

На правах рукописи

ЗИРКА АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ

**СОСТАВ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ
ХРОММАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА
ПЕНТАФТОРЭТАНА ГИДРОФТОРИРОВАНИЕМ ПЕРХЛОРЭТИЛЕНА**

02.00.15 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор химических наук,
Решетников Сергей Иванович

Официальные оппоненты: Бардин Вадим Викторович, доктор химических наук,
старший научный сотрудник.
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской
академии наук, ведущий научный сотрудник.

Пахомов Николай Александрович, кандидат химических
наук, старший научный сотрудник.
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»,
доцент.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «29» апреля 2020 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета
Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр.
Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,
адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

«19» марта 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Согласно Монреальскому протоколу по веществам, разрушающим озоновый слой, с 2010 г. производство озоноразрушающего хладона R-22 (дифторхлорметана CHF_2Cl) в США и Европе запрещено. Поэтому спрос на производство озонобезопасных хладонов неуклонно растет. Наиболее перспективными являются хладоны этанового ряда, в том числе пентафторэтан $\text{CHF}_2\text{-CF}_3$ (хладон R-125). В России хладон R-125 получают газовой фазой каталитическим гидрофторированием перхлорэтилена $\text{Cl}_2\text{C=CCl}_2$ в присутствии хроммагниевого катализатора. В связи с этим повышение производительности процесса гидрофторирования за счет создания более эффективных катализаторов является актуальной задачей. Свойства готовых катализаторов зависят от способа их формирования, а именно от состава, метода приготовления, а также от условий их предварительной обработки. Предварительная обработка (активация) включает следующие этапы: (i) термическая обработка в инертной (азот) или окислительной (воздух) атмосфере, затем (ii) фторирование смесью, содержащей HF. В результате предварительной обработки состав и физико-химические свойства катализатора существенно отличаются от состава и свойств прекурсора (образца, загружаемого в реактор).

Таким образом, задача установления взаимосвязи вышеперечисленных факторов с каталитическими свойствами хроммагневых систем с целью повышения их эффективности является сегодня актуальной.

Целью работы является установление влияния способа приготовления и условий предварительной обработки *in situ* (температура и среда – азот, воздух) хроммагневой системы на ее физико-химические характеристики, каталитические свойства и кинетические закономерности процесса гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка методики лабораторного каталитического эксперимента, позволяющей осуществлять хроматографический анализ реакционной смеси, содержащей агрессивные газы HCl и HF, в режиме on-line.
2. Экспериментальное и теоретическое исследование закономерностей протекания процесса гидрофторирования перхлорэтилена в присутствии промышленного хроммагниевого катализатора: определение температуры его стабильной работы и схемы протекания процесса.
3. Изучение влияния способа приготовления (соосаждение, наосаждение, мокрое смешение) на физико-химические свойства и активность Cr-Mg катализатора. Выбор наиболее перспективной каталитической системы.
4. Исследование влияния условий предварительной обработки *in situ* (температура и среда – азот или воздух) выбранной хроммагниевого системы на ее состав, физико-химические и каталитические свойства.
5. Разработка кинетической модели процесса синтеза озонобезопасного хлоридона-125 газофазным гидрофторированием перхлорэтилена, учитывающей образование промежуточных и побочных продуктов, определение ее параметров.

Научная новизна.

1. Проведены комплексные исследования протекания реакции синтеза пентафторэтана гидрофторированием перхлорэтилена в присутствии промышленного хроммагниевого катализатора при $T=330\div 450^{\circ}\text{C}$, давлении 0.4 МПа, соотношении HF:ПХЭ 50/1÷6.6/1, времени контакта 0.3÷16 с.; определен температурный интервал стабильной работы катализатора; предложена схема процесса с маршрутами образования промежуточных и побочных продуктов.
2. Изучено влияние способа приготовления (соосаждение, наосаждение, мокрое смешение) и содержания хрома (5÷56 мас. %) на физико-химические свойства и активность Cr-Mg каталитических систем, используемых в процессе гидрофторирования перхлорэтилена. Показано, что

наиболее перспективным является метод мокрого смешения соли $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с порошком MgF_2 , позволяющий получить активный катализатор при относительно низком содержании хрома ($\sim 5 \div 6$ мас. %).

3. Впервые проведены систематические исследования динамики изменения состава Cr-Mg прекурсора, полученного методом мокрого смешения гексагидрата хлорида хрома (III) с порошком фторида магния, при различных условиях его термообработки в среде азота и воздуха. Установлено влияние состава и свойств прекурсора на физико-химические свойства и активность катализатора. При помощи методов РФЭС и ЭСДО установлено, что независимо от степени окисления Cr в прекуроре, активным компонентом катализатора является соединение хрома (III) предположительно состава CrOF .

Практическая значимость.

1. Показано, что варьирование *in situ* условий предварительной обработки прекурсора (температура и среда – азот или воздух) позволяет повысить активность катализатора Cr-Mg в ~ 2.6 раза как за счет увеличения удельной поверхности катализатора, так и за счет изменения электронного состояния хрома.
2. Разработана кинетическая модель, описывающая параллельно-последовательную схему процесса образования пентафторэтана из ПХЭ на Cr-Mg катализаторе, с учетом маршрутов образования промежуточных и побочных продуктов (10 реакций), определены её параметры. Кинетическая модель достаточно точно описывает результаты эксперимента, полученные в лабораторном реакторе, и может быть использована для оптимизации процесса.

Положения, выносимые на защиту.

1. Влияние состава и способа приготовления хроммагниевого каталитического систем на их физико-химические свойства.

2. Особенности формирования состава и поверхности катализаторов, полученных методом мокрого смешения фторида магния с гексагидратом хлорида хрома (III) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, с последующей термообработкой в азоте или в воздухе при различных температурах и затем обработанных фтористым водородом.
3. Экспериментальные данные по каталитической активности хроммагниевого образцов различного состава в реакции газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтане.
4. Кинетические закономерности реакции синтеза пентафторэтана газофазным гидрофторированием перхлорэтилена в присутствии хроммагниевого катализатора.

Личный вклад автора. Автор участвовал в постановке целей и задач, решаемых в рамках данной диссертационной работы. Разработал оригинальную методику эксперимента, позволяющую измерять каталитические свойства образцов (активность, селективность), способ хроматографического анализа, позволяющий в режиме on-line определять все компоненты реакционной смеси из одной пробы, и систему обработки экспериментальных данных на базе Microsoft Excel. Принимал участие в получении, обработке, обсуждении и обобщении данных каталитических экспериментов, а также в обсуждении способа приготовления образцов катализаторов. Участвовал в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования прекурсоров и катализаторов. Осуществлял представление полученных результатов в форме отчетов и статей в научных журналах.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной конференции “Chemreactor-19” (Vienna, Austria, 2010); Международной конференции “Chemreactor-21” (Delft, Netherlands, 2014); на III Международной научной школе-конференции для молодых ученых “Катализ: от науки к промышленности” (Томск, Россия, 2014); Международном конгрессе по катализу «EuropaCat-XII» (Казань, 2015); на XIII Между-

народной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2016).

Публикации. Результаты работы представлены в 12 публикациях, включая 7 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, и 5 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографического списка из 139 источников. Общий объем работы составляет 136 страниц, работа содержит 39 рисунков и 29 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность работы, выбор объектов исследования, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава посвящена *обзору литературных данных* и состоит из трех частей и заключения.

В *первой части* проведен обзор хладонов этанового ряда, их номенклатура, и указаны области применения и свойства, в том числе озоноразрушающий потенциал. Отмечен рост производства и потребления озонобезопасных хладонов, в том числе пентафторэтана (хладона R-125). *Вторая часть* посвящена анализу методов получения озонобезопасных хладонов, в частности, R-125. Показано, что основным способом получения пентафторэтана является газофазное гидрофторирование перхлорэтилена (ПХЭ). В *третьей части* проведен анализ состава каталитических систем, используемых для гидрофторирования ПХЭ, а также методов получения катализаторов. Показано, что в России для гидрофторирования ПХЭ используется Cr-Mg каталитическая система, получаемая методом мокрого смешения гексагидрата хлорида хрома с заранее осажденным порошком фторида магния. *Четвертая часть* посвящена анализу литературных данных, касающихся кинетических закономерностей процесса газофазного гидрофторирования перхлорэтилена. В *заключении* отмечено, что сведения о закономерностях протекания реакции гидрофторирования ПХЭ с использованием Cr-Mg катализаторов систем недостаточны, сформулированы

цели исследования.

Вторая глава посвящена экспериментальной части работы, где описаны используемые реактивы, способы приготовления катализаторов и методы исследования физико-химических свойств образцов. Также в этой главе приведена оригинальная методика каталитического эксперимента в проточной установке с неподвижным слоем катализатора, позволяющая проводить анализ продуктов реакции, содержащих агрессивные газы HF и HCl, в режиме on-line, в отличие от обычно используемых установок, работающих в режиме накопления продуктов. В данной части работы проведены исследования по подбору нейтрализующего агрессивные газы вещества из ряда карбонатов металлов I-II групп (Li, Na, K, Ca), разработаны способы подачи реагентов и хроматографического анализа реакционной смеси.

В третьей главе приведены исследования по интенсификации реакции гидрофторирования ПХЭ в присутствии промышленного хроммагниевого катализатора. Определены условия протекания реакции в отсутствие внутренней и внешней диффузии, исследовано влияние времени пробега на каталитические свойства, зависимость состава реакционной смеси от времени контакта и температуры. Предложена схема гидрофторирования ПХЭ в пентафторэтан, разработана кинетическая модель процесса, определены константы скорости отдельных реакций и их энергии активации.

Зависимость активности и селективности катализатора (промышленный образец ГИПХ-55) от времени пробега (стабильность работы катализатора) исследовали в следующих условиях: $P=0.4$ МПа, соотношение HF:ПХЭ = 11, температура 370, 390 и 450°C, время контакта 1÷4 с. О падении активности катализатора судили по изменению константы скорости расходования ПХЭ первого порядка. Об изменении селективности катализатора судили по сумме селективностей R-125 и его предшественников (R-1111, R-1112, R-122, R-123, R-124).

При 450°C активность катализатора (константа скорости) довольно

быстро снижается (рис. 1, прямая 1), что свидетельствует о его дезактивации.

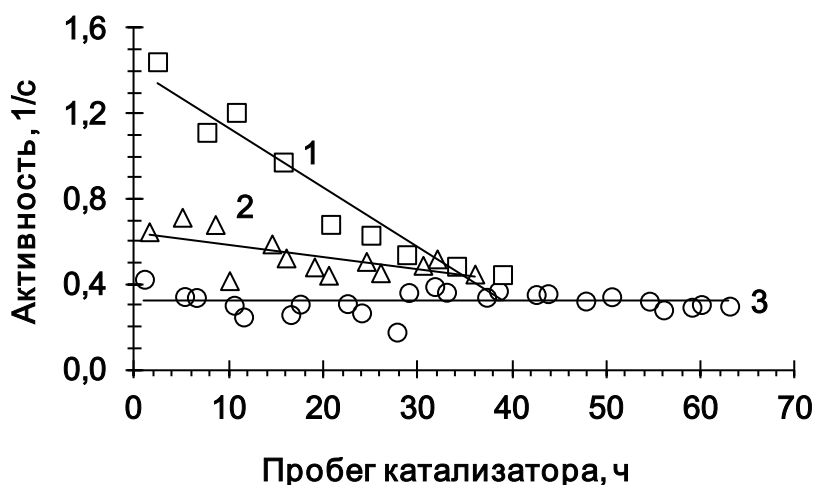


Рис 1. Зависимость активности катализатора от времени прогона

1 - при 450°C
2 - при 390°C
3 - при 370°C

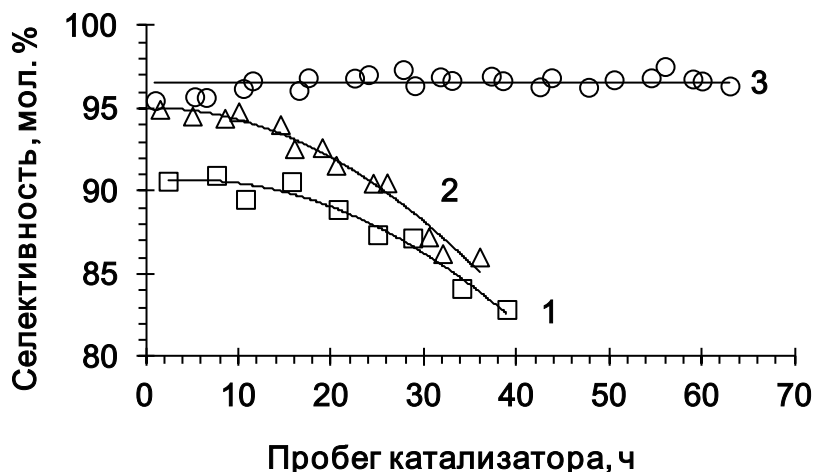


Рис 2. Зависимость селективности от времени прогона катализатора

1 - при 450°C
2 - при 390°C
3 - при 370°C

При 390°C наблюдается менее заметное падение активности катализатора, чем при 450°C (рис. 1, прямая 2). Так, в течение 10 ч катализатор работал относительно стабильно, за 36 ч прогона активность уменьшилась примерно на треть. Наличие процесса дезактивации подтверждается также и падением селективности: в начале эксперимента она составляла 95,0 мол.%, а через 36 ч прогона уменьшилась до 86,1 % (см. рис. 2, кривая 2).

При 370°C активность катализатора в течение 63 ч оставалась приблизительно постоянной, избирательность по сумме (R-125 + предшественники) при этом практически не меняется (см. рис. 1, 2, прямые 3), т.е. катализатор в этих

условиях работает стабильно. Эти данные позволяют заключить, что для стабильной работы хроммагниевого катализатора ГИПХ-55 процесс следует вести при температуре не выше 370°C. На начало дезактивации катализатора может указывать как падение его активности, так и снижение селективности по сумме продуктов (пентафторэтан + предшественники).

Влияние условий проведения реакции на глубину и скорость гидрофторирования ПХЭ в присутствии промышленного катализатора ГИПХ-55 исследовали в кинетической области, параметры процесса изменяли в следующих пределах: $T=330\div 390^\circ\text{C}$, давление 0.4 МПа, время контакта 0.3÷16 с, мольное соотношение HF/ПХЭ = 11, степень превращения ПХЭ составляла 7÷99%. Для обеспечения стабильной работы катализатора в экспериментах при 390°C пробег катализатора был не более 10 ч.

Продуктами реакции в этих условиях были: $\text{CFCl}=\text{CCl}_2$ (хладон R-1111), $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ (R-1112), $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$, (R-122), $\text{CHCl}_2-\text{CF}_3$ и $\text{CHFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ (R-123 и R-123a), CF_3-CHFCl и $\text{CHF}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$ (R-124 и R-124a), собственно хладон R-125, а также побочные продукты: $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$ (хладон R-113), $\text{CF}_3-\text{CFCl}_2$ (R-114a), $\text{CF}_3-\text{CF}_2\text{Cl}$ (R-115), $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ (R-133a). Наблюдала также следы $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{F}$ (R-134a). Хладон R-121 (C_2HFCl_4) в продуктах реакции обнаружен не был.

Эксперименты показали, что средняя скорость реакции расходования ПХЭ растет при увеличении его средней концентрации (рис. 2), и при постоянном давлении и избытке HF скорость реакции расходования ПХЭ можно описать уравнением $r = k \cdot C$, где C – текущая концентрация ПХЭ в потоке, k – константа скорости первого порядка:

$$k = -\ln(1-X)/\tau \quad (1)$$

Селективности по различным продуктам реакции зависят от температуры и величины конверсии ПХЭ. При постоянной температуре с увеличением конверсии ПХЭ селективности по хладонам R-1111 и R-122 снижаются, по R-1112, R-123, R-124, R-113, R-114 проходят через максимум и, следовательно,

эти вещества являются промежуточными. Селективности по R-125, R-115 и R-133 возрастают. Таким образом, эти соединения являются конечными продуктами синтеза.

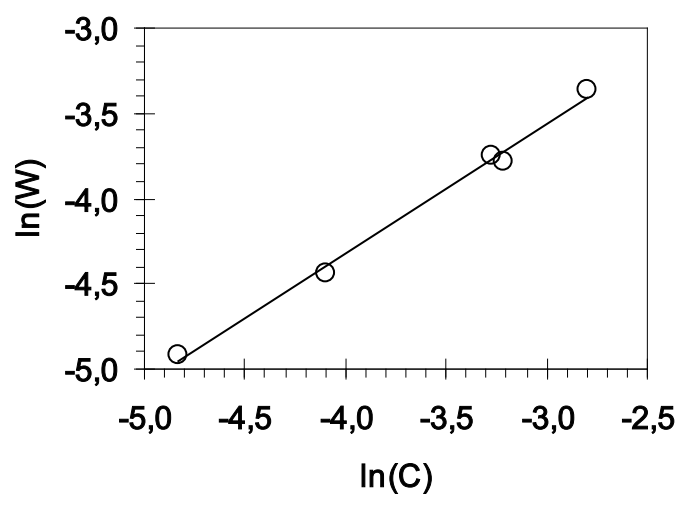


Рис 3. Логарифмическая зависимость средней скорости реакции расходования ПХЭ от его средней концентрации.

Наблюдаемые зависимости свидетельствуют в пользу протекания реакции гидрофторирования ПХЭ по сложной параллельно-последовательной схеме, которая может быть представлена следующим образом:

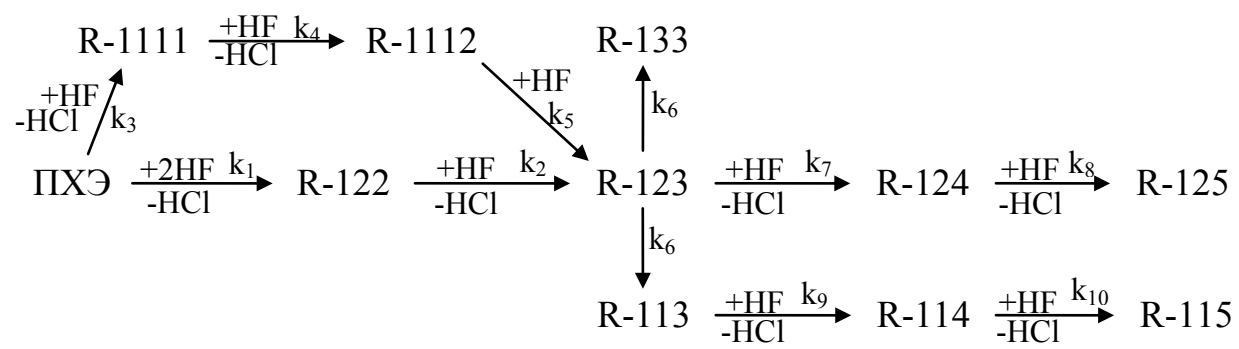


Рис. 4. Схема реакций гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан.

Для верификации схемы процесса использовалась модель реактора идеального вытеснения, учитывающую изменение объема газовой смеси в ходе реакций.

$$\begin{cases}
 \frac{dC_i}{d\tau} = \frac{F_i - C_i \sum F_i}{U} \\
 \frac{dU}{d\tau} = \sum F_i \\
 F_i = \sum_k^{N_r} \nu_{ki} r_k
 \end{cases} \quad (2)$$

Граничные условия: при $\tau = 0$, $C_i = C_{i0}$,

где F_i – скорость расходования i -ого компонента (с^{-1}), C_i – мольная доля i -ого вещества, τ – время контакта (с), ν_{ki} – стехиометрический коэффициент i -ого вещества в k -ой реакции (моль/моль), U – отношение выходного мольного потока к потоку на входе, r_k – скорость k -ой реакции (с^{-1}):

$$r_k = k_k C_{Ri}^{n_i} C_{HF}^{m_i}, \quad (3)$$

где k_k – константа скорости k -ой реакции, C_{Ri} – мольная доля органического реагента, C_{HF} – мольная доля HF, n_i – порядок реакции по органическому реагенту, m_i – порядок реакции по фтороводороду. В результате анализа экспериментальных и расчетных данных было показано, что порядки реакций замещения хлора на фтор и присоединения HF по органическому реагенту и фтороводороду близки к 1. Скорость реакции диспропорционирования описывали уравнением следующего вида:

$$r = k \cdot C_{R-123}^2, \quad (4)$$

Для определения численных значений кинетических констант скоростей реакций был использован метод минимизации суммы квадратов разностей между экспериментальными и расчетными данными. Из данных, полученных при различных температурах, были определены энергии активации отдельных реакций. Кинетическая модель достаточно точно описывает результаты эксперимента, полученные в лабораторном реакторе, и может быть использована для оптимизации процесса.

Четвертая глава посвящена изучению влияния способа приготовления и состава Cr-Mg каталитических систем на их физико-химические свойства и активность. Катализатор ГИПХ-55 готовят мокрым смешением раствора хлорида хрома (III) с порошком MgF_2 , с последующей грануляцией методом экструзии и сушкой при 50-150°C. Значительно повысить содержание хрома при использовании метода мокрого смешения невозможно из-за возрастания вязкости пасты и уменьшения прочности гранул катализатора. Исследована воз-

возможность увеличения активности Cr-Mg каталитической системы путем увеличения содержания в ней хрома, варьируя метод приготовления катализатора. В связи с этим была синтезирована и охарактеризована серия Cr-Mg образцов, приготовленных различными методами: *соосаждением* гидроксидов хрома и магния (образцы 1 и 2, табл. 1), *наосаждением* гидроксида хрома на заранее сформированный оксид магния (образец 3), а также *мокрым смешением* соединений магния с активными соединениями хрома (образец 4, табл. 1). В таблице 1 приведены фактический химический состав, а также величины удельной поверхности, объем и радиус пор прокаленных образцов прекурсоров. Кроме того, приведена активность и величина удельной поверхности катализаторов. Активность катализаторов измеряли в следующих условиях: мольное соотношение HF/ПХЭ = 11-15; T=370°C; P=0.4 МПа; 2 см³ катализатора.

Таблица 1 - Физико-химические свойства прекурсоров и активность хроммагниевого катализатора, измеренная при T=370°C, P=0.4 МПа, мольное соотношение HF:ПХЭ = 11, 2 см³ катализатора, время контакта 2-4 с.

Образец (метод приготовления)	Прекурсор					Катализатор	
	Химический состав, мас. %	Cr, мас. %	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	R _{пор} , Å	k, 1/с	S _{уд} , м ² /г
1 (соосаждение)	82%Cr ₂ O ₃ 18%MgO	56.1	230	0.075	70	0.04	3.8
2 (соосаждение)	79.2%Cr ₂ O ₃ 4.5%ZnO 16.3%MgO	54.2	160	0.052	40	0.02	2.2
3 (наосаждение)	44%Cr ₂ O ₃ 56%MgO	30.1	170	0.27	200	0.19	66
4 (мокрое смешение)	38%Cr ₂ O ₃ 2%Al ₂ O ₃ 60%MgF ₂	28.9	130	0.4	350	0.32	35
ГИПХ-55 (мокрое смешение)	26%CrCl ₃ ·6H ₂ O 74 % MgF ₂	5.1	25	0.3	220	0.41	47

Было установлено, что метод соосаждения солей хрома и магния аммиаком позволяет увеличить содержание хрома в катализаторе, однако из-за раз-

личного рН осаждения гидроксидов хрома и магния полученные образцы имели плохие текстурные характеристики - малый объем и радиус пор, в результате чего активность катализаторов была низкой (образцы 1 и 2, табл. 1). Методы наосаждения гидроксида хрома на порошок MgO и мокрого смешения оксида хрома с порошком MgF₂ позволяют получить образцы с хорошими текстурными характеристиками и высоким, до 30 мас. %, содержанием хрома (образцы 3 и 4, соответственно). Активность соответствующих катализаторов значительно выше, чем полученных методом соосаждения. Однако наиболее эффективной все же является хроммагниевая система, получаемая методом мокрого смешения раствора гексагидрата хлорида хрома с порошком MgF₂ (промышленный катализатор ГИПХ-55). Этот образец обладает наибольшей активностью при низком содержании хрома (~5 мас. %). Поэтому в дальнейшем данная каталитическая система была изучена более подробно с целью улучшения ее каталитических свойств.

В пятой главе рассмотрено влияние способа предварительной обработки на физико-химические и каталитические свойства выбранной нами Cr-Mg системы.

Получение катализатора осуществляется в два этапа:

1. Мокрое смешение раствора CrCl₃·6H₂O с порошком MgF₂ и последующая сушка. Полученный образец готов для хранения и загрузки в реактор, но по существу еще не является катализатором – в дальнейшем мы будем называть его прекурсором.

2. Перевод образца *in situ* в каталитически активную фторированную форму (активация), который, в свою очередь, включает в себя:

- i) предварительную термообработку в потоке азота при 250°C;
- ii) обработку образца смесью, содержащей HF, при 250-450°C.

Окончательное формирование катализатора происходит под воздействием реакционной среды в условиях реакции.

С использованием методов ТА, БЭТ, ЭСДО и РФЭС исследована зависимость физико-химических свойств и активности хроммагниевого катализатора гидрофторирования, приготовленного из прекурсора, полученного мокрым смешением 45 мас. частей $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 130 мас. частей MgF_2 , от способа предварительной термообработки прекурсора в инертной (азот) и в окислительной среде (воздух) в интервале температур 120-500°C.

Методом ТА исследована динамика изменения массы исходного прекурсора при его термической обработке в среде азота и воздуха в интервале температур 50÷600°C. Установлено, что общая потеря массы образцом составила 17 и 20% соответственно. На кривой ДТГ, характеризующей скорость изменения массы, в случае термического анализа образца в среде азота наблюдали 6 пиков с максимумами при 100, 120, 162, 240, 350 и 495°C. В среде воздуха наблюдали 7 пиков при 100, 114, 161, 220, 331, 374 и 416°C. В соответствии с положением максимумов пиков изменения массы на кривой ДТГ были выбраны температуры термообработки исходного прекурсора: в среде азота при 120, 160, 240, 350 и 500°C и в среде воздуха при 120, 160, 240, 330, 375 и 500°C.

Установлено, что при повышении температуры термообработки прекурсора как в азоте, так и в воздухе происходит постепенная потеря воды и HCl с образованием гидратированных форм $\text{Cr}(\text{OH})_n\text{Cl}_{(3-n)}$, переходящих далее в Cr_2O_3 . Этот процесс сопровождается увеличением поверхности с 24-25 м²/г при 120°C до 60-65 м²/г при 350-375°C (рис. 5). При дальнейшем повышении температуры наблюдается спекание поверхности MgF_2 , и величина удельной поверхности падает до 18-22 м²/г при 500°C. На основании данных ЭСДО, а также по изменению цвета образца было установлено, что в среде воздуха при температурах, близких к 300°C, наблюдается окисление $\text{Cr}(\text{III})$ до $\text{Cr}(\text{IV})$, с дальнейшим переходом $\text{Cr}(\text{IV})$ в $\text{Cr}(\text{III})$ при температуре выше 370°C (разложение CrO_2 до Cr_2O_3).

Для катализаторов из прекурсоров, предварительно обработанных в воздухе, наблюдается максимум удельной поверхности и активности при темпе-

ратуре термообработки $\sim 330^\circ\text{C}$ (рис. 6-8), соответствующей состоянию хрома в прекурсоре в виде Cr(IV). Это позволяет повысить активность катализатора в 2.5-3 раза по сравнению с образцами, предварительно обработанными в азоте. При этом наблюдаются потери хрома образцом, что может быть объяснено диспропорционированием Cr(IV) в Cr(III) и Cr(VI) при активирующем фторировании. Вследствие этого при воздействии фтористого водорода образует летучий оксифторид хрома (VI) CrO_2F_2 , что приводит к частичной потере хрома, но способствует увеличению удельной поверхности катализатора.

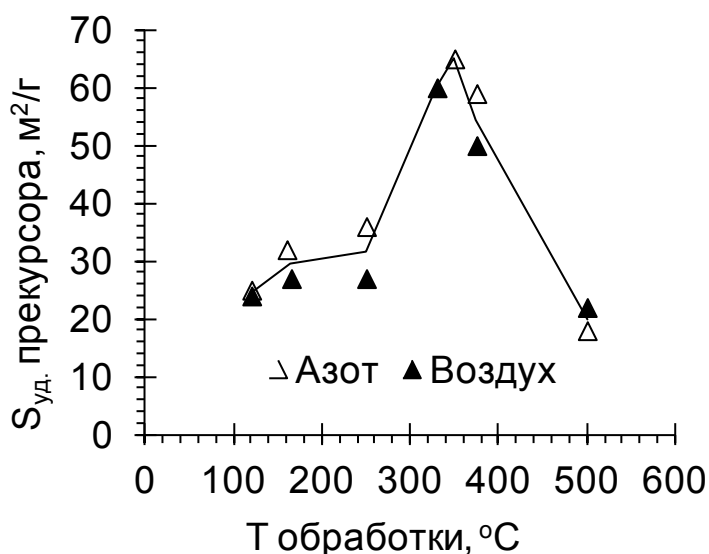


Рис. 5. Зависимость удельной поверхности прекурсора от температуры термообработки в среде азота и воздуха.

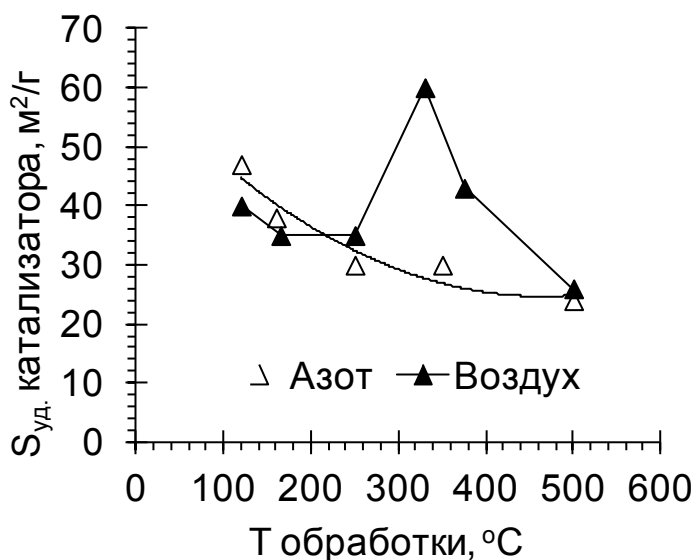


Рис. 6. Удельная поверхность катализаторов из прекурсоров, обработанных в среде азота и воздуха.

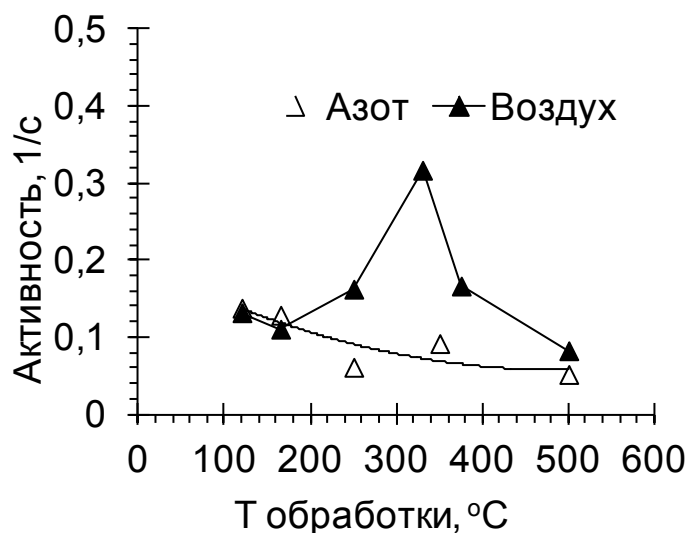


Рис. 7. Каталитическая активность (с^{-1}) образцов из прекурсоров, термообработанных в среде азота и воздуха, измеренная при 320°C .

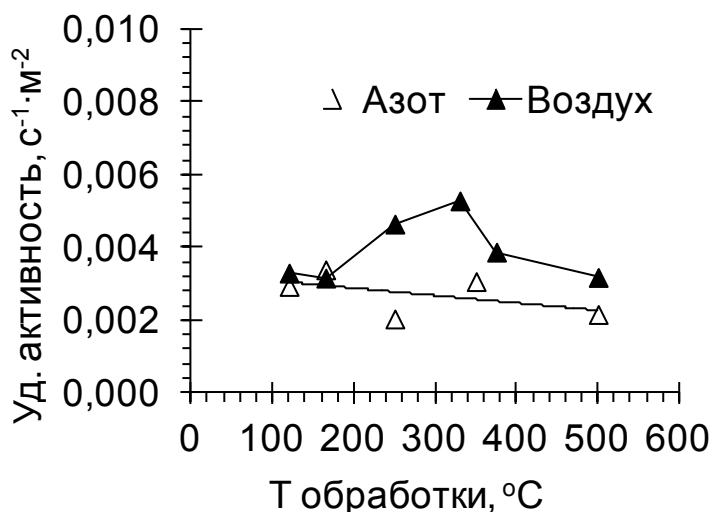


Рис. 8. Удельная каталитическая активность ($\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$) образцов из прекурсоров, термообработанных в среде азота и воздуха, измеренная при 320°C .

Методами РФЭС и ЭСДО показано, что независимо от степени окисления Cr в прекурсор, активным компонентом катализатора является соединение хрома (III), предположительно состава CrOF .

Для катализаторов из прекурсоров, термообработанных в среде азота, замена смеси ($\text{HF} + \text{азот}$) на ($\text{HF} + \text{воздух}$) при фторирующей активации не приводит к увеличению удельной поверхности, активности, потерям хрома, независимо от температуры ($120\text{-}330^\circ\text{C}$) начала подачи фторирующей смеси на образец. Предположительно, это связано с тем, что реакция фторирования соединений хрома в исследуемых условиях протекает быстрее, чем реакция окисления.

Для наиболее активного образца катализатора было исследовано влияние условий ($T=330\div 390^{\circ}\text{C}$, давление 0.4 МПа, время контакта 0.3-10 с) на глубину и скорость гидрофторирования ПХЭ, и определены параметры кинетической модели (2): константы скорости и энергии активации отдельных реакций. Модель хорошо описывает экспериментальные кинетические закономерности и позволяет прогнозировать состав продуктов при проведении процесса синтеза хладона-125 в промышленных условиях.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние состава и способа предварительной обработки Cr-Mg системы на её физико-химические характеристики (ТА, БЭТ, ЭСДО, РФЭС) и каталитические свойства (активность, селективность) в процессе гидрофторирования перхлорэтилена (ПХЭ) в пentaфторэтан (озонобезопасный хладон-125, C_2HF_5). Показано, что варьированием способа предварительной термообработки можно существенно увеличить активность катализатора.
2. При помощи разработанной методики, позволяющей осуществлять каталитические эксперименты с анализом в режиме *on-line*, проведены комплексные исследования закономерностей протекания реакции гидрофторирования ПХЭ в присутствии промышленного хроммагниевого катализатора при $T=330\div 450^{\circ}\text{C}$, давлении 0.4 МПа, соотношении $\text{HF}:\text{ПХЭ}$ 50/1 \div 6.6/1, времени контакта 0.3 \div 16 с. Установлено, что стабильная работа катализатора наблюдается при температуре 370°C и ниже, при более высокой температуре происходит снижение активности и селективности вследствие дезактивации катализатора. Предложена схема реакций, включающая маршруты образования промежуточных и побочных продуктов.
3. Изучено влияние способа приготовления (соосаждение, наосаждение, мокрое смешение) и содержания хрома (5 \div 56 мас. %) на физико-

химические свойства и активность Cr-Mg каталитических систем в реакции гидрофторирования перхлорэтилена. Показано, что наиболее активным является катализатор, полученный методом мокрого смешения соли $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с порошком MgF_2 с содержанием хрома ~5 мас. %.

4. Проведены систематические исследования влияния способа предварительной обработки хроммагниевого катализатора, полученной методом мокрого смешения гексагидрата хлорида хрома (III) с порошком фторида магния, на ее состав, физико-химические и каталитические свойства. Впервые показано, что предварительная обработка полученного таким образом прекурсора в воздухе при температуре образования CrO_2 (~330°C), позволяет повысить активность катализатора в 2.5-3 раза за счет увеличения удельной поверхности катализатора и изменения состояния активного компонента.
5. Разработана кинетическая модель, описывающая параллельно-последовательную схему процесса образования пентафторэтана из ПХЭ на Cr-Mg катализаторе, с учетом маршрутов образования промежуточных и побочных продуктов (10 реакций). Схема включает последовательное формирование промежуточных веществ путем присоединения молекулы HF и замены атомов хлора на фтор в молекуле перхлорэтилена, а также реакции диспропорционирования промежуточных веществ, вследствие которых образуются побочные продукты. Определены кинетические параметры модели, как для промышленного катализатора, так и для предложенного нами более активного хроммагниевого образца. Модель может быть использована при оптимизации промышленного реактора.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Zirka A.A., Reshetnikov S.I. Experimental Study of the Gas-phase Hydrofluorination of Perchloroethylene over a Chromium-based Catalyst // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2006. Т. 88. № 2. С. 399-404

2. Зирка А.А., Решетников С.И. Исследование реакции гидрофторирования перхлорэтилена в присутствии хроммагниевого катализатора // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 5. С. 694-697.
3. Трукшин И.Г., Барабанов В.Г., Новгородов В.Н., Зирка А.А., Симонова Л.Г., Решетников С.И., Исупова Л.А. Синтез озонобезопасных хладонов и пути усовершенствования отечественных промышленных катализаторов для их производства // Катализ в промышленности. 2010. № 4. С. 26-33
4. Reshetnikov S.I., Zirka A.A., Petrov R.V., Ivanov E.A. Gas-phase Hydrofluorination of Perchloroethylene into Pentafluoroethane: Experiment and Kinetic Modeling. В сборнике: XIX International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR–19, Vienna, Austria : Abstracts (CD-ROM). 2010.– С.308.
5. Reshetnikov S.I., Zirka A.A., Petrov R.V., Ivanov E.A. Kinetics Study of the Perchloroethylene Hydrofluorination into Pentafluoroethane (Freon 125) over Chromium-based Catalyst // Chemical Engineering Journal. 2011. Т. 176-177. С. 22-25.
6. Petrov R.V., Zirka A.A., Reshetnikov S.I. Kinetics Study of the Tetrachloroethylene Hydrofluorination into Pentafluoroethane over a Cr-Mg Catalyst. В сборнике: III International Scientific School-Conference for Young Scientists «Catalysis: from Science to Industry». 2014.– С.47.
7. Zirka A., Simonova L., Reshetnikov S., Kosova N., Kurzina I. Influence of the Catalyst Preparation on Properties of Chromium- magnesium Catalysts for Freon 125 Synthesis // Key Engineering Materials. 2015. Т. 670. С. 152-155.
8. Reshetnikov S.I., Zirka A.A., Petrov R.V. Tetrachloroethylene Hydrofluorination to Pentafluoroethane: Influence of Cr-Mg Catalyst Heat Treatment Conditions, Kinetic Study. В сборнике: XXI International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-21" (CR-21). 2014. С.318-319.
9. Петров Р.В., Зирка А.А., Решетников С.И. Исследование кинетики газофазного гидрофторирования тетрахлорэтилена в пентафторэтан на Cr–Mg-катализаторе // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. С. 485.

10. Simonova L.G., Zirka A.A., Isupova L.A., Reshetnikov S.I. Influence of Catalyst Preparation Techniques on the Properties of the Cr-Mg Catalysts for Tetrachloroethylene Hydrofluorination. В сборнике: EuropaCat XII. Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources. XII European Congress on Catalysis. Kazan (Russia). 30th Aug. - 4th Sept., 2015 : Book of Abstracts.–Boreskov Institute of Catalysis., 2015.– С.178-179.
11. Reshetnikov S.I., Simonova L.G., Zirka A.A., Petrov R.V. Chromium-based Catalyst for HFC-125 Synthesis: Promoters Effect. В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2. Сер. "2nd International Symposium on Fundamental Aspects of Rare-Earth Elements Mining and Separation and Modern Materials Engineering, REES 2015" 2016. С. 012013.
12. Петров Р.В., Зирка А.А., Решетников С.И. Влияние предварительной обработки Cr-Mg-катализатора газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан на его свойства // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58, № 4. С. 410-414.

ЗИРКА АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ

**СОСТАВ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ
ХРОММАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА
ПЕНТАФТОРЭТАНА ГИДРОФТОРИРОВАНИЕМ ПЕРХЛОРЭТИЛЕНА**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.
Подписано в печать 26.02.2020. Заказ № 14. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.
Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН.
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
<http://catalysis.ru>