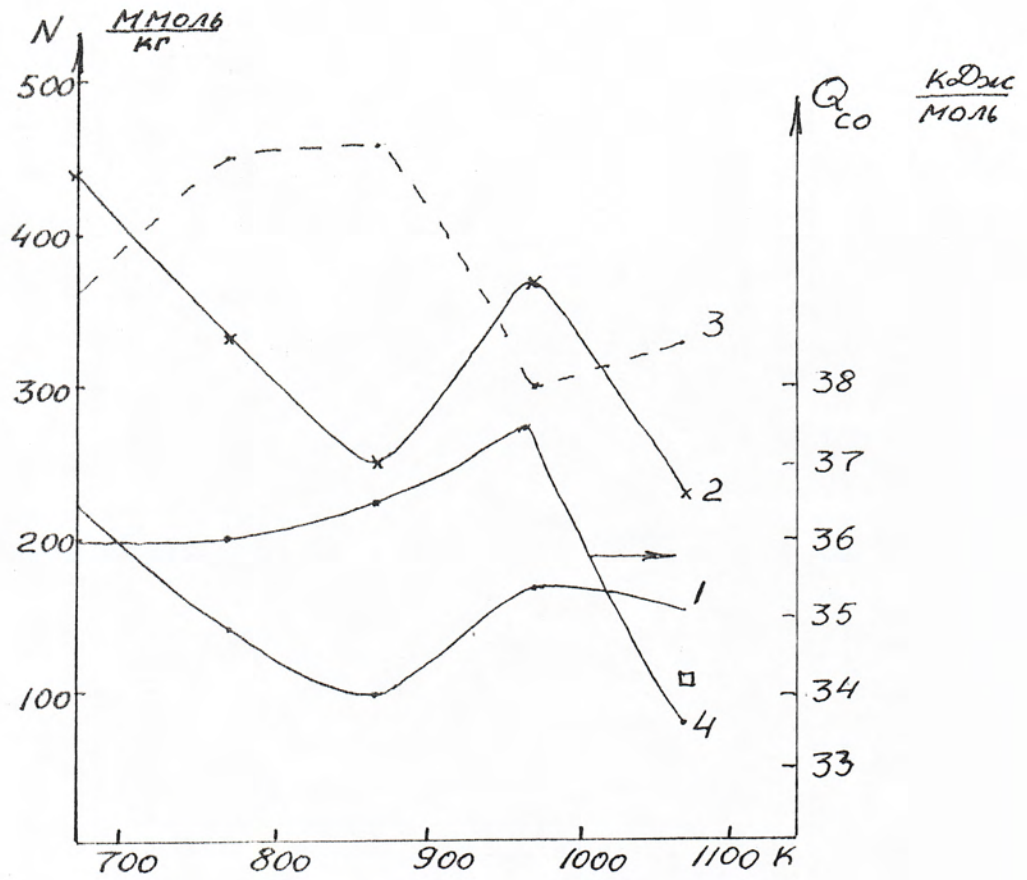


Рис. 4-22. Зависимость концентрации ОЦ с РА 870 кДж/моль (1), РА 915 кДж/моль (2), РА 840 кДж/моль (□) и АЦ (3) с теплотами адсорбции CO (4) от температуры термообработки носителей

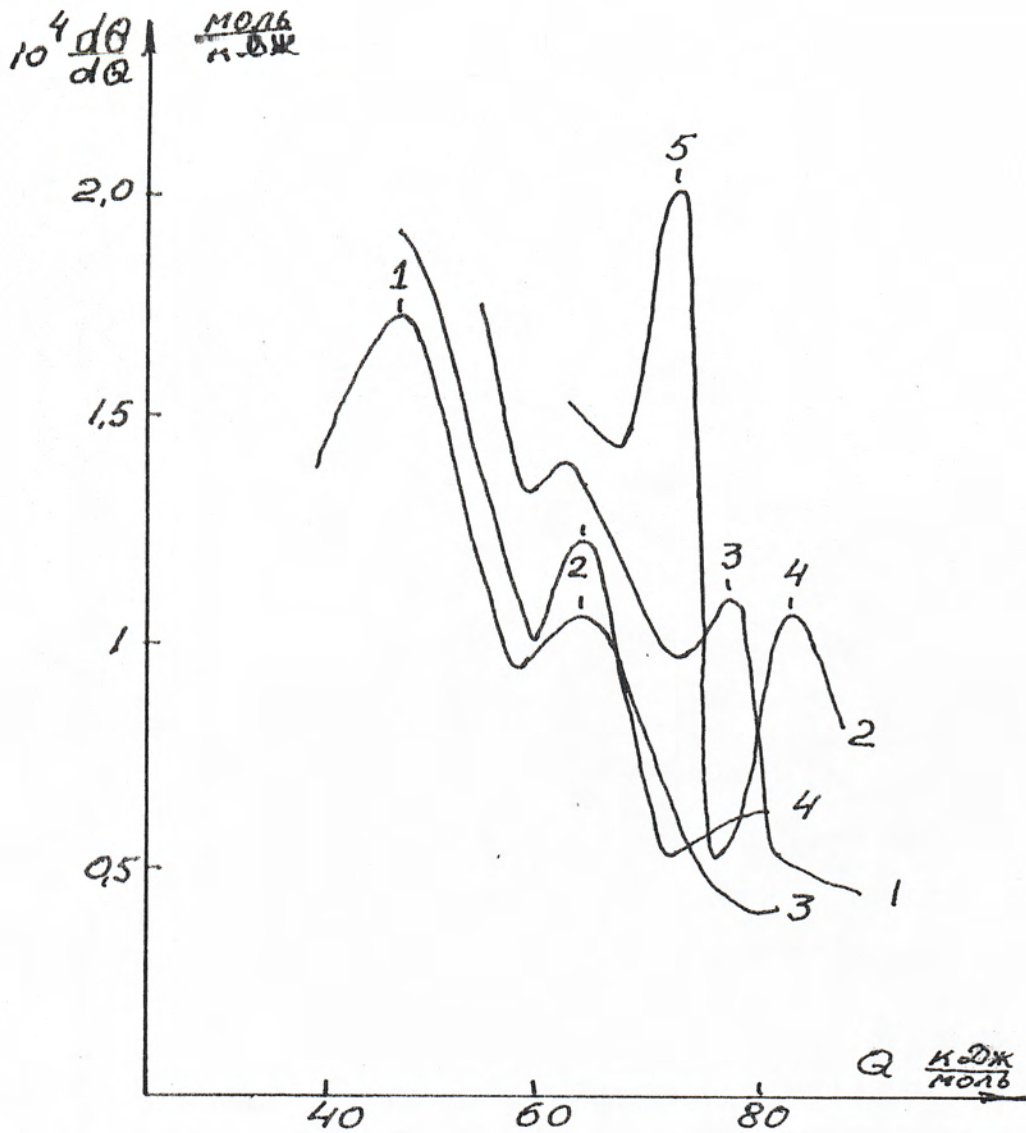


Рис.4-23. Распределение участков поверхности термоваккумированных (523 К - кривые 1,3; 648 К - кривые 2,4) носителей (γ - Al_2O_3 - кривые 1,2; $\text{SiO}_2(\text{KSA})$ - кривые 3,4) по теплотам адсорбции H_2E

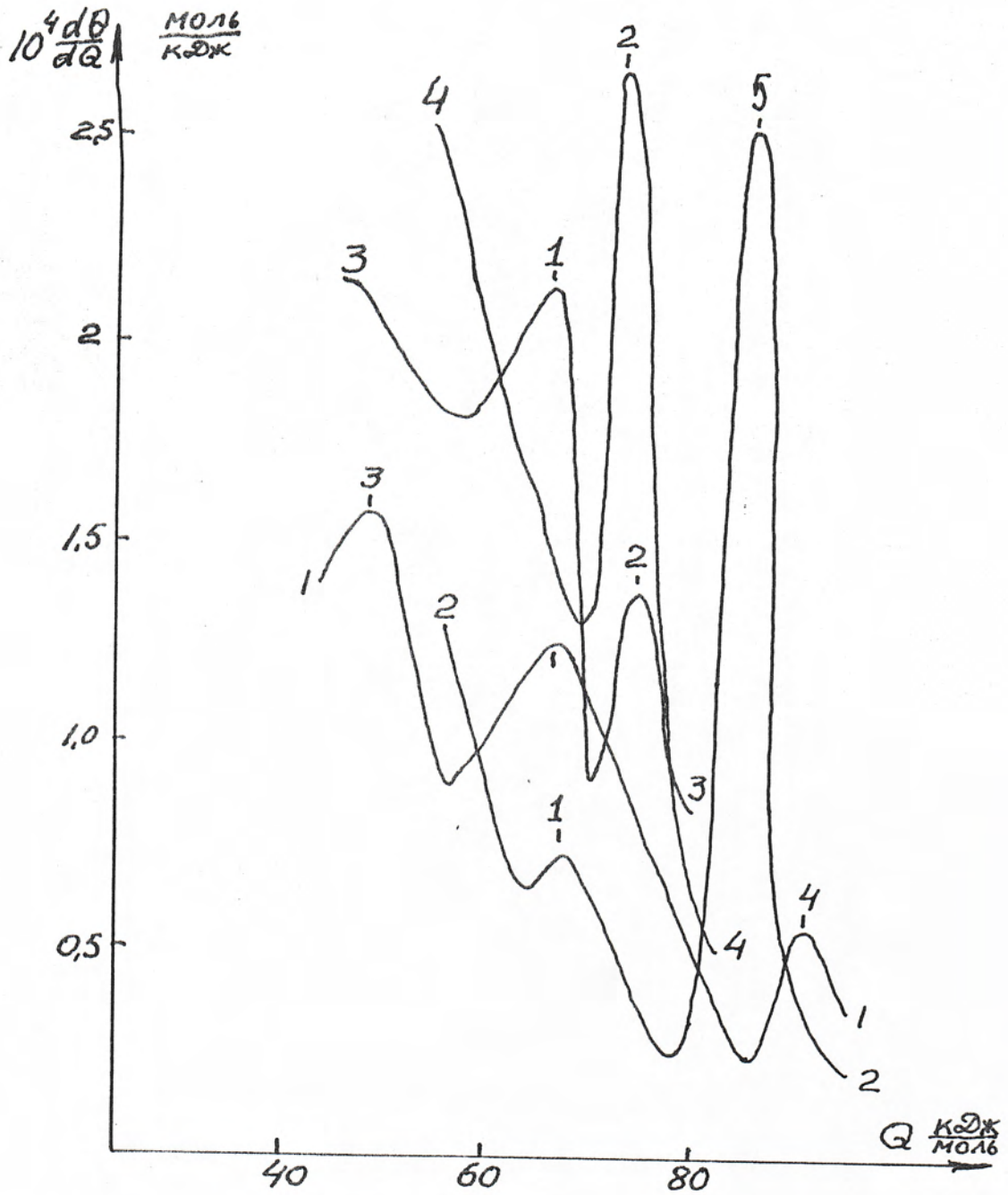


Рис. 4-24. Распределение участков поверхности образцов катализаторов по теплотам адсорбции HCl . Катализаторы $\text{KCuAl}(\)$ (кривые 1, 2) и $\text{KCuSi}(\text{KCl})'$ (кривые 3, 4) термообработаны при 523 К (1, 3) и 648 К (2, 4)

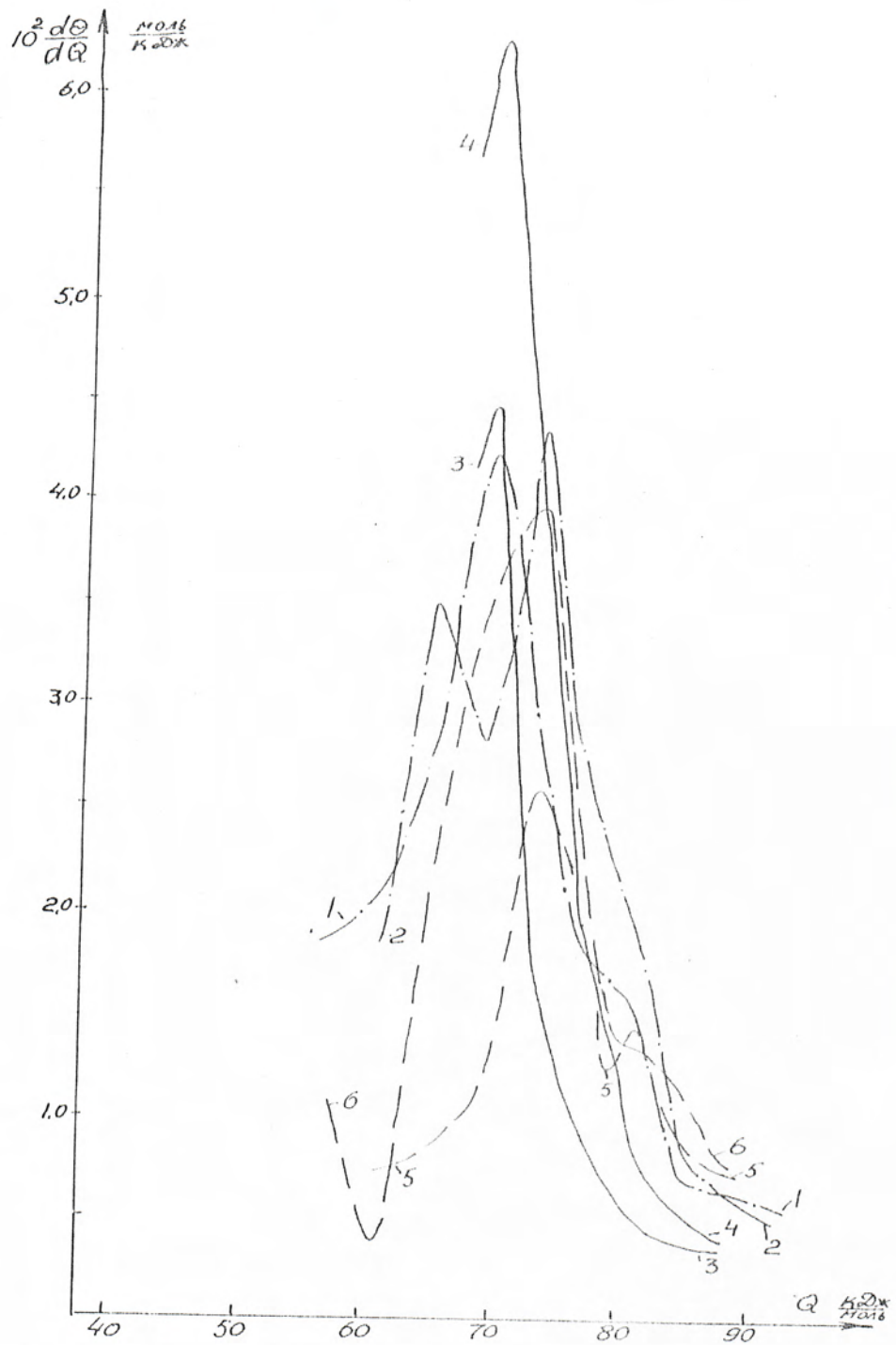


Рис. 4-25. Распределение участков поверхности термовакuumированных катализаторов по теплотам сорбции HCl
1, 2 - $\text{I} \cdot \text{SiAl}(\alpha)$; 3, 4 - $4 \cdot \text{SiAl}(\alpha)$; 5, 6 - $4 \cdot \text{KSiAl}(\alpha)$
1, 3, 5 - термообработка 473 К;
2, 4, 6 - термообработка 673 К

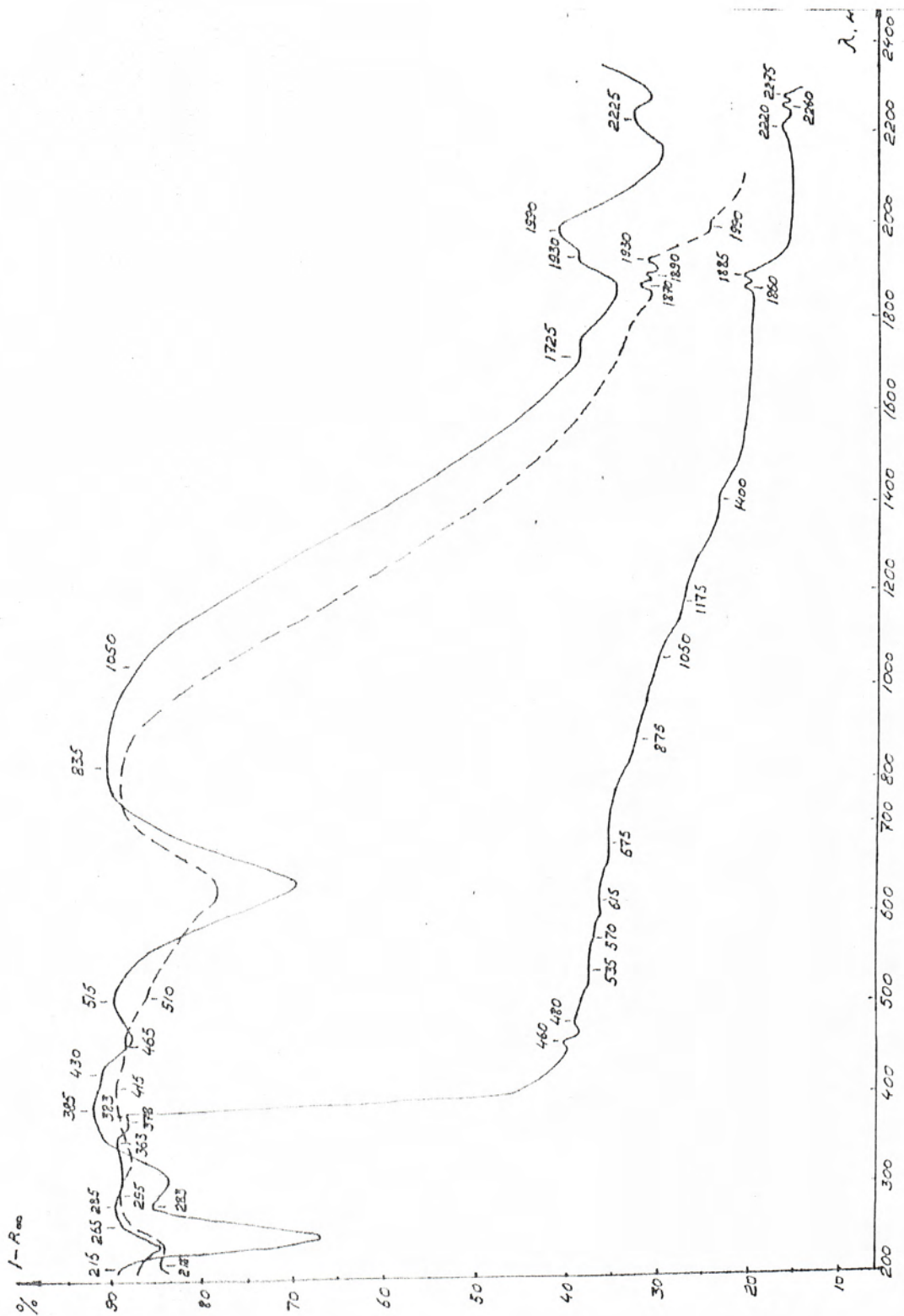


FIG. 4-26. 2010 MOLEKULAREN: COEFFIZIEN: SPECTRUM:

I - CHCl₃ ; II - CHCl₃ ; III - CHCl₃

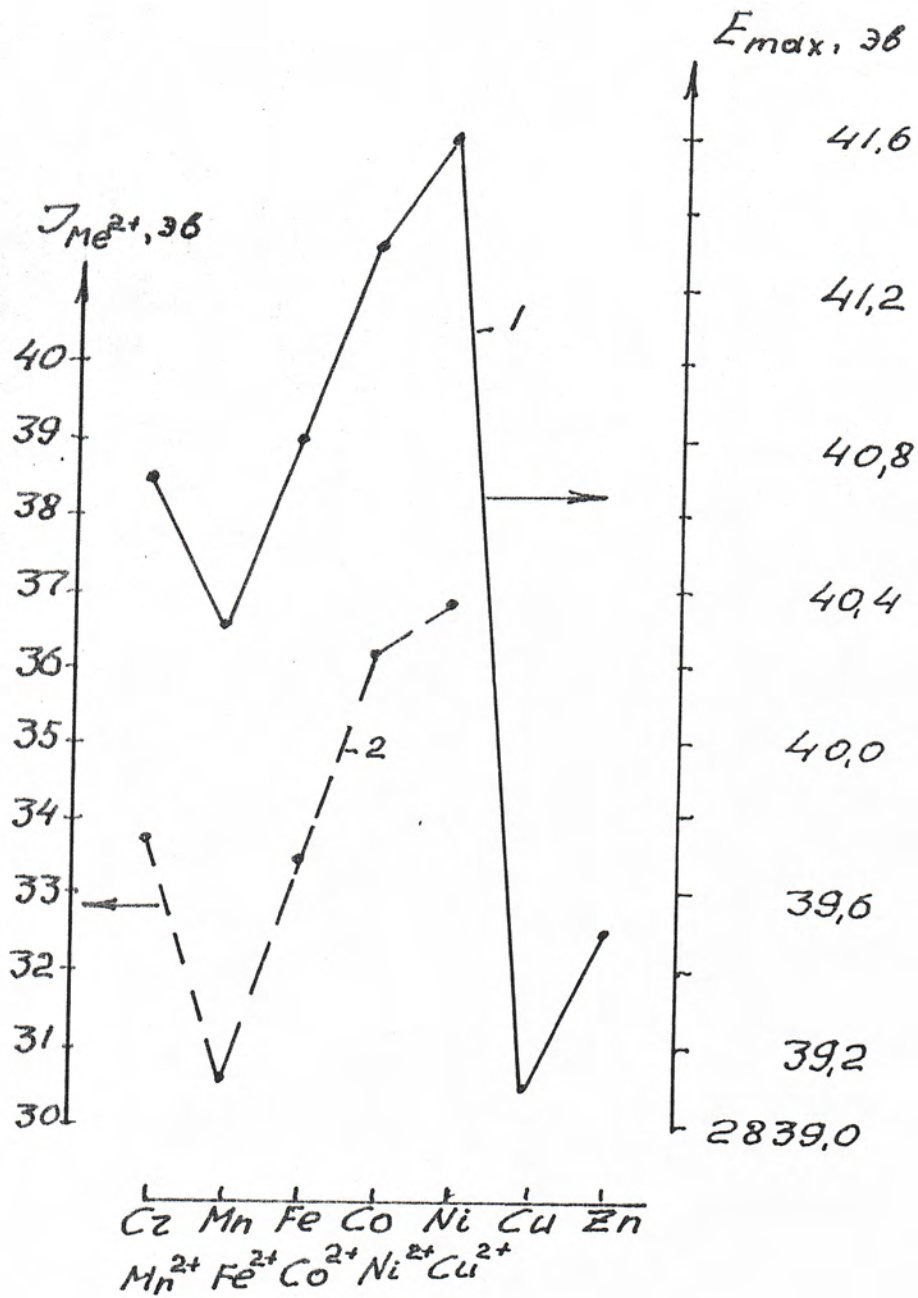


Рис. 4-27. Значения величин энергий максимумов высокоэнергетичной полосы рентгеновского К-поглощения хлора в ряду хлоридов переходных металлов (1) и третьих потенциалов ионизации (2) изоэлектронных ионов этих металлов

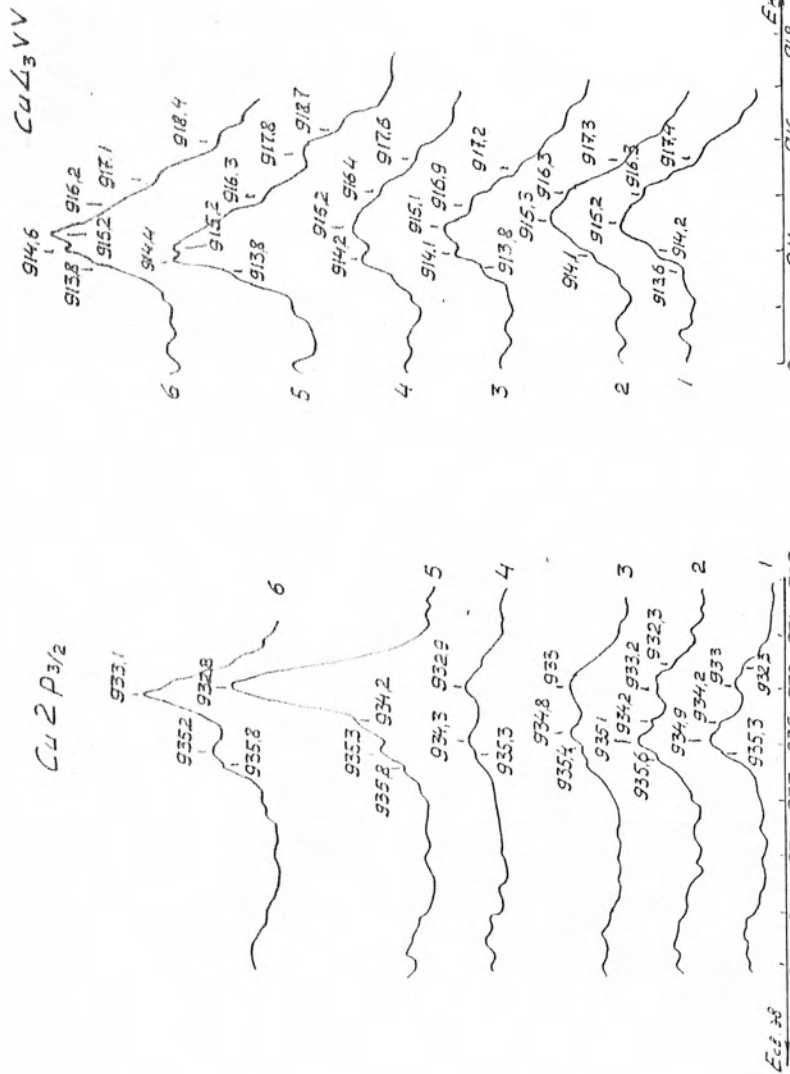


Рис. 4-28. РЭС спектры поверхности образца $KCl \cdot SiCl_2$ в области энергий связи $Cu 2p_{3/2}$ при разл. обработках: 1 - исходная поверхность, 208 К; 2 - 403 К; 3 - 573 К; 4 - 808 К; 5 - 808 К, травление полученного в вакууме; 6 - 808 К, травление полученного в вакууме.

Рис. 4-29. РЭС спектры поверхности образца $KCl \cdot SiCl_2$ в области энергий связи $Cu L_{3VV}$ при разл. обработках: 1 - исходная поверхность, 208 К; 2 - 403 К; 3 - 573 К; 4 - 808 К; 5 - 808 К, травление полученного в вакууме; 6 - 808 К, травление полученного в вакууме.

До 573 К

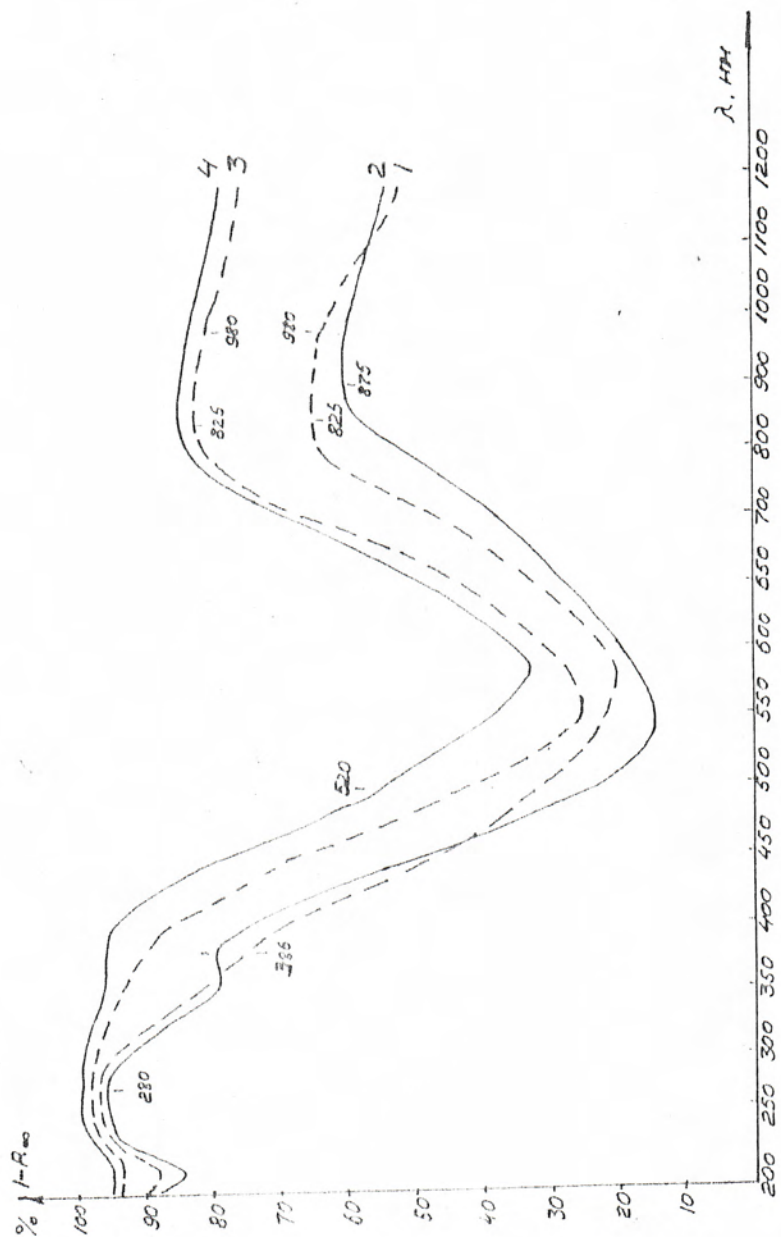


Рис. 4-80. ИОД термообработанный на воздухе при 425 К катализатором

1 - IOnSi ; 2 - IIOnSi ; 3 - 8OnSi ; 4 - 8IOnSi

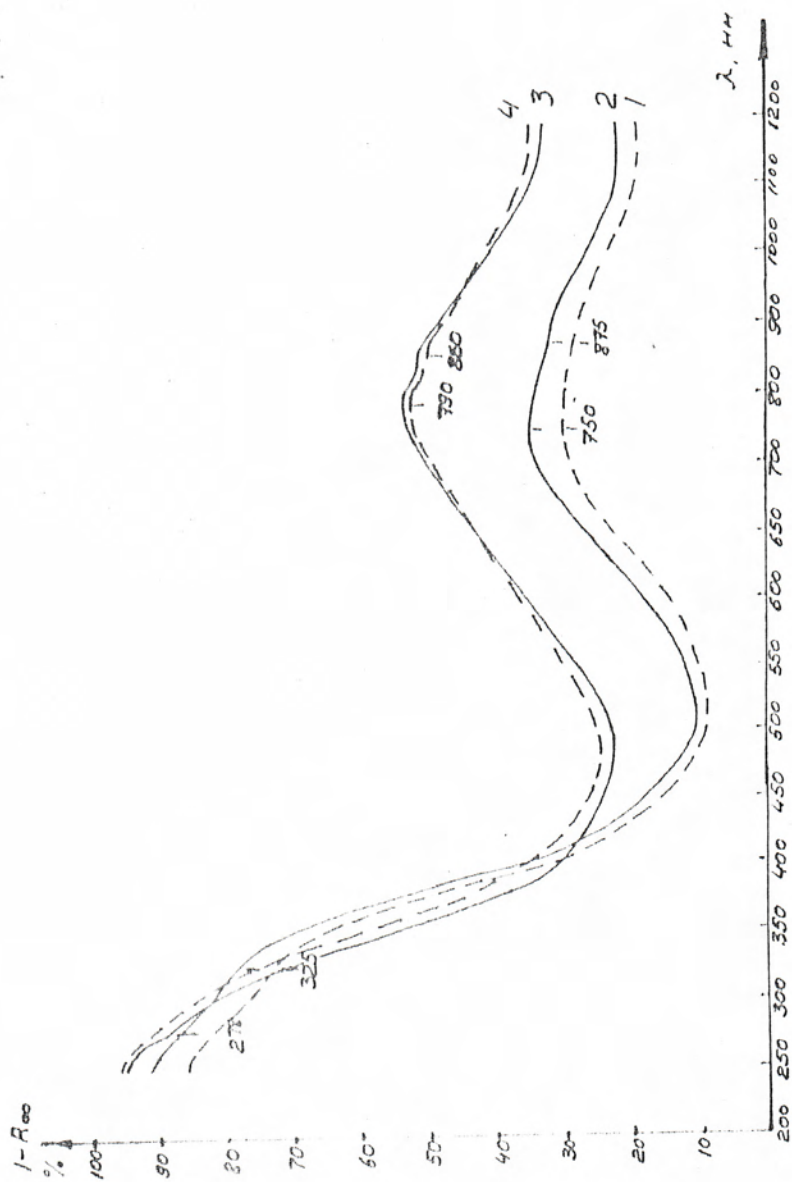


Рис. 4-81. СЧЛО перикобработанных на воздухе катализаторов IChSi (кривые 1, 2)

— IChSi (кривые 1, 2)

--- 1, 2 - 500 н; 3, 4 - 700 н

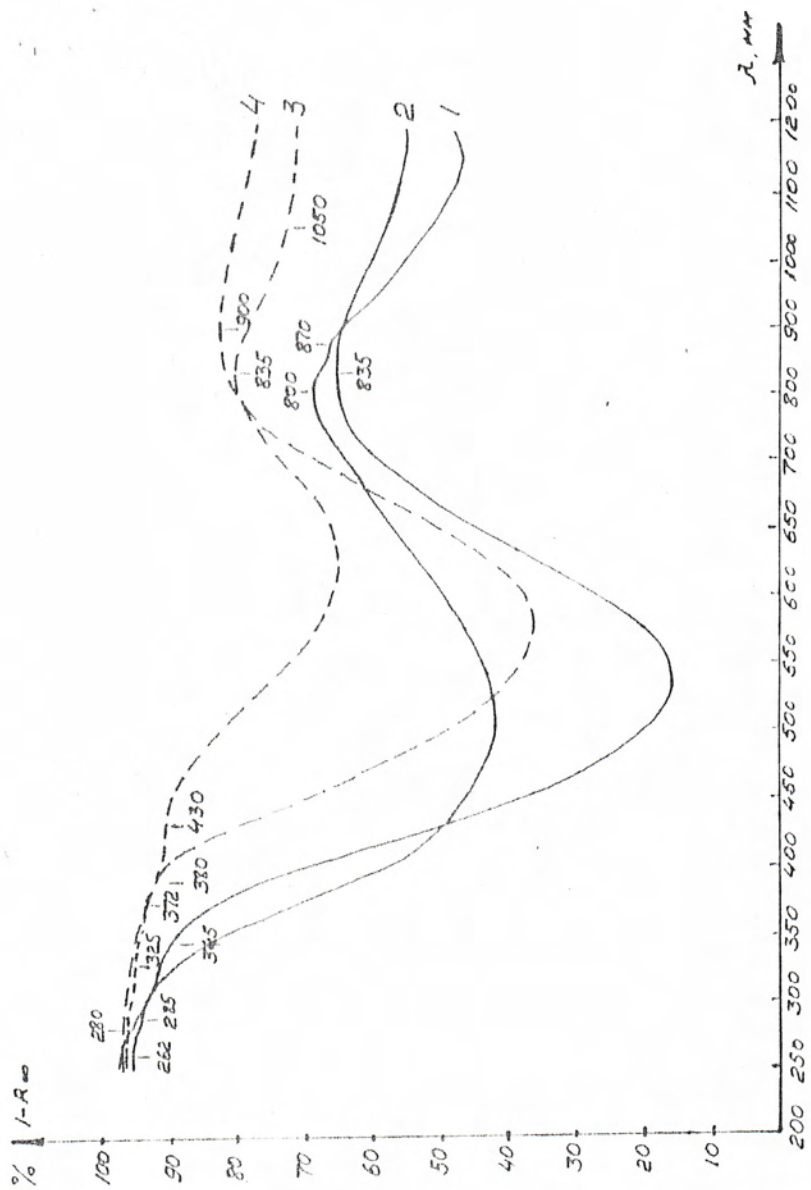


Рис. 4-30. СЧДЛО термодобработанных на воздухе силикатов SiO_2 (кривые 1, 2)

и $SiO_2 \cdot Si$ (кривые 3, 4)

1, 3 - 700 °C; 2, 4 - 500 °C

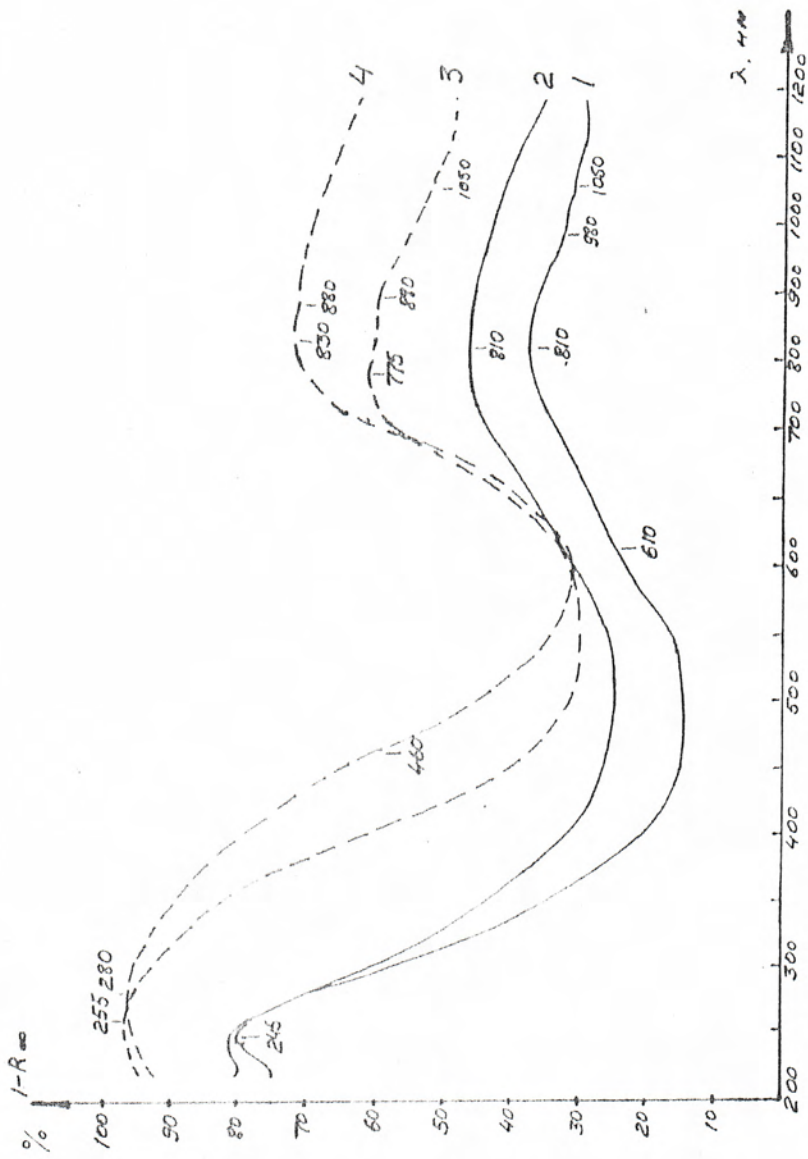


Рис. 4-38. 80AlI пермосработанный на воздухе параметров 10AlI(γ) (кривые 1, 2)

и 80AlI(γ) (кривые 3, 4)

1, 3 - 700 л; 2, 4 - 100 л

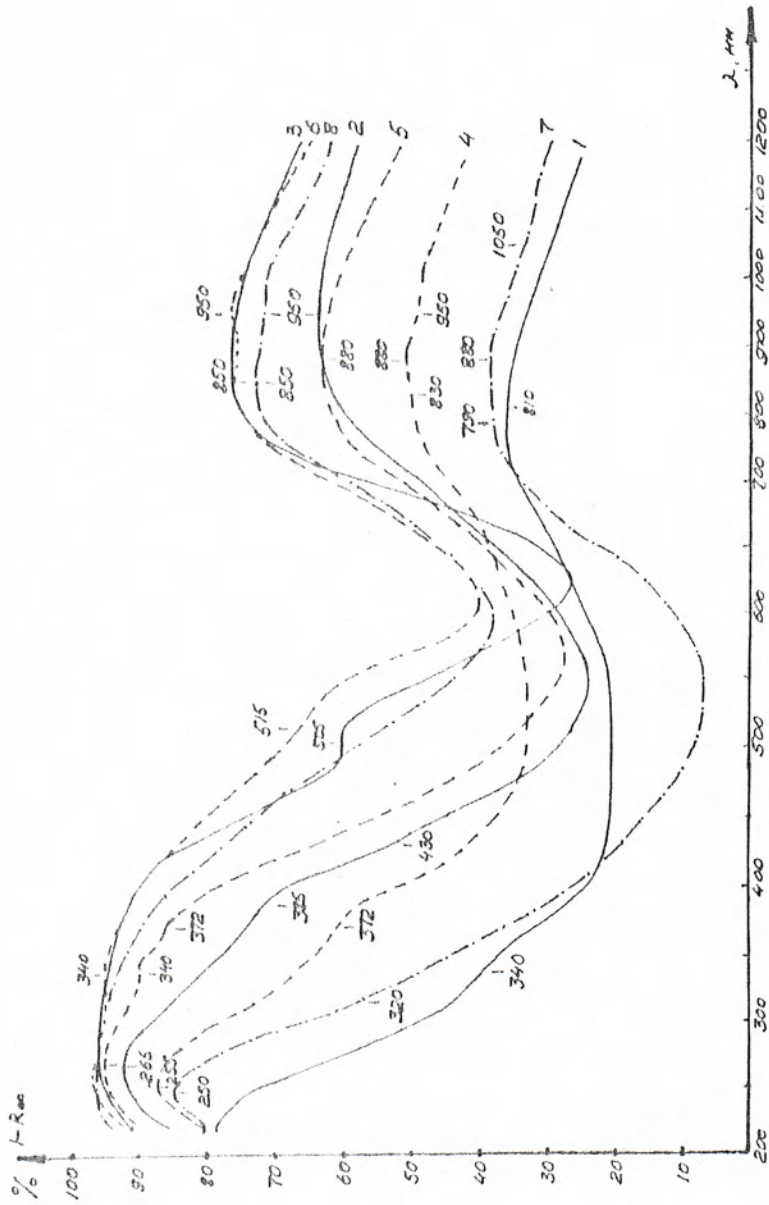


Рис. 4-54. СЧД термообработанный на воздухе катализаторов $\text{TiO}_2\text{Al}(\gamma)$ (кривые 1, 2, 7),

$\text{SiO}_2\text{Al}(\gamma)$ (кривые 3, 5) и $\text{SiO}_2\text{Al}(\gamma)$ (кривые 6, 8)

1, 2, 8 - 428 K; 4, 5, 6 - 503 K; 7, 8 - 700 K.

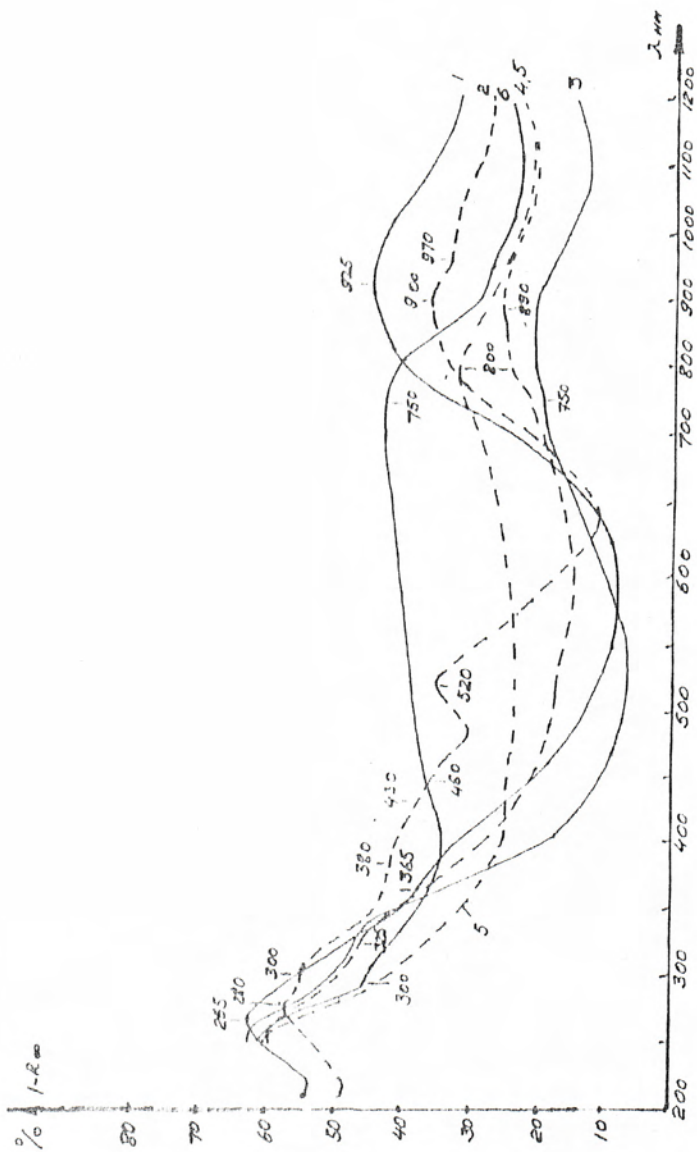


Рис. 4-35. Спектр термодобавки на основе катализаторов IOM-II (λ) (кривые 1, 2, 3)

и IOM-II (λ) (кривые 4, 5)

I, 2 - 483 K; 3, 4 - 508 K; 5, 6 - 723 K

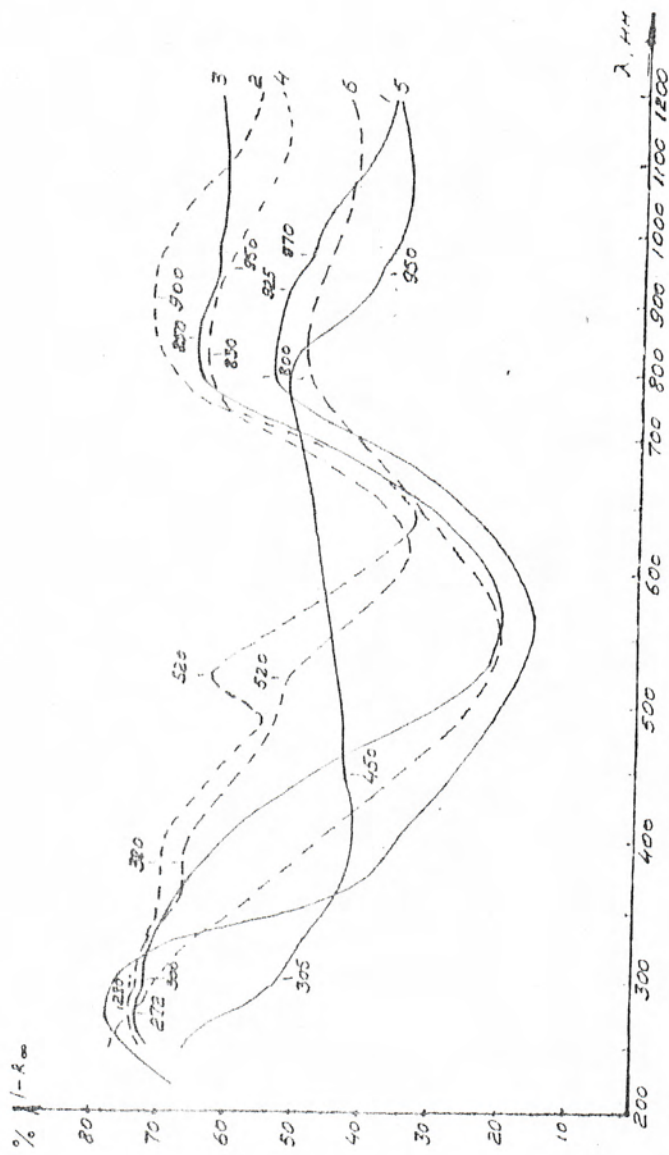


Рис. 4-36. ЗОЛО ПЕРИОДОВАНОСТИ НА ВОЛНУЕ КРАТНОСТАТОРЕ 80-АИ (λ) (КРИВНЕ 1, 2, 3, 4, 5, 6)

И 80-АИ (λ) (КРИВНЕ 3, 4, 5)

1, 2 - 408 И; 3, 4 - 525 И; 5, 6 - 728 И

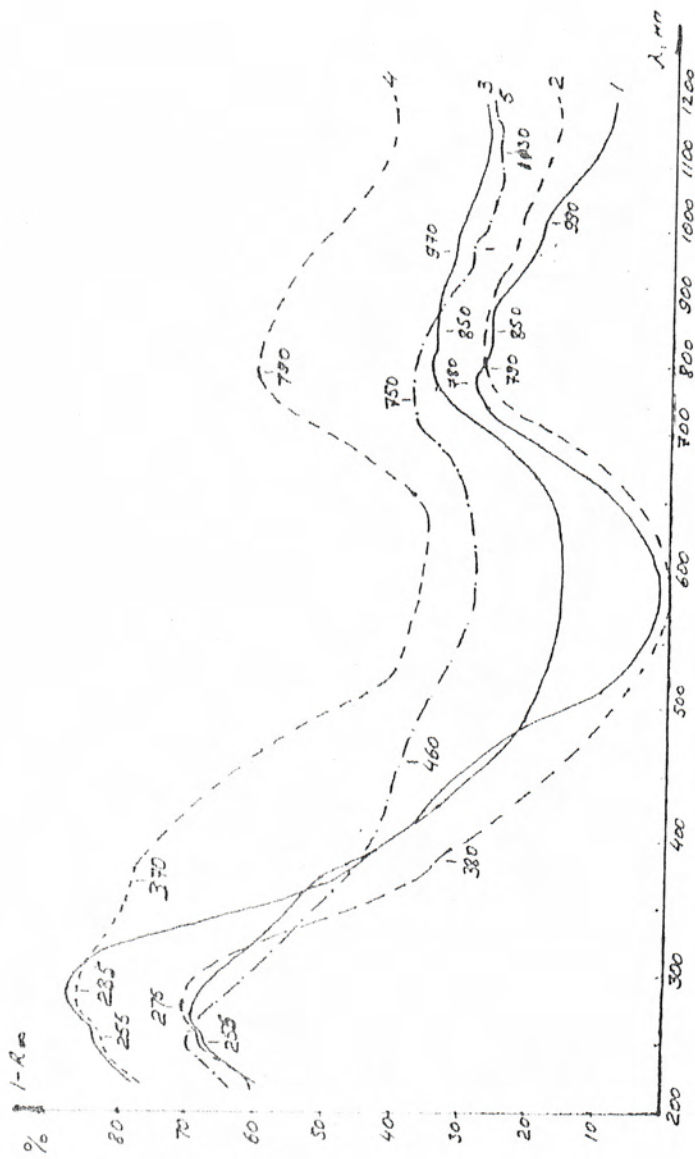


Рис. 4-37. Спектр термообработанных на воздухе катализаторов $30HAlSi$ (1, 3) = $30HAlSi$ (2, 4, 5)
1, 2 - 428 K; 3, 4 - 528 K; 5 - 728 K

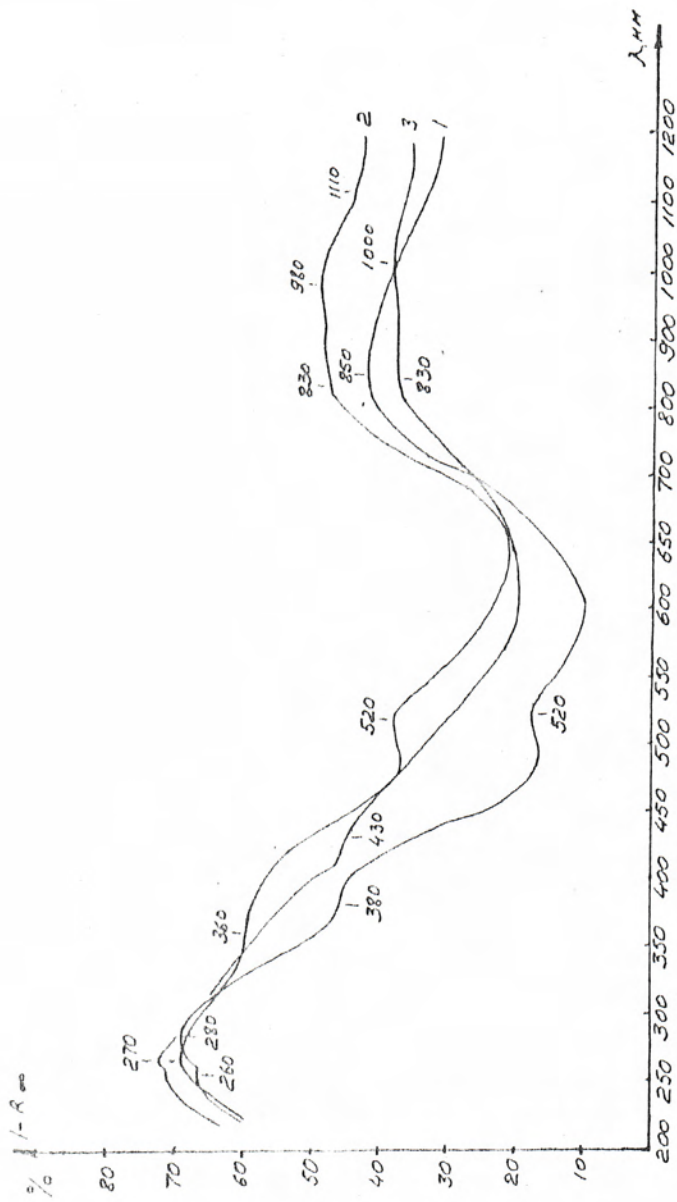


Рис. 4-38. Спектр термообработанного на воздухе парааминоста IROHALS:

I - 400 K; 2 - 520 K; 3 - 720 K

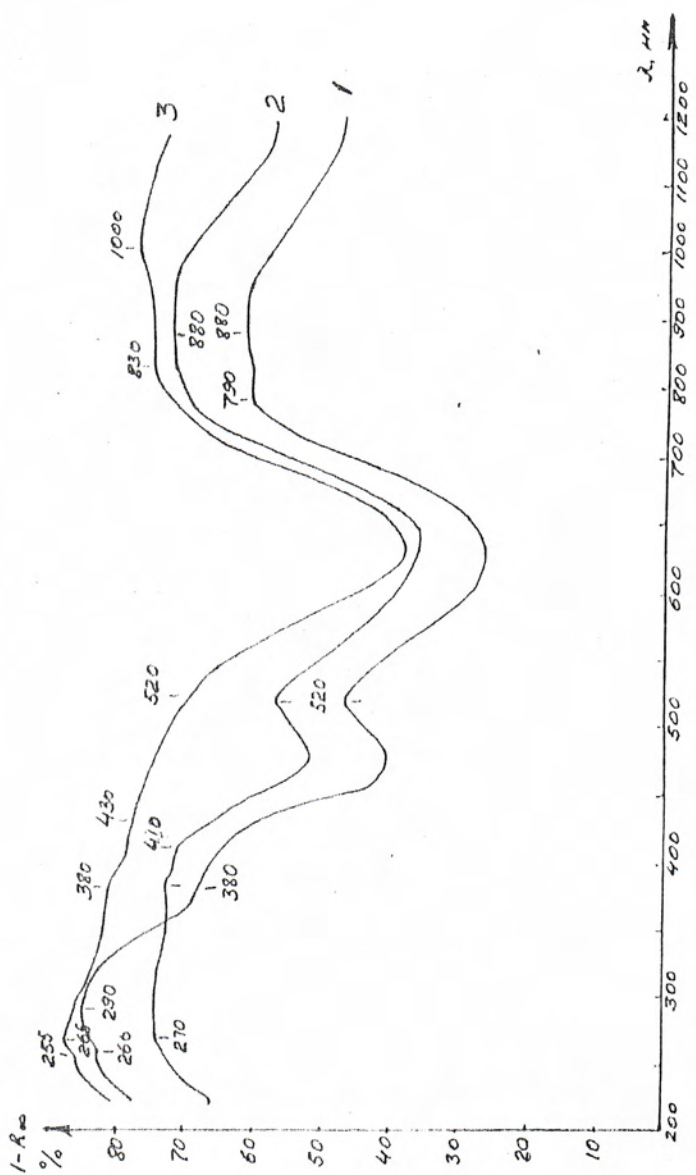


Рис. 4-39. SiO_2 термообработанного на воздухе катализатора $8\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$

1 - 423 K; 2 - 523 K; 3 - 723 K

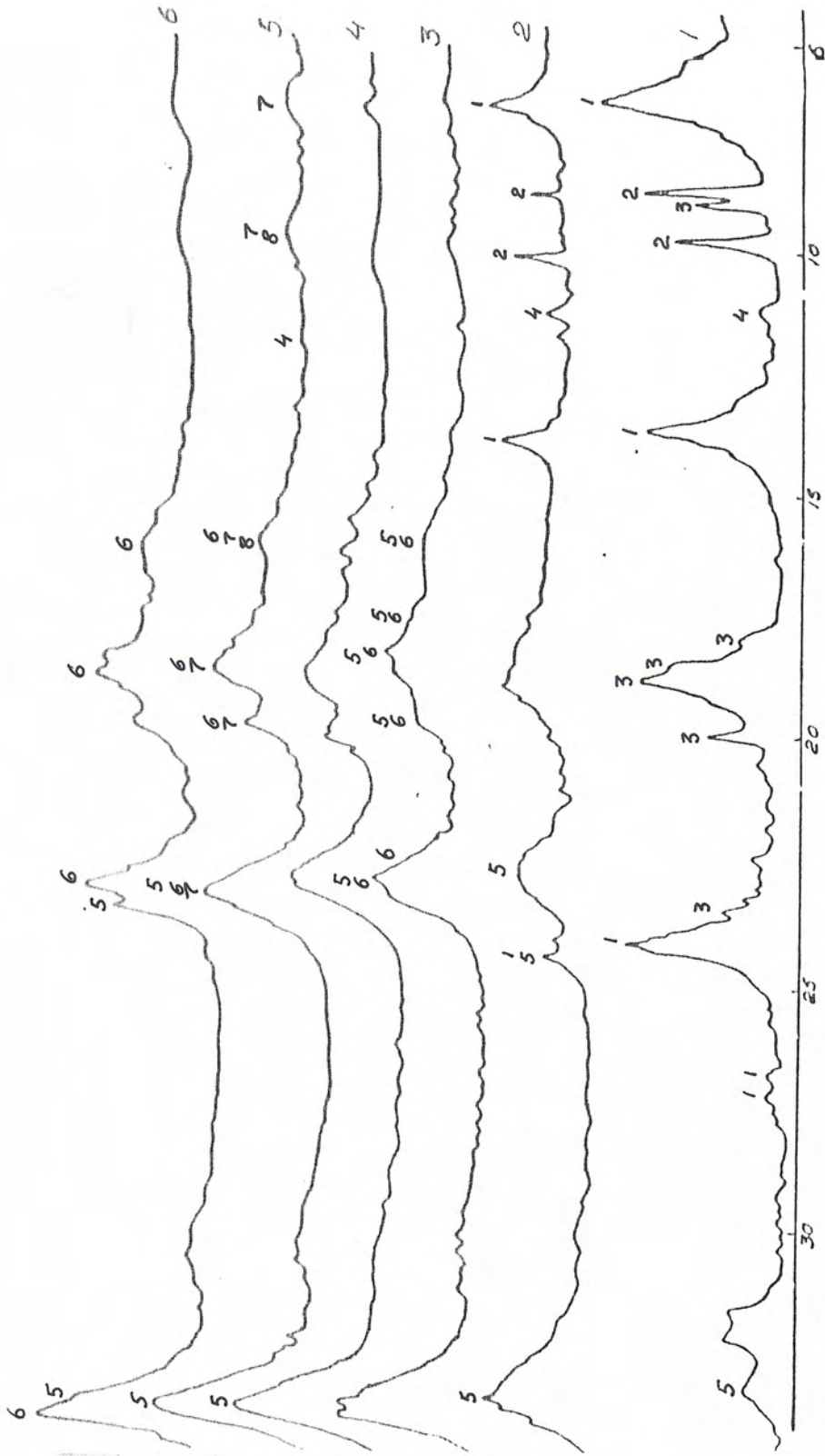


Рис. 4-11. Дифрактограммы Al_2O_3 (СЛТБ), полученного прокаливанием при разной температуре: 1-400 К; 2 - 370 К; 3-770 К; 4-370 К; 5-370 К; 6-1070 К. Обозначения на кривых: 1-псевдобемит, 2-неидентифицированные низкотемпературные формы Al_2O_3 , 3- гибсит, 4- $\beta-Al_2O_3$, 5- $\gamma-Al_2O_3$, 6 - $\theta-Al_2O_3$, 7- $\kappa-Al_2O_3$, 8- $\delta-Al_2O_3$.

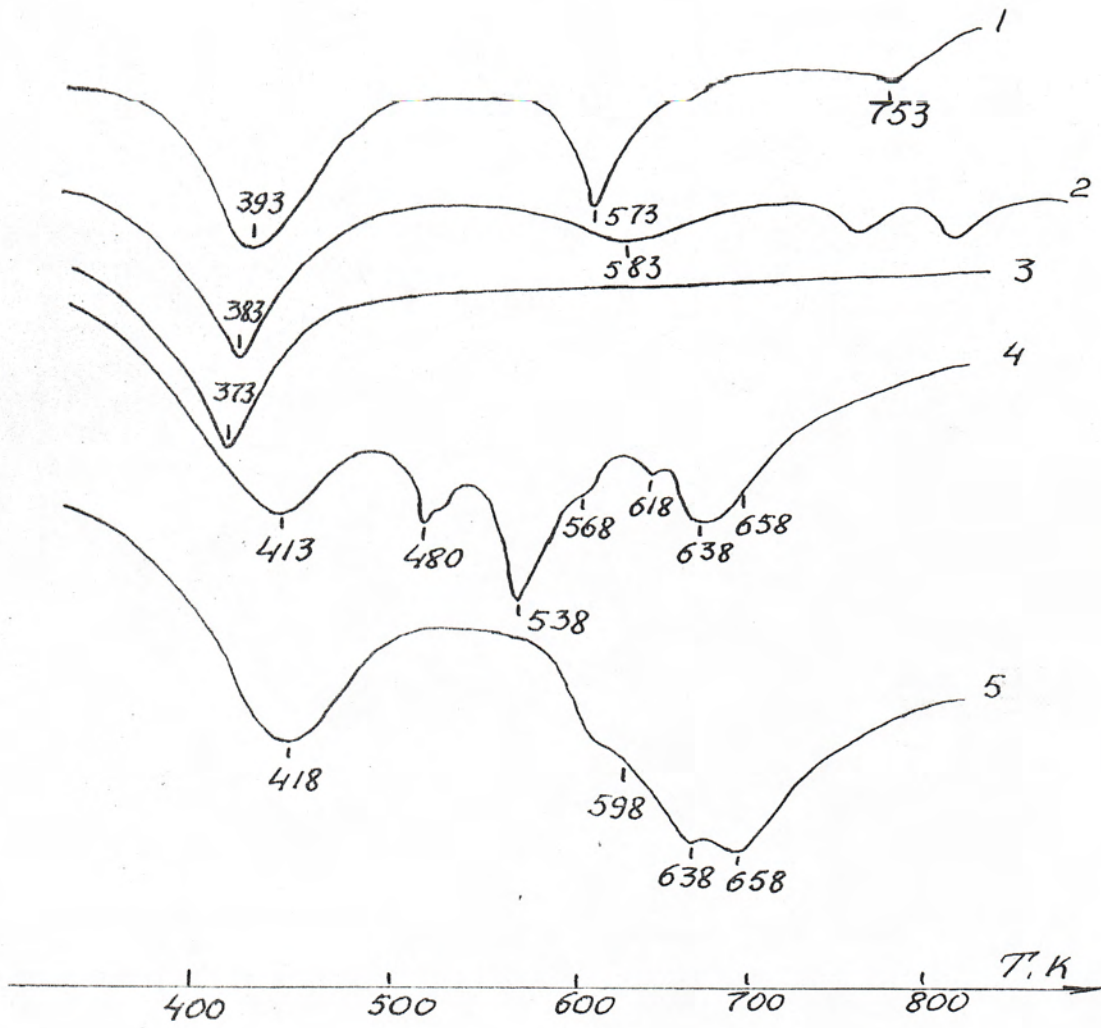


Рис.4-42.Кривые ДТТ носителей и катализаторов

1-МОА псх.;2- МОА 400; 3- МОА 600 и МОА800;

4- $50\text{CuAl}(\gamma, \text{Акзо})$;5- $50\text{CuAl}(\gamma)$,носитель- МОА 500

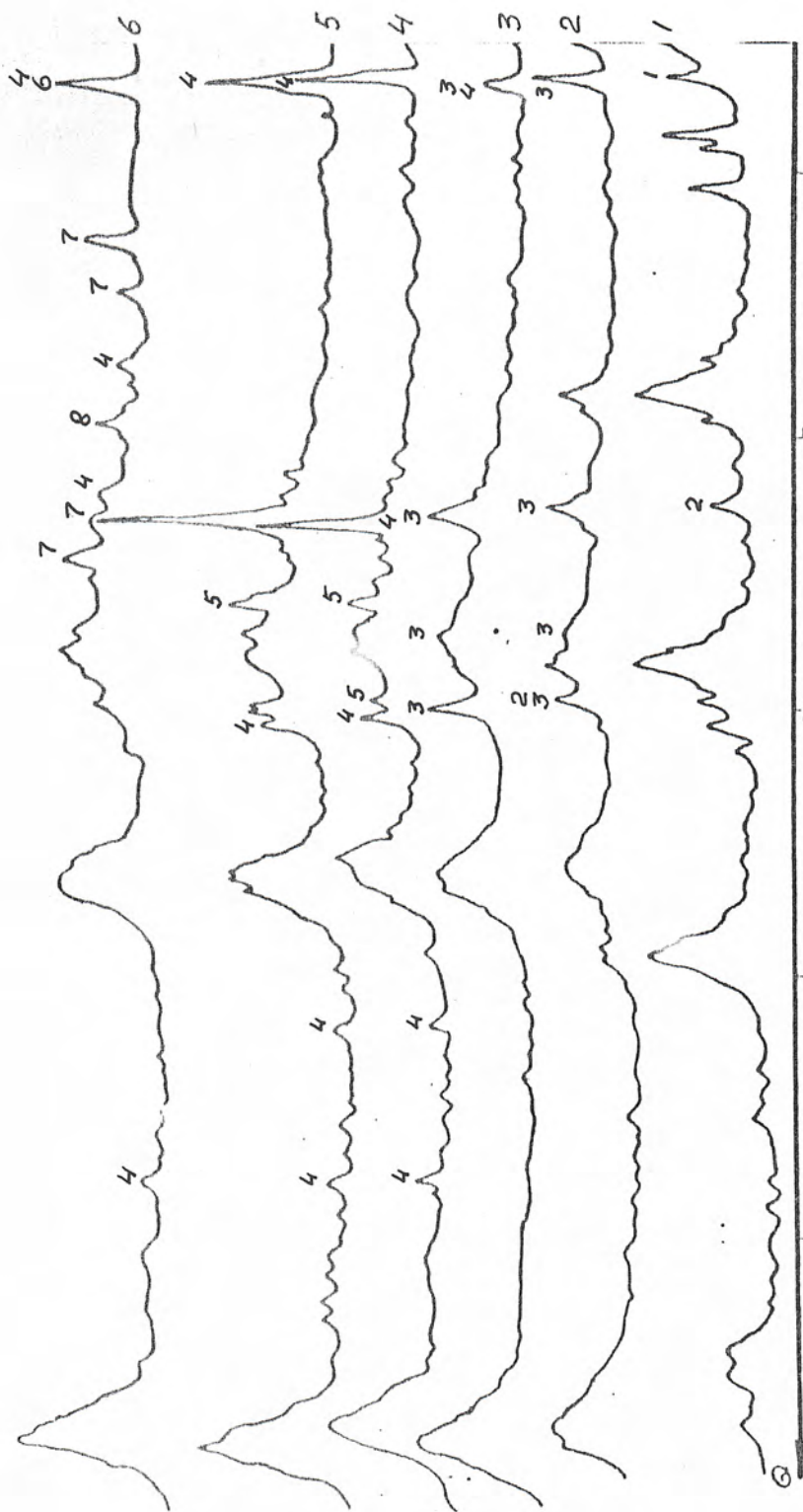


Рис. 4-43. Дифрактограммы образцов катализаторов $50\text{SnAl}(\gamma, \text{SnTb})$, полученные нанесением SnCl_2 на MOA , проведённый при разной температуре.

- 1-408 К; 3-673 К; 5-773 К; 4-873 К; 5-973 К; 6-1073 К. Обозначения на кривых:
- 1- Si_3O_3 , 2- $\text{Si}_4(\text{OH})_2$, 0-2, 2- $2\text{H}_2\text{O}$, 2- $\text{Si}(\text{OH})\text{Cl}$, 3- $\text{Si}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, 4- SiCl_2 , 5- SiO , 6- SiAl_2O_4 , 7- $\beta\text{-SiAlO}_2$, 8- SiCl

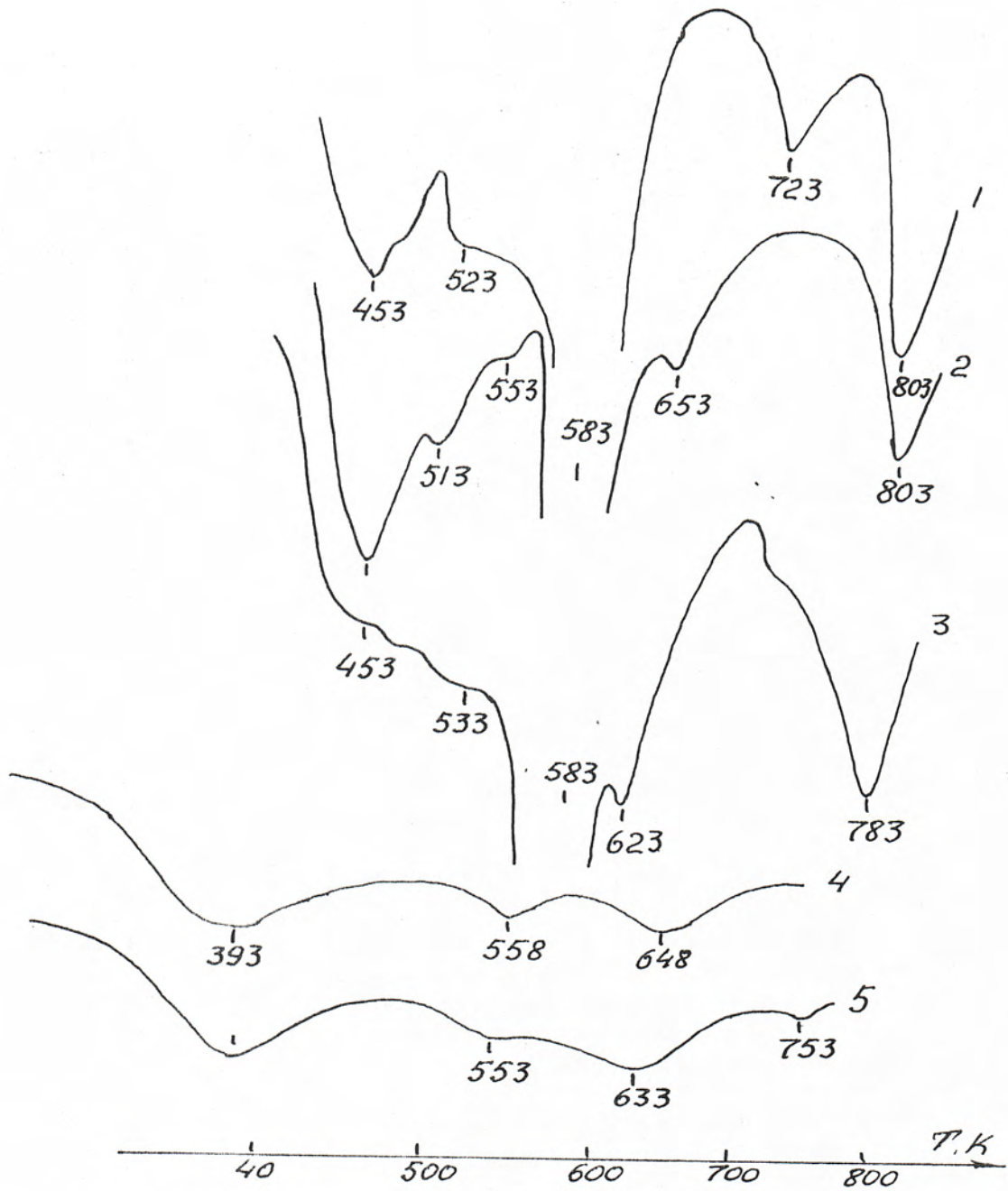


Рис. 4-44. Кривые ДТТ носителей и катализаторов на их основе
1- MOA (BHP); 2- 5SiAl(γ, BHP); 3- образец 2 после
длительного пребывания в реакционной среде; 4-
5SiAl(γ, Акзо); 5- образец 4 через 25 часов эксплу-
атации в оксихлорировании этилена

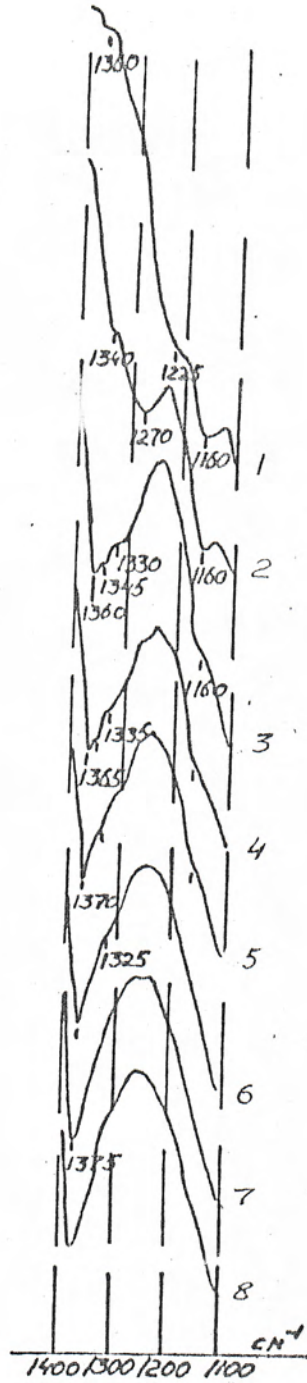


Рис. 4-45. ИК-спектры адсорбированного на γ - Al_2O_3 сернистого ангидрида. Термообработка образца 293-823 К.
1-293 К; 2-423 К; 3-573 К; 4-623 К; 5-673 К; 6-723 К;
7-773 К; 8-823 К.

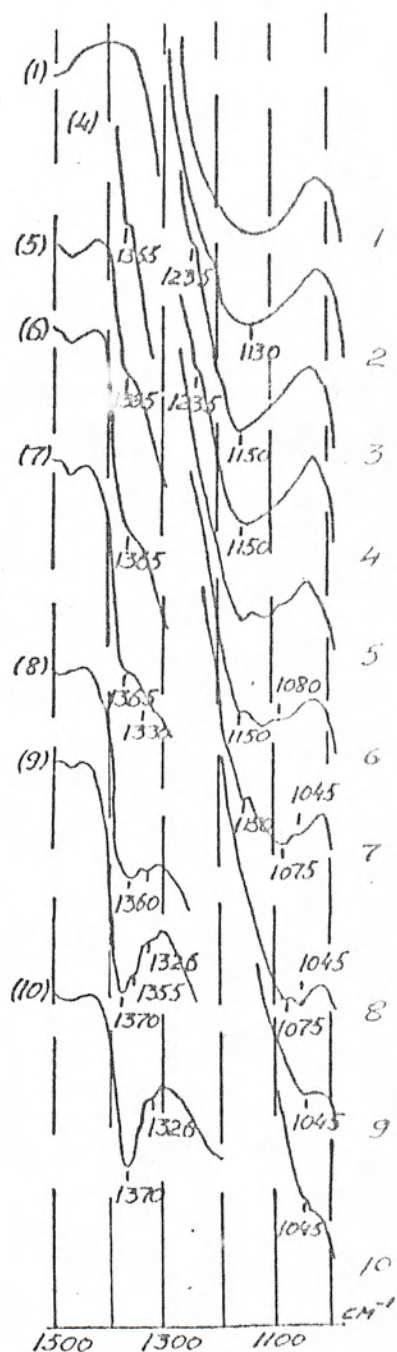


Рис. 4-46. ИК-спектры адсорбированного на катализаторе 5SnAl(γ , Харшоу) сернистого ангидрида. Термообработка образца 293 - 823 К.
1-293 К; 2-373 К; 3-423 К; 4-473 К; 5-523 К; 6-573 К;
7-623 К; 8-673 К; 9-723 К; 10- 773 К.

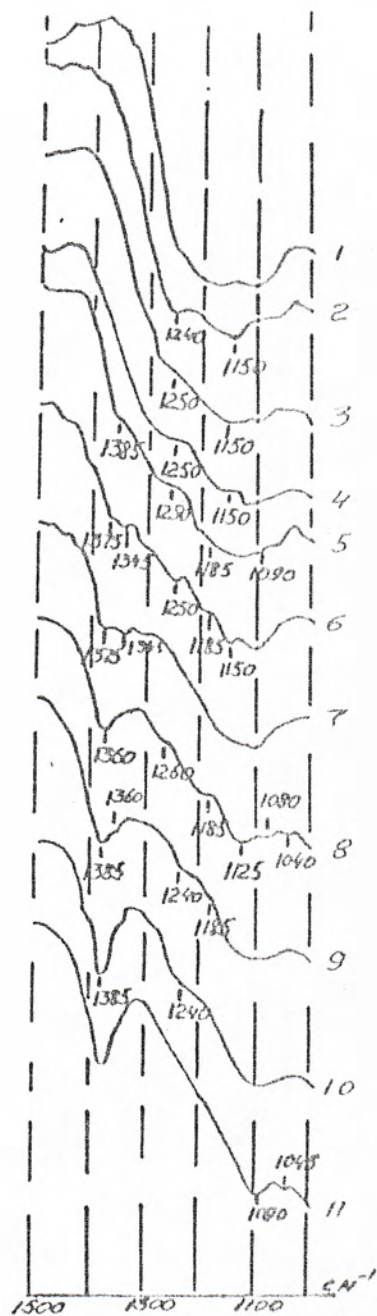


Рис. 4-47. ИК-спектры катализатора $5\text{SnAl}(\gamma, \text{Харшоу})$, который после адсорбции SO_2 был активирован BaCl_2 . Термообработка образца 293 - 823 К.

I-293 К; 2-373 К; 3-423 К; 4-473 К; 5-523 К; 6-573 К;
7-623 К; 8-673 К; 9-723 К; 10-773 К; 11-823 К

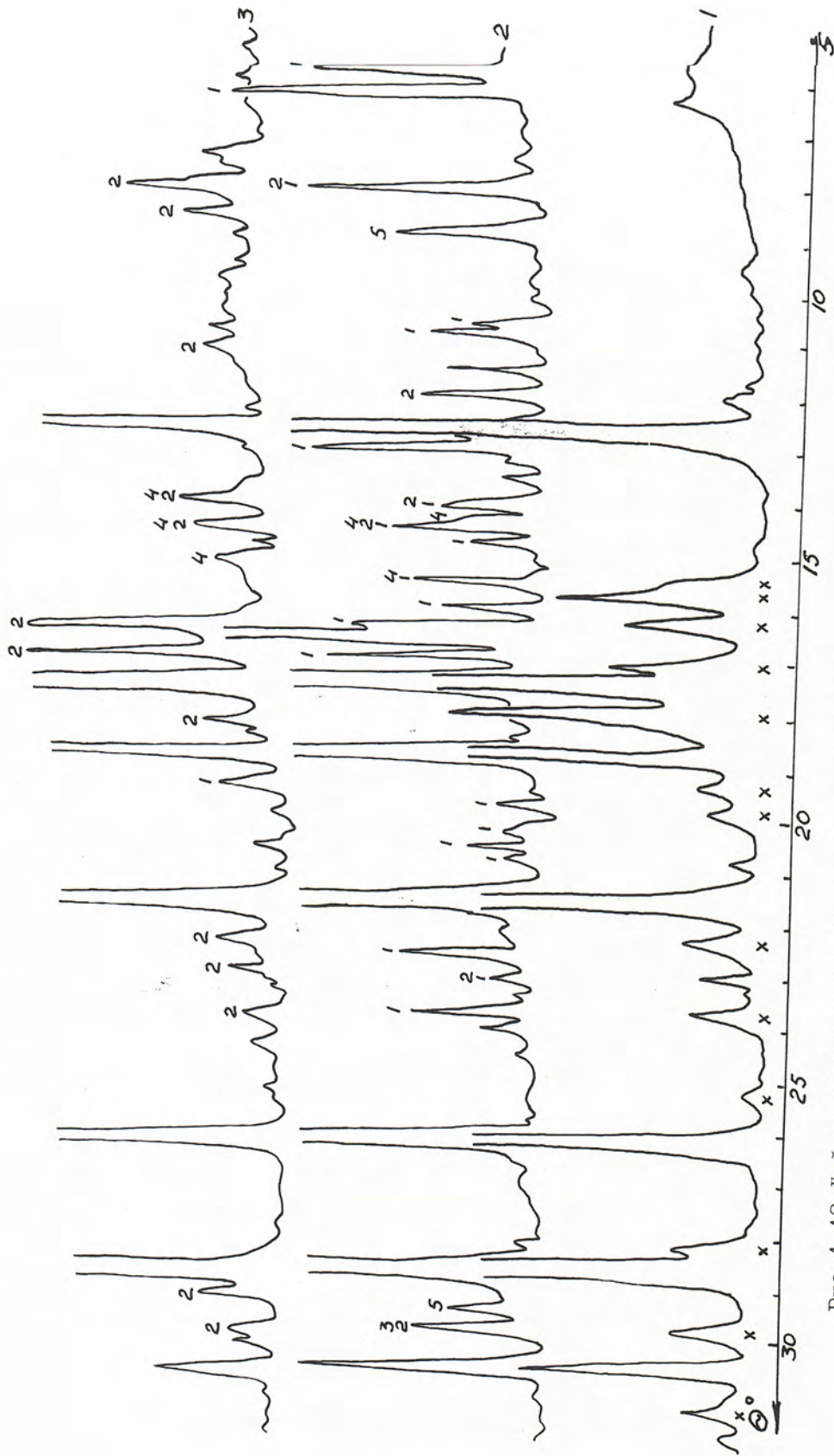


Рис. 4-48. Дифрактограммы высокотемпературного оксида алюминия (кривая 1), содержащего примеси метастабильных фаз (x) Al₂O₃, и катализаторов на его основе, полученных методом ВП (кривая 2) и СГО (кривая 3). Катализаторы 4KSiAl(∞) - (2 и 3).
Обозначения на кривых: 1 - K₂SiCl₃, 2 - K₂SiCl₄·2H₂O, 3 - SiAl₂O₄·3OH, 4 - K₂SiCl₄, 5 - SiAl₂O₄·3OH

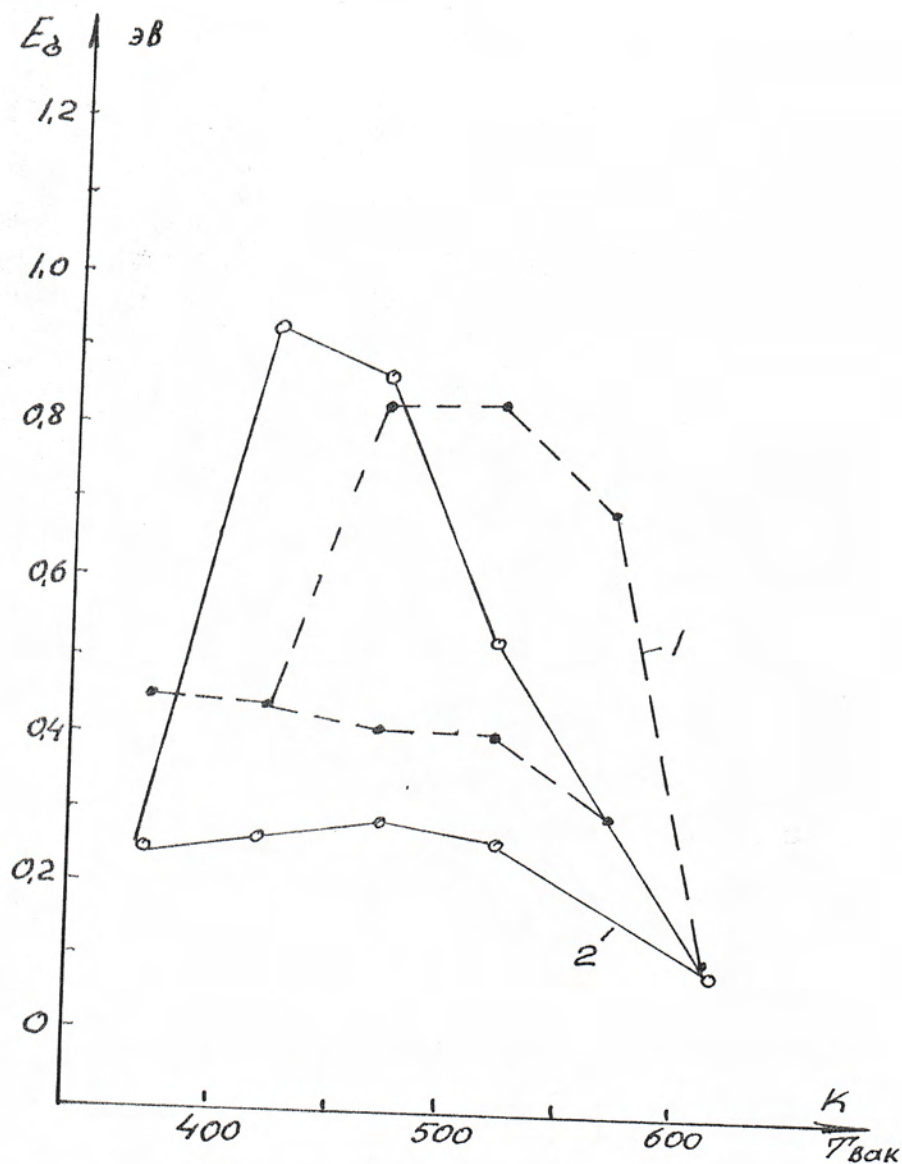


Рис.4-49. Кривые термовакуумной электропроводности каталитических систем, полученных методом СТО с максимальной температурой термообработки 523 К. 1 - $5KSiAl(\gamma, 170)$; 2 - $5KSiAl(\alpha)$

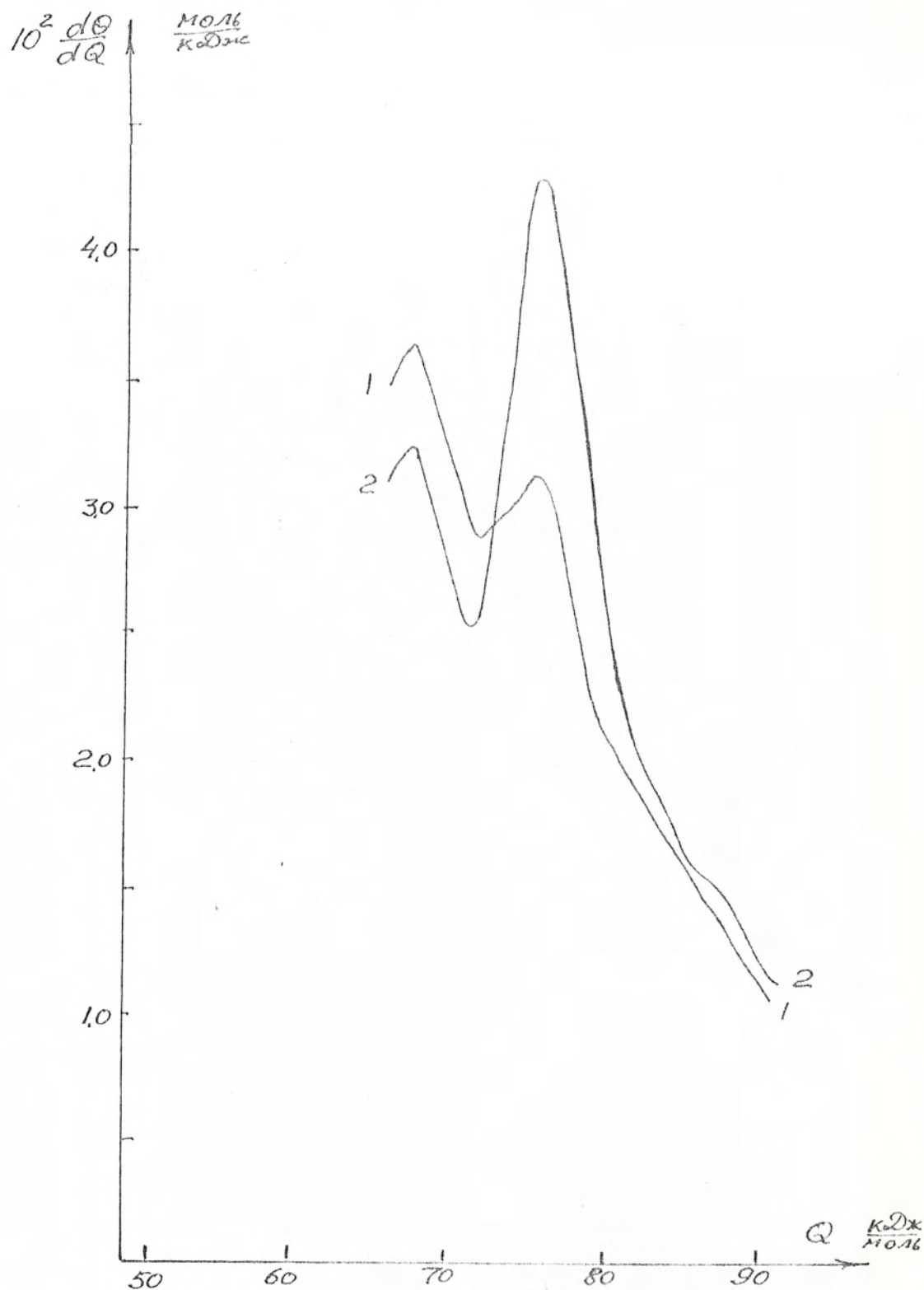


Рис. 4-50. Распределение участков поверхности по теплотам адсорбции HCl образца $4KCaAl_2$, полученного методом СТО. Образец термоваккумирован при 473 К (1) и 673 К (2).

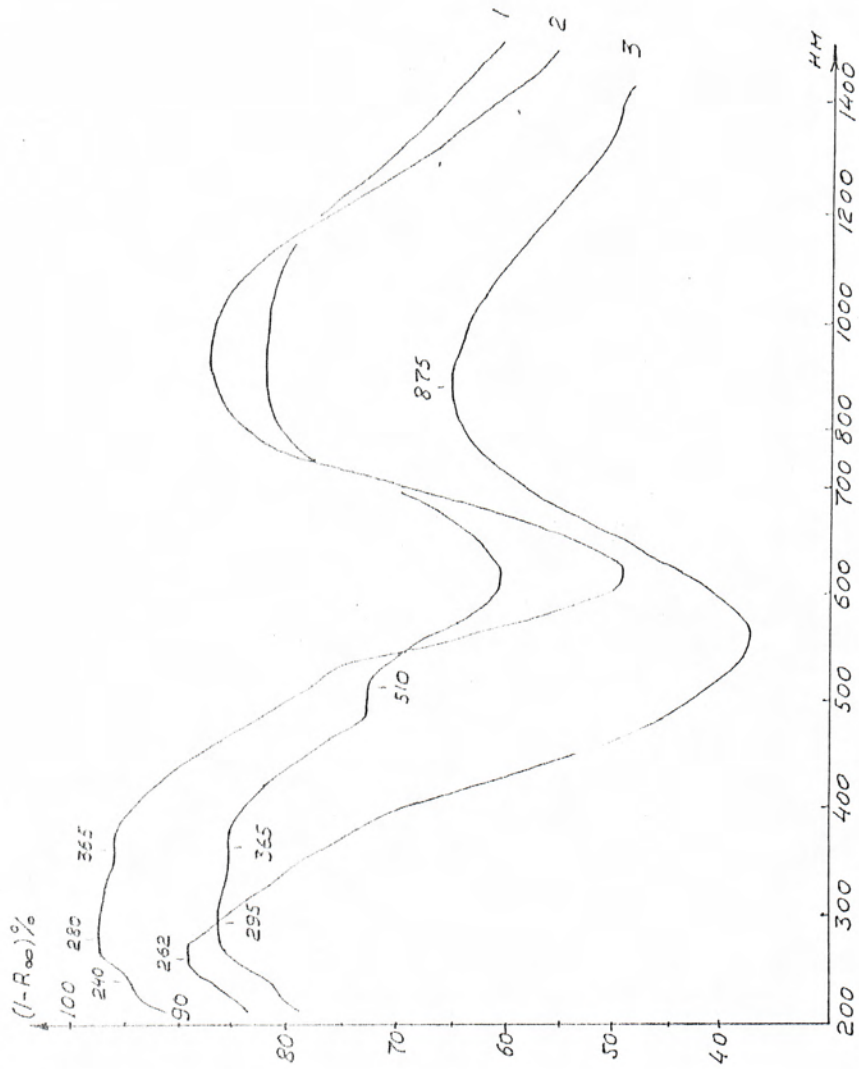


Рис. 4-51. Спектры каталитических систем, полученных методом СТО с термообработкой по 523 I
1 - $\text{BaO}(\alpha)$; 2 - $\text{BaO}(\delta-70)$; 3 - $\text{BaO}(\gamma, 200)$

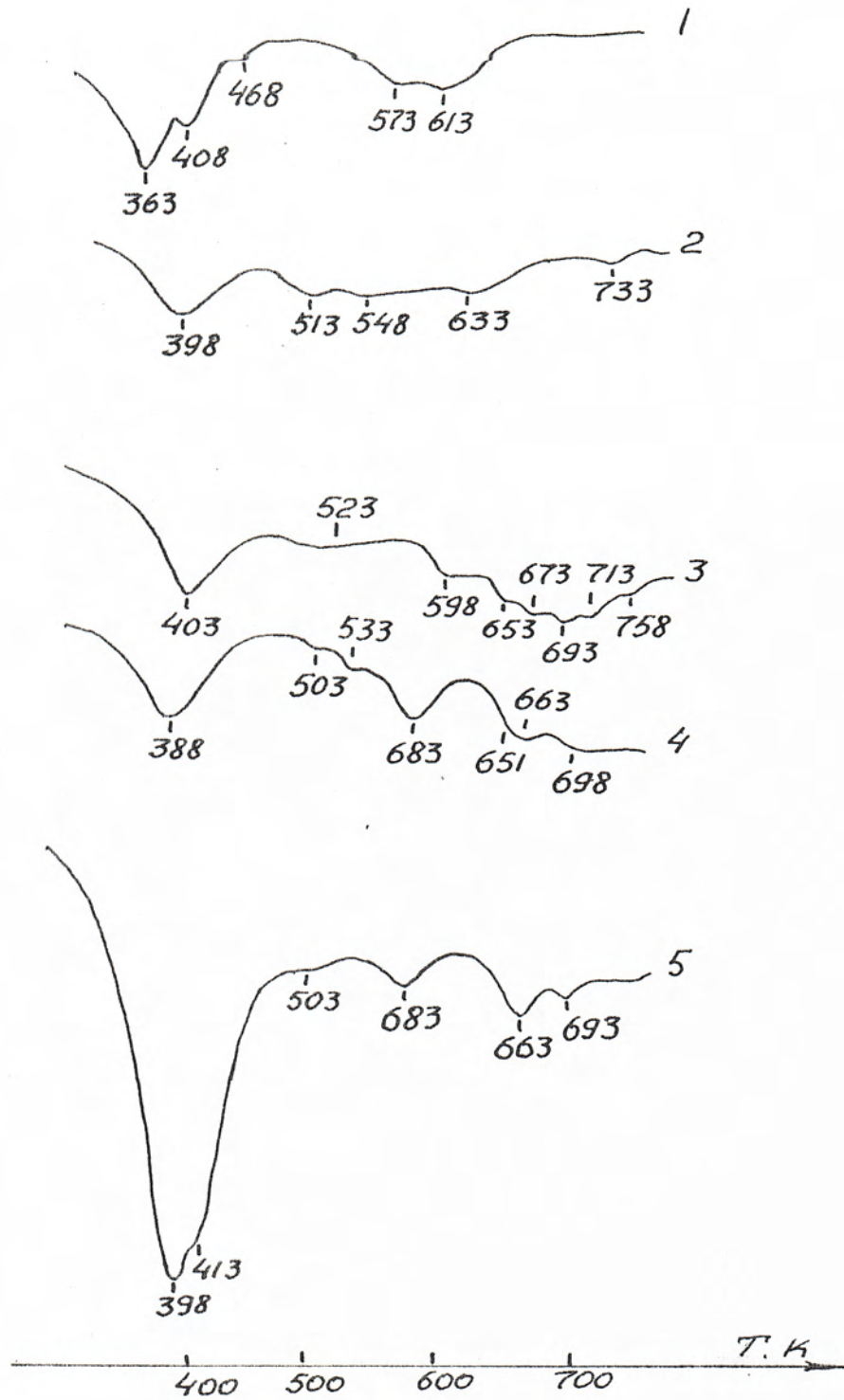


Рис. 4-52. Кривые ДТГ каталитических систем $\text{BKCuAl}(\gamma, \text{Г70})$ (кривые 1, 2) и $\text{BKCuSi}(\text{КСГ})$ (кривые 3-5), полученных ВП (2, 5) и СГО при максимальной температуре нанесения 523 К (1), 553 К (3), 613 К (4)

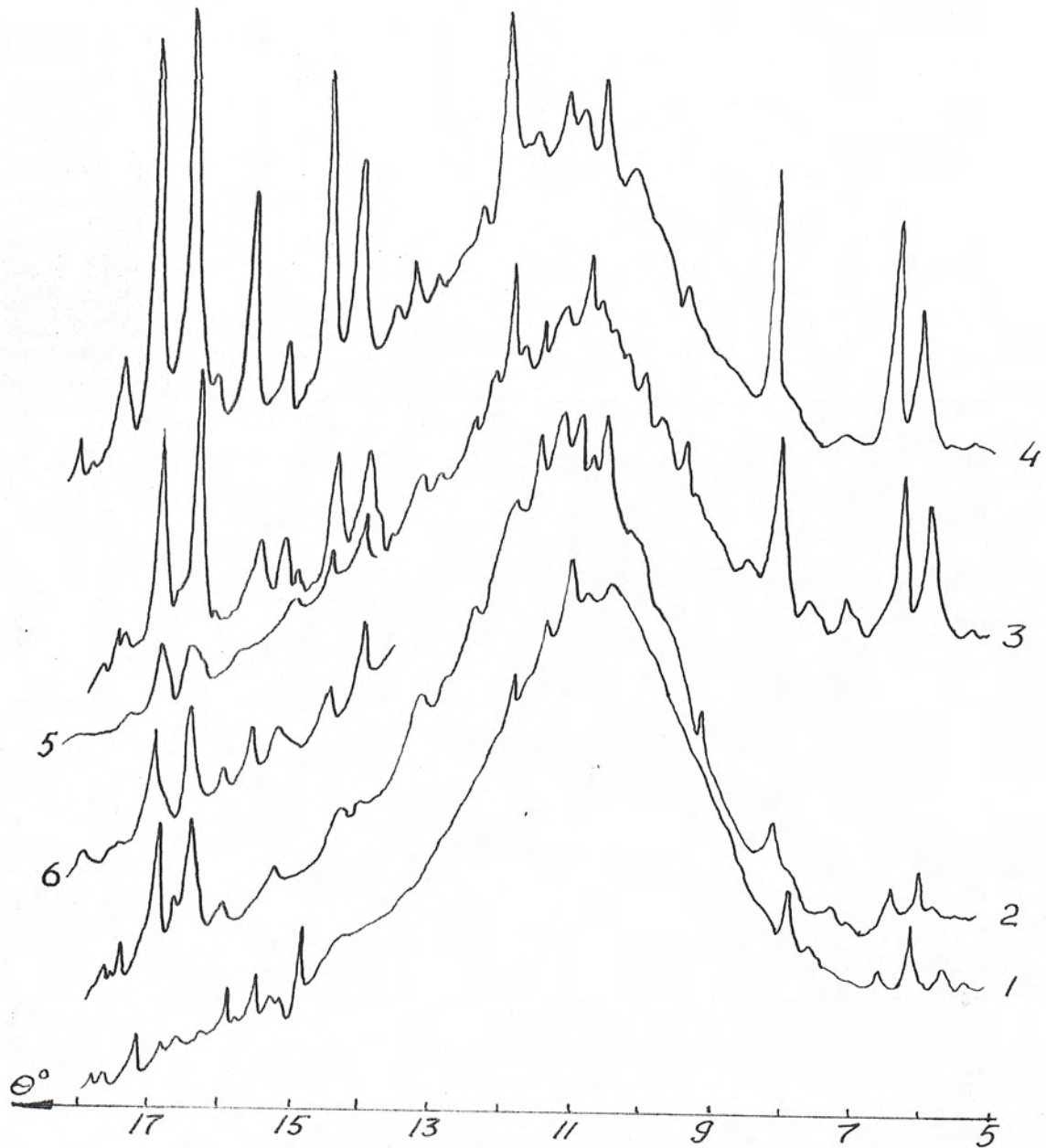


Рис. 4-53. Фрагменты дифрактограмм катализаторов $4KCuSi$ (KSKT) (кривые 1, 2, 5, 6) и $8KCuSi$ (KSKT) (кривые 4, 3), полученных методами водной пропитки (1, 3) и СТО (2, 4, 5, 6) при максимальных температурах напесения 573 К(2, 4), 473 К(5) и 413 К(6)

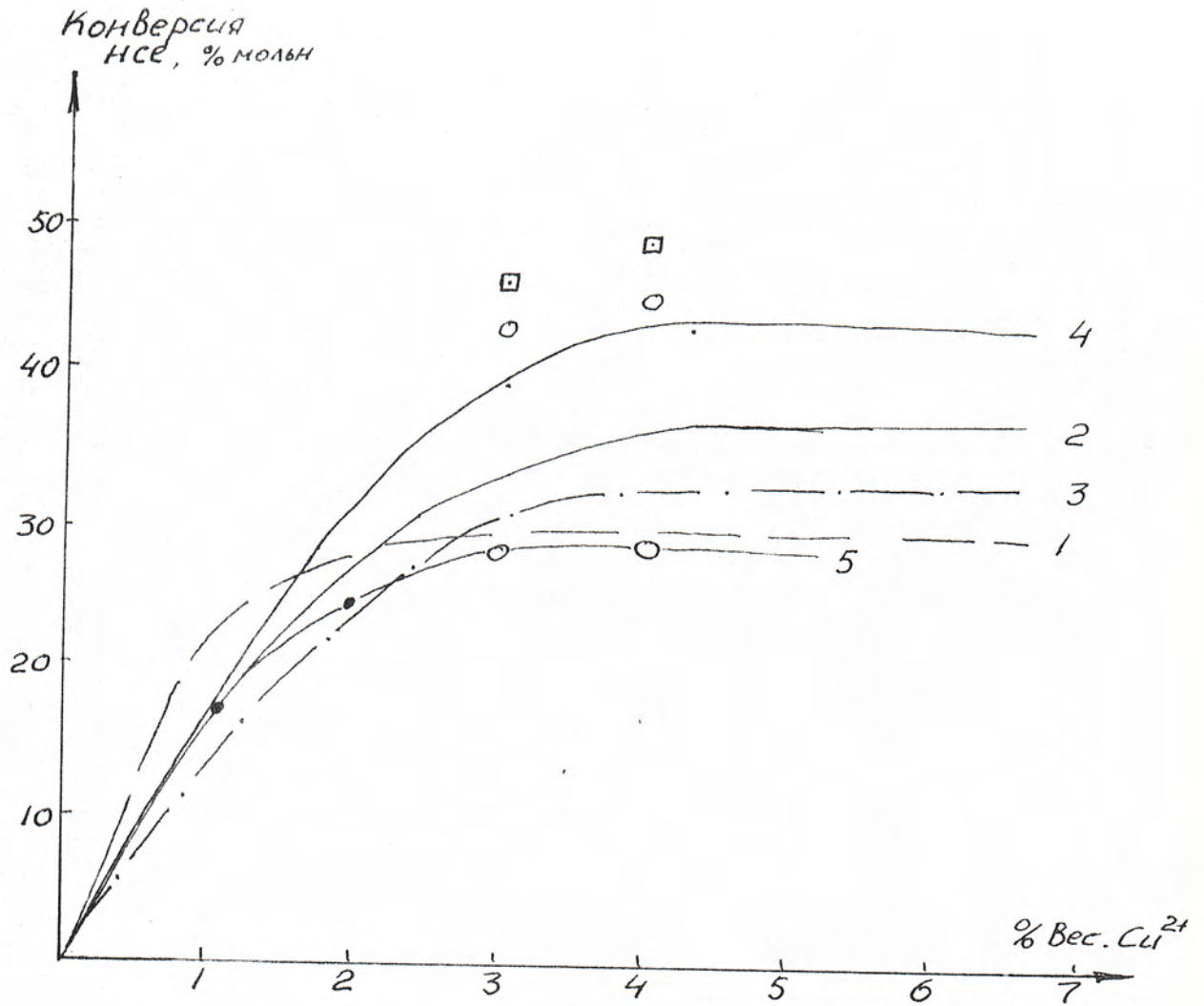


Рис. 5-Г. Зависимость конверсии HCl в реакции Дикона (при $Q_{HCl} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{сек}$; $Q_{\text{возд.}} = 2,25 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{сек}$; $V_{\text{кат.}} = 10^{-5} \text{ м}^3$; $T = 653 \text{ К}$) от концентрации меди ($KCl:CuCl_2 = 1:1$) в катализаторах фракции $(1 \div 1,6) \cdot 10^{-4} \text{ м KCuSi(KCl)}$ (кривые 1, 2, 3); $KCuAl(\gamma, 205)$ (кривые 4, 5 и точки \square, \circ) полученных ВЛ (1, 4) и СГО при 413 К (3, \square), 553 К (2, 5, \circ). Оксид алюминия, использованный в качестве носителя в (4, \square, \circ), в случае (5) модифицирован NH_4Cl .

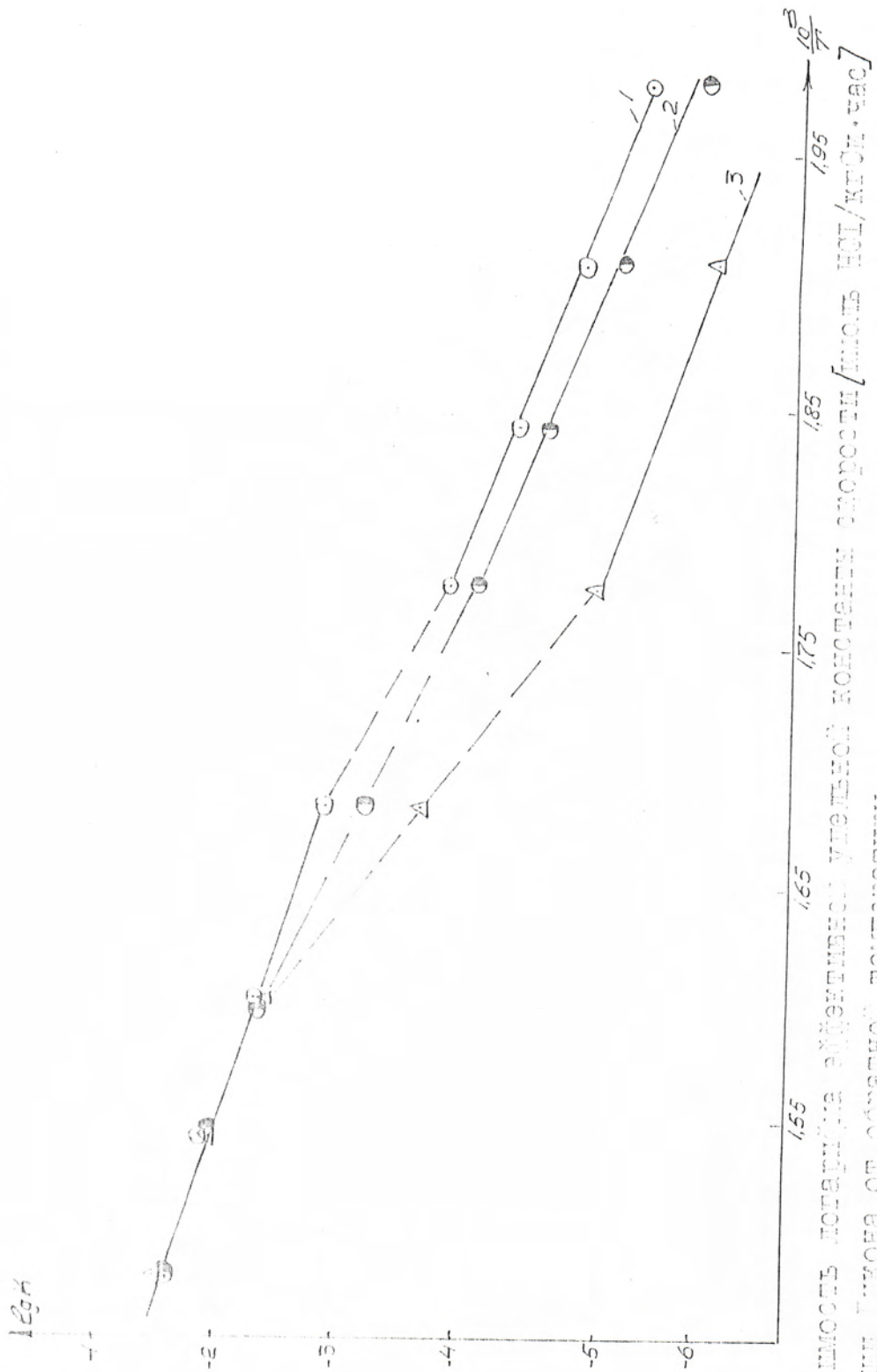


Рис. 5-2. Зависимость логарифма эффективной удельной константы скорости [моль HCl/кг SiO₂·час] от обратной температуры
1 - I, 8HCl:SiO₂ ; 2 - 5, 8HCl:SiO₂ ; 3 - 6HCl/III-2)

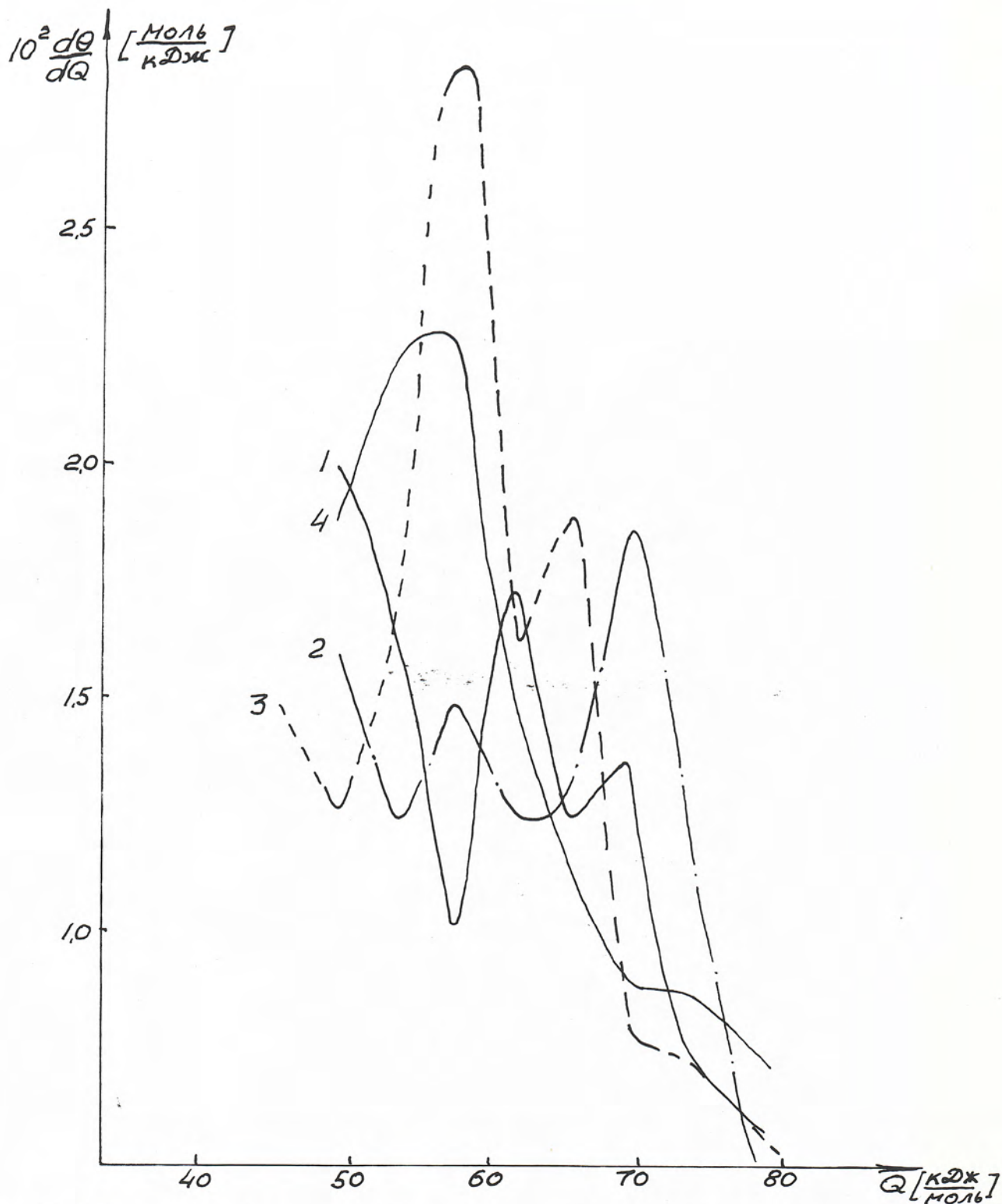


Рис.5-3. Распределение участков поверхности катализаторов на силикагеле КСКГ по теплотам адсорбции HCl Катализаторы 1,8КСиS₂ (кривые 1,2) и 5,8КСиS₂ (кривые 3,4) термообработаны 423 К(1,3) и 648 К (2,4)

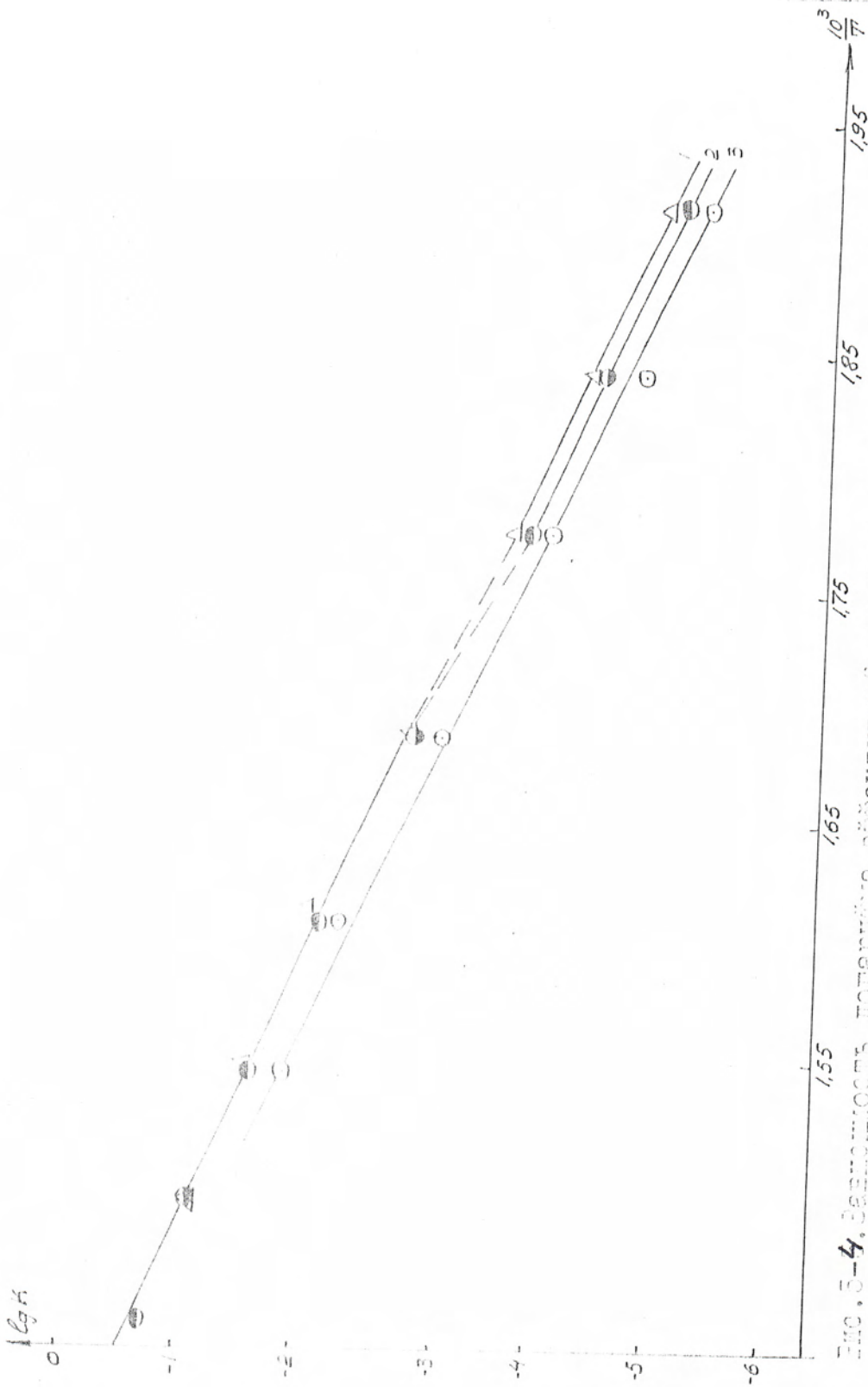


Рис. 5-4. Зависимость логарифма эффективной вязкости от температуры [1000 - 1000/T, град. Кельвина] для полистирола в бензоле при 100 градусах Цельсия.

1 - 5,0 г/100 г; 2 - 3,0 г/100 г; 3 - 1,0 г/100 г.

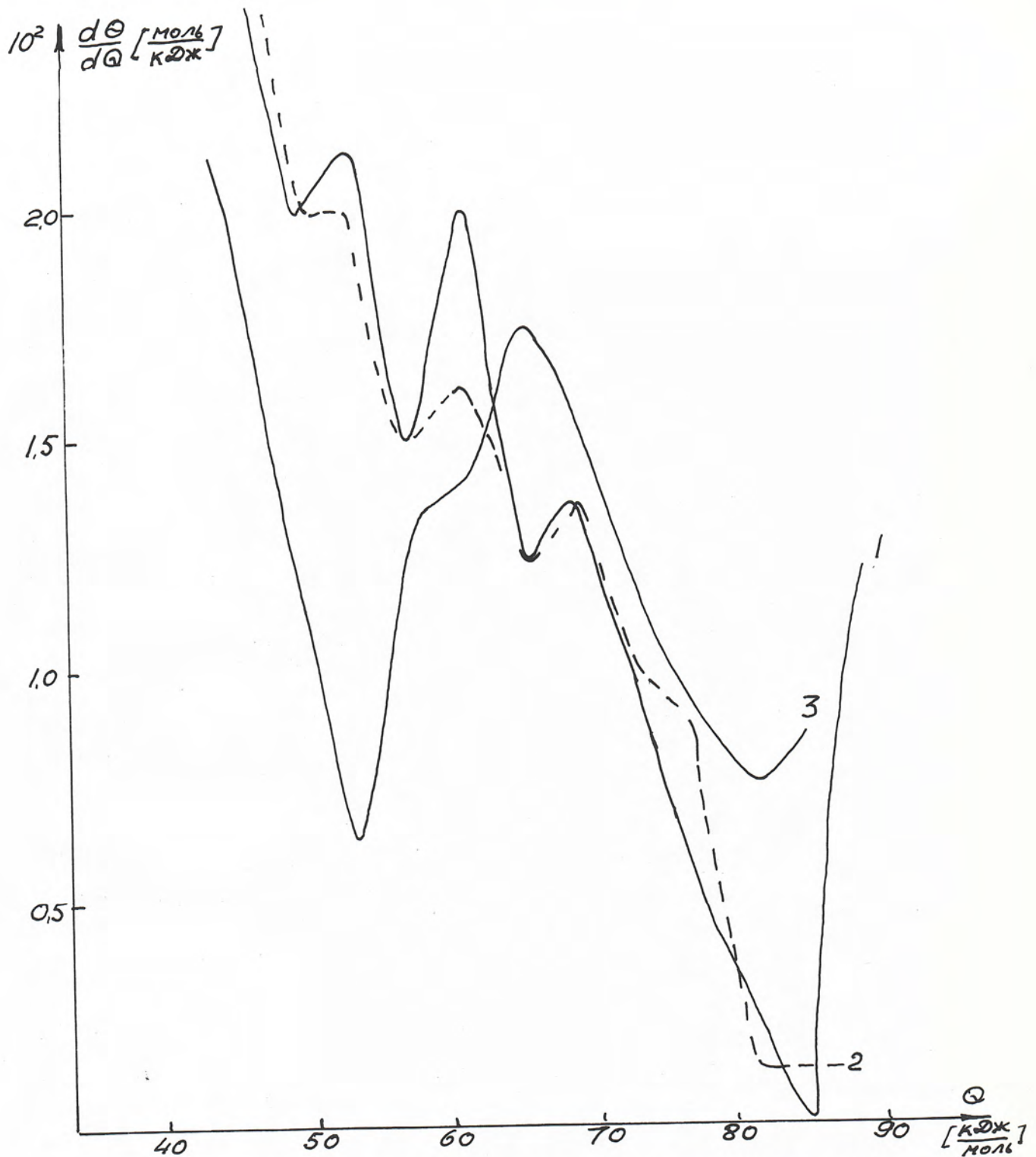


Рис. 5-5. Распределение участков поверхности катализаторов на γ - Al_2O_3 по теплотам сорбции HCl . Катализаторы 1,7 $\text{KSiAl}(\gamma)$ (кривые 1,2) и 5,8 $\text{KSiAl}(\gamma)$ (кривая 3) термообработаны при 423 К(1,3) и 648К(2)

конверсия C_2H_4

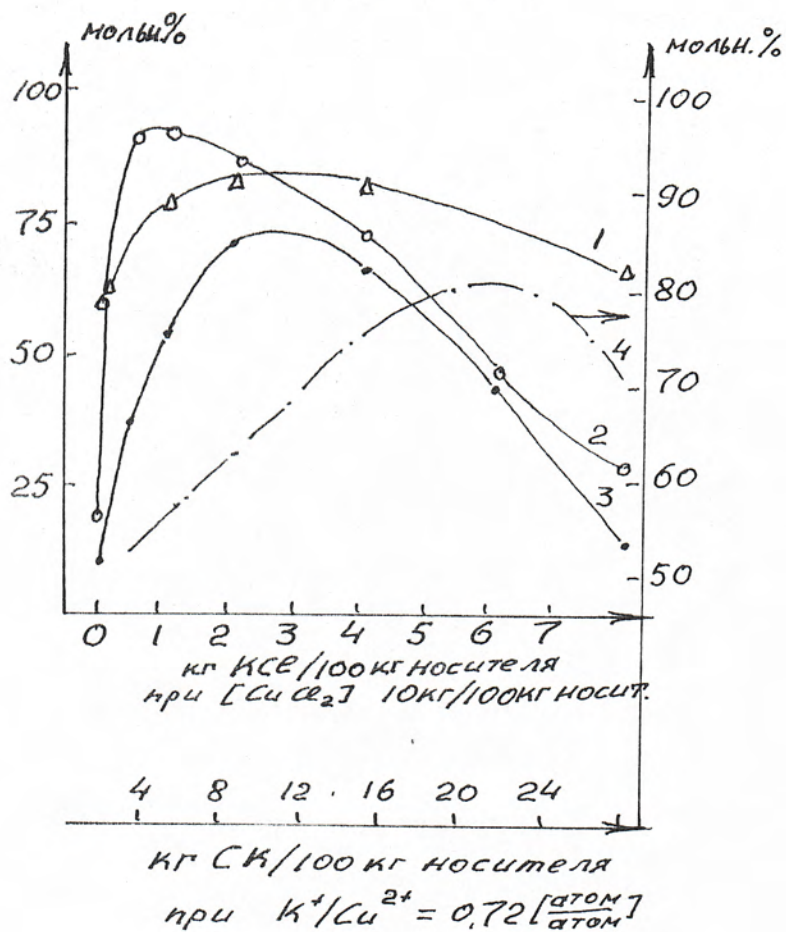


Рис. 5-6. Зависимость конверсии этилена при окислительном хлорировании этилена от концентрации солевого компонента при постоянной концентрации $CuCl_2$ в расчёте на носитель (кривые 1-3) и постоянном соотношении K^+/Cu^{2+} (кривая 4) для катализаторов на носителях $\alpha-Al_2O_3$ -1; $\gamma-Al_2O_3$ -2; SiO_2 -3; $\alpha-Al_2O_3$ -4

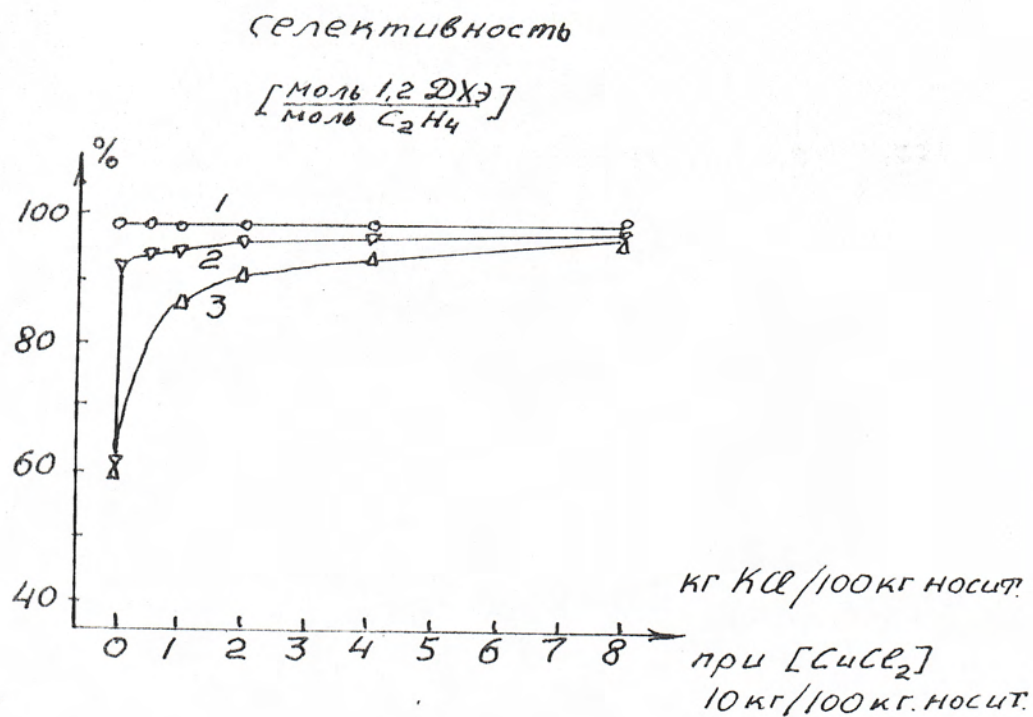


Рис. 5-7. Зависимость селективности окислительного хлорирования этилена от концентрации KCl в катализаторах KCl-SiCl₂/носитель (носитель SiO₂-I; α-Al₂O₃ -2; γ-Al₂O₃ -3)

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Трегер Ю. А., Гужновская Т. Д., Интенсификация хлорорганических производств. Высокоэффективные каталитические системы-М.: Химия, 1989. -80 с
2. Суворов Б. В., Букенгейнов Н. Р., Окислительные реакции в органическом синтезе-М.: Химия, 1978. -197 с
3. Pieters W. I. M., Conner Wm. C., Carlson E. I., The oxyhydrochlorination of Methane on fumed silica-based Cu+,K,La Catalysts: 1. Catalyst synthesis // Appl. Catal. -1984 -v. 11 -P. 35-48
4. Allen I. A., Clark A. I., Oxychlorination catalysis // Rev. Pure and Appl. Chem. -1971-v. 21. P. 145-166
5. Абрамова В. И., Крашенинникова А. А., Оксихлорирование в хлорорганическом синтезе за рубежом. Обзорн. информ. Сер. "Хлорная промышленность" -М.: НИИТЭХИМ, 1976. - 86 с
6. Гельбштейн А. И., О механизме и кинетике реакций окислительного хлорирования углеводородов // Всесоюзная школа по катализаторам. Лекции. ч. 3. -Новосибирск, :-1981. -С 33-81
7. Mallikarjunan M. M., S. Zaned Hussain., Oxychlorination of some Lower aliphatic Hydrocarbons //J. Scientific and Ind. Res. -1983v. 42. -P209-229
8. Трегер Ю. А., Карташов Л. М., Кришталь Н. Ф., Основные хлорорганические растворители -М: Химия, 1984. -224 с
9. Наварски Дж., Велез Э., Оксихлорирование этилена //в кн. Катализ в промышленности-М: Мир, 1986. -т. 1 -с. 253-288
10. Смирнова С. А., Крашенинникова А. А., Катализаторы процессов синтеза хлорорганических продуктов. Обзорн. информ. Сер. Хлорная промышленность -М: , НИИТЭХИМ, 1988. -47 с
11. Потапов А. М., Рафиков С. Р., Окислительное хлорирование толуола в присутствии $CuCl_2$ //Изв. АН СССР, Сер. хим. - 1982. -N 6. с. 1334-1338
12. Потапов А. М., Рысаев У. Ш., Рафиков С. Р., Способ получения хло-

ристого аллила // Авт. свид. СССР N827470. - опубл. 7. 05. 1981

13. Ashton D. P., Ryan T. A., The catalytic oxychlorination of carbon monoxide to phosgene // Appl. Cat. - 1984 - v. 12. - P. 263-282

14. Зорбер П., Каталитическое окисление хлористого водорода - Л., 1970. - автореф. дис. к. т. н.

15. Шаховцева Г. А., Кинетика и механизм каталитического окисления хлористого водорода - М., 1971. - автореф. дис. к. х. н.

16. Жерносек В. М., Кинетика и механизм каталитического окислительного хлорирования этилена - М., 1972. - автореф. дис. к. х. н.

17. Аглулин А. Г., Кинетические закономерности и некоторые вопросы механизма окислительного хлорирования метана на трегерных медьсодержащих солевых катализаторах - М., 1980. - автореф. дис. к. х. н.

18. Гвозд Е. В., Получение хлорметанов окислительным хлорированием метана - М., 1980. - автореф. дис. к. х. н.

19. Шутенкова Е. В., Исследование каталитического окислительного хлорирования толуола - Уфа, 1980. - автореф. дис. к. х. н.

20. Кудрявцева Т. Ф., Закономерности формирования структуры и активных центров трегерных солевых медьсодержащих катализаторов процессов оксихлорирования - М., 1981. - дис. к. х. н.

21. Бабич Н. Ф. Окислительное хлорирование метана в неподвижном слое катализатора - М., 1982. - автореф. дис. к. х. н.

22. Мамедов Б. Б., Исследование реакций окислительного хлорирования хлорпроизводных соединений C_{2-3} - Баку, 1982. - автореф. дис. к. х. н.

23. Гусейнзаде Э. М., Окислительное хлорирование хлорсодержащих соединений C_{2-3} - Баку, 1984. - автореф. к. х. н.

24. Уторов Н. П., Комплексообразование при катализе реакций окислительного хлорирования углеводородов по данным спектроскопии - М., 1987. - автореф. к. х. н.

25. Курляндская И. И., Соломоник И. Г., Якерсон В. И., и др. Комплексное

исследование основных стадий приготовления солевых нанесенных катализаторов окислительного хлорирования и гидрохлорирования углеводородов // Всес. сов. Научные основы приготовления катализаторов. - Новосибирск, 1983. - С. 52-53

26. Гельбштейн А. И., Бакши Ю. М., Механизм и кинетика реакций окислительного хлорирования углеводородов C_1-C_3 // Ж. Ф. Х. - 1988. - Т. 62 N10. С. 2649-2666

27. Ruthven D. M., Kenney C. N., The kinetics of oxygen absorption in molten salts containing cuprous chloride // Chem. Eng. Sci. - 1967. - V. 22. N12. - P. 1561-1570

28. Ruthven D. M., Kenney C. N., The kinetics of the oxidation of hydrogen chloride over molten salt catalysts // Chem. Eng. Sci. - 1968. - V. 25. N. 9 - P. 981-990

29. Tilly J., Mechanism of catalytic action of copper chlorides in Deacon process // Polish J. of Chem. - 1981. - V. 55. - P. 2069-2075

30. Garcia C. L., Resasco D. E., Promoter action of KCl on $CuCl_2/SiO_2$ catalysts used for the oxyhydrochlorination of methane // Appl. Catal. - 1987. - V. 29. N1. - P. 55-66

31. Розанов В. Н., Гвозд Е. В., Трегер Ю. А. и др., Разработка катализатора и процесса окислительного хлорирования метана // Sec. symp. on technology of cat. and cat. processes, Proceedings, - Szczecin, - 1989. - P. 97-100

32. Pieters W. I. M., Conner W. C., Gates W., Wilkalis I. E., The oxyhydrochlorination of methane on fumed silica-based Cu, K, La catalysts: 2. Gas phase stoichiometry // Appl. Catal. - 1984. - V. 11. N1. - P. 49-58

33. Conner W. C., Pieters W. I. M., Signorelli A. I., The oxyhydrochlorination of methane on fumed silica-based Cu, K, La catalysts: 3. Bulk and surface analysis // Appl. Catal. - 1984. - V. 11. N1. -

P. 59-71

34. Ohtsuke I., Tamai I., Oxychlorination of methane in the presence of molten metallic chlorides //J. Catal. -1978. -V. 51. N. 2. -P. 169-172

35. Caprara C., Montrasi G., La Vetere G., Chlorurazione ossidativa del metano //Chim. e ind. -1968. -V. 50. N2. -P. 200-205

36. Бакши Ю. М., Аглулин А. Г., Дмитриева М. П., Гельбштейн А. И., Кинетика реакций окислительного хлорирования хлорметанов и их глубокого окисления на трегерных $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ катализаторах //Кин. и катализ. -1977. -Т. 18 N. 6. -С. 1472-1480

37. Флид М. Р., Простякова С. А., Вепрева Л. И., Исследование процесса оксихлорирования этилена на катализаторах с различными модификациями микросферической окиси алюминия //Тез. докл. 3 Всес. научн. конф. "Совр. сост. и перспект. развития теорет. основ произв. хлорорганич. продуктов", -Баку, 1981. -С. 62-63

38. Eichorn H-D., Jackh C., Mross W.-D., Schuler H., Activiti and selectivity relationship in the oxychlorination of ethylene on $\text{CuCl}_2\text{-KCl/Y-Al}_2\text{O}_3$ catalysts//Proc. of the 8th Int. Cong. of Catal. Berlin, 1984, : Berlin, 1984. -V. 4. -P. 647-656

39. Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я., Глубокое каталитическое окисление органических веществ-М.: Химия, 1985. -192 с.

40. Аглулин А. Г., Механизмы побочного окисления хлорметанов в реакциях окислительного хлорирования метана //Тез. докл. 5 Всесоюзн. конф по механизмам каталитических реакций, -Москва, 1990. -С. 113-114.

41. Gorin E., Fontana C. M., Kidder E. A., Chlorination of methane with copper chloride melts //Ind. Eng. Chem. -1948. -V. 40. -P. 2128-2134

42. Gorin E., Fontana C. M., Kidder G. A., Chlorination of methane with copper melts. Distribution of products //Ind. Eng. Chem-1948. -V. 40. -P. 2135-2138

43. Fontana C. M., Gorin E., Kidder G. A., Meredith C. S., Chlorination

водородов. Сообщ. 2. Изучение взаимодействия в системе медьсодержащий
СОЛЕВОЙ КОМПОНЕНТ -НОСИТЕЛЬ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА //Мод. АН
СССР. сер. хим. -1984. -С. 2180-2186.

54. Solomonik I. G., Kurlyandskaya I. I., Danyushevsky V. Ya., Jakerson
V. I., Thermolysis of copper chloride catalytic systems//Suppl. to the
Proceedings of the 8th ICTA, Bratislava. -1985. -P. 37-40

55. Свенцицкий Е. С., Воробьев В. Н., Талипов Г. Ш., Изучение координа-
ционных и валентных состояний ионов меди в $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ катализато-
рах методами электронной спектроскопии и ЭПР //Кинетика и
кат. -1977. -Т. 18. N1. -С. 201-206

56. Friedman R. M., Freeman J. J., Lytle F. M., Characterisation of CuO
 $/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts //J. Catal. -1978. -V. 55. N. 1. -P. 10-28

57. Хасанов Ф. Н., Воробьев В. Н., Талипов Г. Ш., Состояние ионов меди
в высокодисперсных системах CuO -силикагель и CuO -алюмосиликат//Ки-
нетика и кат. -1978. -Т. 19N. 3. -С. 730-736

58. Hierl R., Knozinger H., Urbach H. P., Surface properties and
reduction behavior of calcined $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CuO-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
catalysts// J. Catal. -1981. -V. 69. N. 2. -P. 475-486

59. Tominaga H., Ono Y., Keii T., Spectroscopic study of $\text{Cu}(2)$ ions
supported on silica gel by cation exchange method
//J. Catal. -1975. -V. 40. N. 2. -P. 197-202

60. Tominaga H., Kaneko H., Ono Y., Cation exchange of surface
proton on silica gel with cupric-ions//J. Catal. -1977. -V. 50. -P. 400-
406

61. Уторов Н. П., Бакши Ю. М., Базов В. П., Гельбштейн А. И., Исследова-
ние солевых катализаторов реакции оксихлорирования предельных уг-
леводородов спектральными методами //Тез. докл. 3 Всес. научн. конф.
"Современное сост. и перспективы разв. теор. основ произв. хлорооргани-
ческих прод." -Баку, 1981. -С. 116-117

62. Frike R., Neugebauer W., Chemische und physikalische Ionenadsorption aus wässriger Lösung an Aluminiumoxid//Naturwissenschaften. -1950. -V. 37. N. 18. -S. 427-430
63. Schafer H., Neugebauer W., Notiz zur anorganischen chromatographi// Naturwissenschaften. -1951. -V. 38. -S. 561-564
64. Brunelle J. P., Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides//Pure Appl. Chem. -1978. -V. 50. N. 9-10. -P. 1211-1229
65. Slama J. Kodeš Z., Chlorwasserstoffoxidation mittels sauerstoffes, katalysiert mit dampfen vor kupferchloriden//Collekt. Czech. Chem. Commun. -1969. -V. 34. N8. -P. 2379-2389
66. Avila P., Blanco I., Garcia-Fierro I. L. a. a., Active phase characterisation of oxychlorination catalysts // Studes in surf. sci. and catal. (Pt. B, New horiz. catal.), Amsterdam. -1981. -V. 7. -P. 1031-1039
67. Blanco I., Blanco R., Cortes A., Soria I. A., The influence of the support on the activity and selectivity of oxychlorination catalysis //Proc. of the 5th Int. Cong. of Catal., Florida, 1972, : North-Holland Publ. Co., 1973. -V. 2. -P. 905-912, diskus. 912-914
68. Blanco I., Fayos I., Garcia de la Banda I. F., Soria I., Study of supported copper chloride catalysts by Electron Paramagnetic Resonance and X-ray Diffraction// J. Catal. -1973. -V. 31. N. 2. -P. 257-263
69. Barber M., Sharpe P. K., Vickerman I. C., Studies of surface behavior of oxide catalysts by secondary ion mass spectrometry (SIMS). 1. The surface composition of copper containing spinel catalysts and their precursors // J. Catal. -1976. -V. 41. N. 2. -P. 240-248
70. Sharpe P. K., Vickerman I. C., Stacey M. M., The oxychlorination of

ethylene over copper containing spinel catalysts //Proc. of the 6th Intern. Congr. on Catal., London, 1976, -1977. -V. 1. -P. 225-232

71. Vickerman I. C., Catalytic properties of oxide solid solution // Catalysis. -1978. -V. 2. -P. 107-144

72. Власенко В. М., Курилец Я. П., Пинчук С. Г., Чернобривец В. Л., Устойчивость шинельного медьхромового катализатора в реакциях окисления хлористого водорода и окислительного хлорирования метана //Укр. хим. журн. -1985. -Т. 51. N. 9. - С. 933-937

73. Arcoja A., Cortes A., Seoane X. L., Soria I., Efecto promotor del ClK en catalisadores de oxicloration // Rev. Real acad. cienc. exact., fis. y natur., Madrid. -1980. -V. 74. N. 2. -P. 775-777

74. Arcoia A., Cortes A., Seoane X. L., Optimization of copper chloride based catalysts for ethylene oxyhydrochlorination //Can. J. Chem. Eng. -1982. -V. 60. N. 1. -P. 55-60

75. Baiker A., Holstein W. L., Impregnation of alumina with copper chloride - modeling of impregnation kinetics and internal copper profiles //J. Catal. -1983. -V-84. N. 1. -P. 178-188

76. Zipelli C., Bart I. C. I., Petrini G. a. a., Study of CuCl_2 supported on SiO_2 and Al_2O_3 //Z. anorg. allg. Chem. -1983. -V. 502. N. 7. - S. 199-208

77. Lyttle I. A., Kenney C. N., A microstructural study of a supported liquid phase oxychlorination catalyst //J. Catal. -1985. - V. 95. N. 1. -P. 23-29

78. Zhang Rexin, Zhong Benhui, Liang Jude, Hu Mei, Studi of copper catalysts used in oxygen based oxychlorination of ethylene // Chinese J. Appl. Chem. -1986. -V. 3. N. 5. -P. 22-27

79. Fortini E. M., Garsia C. L., Resasco D. E., Stabilization of the active phase by interaction with the suport in CuCl_2 oxichlorination catalysts // J. Catal. -1986. -V. 99. N. 1. -P. 12-18

80. Дмитриева М. П., Бакши Ю. М., Гельбштейн А. И., Исследование механизма и кинетики аддитивного оксихлорирования олефинов. 4. Влияние состава медьсодержащего солевого катализатора с носителем γ - Al_2O_3 на кинетические параметры отдельных стадий реакции // Кинетика и кат. -1991. -Т. 32. N. 1. -С. 85-91

81. Курляндская И. И., Соломоник И. Г., Кудрявцева Т. Ф. и др., Особенности формирования металлхлоридных нанесенных катализаторов процессов окислительного хлорирования и гидрохлорирования в отсутствие растворителей // Тез. докл. 2 Всес. совещ. "Научные основы пригот. и технологии катализаторов", Минск, 1989. -С. 135-136

82. Arena G., Cali R., Rizzarelli E., Sammartano S., Thermodynamic study on the formation of the cupric ion hydrolytic species // Th. Acta. -1976. -V. 16. N. 3. -P. 315-321

83. Neher-Neuman E., On the hydrolysis of the copper (2) ion $\text{Cu}(2+)$ in 3M $(\text{Na})\text{ClO}_4$ medium at high copper (2) ion concentrations and 25 C // Acta Chim. Scand. -1984. -A 38. -P. 517-520

84. Walter-Levy L., Goreaud A.-M., Goreaud M., Sur la formation des chlorures basiques cuivriques par voie seche. 1. -Reactions de l'hydroxyde cuivriques sur les chlorures cuivriques anhydre at hydrate de 25 a 250 C // Bull. Soc. Chim. Fr. -1970. -N. 8-9. -P. 2789-2800

85. Walter-Levy L., Goreaud M., Sur la formation des chlorures basiques cuivriques par voie seche. 2. Thermoluse des chlororures neutres et basiques // Bull. Soc. Chim. Fr. -1971. -N. 2. -P. 444-450

86. Ramamurthy P., Secco E. A., Studies on metall hydroxy compounds. 7. Thermal analysis of copper derivatives // Can. J. Chem. -1969. -V. 47. N. 12. -P. 2185-2190

87. Ramamurthy P., Secco E. A., Addendum: Studies on metall hydroxy compounds. 8. Heats of decomposition of twelve copper halide derivatives // Can. J. Chem. -1969. -V. 47. N. 12. -P. 2303-2304

88. Sarkey I. B., Lewin S. Z., Thermochemical properties of the copper (2) hydroxychlorides // Th. Acta -1972. - V. 2. №-D. 100-101
89. Wells A. F., The crystal structure of atacamite and the crystal chemistry of cupric compounds // Acta cryst. -1949. -V. 2. -P. 175-180
90. Strohmaier B. R., Leyden D. E., Scot Feild R., Hercules D. M., Surface spectroscopic characterication of Cu/Al₂O₃ catalysts// J. Catal. -1985. -V. 94. -P. 514-530
91. Власенко В. М., Феценко Л. В., Жигайло Я. В. и др., Изучение условий приготовления и физико-химических и каталитических свойств алюминатов некоторых металлов. Сообщ. 1. Изучение условий получения контактов на основе алюминатов меди, цинка, никеля, кобальта и железа с высокоразвитой поверхностью // Катализ и катализаторы. -1971. -вып. 8. -С. 61-68
92. Ishiguro T., Kitazawa A., Mizutani N., Kato M., Single-crystal growth and crystal structure refinement of CuAlO₂ // J. Solid State Chem. -1981. -V. 40. N. 2. -P. 170-174
93. Harrison L. G., Ng C. F., Reactivity and catalytic activity of copper chlorides. Part. 3. Evidence on defect structure of CuCl_x (1 ≤ x ≤ 2) from X-ray diffraction, Electrical conductivity and magnetic susceptibility // Trans. Farad. Soc. -1971. -V. 67. -P. 1810-1820
94. Badachhane S. B., Goswai A., A new type of spinel from cuprous chloride // J. Phys. Soc. Japan. -1962. -V. 17. Suppl. B-11. -P. 249
95. Brinc C., Mac Gillavry C. H., The crystal structure of K₂CuCl₃ and isomorphous substances // Acta Crist. -1949. -V. 2. -P. 158-163
96. Willet R. D., Dwiggins C., Kruh R. F., Rundle R. E., Crystal structure of KCuCl₃ and NH₄CuCl₃ // J. Chem. Phys. -1963. -V. 38. N. 10. -P. 2429-2436
97. Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В., Федосеева Н.

В., Фазовые переходы в кристаллах галлоидных соединений АВХ - Новосибирск, 1981. - 264 с.

98. Александров К. С., Федосеева Р. В., Слевакова И. П., Магнитные фазовые переходы в галлоидных кристаллах - Новосибирск, 1983. - 192 с.

99. Дробот Д. В., Писарев Е. А., Взаимосвязь структур галогенидов и оксидов тяжелых металлов // Коорд. хим. - 1983. - Т. 9. №9. - С. 1273-1283

100. Harrison L. G., Ng C. F., Reactivity and catalytic activity of copper chlorides.

Part 1. Kinetics of the reaction of CuCl_x with chlorine // Trans. Far. Soc. - 1971. - V. 67. №6. - 1787-1800

Part 2. Catalysis of the chlorination of propane by CuCl_x ($1 \leq x \leq 2$) // Trans. Far. Soc. - 1971. - V. 67. №6. - 1801-1809

101. Harrison G. L., Prasad M., Reactivity and catalytic activity of copper chlorides. Part 4. Electrical properties and acceptor levels produced in CuCl by Cl_2 gas // J. Chem. Soc., Far. Trans. 1. - 1974. - V. 70. №3 - P. 471-483

102. Ng C. F., Leung K. S., Catalytic activity of mixed copper chlorides (CuCl_x , $1 \leq x \leq 2$). 1. Defect structure and catalytic dehydrochlorination of tert-butyl chloride // J. Catal. - 1981. - V. 67. №2. - P. 410-423

103. Hall P. G., Heaton P., Rosseinsky D. R. a. a., Oxychlorination catalysis. Ethylene adsorption and conductivity studies on copper chlorides // J. Chem. Soc., Far. Trans. 1. - 1983. - V. 79. №2. - P. 343-361

104. Hall P. G., Heaton P., Rosseinsky D. R., Adsorption and conductivity studies in oxychlorination catalysis. Part 3. The ethene-transition-metal chloride interaction // J. Chem. Soc., Far. Trans. 1. - 1984. - V. 80. №11. - P. 3059-3070

105. Радченко Е. Д., Нефедов Б. К., Алиев Р. Р., Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки - М.: Химия, 1987.

-224 с.

106. Сеттерфилд Ч., Практический курс гетерогенного катализа -М.: Мир, 1984. -520 с.

105. Dollimore D., The use of thermal analysis in studying catalysts and the chemisorption process //Th. Acta. -1981. -V. 50. N1-3. -P. 123-146

108. Cocke D. L., Johnson E. D.; Merrill R. P., Planar model for alumina based catalysts // Catal. Rev. -Sci. Eng., -1984. -V. 26. -P. 163-231

109. Ушаков В. А., Мороз Э. М., Рентгенографическое исследование оксидов алюминия. 2. Полнопрофильный рентгеновский анализ низкотемпературных форм // Кинетика и кат. -1985. -Т. 26. N4. -С. 968-972

110. Mastikhin V. M., Krivoruchko O. P., Zolotovskii B. P., Buyanov R. A., Study of lokal environment and cation distribution in Al(3) oxides by Al-NMR with sampl rotation at a "magic angle" //React. kinet. catal. lett. -1981. -V. 18. N1-2. -P. 117-120

111. John C. S., Alma N. C. M., Haus G. R., Characterization of transitional alumina by solid-state magic angle spinning aluminium NMR //Appl. Catal. -1983. -V. 6. -P. 431-346

112. Криворучко О. П., Мастихин В. М., Золотовский Б. П. и др., О новом координационном состоянии ионов Al(3) в гидроксидах алюминия //Кинетика и кат. -1985. -Т. 26. N3. -С. 763-766

113. Парамзин С. М., Золотовский Б. П., Зайковский В. И. и др., Формирование псевдобемита при старении γ -Al₂O₃ //Кинетика и кат. -1991. -Т. 32. N1. -С. 234-237

114. Colombau Ph., Lucazean G., Vibrational study and conduction mtchanism in β -alumina. 1. Stoichiometric β -alumina //J. Chem. Phys. 1980. -V. 72. N2. -P. 1213-1224

115. Seevers R., de Nuzzio I., Farrington G. C., Ion transport Ca(2+),

Sr(2+), Ba(2+) and Pb(2+) Beta "aluminas //J. of Solid State Chem. -1983. -V. 50. N2. -P. 146-152

116. Неймарк И. Е., Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов - Киев, : Наукова думка, 1982. -216 с.

117. Чукин Г. Д., Природа гидроксильных групп и термостабильность твердого тела // в кн. Оптические методы в адсорбции и катализе - Алма-Ата, : Наука, 1984. - С. 55-70

118. Моррисон С., Химическая физика поверхности твердого тела-М, : Мир, 1980. -488 с.

119. Молодоженюк Т. Б., Изучение условий формирования структуры и свойств носителей для катализаторов конверсии на основе алюминатов магния и кальция-Ташкент, 1982. -224 с.

120. Паукштис Е. А., Юрченко Э. Н., Применение ИК-спектроскопии для исследования кислотно-основных свойств гетерогенных катализаторов // Усп. хим. -1983. -Т. 52. N3. -С. 426-454

121. Цыганенко А. А., Мардилович П. П., Лысенко Г. И., Трохимец А. И., Гидроксильный покров и электроноакцепторные центры поверхности оксида алюминия //в сб. "ИК-спектроскопия в исследовании поверхности. Успехи фотоники. Вып. 9"-Л. -1987. -С. 26-60

122. Казанский В. В., ИК-спектроскопия диффузного рассеяния и ее новые возможности при изучении хемосорбированных частиц и структуры поверхности окисных катализаторов //Изв. АН СССР, сер. хим. -1984. -С. 40-51

123. Золотовский В. П., Парамзин С. М., Пельменщиков А. Г. и др. Закономерности образования парных центров в оксиде алюминия и их адсорбционные свойства // Кинетика и кат. -1989. -Т. 30. N6. С. 1439-1443

124. Schubart W., Knozinger H., Chemisorbtion of carbon dioxide and etene on γ -Al₂O₃. A thermal desorbtion spectroscopy stady //Z. Phys. Chem., Neue Folge. -1985. -V. 144. -P. 117-130

125. Киселев А. В., Лыгин В. И., Инфракрасные спектры поверхностных соединений - М.: Наука, 1972. - 450 с.
126. Огенко В. М., Ивашкевич В. Г., Чуйко А. А., Исследование структурных изменений частиц кремнезема в процессе дегидратации и хемосорбции // Теор. и эксперим. химия. - 1985. - Т. 21 № 6. - С. 745-748
127. Elliott H. A., Huang C. P., The adsorption characteristics of Cu(2) in the presence of chelating agents // J. Coll. Interf. Sci. - 1979. - V. 70. N1. - P. 29-45
128. Baily R. R., Wightman N., Interaction of gaseous hydrogen chloride and water with oxide surfaces. 1. Alumina // J. Coll. Interf. Sci. - 1979. - V. 70. N1. - P. 112-123
129. Танабе К., Твердые кислоты и основания - М.: Мир, 1973. - 183 с.
130. Szabo Z. G., Jo'ver' B., Surface basicity and alcohol dehydration activity. A comparative study of ζ , θ , and α -aluminas // Proc. of the 5th Int. Cong. on Catal., Florida, 1972. - North-Holland Publ. Co., 1973. - V. 1 - P. 833-844
131. Scokart P. O., Amin A., Defosse C., Rouxet P. G., Direct probing of the surface properties of alkali-treated aluminas by infrared and X-ray photoelectron spectroscopy // J. Phys. Chem. - 1981. - V. 85. N10. - P. 1408-1412
132. Машкина А. В., Паукштис Е. А., Яковлева В. Н., Активность основных катализаторов в реакции метанола с сероводородом // Кинетика и кат. - 1988. - Т. 29. N5. - С. 1174-1180
133. Цымбал Т. В., Доронин В. П., Альт В. Я. и др., Исследование взаимодействия H_2PtCl_6 с галлоидированной $\gamma-Al_2O_3$ // Научные основы пригот. кат., тез. докл. Всес. совещ. - Новосибирск, 1983. - С. 104-105
134. Castro A. A., Scelza O. A., Baronetti G. T. a. a., Chlorine adjustment in Al_2O_3 and Naphta reforming catalysts // Appl. Catal. - 1983. - V. 6. - P. 347-353

135. Massoth F. E., Kiviat F. E., Reaction of HCL with an alumina catalysts at elevated temperatures //Proc. of the 5th Int. Cong. on Catal., Florida, 1972. -North - Holland Publ. Co, 1973. -V. 1. -P. 807-816, dissk. 816-817

136. Муганлинский Ф. Ф., Гусейнзаде Э. М., Усенко М. И., Исследование влияния воды на процесс окисления хлористого водорода в импульсном микрокаталитическом режиме // Совр. состояние и перспект. разв. теор. основ пр-ва хлорорганич. продуктов, тез. докл. 3 Всес. научн. конф. - Баку, 1981. -С. 34

137. Муганлинский Ф. Ф., Мамедов Б. Б., Усенко М. И., О стадии гетерогенного катализа в процессе окислительного хлорирования //Совр. состояние и перспект. разв. теор. основ пр-ва хлорорганич. продуктов, тез. докл. 3 Всес. научн. конф. - Баку, 1981. -С. 30

138. Семенская И. А., Оранская О. М., Шмуляковский Я. Э. и др. Изучение кислотности хлорированной окиси алюминия методом инфракрасной спектроскопии // в сб. "Каталитические превращения парафиновых углеводородов"-Л, 1976. -С. 64-71

139. Мардилович П. П., Лысенко Г. Н., Купченко Г. Г., Трохимец А. И., Новые данные о характере модифицирующего действия водных растворов HCl на электроноакцепторные центры Al_2O_3 // "Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе", тез. докл. 9 Всесоюзн. школы-семинара, Иркутск, 1986

140. Kang Yoonok, Skiles J. A., Wightman J. P., Interaction of gaseous hydrogen chloride and water with oxide surface. 2. Quartz //J. Phys. Chem. -1980. -V. 84. N12. -P. 1448-1453

141. Pohlele W., Fink P., Adsorptionseigenschaften und struktur von chemisch modifizierten SiO_2 -und Silikatoberflächen IR-untersuchungen des Hydrations-und Dehydrations-verhaltens von chlorid-modifizierten Aerosiloberflächen //Z. Chem. -1972. -V. 12. N10. -

P. 394-395

142. Mc Daniel M. P., Surface halides of silica. I. Chloride // J. Phys. Chem. -1985. -V. 85. N5. -P. 532-537

143. Gati G., Knozinger H., Cyclohexanisomerisierung an einem chlorierten γ - Al_2O_3 -katalysator // Z. Phys. Chem., Neue Folge. -1972. -V. 78. N5-6. -S. 243-256

144. Pap I. S., Berto'ti I., Mink Gy., TG study on the reaction of γ - Al_2O_3 by CCl_4 . Part 1. Kinetic model for the chlorination process // Th. Acta. -1984. -V. 79. -P. 69-81

145. Pap I. S., Berto'ti I., TG study on the reaction of γ - Al_2O_3 by CCl_4 . Part 2. Influence of the mass transport processes // Th. Acta -1984. -V. 79. -P. 83-90

146. Podor B., Berto'ti I., MS study on chlorination reactions of γ - Al_2O_3 by CCl_4 // Th. Acta. -1982. -V. 56. N2. -P. 209-215

147. Berto'ti I., Pap I. S., Mink Gy. a. a., TG study on the reaction of γ -alumina with SiCl_4 // Suppl. to the Proc. of the 8th ICTA, Bratislava, 1985. -P. 33-36

148. Berto'ti I., Pap I. S., To'th A., Sze'kely T., Kinetics of γ -alumina chlorination by tetrachloethylene // Th. Acta. -1981. -V. 44. N. 3. -P. 333-336

149. Баяр Б., Евдокимов В. И., Хемосорбция хлора на окислах металлов // 12-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Реф. докл. и сообщ. N7, Тез. докл., предст. иностр. учеными-М, 1981. -С. 12-14

150. Reti F., Berto'ti I., Mink Gy., Pap I. S., TG and DSC studies of the surface reaction of γ - Al_2O_3 with Cl_2 // Suppl. to the Proc. of the 8th ICTA, Bratislava, 1985. -P. 71-75

151. Berto'ti I., Sze'kely T., To'th A., TG and morphological study on the chlorination of α - Al_2O_3 // Proc. 2nd Eur. Symp. Therm. Anal., Aberdeen, 1-4 Sept. 1981, London. -1981. -P. 368-371

152. Щетинин Л. К., О поведении Al_2O_3 и SiO_2 при нагревании в токе $Cl_2 + CO$ // Изв. вузов, цветн. метал. - 1982. - №1. - С. 19-16

153. Соломоник И. Г., Курляндская И. И., Ашавская Г. А., Якерсон В. И., Каталитические системы процессов окислительного хлорирования углеводородов. Сообщ. 4. Рентгенографическое исследование формирования катализаторов на носителях различных классов // Изв. АН СССР, сер. хим. - 1986. - С. 766-772

154. Pomoni P., Vickerman I. C., An interpretation of the activity behavior of model oxide solid solutions catalysts on the basis of a solid-state polaron hopping mechanism // J. Catal. - 1978. - V. 55. N1. - P. 88-99

155. Шадманов К. К., Воробьев В. Н., Камиллов Х. М., Разиков К. Х., Условия протекания валентных переходов $Cu(3+) \rightarrow Cu(2+) \rightarrow Cu(+) \rightarrow Cu(0)$ в нанесенных $CuO-Al_2O_3$ катализаторах окисления // Катализ и каталитические процессы производства химико-фармацевтических препаратов, тез. докл. 1 Всес. конф. - М., 1985. - ч. 1. - С. 65-67

156. Pospisil M., Taras P., The effect of preparation conditions and the ionizing radiation on the kinetics of cupric oxide by hydrogen // Coll. Czech. Chem. Commun. - 1977. - V. 42. N. 4. - P. 1266-1277

157. Давтян О. К., Кинетика и катализ химических и электродных процессов - Ереван, : Изд. АН Арм. ССР, 1984. - 385 с.

158. Джонсон Д., Термодинамические аспекты неорганической химии - М., : Мир, 1985. - 328 с.

159. Жузе В. П., Старченко И. Н., Электропроводность и термоэлектрические свойства высшего окисла меди Cu_2O_3 // ЖЭТФ. - 1940. - Т. 10. N3. - С. 331-340

160. Scholder R., Voelskow V., Uber cuprate (3) // Z. Anorg. Allg. Chem. -

1951. -V. 266. N4-5. -S. 256-268

161. Hesterman K., Happe R.,

a) Die Kristallstruktur von $KCuO_2$, $RbCuO_2$ und $CsCuO_2$

b) Zur Kristallstruktur von $NaCuO_2$

c) Ein neues Oxocuprat (3): Na_3CuO_3

//Z. Anorg. Allg. Chem. -1969. -V. 367. -S. 249-260 (a); 261-269 (b);
270-274 (c)

162. Arjomand M. M., Machin D. I., Oxide chemistry. Part 2. Ternary oxides containig copper in oxidation state 1,2,3 and 4//J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1975. -V. 11. -P. 1061-1066

163. Kirschenbaum L. I., Rush I. D., Polipeptide complexes of silver (3) //JACS. -1984. -V. 106. N4. -P. 1003-1010

164. Datta D., Chakravorty A., Electron transfer in authentic triangular copper (2) trimers with a Cu_3X ($X=O$ or OH) core. The $Cu(2)_2Cu(3) - Cu(2)_3$ and $Cu(2)_3 - Cu(1)Cu(2)$ couples //Inorg. Chem. -1982. -V. 21. N. 1. -363-368

165. Клиноква Л. А., Барковский Н. В., О кислородном индексе и содержании ионов трехвалентной меди в купратах бария //СФХТ. -1991. -Т. 4. N3. -С. 526-530

166. Барановский В. И., Сизова О. В., Электронная структура оксидов меди, валентные состояния меди и кислорода и спин-спиновые взаимодействия в $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ и $YBa_2Cu_3O_6$ //Ж. структ. хим. -1991. -Т. 32. N1. -С. 3-10

167. Захарчук Н. Ф., Кравченко В. С., Ромашко А. И. и др., Исследование зарядовых состояний меди и кислорода в фазах $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ методом вольтамперометрии твердых фаз //Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук-1990. -Т. 1. -С. 50-60

168. Ливер Э., Электронная спектроскопия неорганических соединений-М.: Мир, 1987. -ч. 1. -493 с.; ч. 2. -445 с.

169. Carlson B., Wettermark G., Optical properties of metallic copper in relation to the photochromic system $CuCl(s)-H_2O(l)$ //J.

Photochem. -1976. -V. 5. N. 3-4. -P. 321-328

170. Creighton I. A., Avasar M. S., Waitz D. A. a. a. Surface-enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on aqueous copper colloids // J. Phys. Chem. -1983. -V. 87. N24. -P. 4793-4799

171. Allen G. C., Hush N. S., Intervalence-transfer absorption. Part 1. Qualitative evidence for intervalence - transfer absorption in inorganic systems in solution and in the solid state // Prog. inorg. chem. -1967. -V. 8. -P. 357-389

172. Hush N. S., Intervalence transfer absorption, theoretical considerations and spectroscopic data // Prog. inorg. chem. -1967. -V. 8. -P. 391-444

173. Укше Е. А., Леонова Л. С., Бухун Н. Г., Газы в расплавленных солях // Ионные расплавы-Киев, : Наукова думка, 1974. - вып. 1. - 98 с.

174. Сухов Н. Л., Акиншин Н. А., Ершов Б. Г., Импульсный радиолиз водных растворов одновалентной меди // ХВЭ. -1986. -Т. 20. N5. -С. 392-396

175. Stevenson K. L., Braun I. L., Davis D. D. a. a. Luminiscence and ultraviolet photoinduced electron transfer in chlorocuprate(1) complexes in aqueous solution at room temperature // Inorg. Chem. - 1988. -V. 27. -P. 3472-3476

176. Ferrandi G., Photochemical primary processes in copper(1) complexes. A probe for charge transfer to ligand excited state // Inorg. Chem. -1978. -V. 17. N5. -P. 1370-1372

177. Hilden D. L., Gregory N. V., Vapor-phase adsorbance and thermodynamic properties of cuprous chloride and cuprous bromide // J. Phys. Chem. -1972. -V. 76. N11. -P. 1632-1637

178. Ringeissen I., Nikitine S., Lewonczuk S., Jung C., The optical constants of CuCl in the excitonic spectrum // Polaritons. Proc. 1st

Taormina Res. Conf. Struct. Metter, 1972. - N. Y. e. a., 1974. - P. 203-207

179. Goldman A., Band structure and optical properties of tetrahedrally coordinates Cu- and Ag-halides // Phys. Stat. Sol. (B). - 1977. - V. 81. N1. - P. 9-47

180. Chhonkar N. S., Studies on the absorption spectra of Cu(2+) ion in aqueous solution on in different organic solvents // Z. Phys. Chem., DDR. - 1972. - V. 250. N5-6. - S. 290-306

181. Волков С. В., Буряк Н. И., Бабушкина О. Б., Исследование электронных спектров поглощения и координации меди(2) в кристаллах и расплавах CuCl_2 // Ж. неорг. хим. - 1981. - Т. 26. N8. - 2026-2030

182. Уторов Н. П., Бакши Ю. М., Базов В. П., Гельбштейн А. И., Спектроскопическое исследование комплексов двухвалентной меди, образующихся в системах $\text{CuCl}_2 - \text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) // Коорд. хим. - 1982. - Т. 8. N. 4. - С. 489-493

183. Шинкаренко В. Г., Ануфриенко В. Ф., Спектроскопическое изучение состояний двухвалентной меди в окисном медномагниево катализаторе // Теор. и exper. хим. - 1976. - Т. 12. N2. - С. 270-274

184. Willet R. D., Liles O. L., The electronic absorption spectrum and bonding in the $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ dimer // Inorg. Chem. - 1967. - V. 6. N9. - P. 1666-1669

185. Mulac W. A., Myerstein D., Properties of copper (2) hidride formed in the reaction of aquacopper (1) ions with hydrogen atom. A pulse radiolytic study // Inorg. Chem. - 1982. - V. 21. N5. - P. 1782-1784

186. Яцимирский К. Б., Лу Чжао До, Спектры поглощения комплексных соединений трехвалентной меди в растворе // ЖНХ - 1961. - Т. 6. - С. 1127-1134

187. Свенцицкий Е. С., Воробьев В. Н., Хасанов Ф. Н., Талипов Г. Ш., Валентные состояния ионов меди и оптические свойства системы

CuO-MgO // Теор. и эксперим. хим. -1977. -Т. 14. -С. 239-243

188. Давыдов А. А., ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов - Новосибирск, : Наука, 1984. -241 с.

189. Zuberbuhler A., Kaden Th., Kupfercomplexe von Bisamiden. 4. UV-Banden binuclear koordinationsverbindungen ohne Cu-Cu-Bindungen // Helv. Chim. Acta. -1968. -V. 51. N. 7. -P. 1805-1811

190. Обвинцева Л. А., Гутман Э. Е., Бакши Ю. М. и др. Исследование взаимодействия молекулярного хлора с полупроводниковыми окислами металлов методом электропроводности // ЖФХ. -1984. -Т. 58. N3. -С. 683-687

191. Тимченко А. П., Кинетика окисления хлор-анионов катионами меди (2) в расплавах смеси KCl-LiCl // в сб. Термодинамические и электрохимические свойства ионных расплавов-Киев, : Наукова думка, 1984. -С. 152-155

192. Tsugio Kitamura, Shinjiro Kobayashi, Hiroshi Taniguchi, Photolysis of vinyl halides preferential formation of vinyl cations by copper (2) salts // JACS. -1986. -V. 108. N10. -P. 2641-2645

193. Beckwith A. L. I., Zavitsas A. A., Allyl oxidation by peroxy esters catalyzed by copper salts. The potential for stereoselective syntheses // JACS. -1986. -V. 108. N26. -P. 8230. 8234

194. Фурман А. А., Неорганические хлориды (химия и технология) -М, : Химия, 1980. -416 с.

195. Руководство по препаративной неорганической химии, под. ред. Брауэра Г. -М, : Изд. ин. лит. -1956. -468 с.

196. Курляндская И. И., Трегер Ю. А., Якерсон В. И., Соломоник И. Г. и др. Способ приготовления катализатора для получения хлоруглеводородов C₁-C₃ // Авт. свид. СССР N 1287359 от 01.10.1986

197. ASTM, Powder diffraction file. Data cards inorganic section, 197 // Publ. by the ICPDS, Pennsylvania, USA

198. Дулов А. А., Абрамова Л. Б., Рубинштейн А. М., Новый метод фазово-структурного анализа, основанный на измерениях электропроводнос-

ти//Кинетика и кат.-1979. -Т. 20. N4. -С. 931-938

199. Дулов А. А. ,Абрамова Л. Б. ,Возможности метода электропроводности в исследованиях катализаторов //Кинетика и кат. ,Итоги науки и техники -ВИНИТИ АН СССР. -1984. -Т. 12. -С. 144-194

200. Кортюм Г. ,Браун В. ,Герцог Т. ,Принципы и методика измерений в спектроскопии диффузионного отражения //Усп. физ. наук. -1967. -Т. 85. N. 2-С. 365-380

201. Паукштис Е. А. ,Юрченко Э. Н. ,Методическая разработка тестирования поверхности льюисовских центров по ИК-спектрам адсорбированного СО // ИК СО АН СССР, 1986. -5 с.

202. Хейфец Л. И. ,Неймарк А. В. ,Разработать новые эффективные методы расчетов структуры пористых катализаторов и носителей для процессов хлорорганического синтеза -М,ГОСНИИХЛОПРОЕКТ. -1986. - 85 с

203. Брунауэр С. ,Адсорбция газов и паров -М, : Изд. ин. лит. ,1948

204. Грег С. ,Синг К. ,Адсорбция,удельная поверхность,пористость-М, : Мир,1984. -306 с.

205. Гринберг С. Б. ,Изучение закономерностей подбора катализаторов реакций гидрохлорирования адсорбционными методами -М,.-1975. -202 с.

206. Джейкок М. ,Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз -М, : Мир,1984. -269 с.

207. Erlich G. ,Energy parameters in adsorption //J. Chem. Phys. -1962. -V. 36. N6. -P. 1499-1503

208. Ball M. C. ,Coulter R. F. M. ,Thermal studies on halides and basic halides of copper (2) //J. Chem. Soc. A. -1968. -N. 6. -P. 1417-1419

209. Ramamurthy P. ,Secco E. A. ,Metal hydroxy compounds. 12. Thermal analyses,decomposition kinetics and infrared spectra of copper basic oxysalts //Can. J. Chem. -1970. -V. 48. N22. -P. 3510-3519

210. Wynne A. M. ,Wendland W. W. ,Reactions of copper (1,2) salts in a potassium chloride matrix. A differential scanning calorimetry

study //Th. Acta -1976. -V. 15, N3. -P. 295-300

211. Шукарев С. А., Оранская М. С., О термической устойчивости галогенидов меди // ЖОХ. -1954. -Т. 24. -С. 1926-1931

212. Williams I. R., Wendlandt W. W., A high pressure differential thermal analysis apparatus //Th. Acta. -1973. -V. 7. N4. -P. 269-274

213. Рудько П. К., Яглов В. Н., Новиков Г. И., Термическая дегидратация $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ //ВИНИТИ -N. 2743-76 деп.

214. Воробей М. П., Скиба О. В., Взаимодействие дихлорида меди с хлоридами натрия, калия и уранила в системах NaCl-CuCl_2 , KCl-CuCl_2 , $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-CuCl}_2$ //ЖНХ. -1970. -Т. 15. N5-С. 1414-1417

215. Etter D. E., Wiedenhaft C. I., Reactions of cuprous chloride with container materials at elevated temperature //Th. Acta. -1980. -V. 38. N3. -P. 351-354

216. Sachtler W. M. H., Helle I. N., Thermodynamic investigation of Deacon-type catalysts //Chemisorbtion and Catalysis, Proc. of a conf. organized by the Inst. of Petroleum and held 25-30 okt. 1970. -1970. -P. 31-45

217. Коржуков Н. Г., Кабонин Ю. Б., Диаграммы плавкости систем $\text{FeCl}_2\text{-CuCl}_2$ и $\text{CoCl}_2\text{-CuCl}_2$ //Вестн. МГУ, сер. хим. -1966. -N. 2-С. 66-68

218. Коржуков Н. Г., Псалидас В. С., О полиморфизме CuCl_2 //Вестн. МГУ, сер. хим. -1968. - N5. -С. 54-56

219. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И., Строение вещества -М.: Высшая школа, 1970. -С. 89

220. Lorenz M. R., Prener I. S., Preliminary study of a high-temperature phase in cuprous chloride //Acta Crystallogr. -1956. -V. 9. -P. 538-539

221. Mirabel Ph., Determination of the liquidus curves of copper (1) chloride -potassium chloride and copper (1) chloride -rubidium chloride system //C. R. Acad. Sci., ser. C. -1971. -V. 272. N6. -P. 534-537

222. Драганова Д., Вграждане на хетеровалентни йонни примеси в алкални халогениди при кристаллизация на раствори. 1. Вграждане на двухвалентните йони на Cd, Mn, Cu, Co, Ni в кристали на калиев хлорид // Годгалин. Софийск. ун-т., хим. фак., 1970-1971, -1973. -Т. 65. -С. 453-469

223. Bloom H., Williams D. I., A mass spectrometric study of the vapors above the molten salt systems lithium chloride-copper (1) chloride, potassium chloride - copper (1) chloride, lithium bromide - copper (1) bromide and sodium iodide - copper (1) iodide // J. Chem. Phys. -1981. -V. 75. N9. -P. 4636-4646

224. Williams D. I., Mass spectrometric study of the vaporization of the alkali chloride - cuprous chloride systems // Austr. J. of Chem. - 1982. -V. 35. N8. -P. 1531-1535

225. Wagner L. C., Robert P., Grundstaff Q., Grimley R. T., A mass spectrometric study of the fragmentation of the cuprous chloride vapor system // Int. j. mass spectrom. and phys. -1974. -V. 15. N3. -P. 255-270

226. Макатун В. Н., Строение неорганических гидратов и реакции их дегидратации - Минск, 1985 // Автореф. дис. д. х. н.

227. Пат. США N 4380682

228. Neuman G., Mangantrichlorid und Chlorocupfersauren // Monatshefte für chem. und verwandelte Teile anderer Wissenschaften. -1894. -V. 15. -S. 489-493

229. Чатыкян М. Т., Алиев Р. К., Налбандян А. Б., Исследование поверхности стекол, применяемых для реакторов при изучении газофазных реакций // Армянск. хим. журн. -1981. -Т. 34. -С. 535-537

230. Гаевский В. Н., Потапович А. К., Лафер Л. И., Якерсон В. И., ИК-спектры катализаторов и адсорбированных молекул. Сообщение

31. Гидроксильный покров подложки алюмоплатиновых катализаторов и

его взаимодействие с ионами Cl^- , Na^+ , парами H_2O и NH_3 //Изв. АН СССР, сер. хим. -1981. -С. 2198-2203

231. Козлов Н. С., Козляк М. И., Дмитриева А. П., Влияние аниона медной соли на сорбцию меди на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ее каталитическую активность // Весті АН БССР, сер. хім. н. -1981. -№6. -С. 12-15

232. Козлов Н. С., Дмитриева А. П., Козляк М. И., Сорбция меди и кислотность окиси алюминия //Весті АН БССР, сер. хім. н. -1981. -№3. -С. 32-36

233. Кудрявцева Т. Ф., Феофанова Н. М., Гужновская Т. Д., Исследование селективности катализаторов в процессе окислительного хлорирования этана //3 Всес. научн. конф. "Совр. сост. и перспект. разв. теорет. основ производства хлорорг. продуктов", Баку, 1981, тез. докл. -1981. -С. 90-91

234. Уббелоде А. Р., Расплавленное состояние вещества -М.: Металлургия, 1982. -С. 37

235. Рихтер К. Г., Рентгенографическое исследование аморфных и мелкокристаллических катализаторов методом радиального распределения атомов //в сб. Методы исследования каталитических систем. 1. Рентгенография катализаторов -Новосибирск, 1977. -С. 5-41

236. Krivoruchko O. P., Plyasova L. M., Zolotovskii L. M., Buyanov R. A., Influence of the initial morphology of boehmite on the structural regularities of spinel $\text{Al}(\text{III})$ oxides //React. Kinet. Catal. Lett. -1983. -V. 22. N3-4. -P. 375-378

237. Ketchik S. V., Plyasova L. M., Seredkin A. E., Kostrov V. V., Morosov L. N., X-ray studies of supported copper-aluminium catalysts //React. Kinet. Catal. Lett. - V. 14. N4. -P. 429-434

238. Варламов В. И., Комаров В. С., Физико-химические и каталитические свойства окисных катализаторов со шпинельной структурой и структурой перовскита //Весті АН БССР, сер. хім. н. -1981. -N. 2. -С. 43-46

239. Ушаков В. А., Мороз Э. М., Рентгенографическое исследование оксидов алюминия. 1. Анализ дифракционных картин //Кинетика и кат. -1985. -

Т. 26. N4. -С. 963-967

240. Резницкий Л. А., Гузев А. С., Энергия предпочтения ионов и энергетика координационных полиэдров //Химическая термодинамика и равновесия(Итоги науки и техники, ВИНТИ АН СССР), М. -1978. -Т. 4. -С. 79-117

241. Мурин И. В., Суперионные проводники. Аномально высокая ионная проводимость в неорганических хлоридах. Проблема суперионной проводимости//Изв. СО АН СССР, сер. хим. н. -1984. -вып. 1. N2. -С. 53-61

242. Mross W. -D., Alkali doping in heterogenous catalysis//Catal. Rev. -Sci. Eng. -1983. -V. 25. N4. -P. 591-637

243. Morarin V. V., Mills R., A study of water adsorbed on silica by adsorption. DTA and NMR techniques //Z. fur Phys. Chem., Neue Folge. -1972. -V. 78. N5-6. -P. 298-310

244. Морозов Л. Н., Костров В. В., Кулева Т. И., Модифицирование поверхности γ - Al_2O_3 в технологии нанесенных катализаторов //Научные основы пригот. катализат., тез. докл. Всес. совещ., Новосибирск, 1983. -1983. -С. 154-155

245. Лунина Е. В., Акцепторные свойства оксида алюминия и алюмоплатиновых катализаторов // в сб. "Катализ. Фундаментальные и прикладные исследования" под ред. О. А. Петрия и В. В. Лунина-М.,: Изд. Моск. ун-та., 1987. -С. 262-285

246. Чесноков В. В., Паукштис Е. А., Буянов Р. А. и др., Природа активных центров оксида алюминия в реакции зауглероживания//Кинетика и кат. -1987. -Т. 28. N3. -С. 649-654

247. Яцимирский В. К., О минимальном размере частиц кристаллической фазы //Теор. и эксп. хим. -1970. -Т. 6. N5. -С. 704-708

248. Freeman I. I., Fridman R. M., Re-examination of diffuse reflectance spectra of Cu/Al_2O_3 catalysts //J. Chem. Soc. Farad. Trans. Part. 1. -1978. -V. 74. N3. -P. 758-761

249. Borzunov V. N., Kadyshevich A. E., Rusakov A. P., Self consistent band structure calculation of CuCl //Phys. Stat. Solidi. -1981. -B-104. N2. -k. 113-116

250. Dienstbach F., Emmenegger F. P., Schlapfer C. W., Verdampfung von Kupfer (2) chlorid und Structur des Dampfes untersucht mit UV/vis -und Raman -spectroscopie //Helv. Chim. Acta. -1977. -V. 60. N7. -P. 2460-2470

251. Gulpin D., Day P., Edwards P. P., Williams R. I. P., Charge transfer in mixed-valence solids. Part 3. Spectra and semiconductivity of chlorocuprates (1,2) //J. Chem. Soc. (A). -1968. -V. 8. -P. 1838-1843

252. Gagne R. R., Koval C. A., Smith T. I., Cimolino M. C. Binuclear complexes of macrocyclic ligands. Electrochemical and spectral properties of homobinuclear Cu(2)-Cu(2), Cu(2)-Cu(1) and Cu(1)-Cu(1) species including an estimated intramolecular electron transfer rate //JACS. -1979. -V. 101. N16. -P. 4571-4580

253. Long R. C., Hendrickson D. N., Intramolecular electron transfer in a series of mixed-valence copper(2) -copper (1) complexes //JACS. -1983. -V. 105. N6. -P. 1513-1521

254. Itoh H., Molecular orbital calculations of Cu-halides//Z. Naturforsch. -1981. -A36. N10. -P. 1095-1099

255. Кирпичникова Н. П., Налбандян Р. М., Влияние ионов хлора на интенсивность сигнала ЭПР растворов CuCl₂ в органических растворителях//Изв. АН СССР, сер. хим. -1970. -N. 9-С. 1991-1996

256. Sulfab Y., Al-Shisti, Synthesis and characterisation of an Imine-oxide copper (3) complex//Inorg. Chim. Acta. -1984. -V. 87. -L23-L24

257. Imamura T., Ryan M., Gordon G., Goucouvamis D., Kinetics of the chemical and electrochemical reversible oxidation of bis(dithiooxalato-s,s') cuprate(2), $[\text{Cu}(\text{DTO})_2]^{2-}$. A facile, light-activated, intramolecular electron transfer and cleavage of the C-C bond in the coordinated DTO ligands in the $[\text{Cu}(\text{DTO})_2]^{-}$ anion //JACS. -1984. -V. 106. N4. -P. 984-990

258. Keyes W. E. ,Dunn I. B. R. ,Loehr T. M. ,A water stable Cu(3) complex //JACS. -1977. -V. 99. N13. -P. 4527-4529

259. Ларионов С. В. ,Петрина Л. А. ,Шаньшин А. Н. и др., Синтез и свойства комплексов Ni(3), Ni(4), Cu(3) с ди-н-пропил- и ди-изопропилди-тиокарбаматом //Коорд. химия . -1984. -Т. 10N1. -С. 92-99

260. Datta D. ,Chakravorty A. ,First example of a discrete copper (3,2) mixed -valence complex;the triangular Cu(3)Cu(2)₂O core circumscribed by oxime ligands //Inorg. Chem. -1983. -V. 22. N11. -P. 1611-1613

261. Sugiura C. ,X-ray K_L emission and K-absorbtion spectra of chlorine in MnCl₂, FeCl₂, CoCl₂ and NiCl₂ //J. Phys. Soc. Jap. -1972. -V. 33. N. 2. -P. 455-458

262. Sugiura C. ,Relationship between the metal ionization energies and the chlorine K-X-ray absorbtion of some transition metal chlorides//J. Chem Phys. -1973. -V. 58. N12. -P. 5444-5445

263. Дж. Маррел ,С. Кетти, Дж. Теддер ,Химическая связь-М.: Мир,1980 - 462 с.

264. Tejedor-Tejedor M. I. ,Anderson M. A. ,An investigation of coordination number of Ni(2+) in nicel bearing phyllosilicates using diffuse reflectance spectroscopy //J. of solid state chem. -1983. -V. 50. -P. 153-162

265. Дей К. ,Селбин Д. ,Теоретическая неорганическая химия-М.: Химия, 1969. -276 с.

266. Нефедов В. И. ,Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений -М.: Химия,1984. -255с.

267. Frost D. C. ,Ishitani A. ,McDowell C. A. ,X-ray photoelectron

spectroscopy of copper compounds //Mol. Phys. -1972. -V. 24. N4. -P. 861-877

268. Brown D. G. ,Weser U. ,X-ray photoelectron spectra of copper (3) complexes // Inorg. Chem. -1980. -V. 19. N1. -P. 264-266

269. Турчанинов А. А. ,Шпиро Е. С. ,Некрасов Н. В. и др. ,Влияние реакционной среды на состояние меди в медьсодержащих катализаторах конверсии СО водяным паром // Докл. АН СССР. -1987. - Т. 256. N1. -С. 165-169

270. Антонов Б. Д. ,Некоторые вопросы структуры расплавленных индивидуальньх галогенидов щелочных металлов 2. Интенсивность рассеянного рентгеновского излучения //Ж. структ. хим. -1977. -Т. 18. N4. -С. 722-726

271. Лазарев В. Б. ,Красов В. Г. ,Шаплыгин И. С. ,Электропроводность окисных систем и пленочных структур-М.: Наука, 1979. - 168 с.

272. Heither-Wirquin C. ,Cohen R. ,Spectra end electron spin resoance measurements of copper species sorbed of ion exchangers // J. Phys. Chem. -1967. -V. 71. N8. -P. 2556-2561

273. Уторов Н. П. ,Бакши Ю. М. ,Базов В. П. ,Гельбштейн А. И. ,Структура комплексных соединений хлорной меди, нанесенных на SiO₂ и γ -Al₂O₃// Коорд. хим. -1983. -Т. 9. N9. -С. 1201-1206

274. Ferguson J, Elektronik absorption spectrum and structures of CuCl₂ //J. Chem. Phys. -1964. -V. 40. -P. 3406-3410

275. Ozin G. A. ,Mitchel S. A. ,Garcia-Prieta I. ,Dioxygen activation by photoexited copper atoms //JACS-1983. -V. 105. N. 21. -P. 6399-6405

276. Соломоник И. И. ,Курляндская И. И. ,Якерсон В. И. и др. ,Каталитические системы процессов окислительного хлорирования углеводородов. Сообщ. 3. Свойства солевых медьсодержащих катализаторов на основе окисноалюминиевых носителей //Изв. АН СССР. , сер. хим. -1984. -С.

2431-2437

277. Гагарин С. Г., Колбановский Ю. А., Плеханов Ю. В., Квантовохимическое изучение энергетического спектра поверхности катализаторов. 2. Точечные дефекты поверхности окиси алюминия // Кинетика и кат. - 1980 - Т. 21 N. 4. - С. 919-926

278. Shkarin A. V., Zolotovskii B. P., Krivoruchko O. P. a. a. Some possibilities of thermoanalytical methods for technological control of alumina production // Th. Acta- 1985. - V. 93. - P. 541-544

279. Zolotovskii B. P., Krivoruchko O. P., Buyanov R. A. a. a. Study of the effect of the size of hydrargillite crystals on the regularities of its thermal decomposition and formation of the phase composition of Al(3) oxides // React. Kinet. Catal. Lett. - 1983. - V. 22. N1-2. - P. 153-157

280. Мороз Э. М., Камбарова Т. Д., Количественный анализ гидроокисей и окисей алюминия // в сб. Методы исследования катализаторов. 1. Рентгенография катализаторов - Новосибирск, 1977. - С. 110-117

281. Криворучко О. П., Буянов Р. А., Развитие теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов и ее применение в научных основах приготовления катализаторов // Всесоюзная школа по катализаторам, ч. 3 - Новосибирск, 1981. - С. 122-150

282. Цыганенко А. А., Родионова Т. А., Бабаева М. А. и др. Исследование низкотемпературной адсорбции CO, NO и SO₂ на поверхности окислов методом ИК-спектроскопии // в сб. Оптические спектры в адсорбции и катализе, Матер. 6 Всес. школы-семинара, Алма-Ата, 1984. - Алма-Ата, : Изд. Наука Каз. ССР, 1984. - С. 123-139

283. Chang C. C., Infrared studies of SO₂ on -Alumina // J. Catal. - 1978. - V. 53. N3. - P. 374-385

284. Miller F. A., Wilkins C. H., Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions // Analyt. Chem. - 1952. - V. 24. N8. - P. 1253-1294

285. Дейнека Т. С., Киба С. Н., Сенечко М. И., Регенерация катализатора окислительного хлорирования этилена // Химическая теплол. (научн. - произв. сб.) - 1986. - N. 1 - С. 30-31

286. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Barium - Berlin, : Verlag Chemie G. M. B. H., 1932. - 8 Auflage, V. 30. - S. 390 (S. 148, 241)

287. Hunt I. M., Wisherd M. P., Bonham L. C., Infrared absorption spectra of minerals and other inorganic compounds // Analyt. Chem. - 1950. - V. 22. N12. - P. 1478-1497

288. Стадник В. П., Сонин Э. В., Дейнека Т. С. и др. Взаимодействие катализатора и реагирующей смеси окислительного хлорирования этилена // 3 Всес. научн. конф. "Совр. сост. и перспект. развития теор. основ производства хлорорганич. продуктов" - Баку, 1981. - С. 75-77

289. Kosaka Y., Hayata M., Hisattomi Y., US Pat. 3. 448. 057
// Chem. Abstr. - 1969. - V. 71. - N. 70074

290. Боресков Г. К., Гетерогенный катализ - М.: Наука, 1986. - С. 46-48

291. Курляндская И. И., Бакши Ю. М., Кудрявцева Т. Ф., Дмитриева М. П., Гельбштейн А. И., Исследование механизма и кинетики реакции окисления хлористого водорода на медьсодержащих солевых катализаторах. 1. Изучение взаимодействия хлористого водорода, кислорода и хлора с солевыми системами $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ и CuCl-KCl на носителях // Кинетика и кат. - 1984. - Т. 25. N3. - С. 598-602

292. Делимарский Ю. К., Теоретические основы электролиза ионных расплавов - М.: Металлургия, 1986. - С. 38

293. Бальжинимаев Б. С., Концепция воздействия реакционной среды в сернокислотном катализе // в сб. "Взаимодействие катализатора и реакционной системы" под ред. акад. К. И. Замараева - Новосибирск. - 1988. - С. 30-66

294. Скудаев В. И., Герцен П. П., Соломонов Л. Б., Морозовский Л. И., Кинетика окисления хлористой меди кислородом в расплаве $\text{ZnCl}_2\text{-CuCl}$ //

Кинетика и кат. -1978. -Т. 19. №6. -С. 1448-1452

295. Гельбштейн А. И., Уторов Н. П., Бакши Ю. М., Базов В. П., Роль комплексообразования в катализе реакции окисления хлористого водорода по данным оптической спектроскопии // Коорд. хим. -1986. -Т. 12. -С. 47-55

296. Уторов Н. П., Бакши Ю. М., Базов В. П., Гельбштейн А. И., Комплексообразование в системах $\text{LaCl}_3\text{-CuCl}_2$ и $\text{LaCl}_3\text{-CuCl}_2\text{-KCl}$ по данным спектроскопии // Коорд. хим. -1985. -Т. 11. N. 5-С. 603-609

297. Мальцев А. А., Серебренников Л. В., ИК-спектры продуктов реакции $\text{Cu}+\text{O}_2$ в матрицах из аргона // Вестн. МГУ, химия. -1981. -Т. 22. N5. -С. 431-434

298. Tervaul D. E., Mowery R. L., De Marco R. A., Smardzeuski R. R., Matrix reactions of copper atoms and ozone molecules. Infrared spectrum of CuO // J. Chem. Phys. -1981. -V. 74. N81. -P. 4342-4346

299. Bondybey V. E., English I. M., Structure of CuO and its photochemistry in rare gas matrices // J. Phys. Chem. -1984. -V. 88. N11. -P. 2247-2250

300. Ozin G. A., Mitchel S. A., Garcia-Prieto I., Dioxygen activation by photoexcited copper atoms // JACS. -1983. -V. 105. N21. P. 6399-6405

301. Арендарский Д. А., Бургина Е. Б., Паукштис Е. А., Баранник Г. Б., Юрченко Э. Н., Исследование фазового состава нанесенных оксидных катализаторов методом ИК-спектроскопии с обработкой спектров на ЭВМ // Тез. докл. 9 Всес. школы-семинара "Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе", Иркутск, 1986. -С. 97

302. Karlin K. D., Cruse R. W., Gulthen Y. a. a., Dioxygen -copper reactivity: reversible binding of O_2 and CO to a phenoxo-bridged dicopper (1) complex // JACS. -1987. -V. 109. N. 9-P. 2668-2679

303. Karlin K. D., Phalqum Ghosh, Cruse R. W. a. a., Dioxygen -copper reactivity: generation, characterisation and reactivity of a hydroperoxo-dicopper(2) complex // JACS. -1988. -V. 110. N20. -P. 6769-

6780

304. Ramirez G. F. P., Cortes I. L., Eugenia Ma., *Estudios Estadísticos de una Cinética de Oxidation* // *Rev. soc. quim. Mex.* -1978. -V. 22. N6. -P. 441-443

305. Пикаев А. К., Кабакчи С. А., Макаров И. Е., Ершов Б. Г., *Импульсный радиолиз и его применение* -Москва, : Атомиздат, 1980 -279 с.

306. Фервей Е., *Полупроводниковые материалы* -М, : ИЛ, 1954. - 247 с

307. Сычев А. Я., Травин С. О., Дука Г. Г., Скурлатов Ю. И., *Каталитические реакции и охрана окружающей среды* -Кишинев, : Штиинца, 1983. - 272с

308. Крылов О. А., Киселев В. Ф., *Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах* -М, : Химия, 1981. -С. 130

309. Курляндская И. И., Дашевский М. И., Соломоник И. Г. и др., *Каталитические системы процессов окислительного хлорирования углеводородов. Сообщение 5. Распределение фаз в медьхлоридных системах на носителе α - Al_2O_3 по данным просвечивающей электронной микроскопии и адсорбции* // *Изв. АН СССР, сер. хим.* -1987. -С. 1220-1225

310. Derouane E. G., Chludzinski I. I., Baker R. T. K., *Direct observation of wetting and spreading of copper particles on magnesium oxide* // *J. Catal.* -1984. -V. 85. N1. -P. 187-196