

Лекція 2.

Тема. Одержання та властивості мономерів основних хлорвмісних полімерів.

Мета. Вивчення основних промислових методів одержання та фізичних і хімічних властивостей вінілхлориду, вініліденхлориду та хлоропрену – мономерів для одержання полівінілхлориду, полівініліденхлориду та хлоропренового каучуку.

Вступ.

З хлорвмісних мономерів найбільше значення мають вінілхлорид, вініліденхлорид і хлоропрен.

Вінілхлорид (у всьому світі прийняте скорочення VCM – vinyl chloride monomer) – один з найважливіших продуктів хімічної промисловості, він входить в сотню найважливіших хімічних сполук.

Вінілхлорид є одним з найбільших за об'ємом виробництва **органічних напівпродуктів** світового хімічного виробництва, поступаючись лише етилену, пропілену, метанолу, терефталевій кислоті і бензолу. Разом з тим ВХ – найбагатотоннажніший в хімічній промисловості продукт **комплексної переробки** мінеральної та органічної сировини – кухонної солі і нафти. Об'єм його світового виробництва досяг в 2014 р. 37,5 млн т. За прогнозними даними поточне споживання вінілхлориду в період з 2015 по 2020 рр. буде зростати на 4,2 % на рік.

До 98% всього виробленого вінілхлориду спрямовується на отримання полівінілхлориду (ПВХ) та співполімерів вінілхлориду з вінілацетатом, метилметакрилатом, акрилонітрилом, вініліденхлоридом.

Вініліденхлорид (ВДХ) – мономер для одержання полівініліденхлориду. Гомополімери вініліденхлориду не знайшли практичного застосування, зважаючи на труднощі, пов'язані з переробкою і стабілізацією полівініліденхлориду. Найбільшого значення набули його кополімери з вінілхлоридом, в яких кількість ВДХ може сягати від 5 до 95%, а також з акрилонітрилом та бутадієном. ВДХ застосовують також для виробництва фреонів і метилхлороформу. Світове виробництво ВДХ – 400 тис. тонн/ рік.

Хлоропрен використовують у промисловості як мономер для виробництва масло- і бензостійкого хлоропренового каучуку. Такий каучук володіє багатьма

цінними властивостями: негорючістю, світло- і озоностійкістю, підвищеною бензо- і маслостійкістю, стійкістю до дії кислот і лугів.

План.

1. Історія одержання вінілхлориду.
2. Фізичні та хімічні властивості вінілхлориду.
3. Фізіологічна дія вінілхлориду та його вплив на навколишнє середовище.
4. Сировина для ВХ і промислові способи одержання вінілхлориду.
5. Властивості та одержання вініліденхлориду.
6. Властивості та одержання хлоропрену.

Зміст лекції.

1. Історія одержання ВХ.

За ступенем прикладного значення, безперервно зростаючого з 1950-х років до теперішнього часу, відкриття вінілхлориду має бути віднесене до найбільш значних в історії розвитку хімії.

Вперше вінілхлорид був синтезований німецьким хіміком Юстусом фон Лібіхом у 1830 році реакцією між дихлоретаном і спиртовим розчином калій карбонату. Його учень – французький хімік Анрі-Віктор Реньо – підтвердив отримані вчителем результати і отримав дозвіл опублікувати їх під власним прізвищем в 1835 році.

Одночасно Реньо виявив здатність газоподібного вінілхлориду полімеризуватися під дією світла, але не надав цьому значення через інертність утвореної сполуки до дії різних хімічних реагентів. Пріоритет винаходу полівінілхлориду визнають за німецьким хіміком Еугенію Бауманном, який в 1872 році відкрив і описав процес фотополімеризації вінілхлориду.

У 1858 р. Ш.А. Вюрц і Е. Франкленд синтезували вінілхлорид дією на дихлоретан натрію етилату. У 1902 р. Блітц отримав вінілхлорид каталітичним розкладанням дихлоретану на пемзі при температурі червоного розжарювання, а в 1908 р. Ж.Б. Сандеран – розкладом дихлоретану на зневодненому глиноземі при 370° С.

У пошуках областей застосування для ацетилену німецький вчений Фріц Клатт розробив для компанії Griesheim-Elektron перший практичний спосіб

отримання вінілхлориду методом гідрохлорування ацетилену в газовій і рідкій фазі (процес Клатта), який був запатентований у 1912 р. До 1926 р. в компанії вирішили, що патент немає комерційного значення, і він втратив свою силу. Однак процес Клатта і використання фотополімеризації вінілхлориду (І.І. Остромисленський, Росія) стали реальною передумовою промислового виробництва вінілхлориду.

Комерційний інтерес до вінілхлориду викликало проведення Уолдо Семоном досліджень з пластифікованим ПВХ в 1926 році.

Сформоване до кінця 1920-х років розуміння великого значення ПВХ в світовій економіці привело до створення в 1929 р. в Рейнфельдене (Німеччина) першого промислового комплексу ВХ-ПВХ.

2. Фізичні та хімічні властивості вінілхлориду.

Фізичні властивості ВХ. Вінілхлорид (хлористий етил, хлоретен, моноклоретилен) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ при кімнатній температурі і атмосферному тиску (н.у.) – безбарвний газ з приємним ефірним запахом, $t_{\text{кип.}} = -13,9\text{ }^\circ\text{C}$, замерзає при $-160\text{ }^\circ\text{C}$, густина 970 кг/м^3 (при $-15\text{ }^\circ\text{C}$).

При тиску $0,1-0,2\text{ МПа}$ та $20\text{ }^\circ\text{C}$ ВХ перебуває в рідкому стані, в якому з ним зазвичай і працюють: технічний продукт – безбарвна летка рідина з різким ефірним запахом ($t_{\text{кип}} = -13,4\text{ }^\circ\text{C}$).

Молекулярна маса ВХ 62,4985.

Густина рідини вінілхлориду

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	-20	20
$\rho, \text{ кг/м}^3$	983	911

Відносна густина за повітрям $d = 2,17$

Коефіцієнт заломлення вінілхлориду

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	10	20
n_D (рідини).....	1,4046	1,3700

Розчинність вінілхлориду

ВХ розчиняється у вуглеводнях, нафті, спиртах, майже в усіх звичайних органічних розчинниках, зокрема в хлорованих розчинниках, ацетоні. У воді ВХ практично нерозчинний: при $20\text{ }^\circ\text{C}$ розчиняється $0,25\text{ }%$, а при $25\text{ }^\circ\text{C}$ – $0,11\text{ }%$.

Вінілхлорид – легкозаймистий і токсичний продукт.

Температура, °C спалаху	
у відкритому приладі	-77,8
у закритому приладі	-61,1
самозаймання	472
Область займання парів, % (об.)	
у повітрі	3,6–33,0
в кисні.	4–70

ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень 30 мг/м³.

Утворений ВХ треба ретельно чистити від ацетилену, гідроген хлориду та інших домішок, бо його полімеризація винятково до цього чутлива. Мономер повинен містити не менше 99,9% основної речовини.

ВХ зберігають у сталевих цистернах при $t = -50$ (-30) °C під азотом у відсутності інгібіторів.

Хімічні властивості. У галогенопохідних алкенів реакційну здатність галогену і молекули в цілому визначає взаємне розміщення галогену і подвійного зв'язку. Для вінілхлориду характерна невелика реакційна здатність галогену і частково подвійного зв'язку. Це пояснюється тим, що р-АО неподілених електронних пар галогену зміщуються до π -зв'язку (+M-ефект) і частково з ним взаємодіють внаслідок р- π -спряження. Одночасно в молекулі існує сильний –I-ефект галогену за σ -зв'язком, направлений у протилежний бік.

У результаті зв'язок C–Cl набуває рис подвійного зв'язку, його довжина зменшується від 0,178 до 0,172 нм, а енергія збільшується. Реакційна здатність вінілхлориду в цілому знижується.

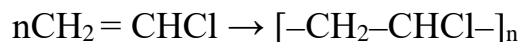
Так, електрофільне приєднання до подвійного зв'язку, наприклад, приєднання HCl, проходить уже з певним утрудненням.

До нуклеофільного заміщення атома галогену вінілхлорид досить інертний, і не реагує з водою, водним розчином лугу, NH₃, KCN, CH₃COOAg. Однак атом галогену може бути заміщений в умовах нуклеофільної реакції в присутності паладію, галогенідів і солей інших металів.

Найважливішими реакціями вінілхлориду є його полімеризація і співполімеризація в присутності ініціатора, який генерує радикали.

1. Полімеризація. Вінілхлорид – активний мономер. Під впливом УФ-променів, ініціаторів вільнорадикального типу вінілхлорид легко

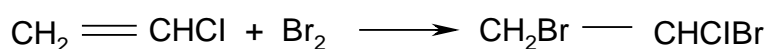
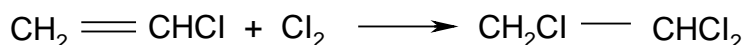
полімеризується до полівінілхлориду і співполімеризується з іншими мономерами, утворюючи високомолекулярні продукти полівінілхлориду.



Приєднання молекул відбувається “голова до хвоста” (1,2-приєднання). ВХ легко полімеризується в присутності ініціаторів як в середовищі мономера, так і в розчині, емульсії і суспензії.

2. Реакції приєднання.

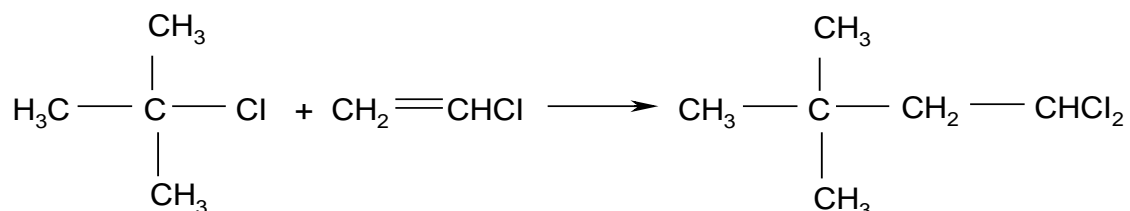
2.1. Галогенування. Вінілхлорид відносно легко приєднує галогени. Реакція може йти як у рідкій, так і в паровій фазах. З хлором утворюється 1,1,2-трихлоретан, а з бромом — 1-хлор-1,2-диброметан:



Реакцію приєднання хлору до вінілхлориду проводять з метою одержання 1,1,2-трихлоретану, який в свою чергу використовується для отримання вініліденхлориду – сировинного компонента при отриманні пластичних мас, плівок і волокон.

Хлорування може перебігати або за радикальним, або за йонним механізмом. В рідкій фазі і в темноті з використанням каталізатора на основі перехідного металу, наприклад, ферум хлориду, 1,1,2- трихлоретан утворюється за йонним механізмом. Той самий продукт отримується за радикальною реакцією при температурі до 250°C.

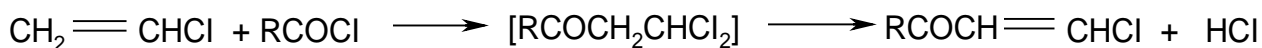
2.2. Алкілування. У присутності безводного алюміній хлориду чи ферум хлориду вінілхлорид приєднує різні вторинні і третинні алкілхлориди з утворенням відповідних аддуктів. Так, трет-бутилхлорид приєднується до вінілхлориду з утворенням 1,1-дихлор-3,3-диметилбутану:



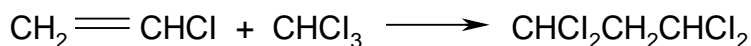
Хлорметиловий ефір (і інші α-хлоралкілові ефіри) приєднується до вінілхлориду в присутності хлоридів металів, таких, як ZnCl₂, SnCl₄ і ін., з утворенням відповідних аддуктів:



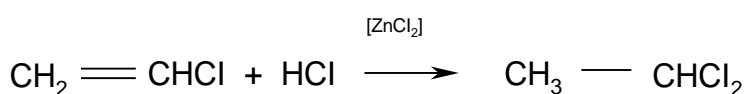
У присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса в середовищі розчинників (CCl_4 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) при охолодженні до вінілхлориду приєднуються хлорангідриди карбонових кислот з одержанням відповідних β -хлорвінілкетонів:



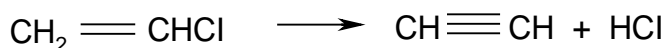
У спиртовому середовищі в присутності ферум хлориду і хлоргідрату диетиламіну до вінілхлориду приєднується хлороформ і інші трихлорметильні сполуки:



2.3. Гідрохлорування. У присутності хлоридів металів (ZnCl_2 , FeCl_3 , HgCl_2) до вінілхлориду приєднується хлористий водень з утворенням 1,1-дихлоретану (кращі результати отримані при $100\text{ }^\circ\text{C}$ з ZnCl_2 на силікагелі):

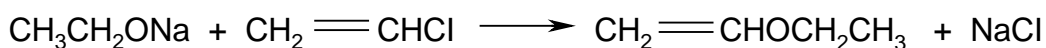


3. Дегідрохлорування. При нагріванні до $500\text{ }^\circ\text{C}$ і вище відбувається відщеплення хлористого водню з утворенням ацетилену:

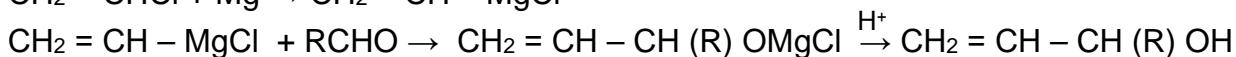
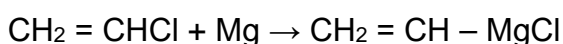


4. Реакції заміщення по зв'язку Карбон – Хлор

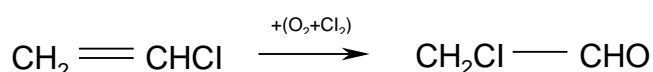
4.1. Етерифікація. При нагріванні вінілхлориду в спиртовому розчині алкоголята натрію під тиском утворюється вінілалкіловий ефір:



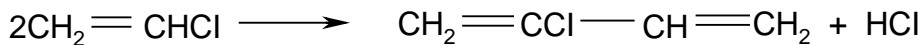
4.2. При взаємодії вінілхлориду з магнієм у безводному тетрагідрофурані утворюється **реактив Нормана**, який далі використовується для отримання багатьох корисних проміжних або кінцевих продуктів за рахунок приєднання вінілового аніона до органічних функціональних груп:



5. Окиснення. При дії на вінілхлорид у паровій фазі чи розчині тетрахлоретану при $90\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$ сумішню кисню з невеликою кількістю хлору ($\approx 6\%$) відбувається окиснення з одержанням хлорацетальдегіду:



6. Конденсація. У паровій фазі на мідних, кадмієвих, свинцевих чи олов'яних каталізаторах при $400\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається конденсація вінілхлориду з утворенням 2-хлорбутадієну-1,3:



Вище наведені лише найосновніші хімічні взаємодії ВХ з іншими сполуками.

3. Фізіологічна дія вінілхлориду та його вплив на навколишнє середовище.

Фізіологічна дія ВХ. Фізіологічний вплив вінілхлориду на людей має переважно інгаляційний характер, причому його небезпечна концентрація в повітрі нижче межі його виявлення людиною за допомогою нюху (3000 частин на мільйон, 0,3 %). Концентрація в розмірі 8000 (8%) частин на мільйон викликає запаморочення, а при рівні 20000 (20 %) частин на мільйон з'являється сонливість, втрата координації, візуальні і слухові відхилення, дезорієнтація, нудота, головний біль, синдром печіння кінцівок.

Пропромілле — одиниця вимірювання концентрації, аналогічна за змістом відсотку або проміле, та являє собою одну мільйонну долю. 1 ppm = 0,0001 %. Для масових концентрацій 1 ppm = 1 г/т = 1 мг/кг. Наприклад, якщо вказано, що масова частка речовини в суміші становить 15 ppm, це означає, що на кожен кілограм суміші припадає 15 мг цієї речовини.

Тривалий вплив більш високих концентрацій вінілхлориду може викликати смерть через параліч центральної нервової системи і зупинки дихання. Слід мати на увазі, що газ важчий за повітря і може викликати задуху в погано провітрюваних або замкнутих приміщеннях .

Вінілхлорид справляє комплексний токсичний вплив на організм людини, викликаючи ураження ЦНС, кісткової системи, системне ураження сполучної тканини, мозку, серця. Володіє канцерогенним і мутагенним ефектом, викликає імунні зміни. Багато досліджень повідомляють, що вплив вінілхлориду на людину викликає рак в різних тканинах і органах, включаючи печінку, мозок, легені, лімфатичну і гематопоетичну систему (органи і тканини, залучені в кровотворення). При цьому можна відзначити, що вживання етанолу тільки посилює канцерогенний ефект вінілхлориду.

Хронічна інтоксикація вінілхлоридом носить назву "вінілхлоридна хвороби".

В організмі людини вінілхлорид біотрансформується переважно ферментами печінки, при цьому основним його метаболітом, що виводиться із сечею, є тіодігліколева кислота.

Гігієнічні нормативи. Основні гігієнічні нормативи для вінілхлориду:

- клас небезпеки для населених пунктів: 1 (надзвичайно небезпечна);
- особливість токсичної дії на організм: К (канцероген);
- клас небезпеки для робочої зони: 1 (надзвичайно небезпечна);
- ГДК середньодобова в атмосферному повітрі населених місць = 0,01 мг/м;
- ГДК в воді = 0,005 мг/м.

Гранично допустимі концентрації забруднювачів – максимальна концентрація речовини в навколишньому середовищі (НС), яка не впливає на організм людини і не зумовлює віддалених мутагенних і канцерогенних наслідків. Цим критерієм послуговуються при оцінюванні допустимої кількості діючої речовини у середовищі.

Вплив на навколишнє середовище ВХ

У навколишньому середовищі вінілхлорид з'являється виключно внаслідок його викидів під час виробництва та переробки. За оцінкою фахівців, понад 99% викиду вінілхлориду залишається в повітрі, де відбувається його фотохімічна деградація під впливом гідроксил-радикалів, при цьому період його напіврозпаду становить 18 годин (за іншими даними, цей час становить 2,2 - 2,7 днів).

З поверхні ґрунту вінілхлорид швидко випаровується, проте може мігрувати в її глиб через ґрунтові води. У рослинах і тварин не накопичується.

У ґрунті та воді вінілхлорид піддається аеробній біодеградації (переважно до CO₂) під впливом мікроорганізмів, наприклад, роду Мікобактерії; біорозпад в ґрунтових водах може носити і анаеробний характер, причому його продуктами є метан, етилен, вуглекислий газ і вода.

Дослідження показують, що в ґрунті і воді під дією мікроорганізмів вінілхлорид розкладається на 30% впродовж 40 днів і на 99% впродовж 108 днів.

4. Сировина для ВХ і промислові способи одержання ВХ.

Розвиток сучасних технологій виробництв хлорорганічних сполук направлено на повне використання вуглеводневої і особливо хлорної сировини, тобто на досягнення високої селективності за цільовими продуктами і, що не менш важливо, створення маловідходних технологій.

4.1. Сировина для ВХ. Вихідною вуглеводневою сировиною для виробництва вінілхлориду є етилен, ацетилен або етан.

Основна сировина для виробництва ВХ і далі ПВХ – хлор, який отримують електролізом розчину кухонної солі і етилен (одержання, в

основному, крекінгом нафтової сировини). Хлор у вигляді кухонної солі є в світі в необмеженій кількості.

Загальна схема перетворень з урахуванням подальшої переробки вінілхлориду в полівінілхлорид представлена на рис. 1.

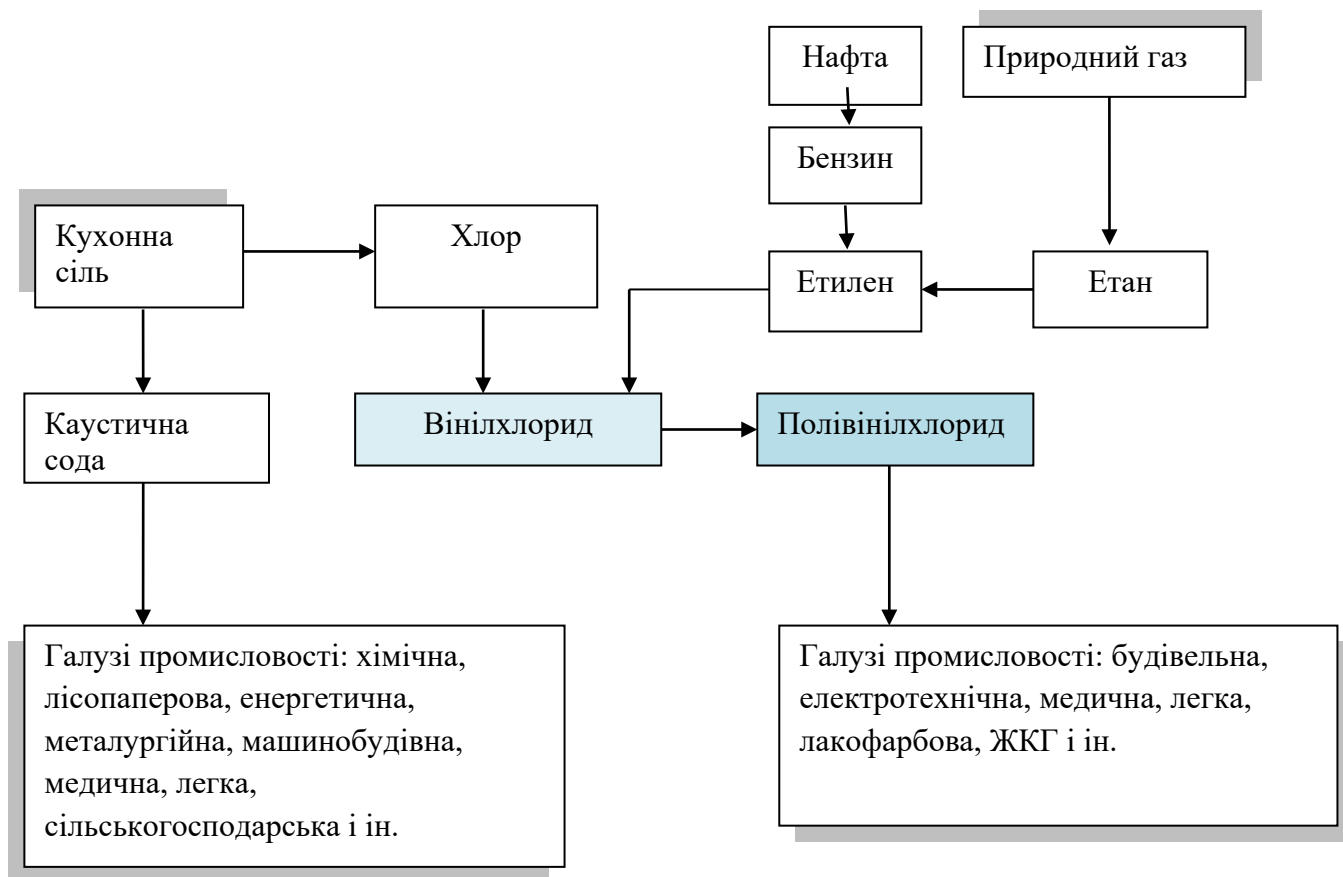


Рис. 1. Схема, яка містить отримання вінілхлориду і переробку його в полівінілхлорид

Безальтернативність використання каустичної соди в широкому спектрі галузей промисловості вказує на необхідність утилізації відповідної кількості хлору. З ≈ 50 млн. т хлору, щорічно виробленого в світі, до 40% йде на отримання вінілхлориду і далі – полівінілхлориду, що свідчить про визначальне значення даного напрямку у структурі ряду галузей промисловості.

Можна стверджувати, що якби вінілхлориду не було, його слід було б придумати.

4.2. Промислові способи одержання ВХ. Промислове виробництво більшості хлорорганічних мономерів ґрунтуються на реакціях **прямого і**

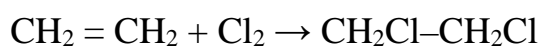
окиснювального хлорування, гідрохлорування і дегідрохлорування (піролізу).

Отримання хлорвуглеводнів методом **прямого хлорування** призводить до утворенню гідроген хлориду, у зв'язку з чим виникають проблеми його утилізації. Процеси окиснювального хлорування насичених вуглеводнів та олефінів дозволяють використовувати абгазний HCl і тим самим зменшити втрати хлору і вартість виробництва. Тому основною перевагою процесу **окиснювального хлорування** є можливість створення на його основі збалансованих за хлором процесів, що в даний час набуває першочергового значення у зв'язку з жорсткістю вимог до охорони навколишнього середовища.

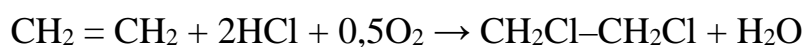
В основі вінілхлоридної промисловості з самого початку в 1930-х роках і впродовж багатьох років лежав **процес Клатта**, який згодом був витіснений процесом **взаємодії етилену і хлору**, в якому вінілхлорид одержується в результаті піролізу 1,2-дихлоретану.

Сьогодні існує **чотири** промислових способи отримання вінілхлориду:

1. Збалансований метод, що включає стадії прямого хлорування етилену



і його окислювального хлорування (оксихлорування)

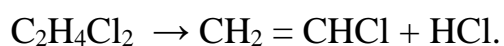


до 1,2-дихлоретану з наступним піролізом (дегідрохлоруванням) до вінілхлориду і хлориду водню

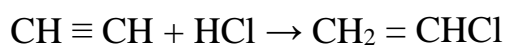


Утворений гідроген хлорид спрямовується на окиснювальне хлорування етилену.

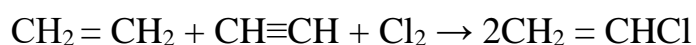
2. Комбінований метод на основі етилену і ацетилену, що складається з стадій прямого хлорування етилену до дихлоретану з наступним його піролізом до вінілхлориду і гідроген хлориду:



Утворений гідроген хлорид використовують для гідрохлорування ацетилену до вінілхлориду



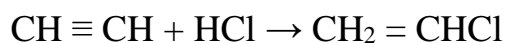
або сумарно



3. Комбінований метод на основі легкого бензину, що включає стадії піролізу бензину з отриманням суміші етилену і ацетилену приблизно в стехіометричному співвідношенні з подальшим гідрохлоруванням суміші до вінілхлориду та хлоруванням залишку етилену до дихлоретану.

Дихлоретан потім піддають піролізу до вінілхлориду з рециклінгом утвореного гідроген хлориду.

4. Гідрохлорування ацетилену:



З усіх перерахованих методів найбільш широке поширення в промисловості отримав перший метод – збалансований метод синтезу вінілхлориду на основі етилену. Наприклад, у США практично весь вінілхлорид отримують цим методом.

4.2.1. Збалансований метод синтезу вінілхлориду на основі етилену.

Комбінування процесів прямого хлорування етилену, піролізу 1,2-дихлоретану і оксихлорування етилену дає так званий **збалансований** процес виробництва ВХ з етилену і хлору без споживання чи утворення HCl.

В основі збалансованого методу лежать три хімічні реакції:

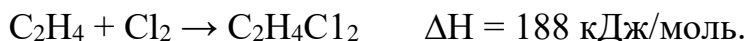
- пряме хлорування етилену до дихлоретану;
- окиснювальне хлорування етилену до дихлоретану;
- піроліз дихлоретану до вінілхлориду.



Рис. 2. Вид на одну із найбільших і найсучасніших установок з виробництва ВХ на фірмі “Vintron GmbH” під Кьолном (Німеччина). Продуктивність – 330 000 т/рік ВХ.

Пряме хлорування етилену. Найважливішу роль в збалансованому процесі отримання вінілхлориду грає стадія прямого хлорування етилену. Саме на цій стадії утворюється кількість дихлоретану, необхідна для подачі на стадію піролізу. Співвідношення кількостей продуктів прямого і окиснювального хлорування зазвичай близько до 1: 1.

Реакція прямого хлорування етилену каталізується кислотами Льюїса і протікає по механізму електрофільного приєднання згідно рівняння:



Взаємодія хлору і етилену відбувається в середовищі киплячого дихлоретану. Замісного хлорування етилену з утворенням три- і поліхлоридів етану можна уникнути шляхом проведення реакції при 323-343 К. Використання інгібіторів (кисень, ферум хлорид) дозволяє знизити температуру реакції до 313-333 К при практично 100%-вій селективності за дихлоретаном.

Окиснювальне хлорування етилену. Основною стадією у виробництві вінілхлориду збалансованим методом є окиснювальне хлорування етилену.



Рис. 3. Реактор оксихлорування.

Всі промислові процеси оксихлорування етилену можуть бути розділені за двома головними ознаками: проведення процесу на нерухомому або в "киплячому шарі" каталізатора і використання як окиснювача чистого кисню або повітря. В даний час більшість великих світових виробників вінілхлориду застосовують процес в "киплячому шарі".

Оксихлорування етилену проводять в газовій фазі при 600-615 К і тиску 150 кПа на

стаціонарному або в "киплячому шарі" каталізатора. В якості каталізатора використовують купрум хлорид, калій хлорид, натрій хлорид та хлориди інших металів на носіях, проте промисловим каталізатором є купрум(II) хлорид, нанесений на сферичний алюміній оксид. Вміст міді в каталізаторі складає 4-6% (мас.).

В якості окиснювача використовують повітря або кисень. Застосування кисню дозволяє в десятки разів знизити об'єм відхідних газів і дає можливість проводити процес при більш низькій температурі. Крім того, подовжується термін служби каталізатора і підвищується продуктивність установки.

Незважаючи на високу вартість чистого кисню, в промисловості спостерігається тенденція переходу діючих установок з повітря на кисень.

Піроліз дихлоретану. Цільовий продукт збалансованого процесу – вінілхлорид – утворюється на стадії дегідрохлорування (піроліз) дихлоретану (ДХЕ). Піроліз дихлоретану проводять при 723-793 К і тиску 2 МПа:

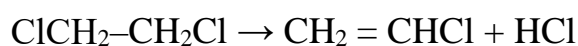
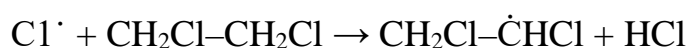
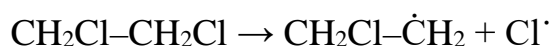


Рис. 4. Піч піролізу ДХЕ.

Ступінь конверсії ДХЕ становить 50-60% з селективністю за вінілхлоридом 96-99%. Піроліз ДХЕ протікає за радикальноланцюговим механізмом. Реакція починається з

розриву зв'язку С-Сl в молекулі дихлоретану та утворення вільних радикалів, які далі сприяють розвитку ланцюга – відрив атома Н радикалом Сl' від молекули дихлоретану і молекулярний розпад 1,2-дихлоретильного радикалу. Реакція обриву ланцюга відбувається при рекомбінації радикалів:





Основний вплив на швидкість піролізу дихлоретану надає температура (рис. 5).

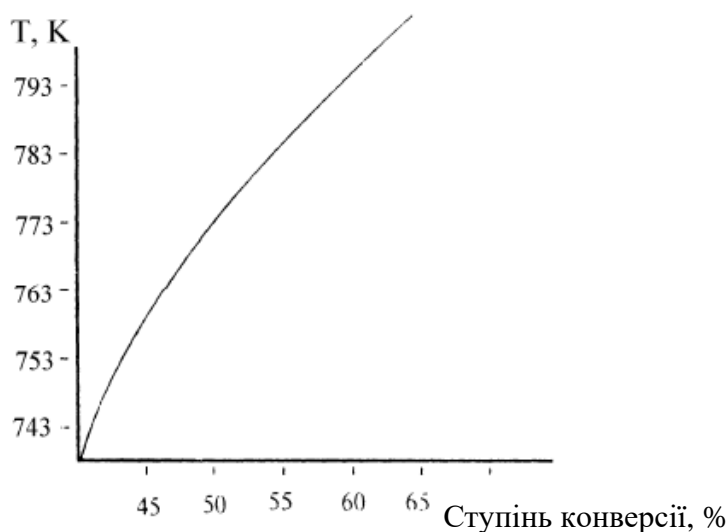


Рис.5. Залежність ступеня конверсії дихлоретану від температури процесу
Значний вплив на швидкість процесу та склад продуктів можуть надавати добавки ініціюючої і інгібуючої дії (табл.1 і табл.2).

Таблиця 1.

Ініціююча активність деяких сполук при температурі 648 К

Ініціатор	Кількість ініціатора, % (мас.)	Ступінь конверсії дихлоретана, %
Без ініціатора (термічний піроліз)	0	0,8
Нітроген(II) оксид	1,0	1,8
Гексахлоретан	1,0	12,4
Гексахлоретан	2,5	25,0
Хлор	0,5	56,1
Кисень	1,0	67,9
Кисень	1,5	71,0

Таблиця 2.

Інгібуюча активність деяких сполук при температурі 773 К

Інгібітор	Кількість інгібітора, % (мас.)	Ступінь конверсії дихлоретана, %
Без інгібітора (термічний піроліз)	0	41,2
1,1-дихлоретан	0,1	21,2
Бензол	0,3	27,5
Бензол	0,5	32,5

На стадію піролізу зазвичай надходить дихлоретан, що містить не менше 99,2% основної речовини. В якості домішок, як правило, містяться хлоретани, хлоретени і бензол.

Збалансований метод отримання вінілхлориду на основі етилену розроблений Ю.А. Трегером (НДІ «Синтез», Росія). Цей спосіб реалізований в промисловому масштабі на ряді підприємств в Росії і за кордоном.

Одним з **недоліків** описаної вище технологічної схеми отримання вінілхлориду є її багатостадійність. Значні труднощі пов'язані з процесом термічного дегідрохлорування дихлоретану внаслідок витрат великої кількості тепла і утворення побічних продуктів: ацетилену, бутадієну, хлоропрену, а також інтенсивного смоло- і коксоутворення.

Очевидно, що можна поєднати ці стадії в одній реакційній зоні або збалансувати їх по теплообміну. Тому розроблені одно- і двостадійні процеси синтезу вінілхлориду із етилену.

Наприклад, розроблений двостадійний процес отримання вінілхлориду складається з двох основних стадій: прямого хлорування етилену і суміщеного процесу окиснювального хлорування етилену і піролізу дихлоретану. При сумарному ступені перетворення етилену в вінілхлорид, рівному 89%, процес стає конкурентоспроможним по відношенню до традиційного збалансованого процесу.

Сучасні **перспективи розвитку** включають широке поширення оксихлорування з використанням кисню, розвиток одно- і двостадійного процесів оксихлорування, подальший розвиток нових складів каталізаторів, розширення методів регенерації енергії, пошук шляхів збільшення конверсії і зниження утворення побічних продуктів в процесі піролізу дихлоретану.

4.2.2. Гідрохлорування ацетилену.

В основі методу отримання вінілхлориду гідрохлоруванням ацетилену лежить каталітична реакція, що протікає з великим виділенням тепла:



Цей спосіб відрізняється простотою технологічного оформлення процесу, низькими капіталовкладеннями, високою селективністю по вінілхлориду, проте спосіб не знайшов широкого промислового застосування у зв'язку з високою вартістю ацетилену. Карбідний ацетилен може конкурувати з

етиленом як сировина для виробництва вінілхлориду, якщо його вартість не перевищує вартості етилену більше ніж на 40%.

Гідрохлорування ацетилену проводять звичайно в присутності гідраргіум хлориду, нанесеного в кількості 10-15% на активоване вугілля, в стаціонарному шарі катализатора при 425-535 К і тиску 0,2-1,5 МПа. Ступінь перетворення ацетилену становить 98,5% з селективністю по вінілхлориду 98%. Хоча багато каталітичних систем проявляють високу активність, нині у промисловості застосовується тільки катализатор на основі HgCl_2 (сулема), незважаючи на його високу токсичність.

У зв'язку з бурхливим розвитком виробництва вінілхлориду на базі етилену за збалансованою схемою процес гідрохлорування ацетилену сьогодні втратив своє промислове значення і в ряді країн існує тільки як одна зі стадій в комбінованих схемах. Зокрема, при наявності етилену можлива комбінована схема, яка поєднує виробництво дихлоретану і його піроліз з процесом гідрохлорування. У Росії на частку виробництв вінілхлориду, одержаного гідрохлоруванням ацетилену і комбінованими методами, в даний час припадає ~ 40% від його загального випуску.

4.2.3. Синтез вінілхлориду з етану.

Сучасні виробництва вінілхлориду як з етилену, так і з ацетилену характеризуються високими виходами і відносно низькими капіталовкладеннями. Тому подальше вдосконалення процесу має піти шляхом вибору дешевого і доступного вуглеводневої сировини. Такою сировиною є етан.

Розроблений процес одержання вінілхлориду з етану, який включає наступні стадії:

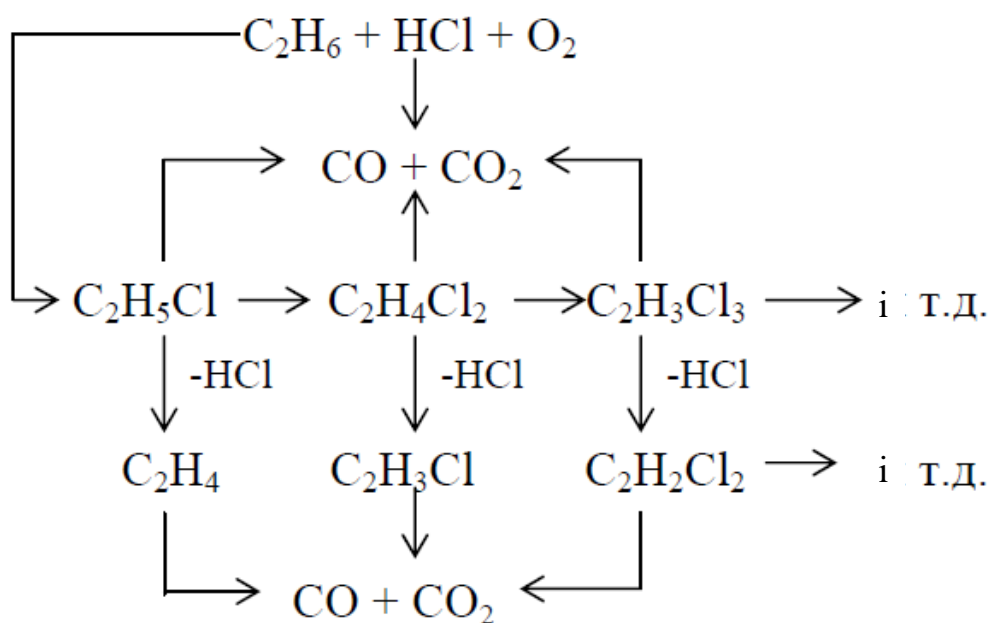
- оксихлорування етану до вінілхлориду та етилену;
- хлорування етилену до дихлоретану;
- піроліз дихлоретану;
- переробка хлорорганічних продуктів з отриманням три- і перхлоретилену.

Всі стадії процесу, виключаючи оксихлорування етану, аналогічні відповідним стадіям збалансованого процесу отримання вінілхлориду з етилену.

Окиснювальне хлорування етану – гетерогенно-каталітичний процес, що включає ряд послідовно-паралельних реакцій.

Залежно від умов проведення реакції можуть утворюватися різні хлорпохідні етану і етилену. Синтез вінілхлориду протікає в інтервалі температур 723-823 К. При більш низьких температурах (573-623 К) основними продуктами реакції є етилхлорид і дихлоретан, вихід вінілхлориду невеликий.

Процес окиснювального хлорування етану супроводжується утворенням етилену і хлоретиленів в результаті поєднання реакцій замісного і адитивного хлорування з реакціями дегідрування і дегідрохлорування хлоралканів. Різні шляхи утворення вінілхлориду і його подальших перетворень можна описати наступною схемою:



Вінілхлорид утворюється тільки в результаті дегідрохлорування 1,2-дихлоретану. У процесі оксихлорування етану відбувається значне утворення оксидів вуглецю за рахунок окиснення вуглеводнів і хлорвуглеводнів.

Оксихлорування етану здійснюється в киплячому шарі каталізатора при температурі 820 К і тиску 0,2 МПа. В якості каталізатора використовують силікагель, просочений купрум і калій хлоридами.

5. Властивості та одержання вініліденхлориду.

5.1. Властивості ВДХ.

Фізичні властивості. Вінліденхлорид (1,1-дихлоретен, хлористий вінліден) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ – безбарвна летка рідина зі слабким запахом, що нагадує запах хлороформу.

Основні фізичні властивості вінліденхлориду:

Т.кип., К 304,7 Т.пл., К 150,47 d_4^{20} 1,2122 n_D^{20} 1,4271

Вінліденхлорид добре розчиняється у звичайних органічних розчинниках, у воді розчиняється погано: розчинність у воді – 0,04% (20 °С), розчинність води і вінліденхлориді – 0,4% (20 °С).

Вінліденхлорид – горючий, легкозаймистий продукт:

Температура, °С займання:

у відкритому приладі	32
в закритому приладі	13,9
самозаймання	642
Область спалахування в повітрі, % (об.)	5,6–11,4

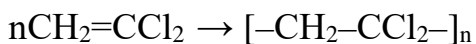
Технічні вимоги до готового продукту вінліденхлориду

	Вищий сорт	Сорт 1
Зовнішній вигляд і колір	Безбарвна легкорухома рідина зі слабким солодкуватим запахом;	
Вміст, %		
вінліденхлориду, не менше	99,9	98,5
заліза, не більше	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
води, не більше.	0,03	0,03
рН водної витяжки	6-9	6-9

Хімічні властивості. Вінліденхлорид володіє значно більш високою хімічною активністю і здатністю до полімеризації, ніж вінілхлорид. Він вступає в реакції, типові для олефінів.

1. Полімеризація

Вінліденхлорид у присутності ініціаторів вільнорадикального типу, зокрема, пероксидних ініціаторів, легко вступає в реакції полімеризації і кополімеризації з утворенням високомолекулярних продуктів:

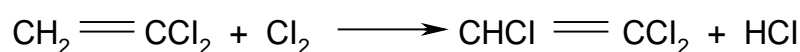
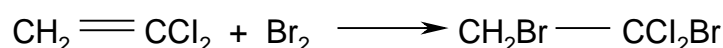
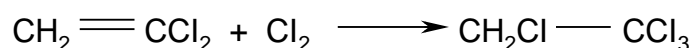


У присутності кисню повітря відбувається швидко утворення пероксидів вініліденхлориду, що ініціюють полімеризацію. Вініліденхлорид, що містить інгібітори (феноли, спирти, аміни, найчастіше гідрохінон в кількості 0,01%), може зберігатися впродовж тривалого часу в умовах, що виключають контакт продукту з киснем.

Кополімеризацією вініліденхлориду з акрилонітрилом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ отримують латекси, з яких виробляють хімічно стійкі волокна. Кополімери вініліденхлориду з бутадієном мають підвищену масло-і бензостійкість, їх випускають у вигляді латексу і використовують для виробництва штучної шкіри.

2. Реакції приєднання.

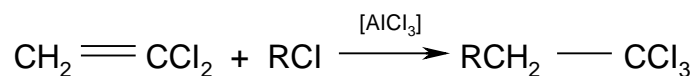
2.1. Галогенування. Галогени відносно легко приєднуються по подвійному зв'язку при 25–50 °С з утворенням у випадку хлору 1,1,1,2-тетрахлоретану, а з бромом – 1,1-дихлор-1,2-диброметану. При високій температурі протікає реакція заміщувального хлорування до трихлоретилену:



2.2. Гідрохлорування. У присутності безводних алюміній чи ферум хлоридів HCl приєднується за правилом Марковникова (легше, ніж до етилену чи іншої хлорпохідної сполуки), даючи метилхлороформ:

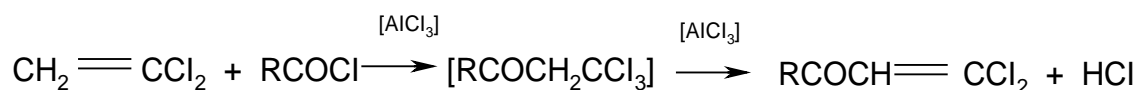


2.3. Алкілування. Під дією каталізатора (AlCl_3) до вініліденхлориду приєднуються монохлоралкани:



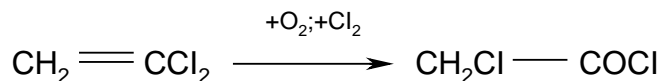
Поряд з насиченими сполуками в достатніх кількостях в цих умовах утворюються і дегідрохлоровані продукти $\text{RCH}=\text{CCl}_2$, і продукт гідрохлорування вініліденхлориду.

У присутності AlCl_3 вініліденхлорид приєднує також хлорангідриди кислот за схемою: (де R – CH_3 , C_2H_5 чи C_6H_5 -радикал)



3. Окиснення. Вінліденхлорид при зберіганні на повітрі при температурі від – 40 до 25 °С поглинає кисень, утворюючи вибухові пероксидні сполуки, що розкладаються гарячою водою.

Окиснення вінліденхлориду при 40°С і освітленні в розчині чотирьохлористого вуглецю сумішшю кисню і хлору (5:1 за об'ємом) призводить до утворення хлорангідриду монохлороцтової кислоти:

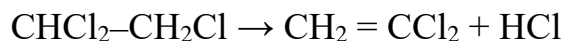
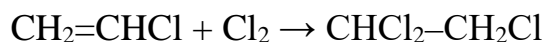


Глибоке окиснення супроводжується деструкцією з утворенням COCl_2 , НСНО , НСІ і висококиплячих продуктів.

4. Конденсація. При конденсації з формальдегідом у присутності сульфатної кислоти утворюється акрилова кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$.

5.2. Промислові методи одержання ВДХ.

У промисловості вінліденхлорид отримують головним чином рідкофазним дегідрохлоруванням 1,1,2-трихлоретану (продукт хлорування вінілхлориду) гідроксидом кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (вапняним молоком) при температурі ~ 373 К:



В якості побічного продукту утворюється монохлорацетилен, здатний до самозаймання. Для попередження утворення монохлорацетилену застосовують водний розчин лугу, що містить натрій хлорид. Це дозволяє знизити розчинність вінліденхлориду і зменшити можливість його вторинних перетворень. Вінліденхлорид зберігають у ємкості при 263 К і 0,06 МПа.

Недоліками методу є виникнення великої кількості забруднених стічних вод та утворенням солі CaCl_2 , яка важко піддіється утилізації. Більш ефективно застосування для дегідрохлорування розчинів натрій гідроксиду або амоніаку.

Газофазний процес проводять при 773 К на барій, купрум або кальцій хлоридах в якості каталізатора і з добавками хлору, бромю або кисню як ініціатора. Мономер в якості домішки містить 1,2-дихлоретан, від якого звільняються азеотропною перегонкою з метанолом з подальшим відмиванням від нього водою.

6. Властивості та одержання хлоропрену.

6.1. Властивості хлоропрену.

Фізичні властивості. Мономер хлоропрен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ (2-хлорбутадієн-1,3, β -хлоробутадієн) – хлорвмісна похідна бутадієну – безбарвна легколетка рідина, що має характерний ефірний запах.

У воді погано розчиняється, слабо змішується з багатьма органічними розчинниками.

Основні фізичні властивості хлоропрену наведені нижче:

Т. пл., К 143 Т. кип., К 332,4 n_{D}^{20} 1,42194 d_4^{20} 0,958

Хлоропрен – легкозаймистий і токсичний продукт:

Температура спалаху у відкритому приладі, °С 20

Область займання парів у повітрі, % (об.) 2,5–12

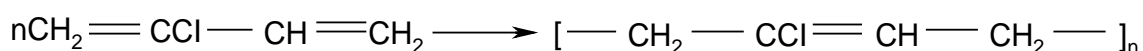
ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень, мг/м³. . . 0,05

ГДК у воді водойм санітарно-побутового водокористування, мг/л . 0,1

Хлоропрен з повітрям утворює вибухонебезпечні суміші, має шкідливу фізіологічну дію: викликає подразнення шкіри, слизових оболонок очей і верхніх дихальних шляхів, діє негативно на ЦНС, особливо її вегетативний відділ, а також на ендокринну систему.

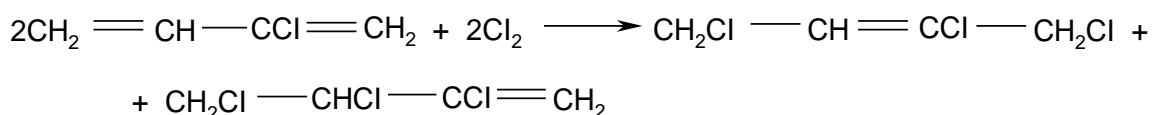
Хімічні властивості

1. Полімеризація. Хлоропрен схильний до мимовільної полімеризації – легко полімеризується при кімнатній температурі з утворенням циклічного димеру навіть в присутності інгібіторів полімеризації. У присутності ініціаторів вільнорадикального типу або при опроміненні хлоропрен дає високомолекулярні продукти – поліхлоропренові каучуки:



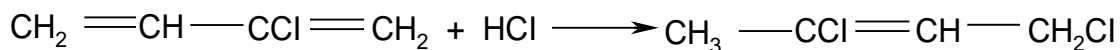
2. Реакції приєднання.

2.1. Галогенування. До хлоропрену легко приєднується хлор у середовищі хлороформу при -10 °С з одержанням в основному 1,2,4-трихлор-2-бутену і у незначній кількості 2,3,4-трихлор-1-бутену:



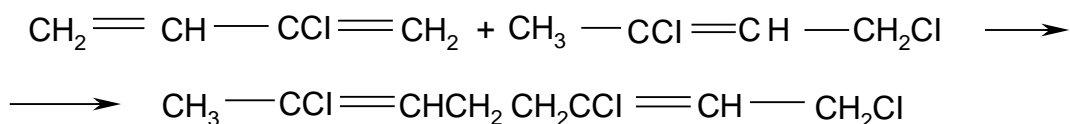
В аналогічних умовах іде приєднання бромів, але винятково в положенні 1,4.

2.2. Гідрохлорування. У присутності купрум й амоній хлоридів в концентрованій хлоридній кислоті йде приєднання хлористого водню з утворенням 1,3-дихлор-2-бутену:

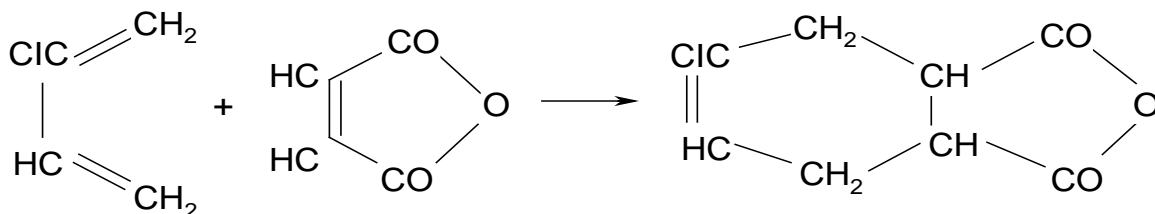


Бромистий водень приєднується в льодяній оцтовій кислоті при температурі – 50 °С з утворенням 1-бром-3-хлор-2-бутену.

2.3. Алкілювання. У присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса (наприклад, AlCl_3 , FeCl_3 й ін.) хлоропрен реагує із хлораліфатичними сполуками, даючи адукти переважно в положення 1,4. Так, з 1,3-дихлорбутене-2 виходить 1,3,7-трихлороктадієн-2,6:



2.4. Реакція Дільса-Альдера. Маючи спряжений подвійний зв'язок, хлоропрен вступає в реакцію Дільса-Альдера, але проявляє при цьому меншу активність, ніж ізопрен і бутадієн-1,3. Так, хлоропрен реагує з малеїновим ангідридом при 50 °С, даючи відповідний адукт:



3. Окиснення. Хлоропрен легко взаємодіє з киснем навіть при низькій температурі, даючи полімерні пероксиди такого складу:



Реакція ініціюється світлом, пероксидами й інгібується антиоксидантами.

6.2. Промислові способи синтезу хлоропрену.

Промислове виробництво хлоропрену було організовано в Радянському Союзі ще в 1940 р. В даний час випуск хлоропрену і каучуків на його основі у великих масштабах здійснюється в США, Японії, Німеччині та інших промислово розвинених країнах. Об'єм світового виробництва хлоропренових каучуків склав в 2000 р. 500 тис. т.

У промисловому масштабі хлоропрен отримують в основному двома способами: з ацетилену і бутадієну.

6.2.1. Виробництво хлоропрену з ацетилену.

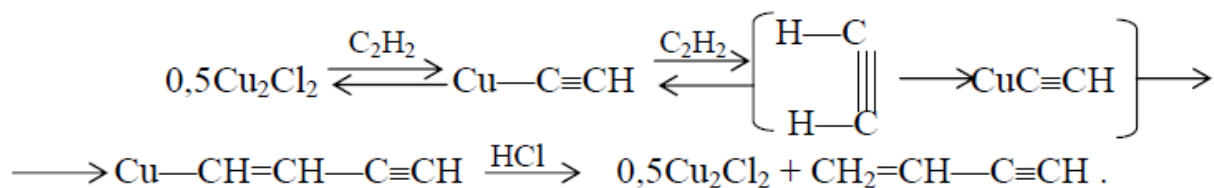
До недавнього часу це був єдиний промисловий спосіб отримання хлоропрену. Синтез хлоропрену на основі ацетилену здійснюють у дві стадії:

- на першій стадії ацетилен димеризується у вінілацетилен,
- на другій – вінілацетилен гідрохлорується в хлоропрен.

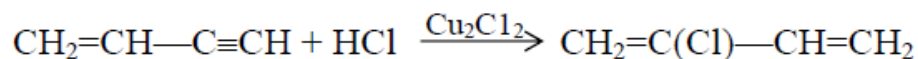
Димеризацію ацетилену проводять при 333-353 К в присутності каталізатора:



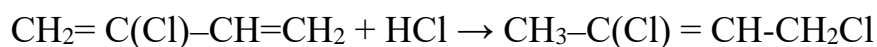
В якості каталізаторів можуть застосовуватися також каталізатори Ньюленда: підкислений розчин Cu_2Cl_2 , NH_4Cl , NaCl . Перетворення ацетилену відбувається за механізмом:



Гідрохлорування вінілацетилену проводять в середовищі водного розчину купрум(I) хлориду при 313-323 К:



Основний побічною реакцією є подальше гідрохлорування хлоропрена з утворенням 1,3-дихлорбутенів-2:



Перевагою способу отримання хлоропрену з ацетилену є те, що як хлорувальний агент використовується HCl , який на підприємствах хлорорганічного синтезу в багатьох виробництвах утворюється як побічний продукт.

До недоліків процесу відносяться підвищена вибухонебезпечність, високі капітальні витрати в порівнянні з іншими методами.

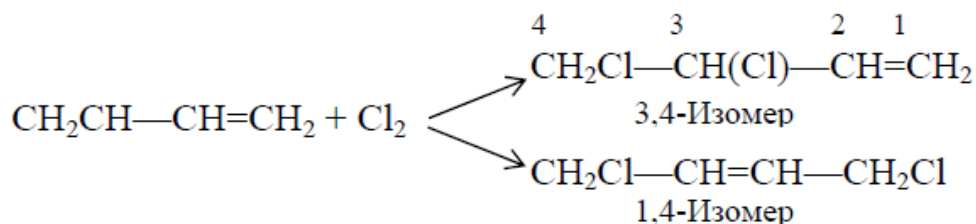
6.2.2. Виробництво хлоропрену з вуглеводнів C_4 .

Хлоропрен у промисловому масштабі отримують також з вуглеводнів C_4 нормальної будови (з бутадієну-1,3 або бутан-бутиленової фракції) через проміжне утворення 3,4-дихлорбутену-1.

У 1966 р у Франції була введена в експлуатацію промислова установка отримання хлоропрену з бутадієну.

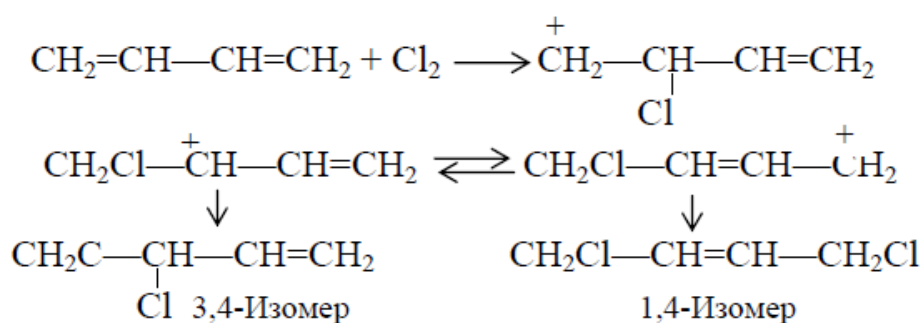
Хлорування бутадієну-1,3 здійснюють у паровій фазі при температурі ~ 573 К. Бутадієн і хлор попередньо піддають осушуванню і очищенню від кисню. Щоб уникнути небажаних побічних реакцій бутадієн-1,3 беруть в

надлишку по відношенню до хлору. У цих умовах основними продуктами реакції є цис- і транс-ізомери 1,4-дихлорбутенів-2 і 3,4- дихлорбутенів-1:



В якості побічних продуктів внаслідок повного хлорування бутадієну утворюються тетрахлорбутани.

Отримання хлоропрену шляхом дегідрохлорування можливе тільки з 3,4-ізомерів дихлорбутена. В умовах кінетичного контролю утворення 3,4-ізомерів є переважаючим. Термодинамічно ж переважає утворення більш стійкого 1,4-ізомери. Ця обставина зумовлюється механізмом приєднання електрофільних реагентів до бутадієну, відповідним двом можливим варіантам утворення проміжних продуктів:



Хлорування бутадієну проводять при підвищених температурах (573 К) і малому часу контакту (0,01 с). Такий технологічний прийом дозволяє підвищити концентрацію 3,4-ізомерів в реакційній суміші до 60-70%. Подальше підвищення ступеня перетворення бутадієну в 3,4-дихлорбутен може бути здійснено шляхом ізомеризації 1,4-дихлорбутена. Процес ізомеризації каталізується солями міді.

Порівняння техніко-економічних параметрів розглянутих процесів показує, що собівартість хлоропрену, отриманого з бутадієну, виділеного з фракції С₄ піролізом, нижча, ніж при хлоруванні чистого бутадієну.

Перевагою ж процесу отримання хлоропрену з бутан-бутиленової фракції є доступність вуглеводневої сировини. Недоліки цього способу: порівняно

великі капітальні витрати, велика витрата хлору, утворення порівняно великих кількостях побічного гідроген хлориду.

Висновки.

1. Розглянуто фізичні та хімічні властивості хлорвмісних мономерів – вінілхлориду вініліденхлориду та хлоропрену. Вінілхлорид є основним продуктом хлорорганічного синтезу, на його отримання в різних країнах витрачається до 35-40% хлору. Для вінілхлориду характерна невелика реакційна здатність галогену і частково подвійного зв'язку. Вініліденхлорид володіє значно більш високою хімічною активністю і здатністю до полімеризації, ніж вінілхлорид; він вступає в реакції, типові для олефінів.

2. Розвиток сучасних технологій виробництв хлорорганічних сполук направлено на повне використання вуглеводневої і особливо хлорної сировини, тобто на досягнення високої селективності за цільовими продуктами, на удосконалення сировини і ефективне використання енергії, на мінімізацію впливів на довкілля, безпечність і надійність процесів і, що не менш важливо, на створення маловідходних технологій. Більш того, зростає використання комп'ютерного контролю і оптимізація процесів.

3. Промислове виробництво розглянутих хлорорганічних мономерів ґрунтуються на реакціях прямого і окиснювального хлорування, гідрохлорування і дегідрохлорування (піролізу).

4. Отримання хлорвуглеводнів методом прямого хлорування призводить до утворенню хлориду водню, у зв'язку з чим виникають проблеми з його утилізацією. Процеси окиснювального хлорування насичених вуглеводнів та олефінів дозволяють використовувати абгазний HCl і тим самим зменшити втрати хлору і вартість виробництва.

5. Збалансований процес одержання вінілхлориду з використанням етилену, на який приходиться майже все світове виробництво, застосовується багатьма виробництвами вінілхлориду вже більше 40 років. Технологія відпрацьована роками, і можливостей її суттєвої зміни немає. Нові напрямки включають широке поширення оксихлорування з використанням кисню, розвиток одно- і двостадійного процесів оксихлорування, подальший розвиток нових складів каталізаторів, розширення методів регенерації енергії, пошук

шляхів збільшення конверсії і зниження утворення побічних продуктів в процесі піролізу дихлоретану.

6. Вініліденхлорид у промисловості отримують головним чином рідкофазним дегідрохлоруванням 1,1,2-трихлоретану (продукт хлорування вінілхлориду).

7. У промисловому масштабі хлоропрен одержують двома основними методами: з ацетилену через проміжне утворення вінілацетилену або з вуглеводнів C₄ нормальної будови (з бутадієну-1,3 або бутан-бутиленової фракції) через проміжне утворення 3,4-дихлорбутену-1.

Література.

1. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія і технологія високомолекулярних сполук: Навчальний посібник. – Івано-Франківськ: Вид-во Прикарпатського нац. ун-ту. ім. В.Стефаника, 2010. – 291 с.

2. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ: Видавництво “Плай” ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2009. – 264 с.

3. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие / Н.А. Платэ, Е.В.Сливинский. – М.: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2002. – 696 с.

4. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія і технологія полімерів: Підручник. – Львів: Бескид Біт, 2006.– 496 с.

5. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гуткевич А.Д. Поливинилхлорид. – М.: Химия, 1992. – 288 с.

6. А.Ф. Николаев. Пластические полимеры. – Л.: Химия, 1977.

7. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1979.

8. Зильберман Е.М. Получение и свойства поливинилхлорида. – М.: Химия, 1968.

Запитання.

1. Назвіть розробника першого практичного промислового способу отримання вінілхлориду і значення цієї технології для вінілхлоридної промисловості.

2. Вкажіть основні фізичні властивості ВХ, зокрема, температуру самозаймання, діапазон області займання парів.
3. Наведіть характеристики вінілхлориду як технічного продукту.
4. Охарактеризуйте хімічну активність вінілхлориду та назвіть його основні хімічні властивості.
5. Проаналізуйте вплив вінілхлориду на людський організм та на навколишнє середовище.
6. Що є сировиною для одержання вінілхлориду? Які види сировини є найосновнішими?
7. Які хімічні реакції лежать в основі промислових технологій одержання більшості хлорорганічних мономерів, зокрема, вінілхлориду і вініліденхлориду?
8. Назвіть чотири основні промислові методи одержання ВХ і наведіть відповідні рівняння реакцій.
9. За яким методом найбільше одержують вінілхлориду у промислових масштабах? Назвіть основні стадії процесу і охарактеризуйте їх.
10. Вкажіть переваги окиснювального хлорування етилену над прямим хлоруванням етилену.
11. Наведіть механізм піролізу 1,2-дихлоретану.
12. Назвіть переваги, недоліки та перспективи розвитку збалансованого методу отримання вінілхлориду на основі етилену.
13. Охарактеризуйте промисловий метод одержання вінілхлориду гідрохлоруванням ацетилену.
14. Назвіть основні стадії синтезу вінілхлориду з етану.
15. Наведіть фізичні і хімічні властивості та області застосування вініліденхлориду.
16. Опишіть промислові методи одержання вініліденхлориду.
17. Наведіть фізичні і хімічні властивості та області застосування хлоропрену.
18. Охарактеризуйте метод одержання хлоропрену з ацетилену.
19. Охарактеризуйте метод одержання хлоропрену з вуглеводнів C₄.
20. Наведіть напрямки розвитку сучасних технологій виробництв хлорорганічних мономерів.



Печь пиролиза углеводородного сырья, обеспечивающая производства полимеров в Калуше этиленом и пропиленом.



Производство винилхлорида, Калуш