

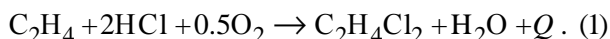
С.А.Курта, Т.Р.Татарчук, І.М.Микитин

КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЧНИЙ МЕХАНІЗМ
КАТАЛІЗУ ОКИСНОГО ХЛОРУВАННЯ ЕТЕНУ

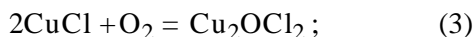
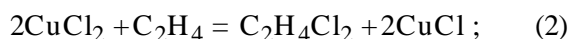
На основі квантово-механічної теорії кристалічного поля для кристалічних комплексів виявлено наявність стехіометрії CuCl_2 за катіоном і запропоновано кристалоквазіхімічну модель будови каталізатора просоченого типу МЕДС-В (фірма Sud-Chemie Catalysts, Німеччина) для окисного хлорування етену (ОХЕ). Можливість кристалоквазіхімічного механізму каталізу реакції ОХЕ для каталізаторів просоченого типу підтверджено даними мас-спектрометричного аналізу активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ($\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$) та частково гідролізованої активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ каталізатора ОХЕ. Показано утворення молекулярного хлору за реакцією Дікона, який реагує з етеном з утворенням 1,2-дихлоретану. Для каталізатора нанесеного типу (фірма Harshaw, США) (Х1) з більш слабкою взаємодією між носієм і хлоридами купруму наведено металокомплексний механізм окисного хлорування етену за участю фази $\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$ ($\text{H}[\text{CuCl}_2]$).

ВСТУП. У промислових масштабах 1,2-дихлоретан (1,2-ДХЕ) одержують у процесі окисного хлорування етену (ОХЕ) з використанням каталізаторів на основі хлоридів купруму [1], іммобілізованих (нанесених або просочених) на поверхні носія — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Процес ОХЕ проводять у киплячому шарі дисперсного каталізатора при температурі в зоні реакції 205—232 °С і тиску 0.25—0.4 МПа [2]. При використанні різних марок носіїв $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та способу іммобілізації каталізаторів нанесеного або просоченого типу на поверхні носія $\text{CuCl}_2/\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ може змінюватися якісний і кількісний склад продуктів реакції ОХЕ, а також механізм процесу каталізу.

З літературних джерел відомо [3], що реакція окисного хлорування етену (ОХЕ) в 1,2-ДХЕ відбувається за сумарним рівнянням:



На думку авторів [4] з участю каталізаторів можуть протікати наступні процеси:

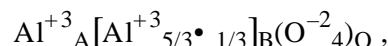


Проте в літературі не описано сам механізм реакції з участю носія, а також вид зв'язку поверхні носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з хлоридами купруму. Хоча відомо [3], що самі хлориди купруму (без носія) неефективно каталізують реакцію окисного хло-

рування етену. Описаний у роботі [4] механізм реакцій (1)–(4) не враховує участь поверхневих груп носія — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і тому не є достатнім і точним.

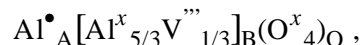
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У даній роботі запропоновано новий підхід до опису активних центрів $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ на поверхні промислового каталізатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для процесу ОХЕ. На основі кристалоквазіхімічної моделі [5] зроблено спробу пояснити процеси, які відбуваються на поверхні каталізатора $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ у промислових умовах ОХЕ в 1,2-ДХЕ.

γ -Модифікація Al_2O_3 має шпінельну структуру. Відомо, що в октаедричних позиціях присутні катіонні вакансії, тому кристалохімічна формула $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ записується так:



де А — тетраедричні позиції; В — октаедричні позиції; \bullet — кристалохімічна вакансія; О — позиція оксигену.

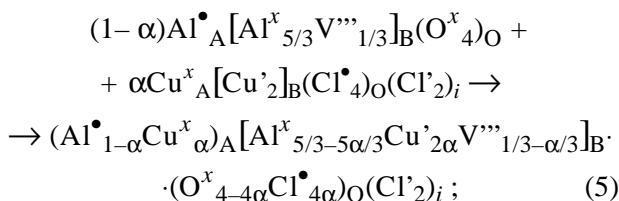
Але кристалохімічний склад не дає інформації про так звані активні центри на поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [6], натомість кристалоквазіхімічна модель враховує присутність донорних та акцепторних активних центрів на поверхні каталізатора. Кристалоквазіхімічний склад $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ можна записати наступним чином:



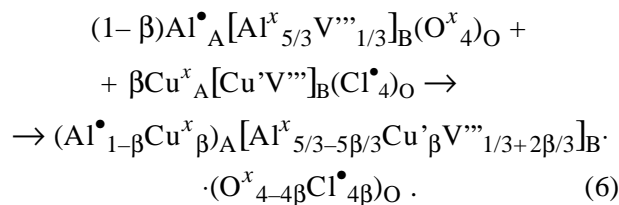
де • — надлишковий позитивний заряд; ″ — потрійний надлишковий негативний заряд; x — ефективний нульовий заряд; V — вакансія алюмінію в октаедричній підґратці.

Оскільки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ є носієм каталізатора ОХЕ із нанесеним на його поверхню CuCl_2 або Cu_2Cl_2 , природу активних центрів даного каталітичного комплексу каталізатора доцільно пояснити на основі кристалоквазіхімічної моделі. За нею механізм каталізу процесу ОХЕ розглядається з урахуванням утворення катіонних та аніонних вакансій при адсорбції та хемосорбції HCl , O_2 , C_2H_4 на активних центрах поверхні каталізатора, якими виступають точкові дефекти кристалічної ґратки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $\text{CuCl}_2/\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ входить в структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, створюючи в ній дефекти. Зокрема, для CuCl_2 хімічну взаємодію можна записати, враховуючи стехіометрію за катіоном та аніоном:

стехіометрія за катіоном:



стехіометрія за аніоном:

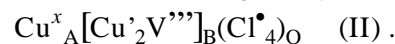


Таким чином, керуючись кристалоквазіхімічною моделлю, можна встановити природу активних центрів каталізатора ОХЕ: хімічна взаємодія CuCl_2 з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ супроводжується утворенням вкоріненних йонів Cl^- або збільшенням вакансій в октаедричній підґратці, а також входженням йонів Cu^{2+} у тетра- та октаедричні позиції шпінельної ґратки.

За літературними даними [7], визначальний вплив здійснюватимуть саме хлориди купруму $\text{CuCl}_2/\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ або $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$, $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, які знаходяться в кристалічній структурі шпінельної ґратки на поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, після їх нанесення та механохімічної активації з хлоридами купруму [8].

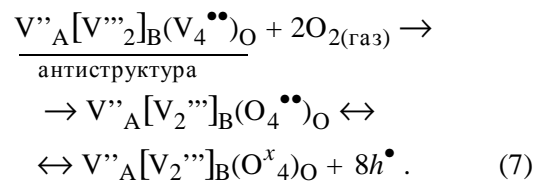
Кристалоквазіхімічна модель передбачає

два шляхи зображення CuCl_2 у шпінельній структурі, враховуючи стехіометрію за катіоном та аніоном:

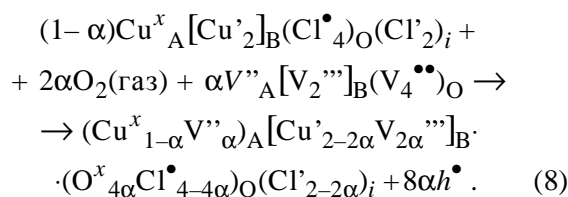


Присутність вакансій чи дефектів вкорінення у кристалічній структурі підтверджується визначенням пікнометричної густини зразка CuCl_2 . У даному дослідженні теоретична рентгенівська густина CuCl_2 ($\rho_{\text{теор}} = 3438.39 \text{ кг/м}^3$) є меншою за практично визначену нами густину пікнометричним методом CuCl_2 ($\rho_{\text{практ}} = 3773.61 \text{ кг/м}^3$), що свідчить про наявність дефектів вкорінення у структурі CuCl_2 (формула I).

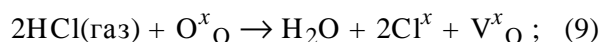
Відповідно до кристалоквазіхімічного механізму, на нашу думку, першим етапом процесу буде адсорбція газоподібних O_2 та HCl на активних центрах поверхні каталізатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з нанесеним CuCl_2 . Кисень, як акцептор електронів, адсорбуючись на поверхні шпінельного каталізатора, зумовлює виникнення діркової провідності:

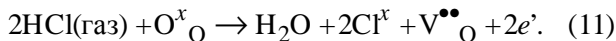
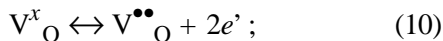


У структурі шпінелі при цьому виникають катіонні вакансії у тетраедричній (А) та октаедричній (В) підґратках:

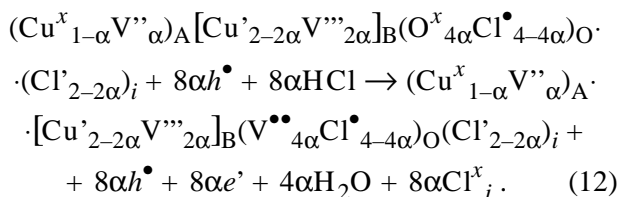


Молекули газоподібного HCl , виступаючи донорами негативного заряду, адсорбуються на акцепторних дефектах (атомах хлору у позиції оксигену Cl^{\bullet}_O). Молекула HCl є полярною і утримується на поверхні каталізатора за рахунок водневих та ван-дер-вальсових сил взаємодії. Гідроген HCl взаємодіє з оксигеном шпінельної ґратки з утворенням молекул H_2O по реакції Дікона з виділенням атомарного хлору:

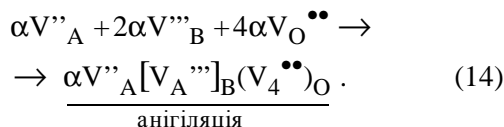
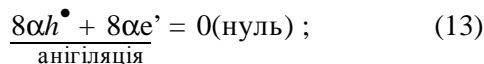




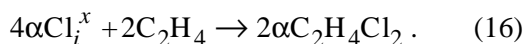
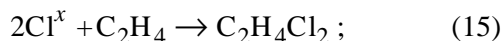
У результаті такої взаємодії виникає електронна провідність та з'являються вакансії в аніонній підґратці $V_O^{\bullet\bullet}$ (киснев із ґратки бере участь у реакції окиснення). При цьому каталізатор переходить у дефектний стан:



Наступною стадією механізму каталізу є анігіляція (зникнення) антиструктури шпінелі та дірково-електронних пар, яка повертає каталізатор у вихідний стан:

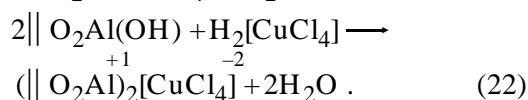
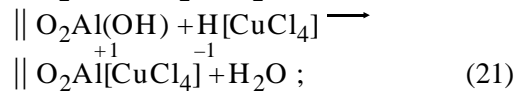
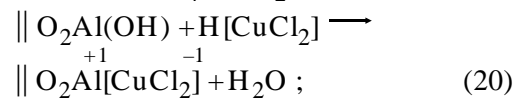
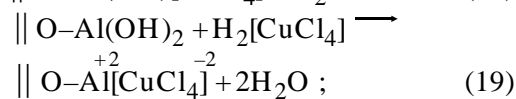
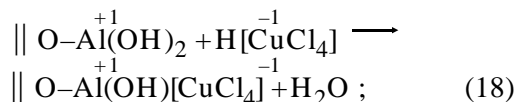
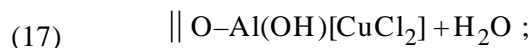
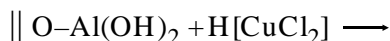


Реакційноздатні атоми хлору, що утворилися в результаті наведених вище процесів за реакціями (7)–(10), тут же реагують із молекулами адсорбованого етену з утворенням 1,2-ДХЕ:



Отже, кристалоквазіхімічна модель каталізу враховує утворення та анігіляцію в ході реакції електронно-діркових пар та антиструктури каталізатора, що є принципово новим. Адсорбційно-хімічні процеси при каталітичному ОХЕ проходять шляхом утворення катіонних та аніонних вакансій у шпінельній структурі каталізатора, що більш характерно для каталізатора просоченого типу МЕДС-В.

З іншого боку, в попередніх своїх публікаціях ми показали [9], що між поверхневими групами носія й каталізатора можуть відбуватися наступні реакції утворення металокомплексних сполук:



На поверхні каталізатора окисного хлорування етену йде утворення трьох видів комплексів між гідратованим Al_2O_3 і комплексними сполуками купруму $[CuCl_4]^{2-}$, $[CuCl_2]^-$ і $[CuCl_4]^-$, які можуть бути ідентифіковані за допомогою широких смуг поглинання в ІЧ-області спектру — 1250–1277 cm^{-1} . При цьому в інфрачервоному спектрі носія каталізатора зникають частоти поглинання для поверхневих груп $Al(OH)_2^+$ — 1377 і $AlOH^{2+}$ — 1578 cm^{-1} , що більш характерно для каталізатора на носіях типу Х1.

Згідно з результатами проведеного нами інфрачервоного спектрального аналізу можна сказати [9], що ефективність взаємодії між $CuCl_2/Cu_2Cl_2$ і носієм $\gamma-Al_2O_3$ зростає при переході від каталізатора нанесеного типу — Х1 до каталізатора просоченого типу — МЕДС-В, що обумовлено, мабуть, технологією їхнього приготування. Виходячи із цього, можна зробити наступний висновок, що технологія приготування каталізатора МЕДС-В шляхом співосадження аморфного $\gamma-Al_2O_3$ і кристалічного $CuCl_2/Cu_2Cl_2$ та за допомогою механохімічної активації [8] відрізняється від простого нанесення їх на поверхню $\gamma-Al_2O_3$ з розчинів хлоридів купруму. При використанні останнього способу співосадження синтез мікрочастинок каталізатора $[CuCl_2]^-$, $[CuCl_4]^{2-}$ і носія $\gamma-Al_2O_3$, розміром 20–120 мкм, приводить до більш інтенсивної взаємодії між ними та утворення активних центрів адсорбції на поверхні, у порях і структурі каталізатора (реакції (19)–(22)). У той же час при нанесенні $CuCl_2/Cu_2Cl_2$ із хлоридного розчину на поверхню твер-

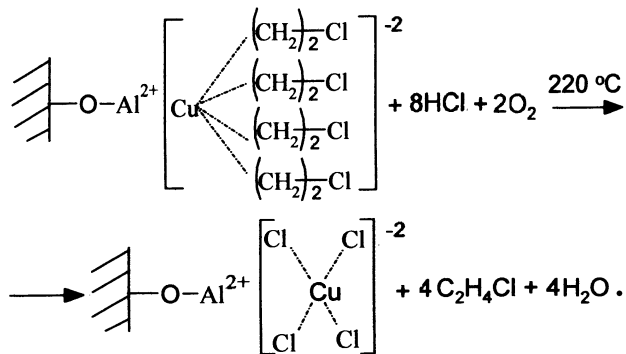
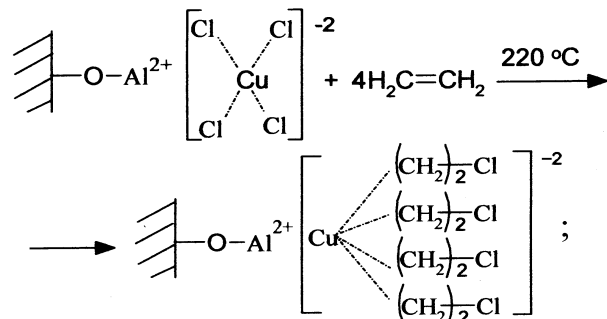
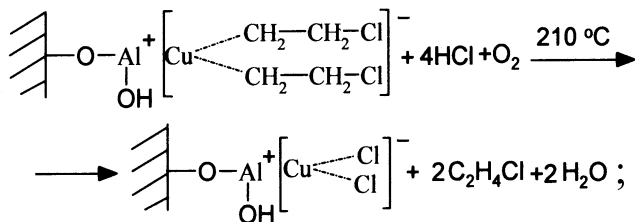
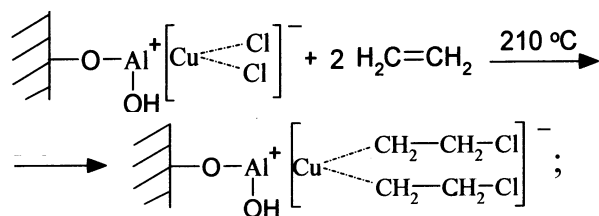
дих часток $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (марка X1) відбувається здебільшого звичайна адсорбція $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{CuCl}_4]^-$ тільки поверхнею $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. У результаті їхньої взаємодії утворюються лише частково поверхневі координаційні зв'язки між носієм і каталізатором (реакції (17), (18)).

Нами було помічено [10], що при експлуатації каталізаторів нанесеного типу — X1 із часом (через 1—2 роки) відбувається значна (до 50 %) втрата каталізатора $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{CuCl}_4]^-$ з поверхні носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при його механічному руйнуванні (стиранні), що значно знижує ефективність каталізатора окисного хлорування етену в 1,2-дихлоретан. На відміну від цього, каталізатор просоченого типу — МЕДС-В працює 3—4 роки практично без втрати активності, причому його можна забирати з процесу, зберігати до кількох років і знову запускати в процес без втрати ним ефективності [10].

Однак каталізатори просоченого типу МЕДС-В мають один недолік. Рівномірний розподіл хлориду купруму як каталізатора в структурі носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ під час спільного співосадження або механохімічної активації приводить до підвищення їх твердості за рахунок утворення спільних кристалоквазіхімічних структур, що зумовлює збільшення стійкості до стирання. Ця характеристика каталізаторів такого типу є надзвичайно важливою — вони довше працюють (3—4 роки) у промислових процесах окисного хлорування етену і менше стираються та виносяться з реактора (тобто менші втрати за вагою під час експлуатації). Хоча, з іншого боку, це приводить до непередбачуваних наслідків у процесі промислової експлуатації цього каталізатора в промислових сталевих реакторах. Стійка до стирання поверхня каталізатора МЕДС-В руйнує (протирає) металеві стінки промислових реакторів, змійовиків і циклонів [11].

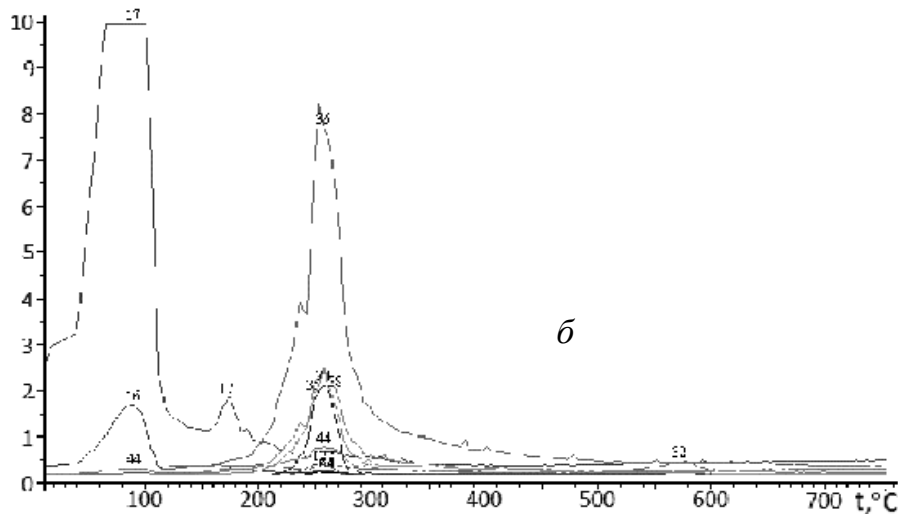
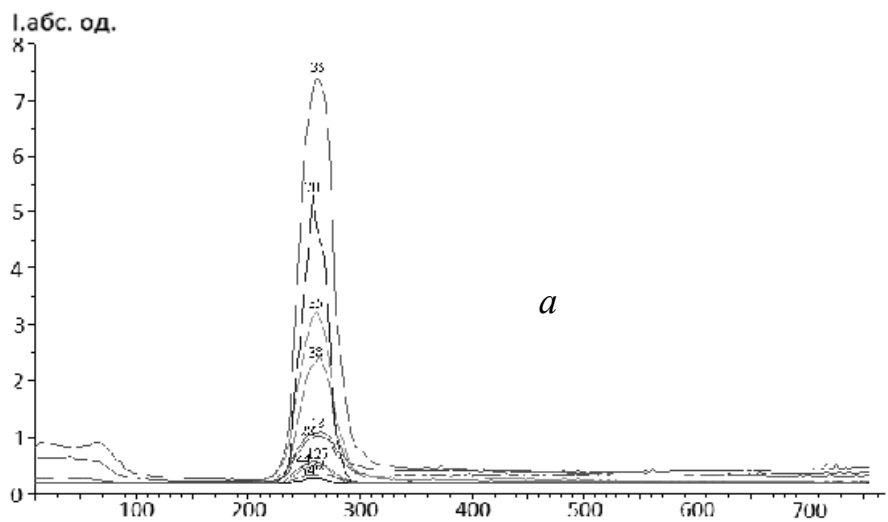
Таким чином, виходячи з даних рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії, а також даних ІЧ-спектроскопії та ДТА-аналізу зразків носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і каталізаторів типу X1 та МЕДС-В, нами раніше був запропонований і описаний [12] металокомплексний механізм каталізу процесу ОХЕ на поверхні названих каталізаторів (схема).

Підтвердженням запропонованого в даній статті нового кристалоквазіхімічного механізму



ОХЕ в 1,2-ДХЕ для каталізаторів просоченого типу марки МЕДС-В є одержані нами експериментальні дані по мас-спектроскопічному аналізу активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ або $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ та частково гідролізованої активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ промислових зразків каталізаторів [12].

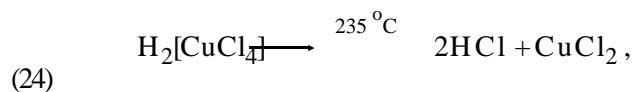
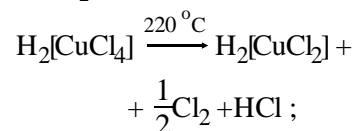
Аналіз десорбційних мас-спектрометричних кривих активної фази каталізатора ОХЕ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ або $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ (рисунок, а) та час-



Термодесорбційні криві розкладу активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ($\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$) (2.3 мг) (а) і частково гідролізованої активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.0 мг) (б) за даними мас-спектроскопії.

тково гідролізованої активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунок, б) показав наступне. Частково гідролізована активна фаза $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в області температур від 100 до 200 °С втрачає величезну кількість адсорбованої та внутрішньої кристалізаційної води, причому кристалізаційна вода починає виділятися при температурі вище 170 °С, а адсорбційна вода — при температурі вище 50 °С, що не спостерігається для чистої активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ або $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$. Інтенсивні процеси дегідрохлорування активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ відбуваються в областях 200—300 °С та ідентифікуються максимальними піками десорбції HCl

при температурі 260 °С для обох видів активної фази. Але для чистої негідролізованої фази $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ або $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ активність процесів дегідрохлорування більш висока і вона поділяється на три піки, в той час як для частково гідролізованого $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ фаза має тільки два десорбційні піки по HCl ($M=35-38$). Але найбільш цікавим (мас-спектри, рисунок, а) для процесів десорбції продуктів розкладу активних фаз є те, що в області робочих температур каталізу ОХЕ, а саме при 210—260 °С, з'являється інтенсивний пік десорбції молекулярного хлору Cl_2 ($M=70$), який в свою чергу в 2 рази інтенсивніший для чистої активної фази $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ (рисунок, а) ніж для частково гідролізованої (рисунок, б). Таке явище, що раніше не спостерігалось при інших методах аналізу, може бути підтвердженням реакції розкладу активної фази з виділенням Cl_2 :



який може брати участь в реакціях прямого хлорування етену в 1,2-ДХЕ згідно із запропонованим нами новим квазіхімічним механізмом реакції ОХЕ (реакції (15)–(16)).

Таким чином, можна зробити висновок, що новий кристалоквазіхімічний механізм ОХЕ в 1,2-ДХЕ можна застосувати для пояснення каталізу на поверхні промислового каталізатора просоченого типу — МЕДС-В (фірма Sud-Chemie Catalysts, Germany), що підтверджується експеримен-

тальними даними. В той же час механізм каталізу ОХЕ в 1,2-ДХЕ на промислових каталізаторах нанесеного типу — X1 (фірма Harshow, United States) добре пояснює металокомплексний підхід, запропонований та описаний нами раніше [12].

РЕЗЮМЕ. На основе квантово-механической теории кристаллического поля для кристаллических комплексов выявлено наличие стехиометрии CuCl_2 по катиону и предложена кристаллоквазихимическая модель строения катализатора пропитанного типа МЕДС-В (фирма Sud-Chemie Catalysts, Германия) для окислительного хлорирования этена (ОХЭ). Возможность кристаллоквазихимического механизма катализа реакции ОХЭ для катализаторов пропитанного типа подтверждена данными масс-спектрометрического анализа активной фазы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ($\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$) катализатора ОХЭ и частично гидролизованной активной фазы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ катализатора ОХЭ. Показано образование молекулярного хлора по реакции Дикона, который реагирует с этеном с образованием 1,2-дихлорэтана. Для катализатора нанесенного типа (фирма Harshow, США) (X1), с более слабым взаимодействием между носителем и хлоридами меди, предложен металокомплексный механизм окислительного хлорирования этена при участии фазы $\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$ ($\text{H}[\text{CuCl}_2]$).

SUMMARY. On the basis of quantum-mechanical theory of the crystal field for crystalline complexes was found the existence of stoichiometry CuCl_2 for cation and invited crystalquasichemical model of structure of a catalyst soaked type MEDS-B (firm Sud-Chemie Catalysts, Germany) for oxidative chlorination ethene (OCE). The opportunity to crystalquasichemical mechanism of catalysis of the reaction OCE to the catalyst soaked type confirmed by the data of mass-spectrometer analysis of the active phase of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ($\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$) catalyst OCE and partially hydrolyzed active phase of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

catalyst OCE. It is shown formation of molecular chlorine for the reaction of Deacon, which reacts with the ethene and leads to the formation of 1,2-dichloroethane. For catalyst caused by applied type (firm Harshow, USA) (X1), which is characterized by a weak interaction between the media and chlorides of copper, it is proposed to metallcomplex mechanism of oxidative chlorination of ethene with the participation of the phase of $\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$ ($\text{H}[\text{CuCl}_2]$).

ЛІТЕРАТУРА

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1975. -С. 175—184.
2. Постійний технологічний регламент цеху по виробництву вінілхлориду. Виконання "Фрідріх Уде" і АТ "Хімінтерінженірінг" В-35 / 95. -Калуш, 1991-1995.
3. Флид М.Р. Автореф. дис. ... докт. хим. наук, 2002.
4. Флид М.Р., Трегер Ю.А. Винилхлорид. Химия и технология. В 2-х кн. -М.: Калвис, 2008. -С. 214—337. -Т. 1.
5. Татарчук Т.Р., Лісняк С.С. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 12. -С. 87—91.
6. Карапетьянц М.Х., Дракин С.Н. Строения вещества: Уч. пособ. для вузов. 3-е изд. -М.: Высш. шк., 1978.
7. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие для вузов / Под ред. А.И.Ермакова. -М.: Интеграл-Пресс, 2003.
8. Золотовский Б.П. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Новосибирск, 1992.
9. Курта С.А., Микитин І.М., Курта О.С. // Фізика і хімія тв. тіла. -2008. -9, № 3. -С. 577—582.
10. Курта С.А., Хаббер М.В., Микитин І.М. // Хімічна промисловість України. -2003. -№ 3. -С. 9—14.
11. Курта С.А., Микитин І.М., Хаббер М.В. // Журн. прикл. химии. -2005. -76, № 7. -С. 1110—1113.
12. Kurta S. // Chemistry and Chemical Technology. -2012. -6, № 1. -P. 1—8.

Інститут природничих наук Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 13.11.2012