

УДК 547.412.23.07; 541.128.1. 661.723.2

## Механизм каталитического процесса аддитивного хлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан

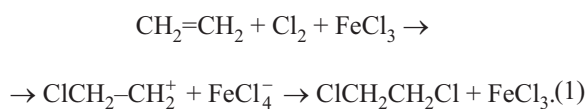
С. А. Курта, И. М. Микитин, О. М. Хацевич, В. С. Рибун

Прикарпатский национальный университет имени Василя Стефаника  
ул. Шевченко, 57, Ивано-Франковск 76025, Украина. E-mail: sergeykurta11@gmail.com

*Предложен и обоснован механизм реакции прямого аддитивного хлорирования этилена с образованием 1,2-дихлорэтана в присутствии катализатора  $FeCl_3$ , промотированного  $NaCl$ . Установлено, что скорость реакции зависит от концентрации активной фазы катализатора и промотора, а также определяется их взаимодействием с образованием  $NaFeCl_4$ . Показано, что поверхностным интермедиатом реакции является комплекс  $Na[Fe(C_2H_4Cl)_4]$ . Обоснован гетерогенно-гомогенный механизм процесса, согласно которому реакция начинается на поверхности катализатора и продолжается в растворе 1,2-дихлорэтана.*

**Ключевые слова:** этилен, хлорирование, катализатор, промотор, дихлорэтан, механизм, технология, конверсия, селективность, отходы.

Процесс производства 1,2-дихлорэтана включает ряд стадий каталитического хлорирования и оксихлорирования этилена, которые на протяжении ряда лет являются предметом исследований, проводимых в ряде научных центров. В действующем производстве винилхлорида по так называемой сбалансированной схеме 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) получают не только окислительным хлорированием, но и прямым аддитивным хлорированием этилена (ПХЭ). В процессе прямого хлорирования этилена 1,2-ДХЭ получают взаимодействием этилена и хлора в среде жидкого дихлорэтана под давлением 3—4 бар и температуре 120—125 °С в присутствии катализатора  $FeCl_3$  и промотора  $NaCl$  по следующей схеме [1]:



В промышленных условиях для увеличения скорости реакции (1), повышения выхода и чистоты товарного 1,2-ДХЭ используют катализатор  $FeCl_3$  и промотор  $NaCl$ . Описанный в литературе [2, 3] механизм влияния  $FeCl_3$  состоит в электрофильном присоединении хлора к этилену с образованием  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов в присутствии комплексных структур, образованных при взаимодействии катализатора и промотора. Таким образом,  $FeCl_3$  вместе с  $NaCl$  выступают в роли носителей ионов хлора в реакции

присоединения его к этилену. Индивидуальное строение этих соединений описано в монографии [4], но наноструктурные соединения, которые образуются при их взаимодействии в безводной среде 1,2-ДХЭ, еще практически не исследованы [5]. Поэтому изучение механизма этих процессов является основой для совершенствования их технологии в промышленных условиях, путем к снижению материальных и энергетических затрат, повышению их эффективности за счет увеличения выхода 1,2-ДХЭ и ВХ, уменьшения количества побочных продуктов реакции — хлорорганических отходов, что является весьма актуальным для химической промышленности хлорорганических соединений.

В связи с этим возникает необходимость выяснения строения реакционных центров катализаторов и уточнения химизма и механизма указанных выше процессов, что, в свою очередь, позволит усовершенствовать состав катализаторов, оптимизировать условия как их синтеза, так и регенерации, необходимой в условиях длительного использования катализаторов в технологических процессах [5].

Для моделирования технологического процесса прямого хлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан, жидкофазного хлорирования при атмосферном давлении и испытания новых катализаторов на основе хлорида железа(III) и хлорида натрия была создана новая опытно-лабораторная установка, описанная в работе [5].

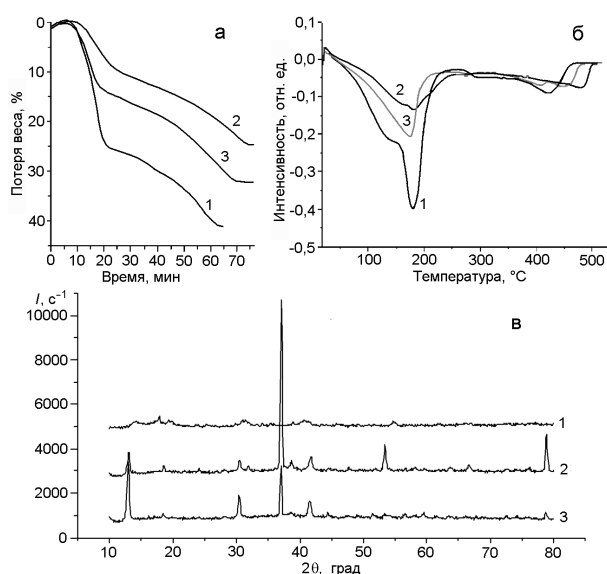


Рис. 1. ТГ- (а) и ДТГ-диаграммы (б) ДТА-анализа образцов катализатора и промотора реакции прямого хлорирования этилена, полученных из различных сред: 1 —  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{ДХЭ}$  (твердый высушенный осадок из раствора в 1,2-ДХЭ (рабочий катализатор)); 2 —  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  (твердый высушенный осадок из раствора в воде); 3 —  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$  (твердая механическая смесь,  $\text{FeCl}_3 : \text{NaCl} = 10 : 1$ ); дифрактограммы образцов катализатора прямого хлорирования, полученного в различных условиях (в): 1 —  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$ ; 2 —  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ; 3 —  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{ДХЭ}$ .

Для изучения строения и анализа катализатора прямого хлорирования этилена  $\text{FeCl}_3/\text{NaCl}$  использованы методики определения содержания примесей в 1,2-ДХЭ с помощью хроматографа «Carlo Erba GC 8000» с пламенно-ионизационным детектором, а также методы ДТА, фазового рентгеноструктурного и масс-спектрометрического анализа. Исследования проводились с использованием трех образцов катализатора: № 1)  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$  — твердая механическая смесь кристаллических форм компонентов; № 2)  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  — твердый высушенный осадок из раствора в воде; № 3)  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{ДХЭ}$  — твердый высушенный осадок из раствора в 1,2-ДХЭ (рабочий катализатор), в соответствующих концентрациях и соотношениях  $\text{FeCl}_3 : \text{NaCl}$  как 100—1000 : 10—100 (млн<sup>-1</sup>) [6].

На рис. 1, а, б приведены диаграммы ТГ и ДТГ указанных образцов. Из диаграммы ТГ (рис. 1, а) видно, что в диапазоне рабочих температур реакции прямого хлорирования этилена (реакция (1)) от 353 К (80 °С) до 473 К (200 °С) наименьшие потери веса (8—12 %) имеют механическая смесь № 1 и смесь, полученная испарением из водного раствора № 2, где они при обычных условиях не образуют никаких промежуточных соединений.

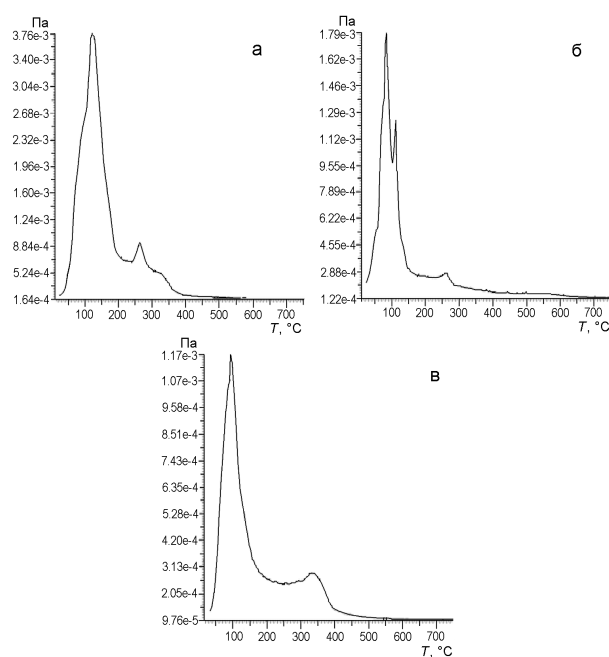


Рис. 2. Зависимость давления паров от температуры при масс-спектроскопии для катализатора прямого хлорирования этилена ( $\text{NaCl}/\text{FeCl}_3$ ) в разных средах: а —  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  из водного раствора; б —  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{ДХЭ}$  из раствора 1,2-ДХЭ; в —  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$  мех. смесь.

В то же время для смеси № 3 ( $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{ДХЭ}$  — твердого, высушенного осадка из раствора в 1,2-ДХЭ (рабочий катализатор)) потери веса при нагревании в два и более раза выше — 24 %. Более детальный анализ ДТГ-кривых на рис. 1, б показывает, что только образец № 3 ( $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{ДХЭ}$ ) имеет два максимума скоростей распада 2 промежуточных соединений при 125 и 180 °С, в то время как механическая смесь № 1 и смесь из водного раствора № 2 имеют только один максимум распада одного соединения в диапазоне 180 °С. Следовательно, можно говорить о наличии в составе рабочего катализатора ( $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{ДХЭ}$ ) 2 промежуточных соединений, в сумме которых до 200 °С потери возрастают до 24 %, а общие потери при ДТА этого образца значительно больше и достигают 42 %, в отличие от образца механической смеси (33 %) и смеси, полученной после высушивания водного раствора ( $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ), — 24 % (рис. 1). В дальнейшем при рентгеноструктурном анализе (рис. 1, в) показано, что в дифрактограмме образца № 3 ( $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{ДХЭ}$ ), полученной на дифрактометре ДРОН-УМ1 в  $\text{CoK}$ -излучении с  $\text{Fe}$ -фильтром в отраженных лучах, была обнаружена новая слабокристаллическая фаза  $\text{FeCl}_n$  при  $2\theta$  в диапазоне 12,5°.

Соотношение  $\text{NaCl}$  и  $\text{FeCl}_n$  в образцах № 2 и 3 различное. Если в образце № 2 преобладает  $\text{NaCl}$ , то в

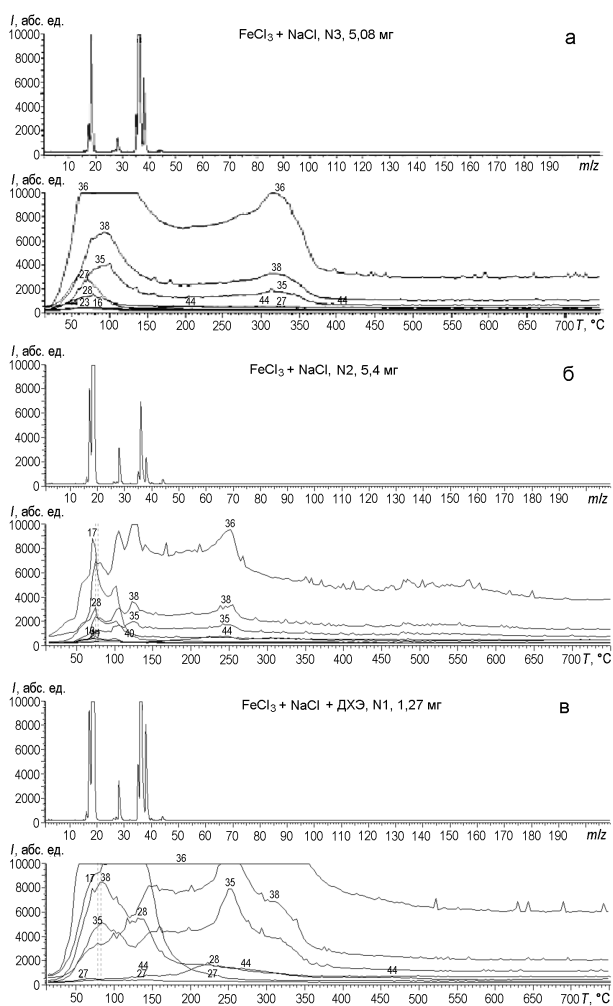


Рис. 3. Термодесорбционные масс-спектрометрические кривые разложения активной фазы катализатора прямого хлорирования этилена; *a* —  $\text{NaCl} + \text{FeCl}_3$  (механическая смесь;  $t = 76,0$  °C); *b* —  $\text{NaCl} + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (после высушивания из водного раствора;  $t = 74,8$  °C); *v* —  $\text{NaCl} + \text{FeCl}_3 + \text{ДХЭ}$  (после высушивания из раствора в ДХЭ;  $t = 78,6$  °C).

образце № 3 —  $\text{FeCl}_n$ . Таким образом, можно говорить о подтверждении ранее высказанного предположения об образовании двух промежуточных соединений между  $\text{NaCl}$  и  $\text{FeCl}_n$  из раствора в 1,2-ДХЭ в образце № 3. Это было замечено и при ДТА-анализе. Также можно говорить о поливалентности хлоридов железа ( $\text{Fe}^{+2,3,n}$ ) в соединениях  $\text{FeCl}_n$  с  $\text{NaCl}$ , что предусматривает создание комплексных соединений типа  $\text{Na}(\text{FeCl}_n)$ , где  $n = 1, 2, 3, 4$ .

Дополнительно для выяснения строения соединений катализатора и промотора  $\text{Na}(\text{FeCl}_n)$ , полученных в различных средах, проведено масс-спектрометрическое исследование всех вышеупомянутых образцов. Установлена сложная зависимость давления паров от температуры при термодесорбционной масс-спектрометрии для катализатора прямого хло-

рирования этилена ( $\text{NaCl}/\text{FeCl}_3$ ), синтезированного в разной среде (см. рис. 2, *a—v*). В отличие от механической смеси и смеси, полученной из водного раствора, для катализатора и промотора, приготовленных с использованием раствора 1,2-ДХЭ, присутствуют два десорбционных пика при 353 К (80 °C) и при 393 К (120 °C), что подтверждает сложную структуру этого комплексного соединения.

На рис. 3, *a—v* приведены результаты термодесорбционного анализа активной фазы смеси ( $\text{NaCl}/\text{FeCl}_3$ ), приготовленной в различных средах — на воздухе, в воде, а также в 1,2-ДХЭ. В термодесорбционных кривых активной фазы катализатора прямого хлорирования этилена ( $\text{NaCl} + \text{FeCl}_3$  мех. смесь), приготовленного смешиванием (растиранием) твердых кристаллов на воздухе (рис. 3, *a*), четко проявляются остатки разложения кристаллов  $\text{NaCl}/\text{FeCl}_3$ , присутствует атомарный хлор (мол. масса  $\text{Cl} = 35—36$ ) или молекулярный гидроген хлорид (мол. масса  $\text{HCl} = 36—38$ ). В то же время в термодесорбционных кривых распада активной фазы катализатора прямого хлорирования этилена ( $\text{NaCl} + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ), приготовленного после высушивания из водного раствора (рис. 3, *b*), появляются остатки разложения воды (мол. масса  $\text{H}_2\text{O} = 16—18$ ) и кристаллогидратов солей. Только на термодесорбционных кривых распада активной фазы катализатора прямого хлорирования этилена ( $\text{NaCl} + \text{FeCl}_3 + \text{ДХЭ}$ ), полученного путем высушивания из раствора в 1,2-ДХЭ (рис. 3, *v*), появляются адсорбированные остатки деградированного этилена 1,2-ДХЭ (мол. масса  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 = 27—44$ ). Очевидно, что во время приготовления катализатора  $\text{FeCl}_3$  и промотора  $\text{NaCl}$  в среде 1,2-ДХЭ между ними могут образовываться промежуточные наноконтакты, которые и служат катализаторами процесса прямого хлорирования этилена в 1,2-ДХЭ. Поэтому нами было предложено новое строение катализатора и механизм этой реакции, описанный ниже.

В отличие от описанного авторами [2] механизма реакции (1), мы считаем, что на втором этапе каталитический комплекс  $\text{FeCl}_3$  переходит в наноструктурный каталитический комплекс с  $\text{NaCl}$  донорно-акцепторного типа —  $\text{Na}(\text{FeCl}_4)$  (реакции (2)—(3)), который взаимодействует с этиленом по реакции (4). Причем регенерация катализатора и промотора происходит по реакции (5) [6].

Следует ожидать, что в среде жидкого дихлорэтана процесс проходит с участием диспергированного частично растворенного катализатора и промотора ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ), а также хлора и этилена, а скорость реакции между ними выше, чем при взаимодействии этих отдельных газообразных реагентов между собой. Механизм реакции обусловлен возможным образованием переходных наноконтактов феррата

Таблица 1

Результаты исследования стадии прямого хлорирования этилена в 1,2-ДХЭ в промышленных условиях

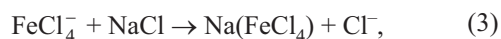
Номер опыта	Состав катализатора		Количественный состав продуктов прямого хлорирования по данным хроматографического анализа							
	FeCl <sub>3</sub> , млн <sup>-1</sup>	NaCl, млн <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , %	ВХ, %	ЧХУ, %	СНCl <sub>3</sub> , %	ТХЭтл, %	ДХЭ, %	ТХЭ, %	ТетХЭтл, %
1	1622	53,4	0,002	0,005	0,05	0,062	0,003	99,28	0,493	0,0033
2	1843	50,8	0,239	0,07	0,041	0,048	0,003	98,83	0,707	0,015
3	1325	58,8	0,010	0,007	0,07	0,095	0,003	99,08	0,636	0,05
4	1532	53,4	0,002	0,001	0,011	0,013	—	99,13	0,793	0,002
5	1766	51,3	0,155	0,066	0,02	0,021	—	99,13	0,506	0,006
6	1718	50,8	0,007	0,024	0,057	0,063	—	98,97	0,516	0,009
7	1785	51,3	0,176	0,003	0,022	0,026	—	99,44	0,239	0,006
8	1645	50,8	0,1	0,011	0,01	0,013	—	99,40	0,397	0,002
Среднее	1522	51,4	0,1	0,024	0,032	0,052	0,003	99,13	0,54	0,013

Таблица 2

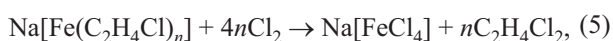
Результаты исследования взаимного растворения NaCl и FeCl<sub>3</sub> в 1,2-ДХЭ прямого хлорирования этилена

Номер опыта	Диаметр частицы NaCl, мкм	Температура растворения катализатора, °С	Время растворения катализатора, ч	Скорость вращения мешалки, об/мин	Концентрация NaCl			Концентрация FeCl <sub>3</sub>	
					задана, млн <sup>-1</sup>	определена аналитическим путем, млн <sup>-1</sup>	определена гравиметрическим методом, млн <sup>-1</sup>	задана, млн <sup>-1</sup>	анализирована, млн <sup>-1</sup>
1	120	78	1,0	300	400	10,8	15,4	—	—
2	63	78	1,0	150	400	30,6	31,2	—	—
3	45	78	1,0	300	400	35,6	40,2	—	—
4	63	78	1,0	300	39,9	2,03	2,31	—	—
5	63	50	1,0	300	397	30,6	31,2	—	—
6	63	78	1,0	300	397	36,6	37,0	—	—
7	63	78	1,0	300	100	5,5	5,8	—	—
8	63	78	1,0	300	400	45,2	70	600	153
9	63	78	1,0	300	100	32	38	660	87
10	63	78	1,0	300	40	15	17	660	82
11	63	78	2,0	300	700	42	78	1000	558
12	63	78	1,0	300	100	12	39	1000	89
13	—	78	1,0	300	0	0	0	1000	421
14	—	78	1,0	б/п	0	0	0	1000	410
15	63	78	2,0	300	400	43,3	45	1000	323
16	63	78	2,0	300	100	30,5	32	1000	419
17	63	78	2,0	300	40	10	15	1000	467

и растворенного этилена (реакции (4), (5)) подобно предложенному механизму окислительного хлорирования этилена [7]:



$$n = 1-4,$$



$$n = 1-4.$$

Наряду с реакциями, протекающими по ионному механизму, при неблагоприятных условиях, а именно при повышении температуры  $\geq 373$  К (100 °С), концентраций катализатора и промотора, может протекать свободнорадикальный процесс замещенного хлорирования этилена в 1,1,2-трихлорэтан (ТХЭ). Возможен также радикальный механизм замещенного хлорирования уже образованного 1,2-ДХЭ в 1,1,2-трихлорэтан [8]. В обоих случаях идет образование гидроген хлорида, что тормозит процесс получения дихлорэтана по ионному механизму, загрязняет реакционную среду и приводит к коррозии оборудования. Кроме этого, при избытке хлора и феррум(III) хлорида, может проходить реакция замещения водорода в дихлорэтани с образованием трихлорэтилена (ТХЭтл) и тетрахлорэтилена. Они присутствуют в полученном дихлорэтани, как побочные продукты реакции [6].

Для изучения механизма и определения возможного влияния дисперсности катализатора и промотора реакции прямого хлорирования этилена нами проведен [6] анализ промышленной стадии прямого хлорирования этилена с целью сбора статистических данных о реальных концентрациях натрий хлорида и феррум(III) хлорида в дихлорэтани, а также о хроматографической чистоте дихлорэтана и количестве микропримесей в ДХЭ. Эти данные представлены в табл. 1. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, при уменьшении концентрации катализатора и промотора чистота дихлорэтана растет с 99,13 до 99,26 %. При этом снижается концентрация непрореагировавшего этилена и винилхлорида в примесях почти в два раза. В то же время значительно уменьшается концентрация четыреххлористого углерода (ЧХУ), хлороформа, образующихся как побочные продукты прямого каталитического хлорирования этилена.

В дальнейшем для оценки влияния размера частиц катализатора и промотора, их поверхности и эффективности распределения в ДХЭ нами были исследованы растворимость натрий хлорида в зависимости

от степени помола частиц кристаллического NaCl на лабораторной шаровой мельнице. После окончания помола порошок натрий хлорида выгружали из мельницы и разделяли путем рассеивания на ситах с диаметром отверстий соответственно 45, 65 и 120 мкм. Потом отобранные фракции отсева растворяли при стандартных условиях в дихлорэтани, нагревая и перемешивая компоненты. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Изменяя температуру растворения натрий хлорида в диапазоне 323—351 К (50—78 °С), определяли изменения концентрации растворенного натрий хлорида в дихлорэтани (табл. 2).

Также нами изучено влияние интенсивности перемешивания компонентов в дихлорэтани при нагревании на их растворимость; результаты исследования представлены в табл. 2.

Кроме того, изучено взаимное влияние натрий хлорида и феррум(III) хлорида на растворение в ДХЭ при стандартных условиях ( $N = 300$  об/мин, температура 351 К (78 °С), размер частиц 63 мкм и время растворения 1 ч), данные которых также представлены в табл. 2.

Дальнейшие исследования зависимости растворимости NaCl в 1,2-ДХЭ от температуры показали (опыты № 6—8), что при повышении температуры с 293 К (20 °С) до 323 К (50 °С) и 351 К (78 °С) растворимость NaCl выросла с 2,9 до 30,6 млн<sup>-1</sup> и достигала максимального значения 36,6—37,0 млн<sup>-1</sup> при 351 К (78 °С). Для получения более достоверных данных нами проведено исследование эффективности растворения NaCl от интенсивности перемешивания кристаллического NaCl в ДХЭ. Для этого провели растворение без перемешивания и с перемешиванием ( $I = 150-300$  об/мин) (табл. 2, опыты № 2, 10, 11).

Дополнительно были проведены исследования зависимости растворимости промотора реакции прямого хлорирования (NaCl) от размера частиц, результаты которых представлены в табл. 2 и на рис. 3, а—в. Как видно из рис. 3, а, при уменьшении размера кристаллов хлорида натрия от 120 до 40 мкм концентрация NaCl в ДХЭ возрастает соответственно с 10 до 35 млн<sup>-1</sup>. Это свидетельствует о том, что растворимость NaCl в ДХЭ зависит от размера частиц и диффузионных факторов при растворении.

Также нами исследована зависимость растворимости промотора реакции прямого хлорирования (NaCl) от температуры. Данные представлены на рис. 4, а. Как видно из представленной зависимости на рис. 4, б, растворимость соли NaCl в ДХЭ возрастает в 4 раза при увеличении температуры с 293 К (20 °С) до 351 К (78 °С). Это подтверждает наше предположение о том, что механизм растворения NaCl в ДХЭ имеет сложный физико-химический характер. К

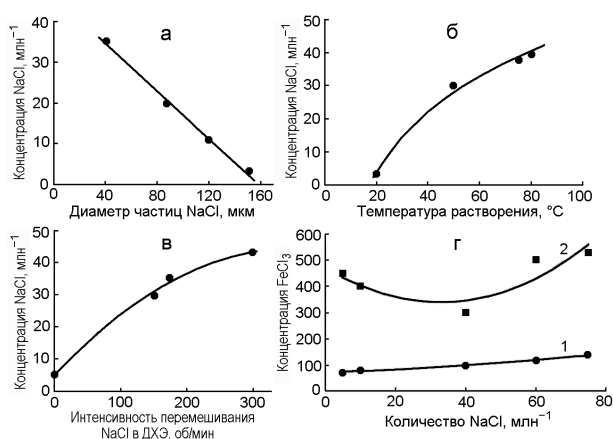


Рис. 4. Зависимость концентрации NaCl от диаметра частиц (а), температуры (б), интенсивности перемешивания при растворении (в) промотора катализатора прямого хлорирования этилена в 1,2-ДХЭ при 78 °С и зависимость концентрации FeCl<sub>3</sub> от количества NaCl, взятого для растворения в дихлорэтано при 351 К (78 °С) (г): 1 — 1 ч диспергирования; 2 — 2 ч диспергирования.

этим же выводам приводят данные, представленные на рис. 4, в, где показана зависимость концентрации NaCl в ДХЭ от интенсивности перемешивания при растворении катализатора. Как видно из рисунка, при росте интенсивности перемешивания количество растворенного (диспергированного) NaCl в ДХЭ увеличивается более чем в 4 раза.

На рис. 4 представлены зависимости взаимного влияния катализатора FeCl<sub>3</sub> и промотора NaCl при растворении в ДХЭ. Как видно из рис. 4, г (кривая 1), если время перемешивания компонентов небольшое (1 ч), то при росте концентрации NaCl концентрация растворенного FeCl<sub>3</sub> растет незначительно — с 50 до 100 млн<sup>-1</sup>. Это свидетельствует о том, что в таких условиях еще не проходит образование комплекса между NaCl и FeCl<sub>3</sub> (NaFeCl<sub>4</sub>). В то же время при увеличении интенсивности и времени перемешивания компонентов (2 ч) (рис. 4, г, кривая 2) проходит химическое взаимодействие FeCl<sub>3</sub> с NaCl и его концентрация уменьшается с 450 до 350 млн<sup>-1</sup> (рис. 4, г, кривая 2). Но в дальнейшем рост концентрации NaCl от 50 до 80 млн<sup>-1</sup> приводит к некоторому росту концентрации катализатора FeCl<sub>3</sub> — до 500 млн<sup>-1</sup>. Очевидно, что в первом случае идет образование каталитического наноконплекса по реакции (4) (NaFeCl<sub>4</sub>) и концентрация чистого FeCl<sub>3</sub> уменьшается, тогда прямое хлорирование с участием катализатора и промотора может проходить по механизму реакций (2), (3). При превышении концентрации промотора выше эквивалентной (40—50 млн<sup>-1</sup>) он уже не взаимодействует с FeCl<sub>3</sub> и растет концентрация чистого FeCl<sub>3</sub> в ДХЭ, что отражается на кривых растворения (рис. 4, г)

и приводит при значительном превышении концентрации FeCl<sub>3</sub> к уменьшению выхода основного продукта 1,2-ДХЭ и увеличению количества побочных продуктов трихлорэтана, три- и тетрахлорэтилена по механизму реакции замещения (1). Это же наблюдается и при превышении содержания NaCl. Отношение NaCl к массе каталитического комплекса составляет 1 : 10. Очевидно, что такое же соотношение концентрации NaCl и FeCl<sub>3</sub> может быть достигнуто при растворении в ДХЭ, что и подтверждено данными табл. 2 и графическими зависимостями (рис. 4, г). Другими словами, соотношение концентрации NaCl : FeCl<sub>3</sub> в ДХЭ достигает 50 : (500—1000) млн<sup>-1</sup>, т. е. 1 : 10—20.

При анализе статистических данных выявлено, что увеличение концентрации FeCl<sub>3</sub> выше 800 млн<sup>-1</sup> и NaCl выше 50 млн<sup>-1</sup> ухудшает чистоту ДХЭ и увеличивает количество микропримесей четыреххлористого углерода, трихлорэтана, трихлорэтилена и тетрахлорэтилена [6]. Увеличение температуры до 373 К (100 °С), времени, интенсивности перемешивания и уменьшение размера частиц кристаллического NaCl до 63 мкм и менее увеличивает в несколько раз конечную концентрацию NaCl и FeCl<sub>3</sub> в ДХЭ (рис. 4, а—г).

В результате изучения взаимного влияния NaCl и FeCl<sub>3</sub> на конечную концентрацию их в растворе 1,2-ДХЭ установлено, что избыток поданного на растворение NaCl (>400 млн<sup>-1</sup>) негативно влияет на конечную концентрацию FeCl<sub>3</sub> в дихлорэтано, уменьшает ее до определенной степени, но это влияние нивелируется увеличением времени и интенсивности растворения. Избыток нерастворенного NaCl (~350 млн<sup>-1</sup>) негативно влияет на процесс и технологическое оборудование, приводит к коррозии последнего и снижению чистоты 1,2-ДХЭ [2, 3, 5].

Проведенные исследования зависимости растворимости натрия хлорида и феррум(III) хлорида как катализаторов прямого хлорирования этилена в 1,2-дихлорэтано от дисперсности кристаллического натрия хлорида, температуры растворения, интенсивности перемешивания и взаимного влияния компонентов катализатора показали положительное влияние всех указанных выше параметров на значения концентрации растворенных натрия хлорида и феррум(III) хлорида в 1,2-ДХЭ.

Установлено, что реакция прямого хлорирования этилена зависит не только от концентрации катализатора, промотора и их комплексного соединения (NaFeCl<sub>4</sub>), а также от характера его взаимодействия с этиленом и 1,2-дихлорэтано. В работе идентифицирована структура переходного комплекса катализатора и промотора с этиленом и 1,2-дихлорэтано (Na[Fe(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>4</sub>]) и предположено прохождение гетерогенно-гомогенного катализа, который начинает-

ся на поверхности каталитической системы и продолжается в растворе 1,2-дихлорэтана.

Исследования методами ДТА, рентгеновской дифрактографии и масс-спектрометрического анализа дают возможность предложить новый металлокомплексный механизм реакции прямого хлорирования этилена (реакции (2)—(5)).

#### Литература

1. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. — Івано-Франківськ : Вид-во «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2008.
2. Винилхлорид: химия и технология / Ред. М. Р. Флид, Ю. А. Трегер. — М. : Калвис, 2008.
3. Трегер Ю. А., Гужновская Т. Д. Интенсификация хлорорганических производств. Высокоэффективные каталитические системы. — М. : Химия, 1989.
4. Фурман А. А. Неорганические хлориды (химия и технология). — М. : Химия, 1980.
5. Курта С. А. Удосконалення технологічного процесу виробництва хлористого вінілу: Дис. ... д-ра техн. наук. — Львів, 2015.
6. Курта С. А., Хабер М. В, Микитин І. М. // Хім. пром-сть України. — 2003. — № 6. — С. 33—38.
7. Kurta S. A., Mykytyn I. M., Tatarchuk T. R. // Nanoscale Res. Lett. — 2014. — N 9. — P. 357. <http://www.nanoscalereslett.com/content>
8. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. — М. : Химия, 1975.
9. Промышленные хлорорганические продукты / Ред. Л. А. Ошин. — М. : Химия, 1978.
10. Kurta S. A. // 8th Intern. conf. electronic processes in organic and inorganic materials (ICEPOM-8), May17—22, 2010, Synyogora, Ivano-Frankivsk, 2010. — P. 239—240.

Поступила в редакцию 5 апреля 2018 г.  
В окончательном варианте 29 мая 2018 г.

## Механізм каталітичного процесу адитивного хлорування етилену в 1,2-дихлоретан

С. А. Курта, І. М. Микитин, О. М. Хацевич, В. С. Рібун

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ 76025, Україна. E-mail: sergeykurta11@gmail.com

*Запропоновано і обґрунтовано механізм реакції прямого адитивного хлорування етилену з утворенням 1,2-дихлоретану в присутності каталізатора  $FeCl_3$ , промотованого  $NaCl$ . Встановлено, що швидкість реакції залежить від концентрації активної фази каталізатора і промотора, а також визначається їх взаємодією з утворенням  $NaFeCl_4$ . Показано, що поверхневим інтермедіатом реакції є комплекс  $Na[Fe(C_2H_4Cl)_4]$ . Обґрунтовано гетерогенно-гомогенний механізм процесу, згідно з яким реакція починається на поверхні каталізатора і триває в розчині 1,2-дихлоретану.*

**Ключові слова:** етилен, хлорування, каталізатор, промотор, дихлоретан, механізм, технологія, конверсія, селективність, відходи.

## Mechanism of the Catalytic Process of the Additive Chlorination of Ethylene in 1,2-Dichloroethane

S. A. Kurta, I. M. Mikitin, O. M. Khatsevich, V. S. Ribun

Vasil Stefanik Carpathian National University  
Shevchenko St., 57, Ivano-Frankivsk 76025, Ukraine. E-mail: sergeykurta11@gmail.com

*A mechanism for the reaction of direct additive chlorination of ethylene with the formation of 1,2-dichloroethane in the presence of  $FeCl_3$  catalyst promoted by  $NaCl$  was proposed and justified. It was found that the reaction rate depends on the concentration of the active phase of the catalyst and the promoter and is also determined by their interaction with the formation of  $NaFeCl_4$ . It is shown that the surface intermediate of the reaction is the  $Na[Fe(C_2H_4Cl)_4]$  complex. The heterogeneously homogeneous mechanism of the process is substantiated, according to which the reaction starts on the surface of the catalyst and continues in the solution of 1,2-dichloroethane.*

**Key words:** ethylene, chlorination, catalyst, promoter, dichloroethane, mechanism, technology, conversion, selectivity, waste.