Хімія і технологія хлорорганічних сполук і полімерів
Лекція №2
РОЗДІЛ 1. Тема 1. Синтез, фізичні і хімічні властивості та області застосування хлорпохідних алканів, алкенів і алкінів.

Тема 4. Способи одержання, властивості (фізичні, пожежонебезпечні, токсичні, хімічні) та використання 1,2-дихлоретану, 1,1,2-трихлоретану , 1,1,2,2-тетрахлоретану та гексахлоретану.

Мета: подання студентам основних знань про класифікацію, фізичні і хімічні властивості та методи синтезу дихлорорганічних сполук та полігалогенопохідних алканів, алкенів, алкадієнів, спиртів, альдегідів і кетонів, карбонових кислот, ароматичних, поліхлорованих та хлорорганічних відходів.

План

1.7. Способи одержання, властивості та використання 1,2-дихлоретану ($C_2H_4CI_2$)

1.7.1. Фізичні властивості 1,2-дихлоретану .

1.7.2. Способи одержання 1,2-дихлоретану .

1.7.2.1. Промислові способи виробництва 1,2-дихлоретану.

1.7.2.2. Технологічна схема виробництва 1,2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену.

1.7.2.3. Технологічна схема виробництва 1,2-дихлоретану методом окисного хлорування етилену .

1.7.3. Хімічні властивості 1,2-дихлоретану .

1.7.4. Галузі застосування 1,2-дихлоретану .

Зміст лекції №2

ПЕРЕДМОВА

Асортимент хлорвмісних органічних сполук настільки великий і різноманітний, що галузь промислового синтезу хлорорганічних продуктів стала однією з провідних в хімічній промисловості похідних органічних вуглеводнів.

Значення хлорорганічних продуктів величезне. Практично всі галузі народного господарства є їх споживачами. Це – промисловість пластичних мас і синтетичних смол, електронна і металообробна промисловість, сільське господарство, фармацевтична галузь, промислове виробництво засобів побутової хімії і багато інших.

Тому вивчення властивостей та умов синтезу і сфер використання хлорорганічних сполук є актуальним завданням. Виходячи з цього, створення монографії, довідника та підручника з хімії і технології хлорорганічних сполук є актуальним завданням .

Найбільше увага приділена в цьому розділі детальному опису двох промислових методів одержання та очистки 1,2-дихлоретану та 1,1,2-трихлоретану, в якому автор роботи зробив свій власний вклад. Прямим хлоруванням етилену в рідкій фазі в присутності каталізатора – хлорного заліза (III) та промотора – хлористого натрію, а також окислювальним хлоруванням етилену в паровій фазі на каталізаторах Дікона. Тут на основі робіт та публікацій автора монографії розглянуто вплив каталізаторів і промоторів на дані реакції, а також подано опис ходу реакції при використанні каталізатора $FeCI_3$(III) і NaCI.

Тут також наводяться технологічні схеми виробництва 1,2-дихлоретану методом оксіхлорування на калізаторах, в якості яких використовувались хлориди міді, нанесені на поверхню гамма оксиду алюмінію. Автором запропоновано нові механізми реакцій прямого та окислювального хлорування, які принципово відрізняються від відомих та опублікованих раніше.

1.7. Способи одержання, властивості та використання 1,2-дихлоретану (етилендихлорид, хлористий етилен, сим-дихлоретан) ($C_2H_4CI_2$), $CICH_2–CH_2CI$

1.7.1. Фізичні властивості 1,2-дихлоретану

Безбарвна летка рідина з солодкуватим запахом; т.кип. +83.47 ºС, т.пл. – (-22,96 ºС). Дихлоретан – безбарвна легколетка рідина з характерним запахом, при вологості менше 0,1 % є гігроскопічною рідиною. Молекулярна маса 98,96.

Густина рідини 1,2-дихлоретану

t, ºС ……	0	15	20	30
ρ, кг/м^3……	1282	1260	1253	1238

Відносна густина пари за повітрям d = 3,4.

Коефіцієнт заломлення 1,2-дихлоретану

t, ºС ……	15	20	25	30
n_D^t (рідини)……	1,4476	1,4448	1,4421	1,4393

Коефіцієнт заломлення пари при 0ºС n_D =1,00134.

Таблиця 1.2

Склад та властивості азеотропних сумішей 1,2-дихлоретану

Другий компонент		Азеотропна суміш	
Назва	т. кип., °С	т. кип., °С	Вміст C_2H_4CI, %
Вода	100	71,6	91,8
Бензол	80,4	80	15
Метиловий спирт.....	64,7	60	65
Трихлоретилен	87	82	61
Етиловий спирт	78	71	63

1,2-Дихлоретан добре розчиняється в спирті, ефірі, нафтових вуглеводнях, погано розчиняється у воді.

1,2-Дихлоретан – легкозаймистий і токсичний продукт:

Температура спалаху
у закритому приладі, °С 13
у відкритому приладі, °С 9
Температурні межі займання, °С 8–31
Область займання парів у повітрі, % (об.). 6,2–16,9
Коефіцієнт дифузії пари в повітрі, м^2/с . . . . . 0,72*10^{-5}
ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень, мг/м^3 . . 10
ГДК в атмосферному повітрі населених пунктів, мг/м^3
середньодобова 1
максимальна разова 3
ГДК у воді водойм санітарно-побутового
водокористування, мг/л 2
Поріг сприйняття запаху людиною, мг/м^3 25
Мінімальний вміст O_2, необхідний для
дифузійного горіння, % (об.) 17,6
Мінімальний вибухонебезпечний вміст O_2 при разбавленні
дихлоретаноповітряної суміші диоксидом вуглецю, % (об.) . . 16,4

Таблиця 1.3

Розчинність 1,2-дихлоретану

Розчинність $C_2H_4Cl_2$ у воді				Розчинність води в $C_2H_4Cl_2$			
t, °C	Розчин-ність,%	t, °C	Розчин-ність,%	t, °C	Розчин-ність,%	t, °C	Розчинність,%
0	0,91	40	0,97	0	0,09	40	0,26
10	0,84	46,5	1,02	10	0,11	50	0,34
20	0,87	56,5	1,13	20	0,16	57	0,35
25	0,86	67,5	1,29	25	0,19	69	0,52
30	0,86	72,5	1,38	30	0,22		

1.7.2. Способи одержання 1,2-дихлоретану

1. Хлорування етилену в газовій чи рідкій фазі в присутності каталізатора:

$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{[FeCl_3]} CH_2Cl-CH_2Cl \quad (1.110)$$

2. Хлорування етану в газовой фазі:

$$C_2H_6 + 2Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl-CH_2Cl + 2HCl \quad (1.111)$$

3. Окисне хлорування етану чи етилену в газовій фазі в киплячому шарі каталізатор Дікона ($CuCl_2$ / γAl_2O_3), наприклад:

$$CH_2=CH_2 + 2HCl + 0{,}5O_2 \longrightarrow CH_2Cl-CH_2Cl + H_2O \quad (1.112)$$

4. Взаємодія ацетилену з хлористим воднем у присутності двоокису азоту чи з хлором у присутності чотирьоххлористого вуглецю в паровій фазі на змішаному каталізаторі ($AlCl_3/NaCl/FeCl_3$):

$$CH_2\equiv CH_2 + 2HCl \longrightarrow CH_2Cl-CH_2Cl \quad (1.113)$$

5. Хлорування хлористого етилу хлором чи іншими агентами, що хлорують, наприклад $SbCl_5$:

$$C_2H_5Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2CH_2 + HCl \quad (1.114)$$

6. Синтез з 1,2-диброметану і п´ятихлористої сурми, узятої в кількості не менше 2 моль:

$$CH_2BrCH_2Br + SbCl_5 \longrightarrow CH_2ClCH_2Cl + SbCl_3Br_2 \quad (1.115)$$

7. Взаємодія етиленгліколю з соляною кислотою, що димить, із хлоридами фосфору в присутності хлоридів цинку, наприклад:

$$CH_2OHCH_2OH + 2\,HCl \longrightarrow CH_2ClCH_2Cl + 2H_2O \quad (1.116)$$

8. Синтез із діазометану і хлористого цинку в ефірному розчині:

$$2CH_2N_2 + ZnCl_2 \longrightarrow CH_2ClCH_2Cl + N_2 + Zn \quad (1.117)$$

Лабораторний метод одержання

1,2-Дихлоретан одержують хлоруванням етилену в середовищі 1,2-дихлоретану або інших висококиплячих хлорпохідних в присутності $FeCl_3$ як каталізатора за реакцією (1.110).

В циліндричний скляний апарат ємністю 0,5 л засипають залізну стружку висотою половини реактора і заливають 250–300 мл 1,1,2,2-тетрахлоретану (чи –1,2,3-ТХЕ). Апарат оснащений барботерами для подачі хлору і етилену і зворотнім повітряним холодильником у вигляді ялинкового дефлегматора висотою 20–30 см. Протягом 3 год в реактор подають 150 мл/хв етилену і 140 мл/хв хлору, підтримуючи в реакторі температуру 85–95 °С за допомогою водяної бані.

Пара 1,2-дихлоретану, що утворюється в результаті реакції, проходить ялинковий дефлегматор, де відокремлюється від парів висококиплячого розчинника, конденсується в прямому водяному холодильнику і збирається в приймачі. Отриманий 1,2-дихлоретан-сирець

розділяють на скляній ректифікаційній колонці з насадкою Фенске висотою 0,5 м. У приймачі збирають фракцію, що кипить при ≈ 85 °С і нормальному тиску. Вихід 1,2-дихлоретану-ректифікату складає 80–85 % від теоретичного.

Для моделювання в лабораторних умовах промислового процесу оксіхлорування етилену в 1,2-дихлоретан за реакцією 1.112 та дослідження каталізатора оксіхлорування етилену автором спеціально була створена і запатентована дослідно-лабораторна установка (ДЛУ) [12], яка влаштована і функціонує наступним чином (рис. 1.2).

Кисень, етилен, хлористий водень, циркуляційний газ або азот через моностати за допомогою вентилів і редукторів подаються на моностати, на ½ заповнені манометричною рідиною (поз. 1), через осушувачі (поз. 2) і вентилі регулювання подачі газів (поз. 7) подаються на ротаметри (поз. 3). Причому всі наведені вище продукти поступають на ДЛУ з трубопроводів промислового цеху ОХЕ, тобто ідентичні за складом з виробничими потоками.

Осушувачі для етилену, кисню, циркуляційного газу і азоту заповнені гранульованим хлористим кальцієм для осушки і очистки газів, а осушувач для хлористого водню заповнений гранульованим силікагелем і активованим вугіллям для осушки і очистки. Подача азоту предбачена у аварійних випадках і для продувки системи.

Очищені і осушені гази зі встановленими витратами з манометрів двома потоками: етилен разом з циркуляційним газом (потоком I) та попередньо змішані хлористий водень і кисень (потоком II) подаються в нижню каталітичну зону реактора (поз. 9) рис. 1.2.

Роздільна подача газів в реактор (поз. 9) двома потоками рис. 1.2. передбачена з метою запобігання утворення вибухонебезпечних сумішей етилену з киснем. Реактор окислювального хлорування етилену (поз. 9) являє собою кварцеву трубку загальною довжиною 1,2–1,5 м, з внутрішнім діаметром 40 мм, верхня частина якого розширена для сепарації винесених із псевдозрідженого шару частинок каталізатора.

В нижній частині реактора знаходиться пориста кварцева пластинка для рівномірного розподілу газів по січенню реактора. Для обігріву реактора на нього по всій довжині намотана ніхромова електроспіраль. Передбачений незалежний нагрів верхньої і нижньої зони реактора. Температура в реакторі контролюється за допомогою термопари (поз. 10) і реєструється на самописці універсального показуючого приладу термопарному потенціометрі (поз. 11) рис. 1.2. Для виходу на робочий режим реакційні гази з реактора через триходовий кран (поз. 12), який знаходиться в положенні “на скид”, і дрексель, заповнений водою (поз. 13), скидаються під витяжку.

При переключенні триходового крану (поз. 12) в положенні “на дослід” реакційна парогазова суміш, яка складається з продуктів реакції і непрореагованих вихідних речовин, через триходовий кран подається в нижню частину відпарної (гартувальної) колони (поз. 14). Колона орошується водою з напірного бутля (поз. 15) через крапельницю (поз 16). Відпарна колона призначена для повної абсорбції непрореагованого хлористого водню. Утворена в колоні соляна кислота збирається в приймач (поз. 17). Для запобігання конденсації хлорорганічних продуктів в гартувальній колоні температура води в ній підтримується в межах 80–90 ºС, для чого передбачено зовнішній обігрів колони. електроспіраль, яка намотана на колону і покрита термостійким ізоляційним матеріалом (азбестом). Напруга подається включенням на пульті управління кнопки “Нагрів гартувальної колони”, про подачу напруги сигналізує лампа та міліамперметр і вольтметр, температура контролюється термометром (поз. 18).

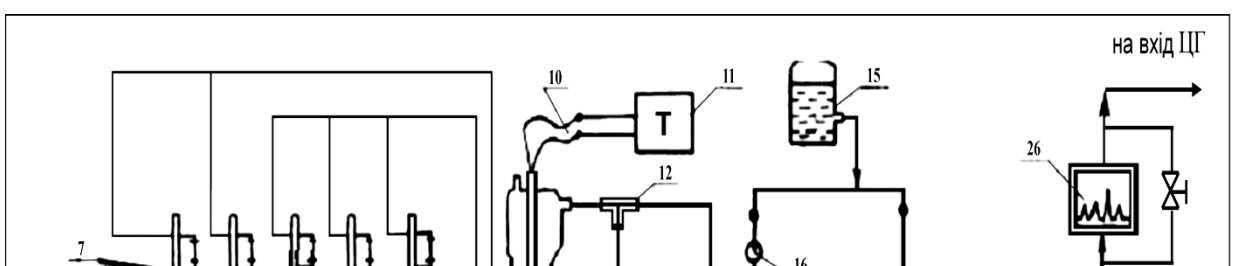


Рис. 1.2. Дослідно-лабораторна установка окисного хлорування етилену

1. Моностати. 2. Осушувальні уловлювачі. 3. Ареометри. 4. Уловлювачі. 5. Поглинач з лугом. 6. Поглинач з водою. 7. Вентиль. 8. Пристрій для вимірювання тиску ВН-21. 9. Реактор. 10. Термопара. 11. Термопарний потенціометр постійного струму. 12. Триходовий кран. 13. Дрексель з водою. 14. Гартувальна колона. 15. Напірна бутля. 16. Крапельниця. 17. Приймач кислоти. 18. Термометр. 19. Змієвиковий холодильник. 20. Ділильна лійка. 21. Осушувачі. 22. Змієвиковий уловлювач. 23. Дрексельні уловлювачі. 24. Термос. 25. Газовий лічильник. 26. Газовий хроматограф. 27. Збірник 1,2-ДХЕ.

З верхньої частини гартувальної колони нейтральний реакційний газ з 1,2-дихлоретаном поступає в змієвиковий холодильник (поз. 19), який охолоджується водою, де конденсується основна маса хлорорганіки і вода, яка утворилася в результаті реакції. Конденсат збирається в ділильній лійці (поз. 20), яка призначена для розшарування і розділення дихлоретану і води. По закінченню досліду змієвик холодильника поз. 19 промивають з напірного бутля (поз. 15) водою. Конденсат води нижнього шару відділяють від дихлоретану і зливають в приймач соляної кислоти (поз. 17), а дихлоретан-сирець верхнього шару зливають в попередньо зважену колбу (поз. 27) рис. 1.2.

Реакційний газ після відділення дихлоретану проходить через осушувач, заповнений гранульованим хлористим кальцієм (поз. 21) і поступає в захолоджені сумішшю солі і льоду до -15 – -20 °С трубчатий холодильник (поз. 22) і додаткові (поз. 23) уловлювачі, де повністю конденсується і уловлюється вся хлорорганіка, а саме: несконденсований у водяному холодильнику 1,2-дихлоретан та інші побічні хлорорганічні продукти, температура кипіння яких нижча, ніж у дихлоретану. Уловлювачі захолоджуються в термосі, заповненому сумішшю льоду і солі NaCl (поз. 24) при температурі -15 – -20 °С.

Залишковий циркуляційний газ (абгаз) після уловлювачів, який складається з азоту, кисню, етилену, окису і двоокису вуглецю, пройшовши лічильник (поз. 25), подається для аналізу на газовий хроматограф (поз. 26) і повертається в процес на вхід циркуляційного газу в установку.

Дихлоретан, сконденсований в трубчатому холодильнику поз. 22 та уловлювачах поз. 23 відділяється і зважується та додається до продуктового дихлоретану, який сконденсований в ділильній воронці поз. 20 і в приймачах поз. 26,27 рис. 1.2.

Циркуляційний газ після виходу з хроматографа 26 та перед подачею в реактор додатково нагрівається до температури +37 – + 40 °С.

1.7.2.1. Промислові способи виробництва 1,2-дихлоретану

У промисловому масштабі 1,2-дихлоретан одержують двома методами: *прямим* хлоруванням етилену в рідкій фазі в присутності каталізатора хлорного заліза за реакцією (1.110) чи *окислювальним* хлоруванням етилену в паровій фазі на каталізаторі Дікона за реакцією (1.112).

Пряме хлорування етилену

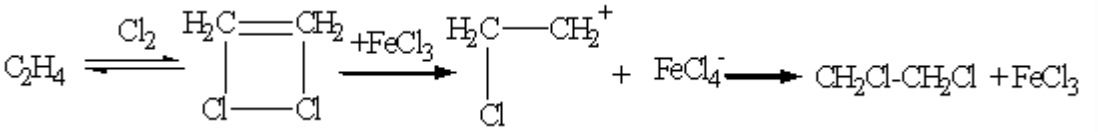
Процес одержання 1,2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену складається з двох основних стадій:

1) синтез 1,2-дихлоретану,

2) очищення 1,2-дихлоретану-сирцю.

Процес хлорування етилену хлором у рідкій фазі здійснюється в присутності каталізатора, як правило, хлорного заліза, що вводиться в реакційну зону чи спеціально утворюється в результаті корозії стінок реактора.

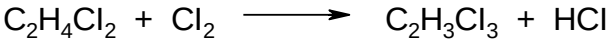
Механізм каталітичного процесу згідно регламенту виробництва полягає в електрофільному приєднанні хлору з проміжним утворенням π- комплексу з етиленом:



(1.118)

Роль хлориду заліза (III) за літературними даними [3–4] полягає в тому, що він руйнує зв'язки в молекулі хлору, інгібує ланцюгові радикали, прискорює стадію переходу π-комплексів в σ- комплекс з утворенням 1,2-дихлоретану.

В якості побічного продукту утворюється трихлоретан при реакції взаємодії 1,2-дихлоретану і хлору (реакц.1.119). Рідкий 1,2-дихлоретан прокачується через п'ятиступеневу систему промивки. Промивка складається з двох кислотних ємностей, двох лужних і однієї ємності водної промивки.



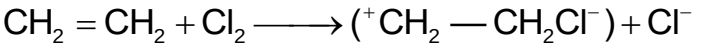
(1.119)

Крім цього, в незначних кількостях утворюються небажані побічні продукти: хлористий етилен, 1,1-дихлоретан, тетрахлоретан, тетрахлоретилен.

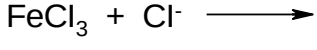
Продукт-сирець 1,2-дихлоретан включає також непрореагований хлор, хлористий водень, хлорид заліза (III) і незначні кількості оксиду заліза.

Очистка 1,2-дихлоретану вимагає великих енергетичних витрат, а тому ведуться пошуки нових, економічно вигідних технологічних процесів.

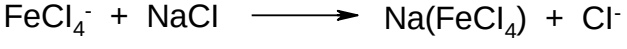
У процесі прямого хлорування етилену 1,2-дихлоретан одержують також [4] взаємодією етилену й хлору в середовищі рідкого 1,2-дихлоретану під тиском 3–4 бар і температурі 120–125 °С в присутності каталізатора – трихлористого заліза та промотора – хлористого натрію. При цьому проходять наступні реакції:



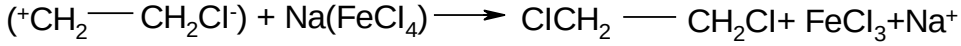
(1.120)



(1.121)



(1.122)

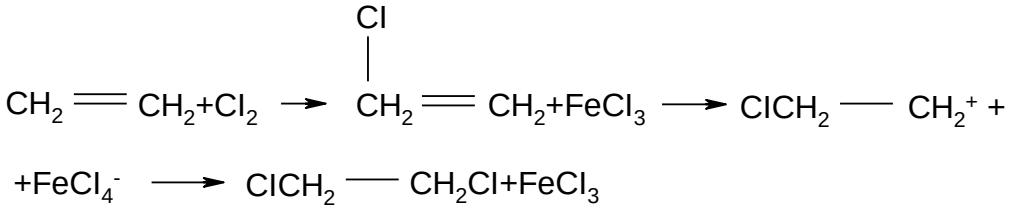


(1.123)

(1.124)

Механізм каталізуючої дії полягає в електрофільному приєднанні хлору до етилену з утворенням π і δ комплексів, а також в утворенні каталітичного комплексу між каталізатором і промотором. Таким чином хлористе залізо разом із хлористим натрієм є переносником іонів хлору в реакції приєднання. [2, с.25]

На відміну від відомого механізму реакції:



(1.125)

на другому етапі каталітичний комплекс трихлористого заліза переходить в каталітичний комплекс із хлористим натрієм донорно-акцепторного типу: $Na(FeCl_4)$ реакція (1.122). Причому регенерація каталізатора та промотора проходить по ходу реакції.

Крім того, разом з іонним механізмом реакції, при несприятливих умовах, а саме при підвищенні температури та концентрацій каталізатора і промотора, може протікати вільно-радикальний процес заміщеного хлорування етилену до 1,1,2-трихлоретану (ТХЕ):

$$CH_2=CH_2+Cl_2 \xrightarrow{100^oC} ClCH_2-CH_2' + Cl' \longrightarrow ClCH_2-CH_2Cl \quad (1.126)$$

$$ClCH_2-CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2-CHCl_2 + Cl' + H' \quad (1.127)$$

$$H' + Cl' \longrightarrow HCl \quad (1.128)$$

Можливий також іонний механізм заміщеного хлорування вже утвореного 1,2-дихлоретану в 1,1,2-трихлоретан:

$$C_2H_4Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_3 + HCl \quad (1.129)$$

В обох випадках іде утворення хлористого водню, що погіршує умови одержання 1,2-дихлоретану по іонному механізму, забруднює реакційне середовище і приводить до корозії обладнання.

Окрім цього, при надлишку хлору і хлористого заліза, може протікати реакція заміщення водню в дихлоретані з утворенням трихлоретилену (ТХЕтл) й тетрахлоретилену:

$$2C_2H_4Cl_2+5Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} CHCl=CCl_2+CCl_2=CCl_2+7HCl \quad (1.130)$$

Їх ми знаходимо в продуктовому дихлоретані як побічні продукти основної реакції. Автором даної книги запропонований новий механізм процесу прямого хлорування [17].

Дана реакція відноситься до реакцій, які каталізуються хлоридами металів (кислотами Льюїса), конкретно хлоридом заліза (III) в суміші з хлоридом натрію.

На відміну від раніше прийнятого механізму реакції приєднання хлору до етилену через каталітичний комплекс хлориду заліза (III), ми вважаємо, що на другому етапі хлорид заліза (III) переходить в $FeCl_4^-$, який стабілізується комплексом з хлористим натрієм $Na^+[FeCl_4]^-$. На другій стадії хлорування проходить за допомогою цієї комплексної солі (реак.1.131), причому утворюється комплекс з участю етилену з подальшим утворенням 1,2-дихлоретану та регенерацією каталізатора до хлориду заліза (III) і хлориду натрію, які в подальшому знову утворюють комплекс, що використовується в процесі.

$$FeCl_3 + NaCl \longrightarrow Na[FeCl_4] \quad (1.131)$$

$$[FeCl_4]Na + 4H_2C=CH_2 \longrightarrow Na[Fe(C_2H_4Cl)_4] \quad (1.132)$$

$$Na[Fe(C_2H_4Cl)_4] + 4Cl_2 \longrightarrow Na[FeCl_4] + 4C_2H_4Cl_2 \quad (1.133)$$

При отриманні дихлоретану взаємодією етилену з хлором у середовищі рідкого дихлоретану, який розчиняє обидва гази, реакція протікає фактично в гомогенному середовищі. Завдяки цьому досягається безпека процесу, тому що суміш газоподібних хлору і етилену вибухонебезпечна, і покращуються умови теплопередачі. Відвід реакційного тепла

значно полегшується і повністю усувається можливість місцевих перегрівів. Крім того, в середовищі дихлоретану процес протікає з участю розчиненого каталізатора ($Na^+[FeCl_4]^-$) і швидкість реакції значно вища, ніж при взаємодії газоподібних етилену і хлору [3].

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl - CH_2Cl \quad \triangle H=-48\ kkal \tag{1.134}$$

При взаємодії газоподібного етилену з рідким хлором, крім продукту приєднання хлору по подвійному зв'язку (1,2-дихлоретану), утворюються також продукти заміщення – трихлоретан, тетрахлоретан; а також такі побічні продукти такі, як хлороформ, чотирихлористий вуглець та вищі поліхлориди:

$$CH_2 = CH_2 + 2Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl - CHCl_2 + HCl \tag{1.135}$$

$$CH_2 = CH_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CHCl_2 - CHCl_2 + 2HCl \tag{1.136}$$

$$C_2H_4 + 4Cl_2 \longrightarrow 2CHCl_3 + 2HCl \tag{1.137}$$

$$C_2H_4 + 6Cl_2 \longrightarrow 2CCl_4 + 4HCl \tag{1.138}$$

Реакції заміщення прискорюються з підвищенням температури. При температурах від –30 до –20 °С отримується майже виключно дихлоретан, в той час, як при +20 °С утворюється переважно трихлоретан. При подальшому підвищенні температури проходить більш глибоке заміщення з утворенням тетрахлоретану [4].

В таблиці 1.4 наведений склад продуктів хлорування газоподібного етилену в рідкому хлорі при різних температурах (в %) . [5]

Склад продуктів, які одержуються, різко міняється, якщо в реакційне середовище вводити вільний кисень. При цьому утворення продуктів заміщення сповільнюється і навіть зупиняється. Пояснюється це тим, що ланцюгова реакція заміщення в присутності кисню обривається. Ця обставина значно спрощує технологію виробництва 1,2-дихлоретану.

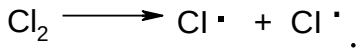
Таблиця 1.4.

Склад продуктів хлорування етилену при різних температурах

Назва продуктів	Температура реакції хлорування етилену		
	t= –25 °С,	t= 0 °С,	t= +20 °С,
	%	%	%
Дихлоретан	93	66	20
Трихлоретан	2	21	53
Тетрахлоретан	1	4	6
Вищі поліхлориди	3	4	13

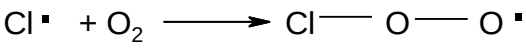
Тому при додаванні кисню можна проводити взаємодію етилену з хлором при 20–30 °С і відводити тепло реакції холодною водою без охолодження розсолом, який використовується при температурах нижче 0 °С. Завдяки цьому спрощується апаратурне оформлення процесу і понижується собівартість 1,2-ДХЕ [6].

Механізм інгібування киснем реакції заміщення атома водню атомом хлору точно не відомий. Припускають, що радикали хлору, які утворюються в процесі хлорування етилену при підвищених температурах



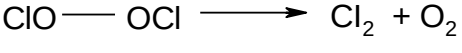
(1.139)

реагують з киснем за схемою



(1.140)

(1.141)



(1.142)

внаслідок чого число радикалів хлору значно зменшується і реакція заміщення інгібується [4].

Виходячи із запропонованого авторами книги [11] металокомплексного механізму (реакції 1.131–1.133) приєднання хлору до етилену, можна зробити такі висновки:

1. Для процессу прямого хлорування етилену небезпечним є надлишок хлору, каталізатора та промотора у відношенні до етилену тому, що при цьому проходить перехід реакції приєднання в реакцію заміщення.

2. Наведений механізм реакції підтверджує високу селективність та продуктивність процесу адитивного хлорування в присутності комплексу $Na^{+}[FeCl_4]^{-}$, що у свою чергу дає можливість використовувати для цього процесу хлор-газ невисокої чистоти, а також дешеві фракції олефінів. У випадку роботи з розведеними газами є можливість працювати при невисоких тисках, що інтенсифікує процес і покращує вловлення парів 1,2-дихлоретану.

1.7.2.2. Технологічна схема виробництва 1,2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену

У залежності від методу тепловіддачі процес проводиться з відбором продукту із парової фази (тепловіддача за рахунок випару реакційної маси) – схема А, чи із рідкої фази (тепловіддача за рахунок виносних теплообмінників)– схема Б, (рис. 1.3).

Схема А. [3] Агрегат хлорування являє собою сполучений реактор, виконаний з вуглецевої сталі з порожньою нижньою реакційною частиною, заповненою 1,2-дихлоретаном, і верхньою ректифікаційною частиною. Вихідні реагенти – хлор і етилен (з вологістю менше ppn=20млн$^{-1}$) подаються по барботерах знизу реакційної частини апарату (поз.1 рис.1.3 А) хлорування в співвідношенні, що забезпечує 3–10 %-ний (за об'ємом) надлишок етилену. Температура в реакційній частині 90–100 °С. 1,2-Дихлоретан, що утворюється, у вигляді пари надходить у ректифікаційну частину (поз.2 рис.1.3 А). Пара, що виходить із ректифікаційної частини поз.2, конденсується в апараті поз.3 і конденсат частково повертається у вигляді флегми в ректифікаційну частину агрегату; решта – "легкі" відходи – подається в реакційну частину для відбору надлишкового тепла реакції. Товарний 1,2-дихлоретан відбирається із глухої тарілки вверху ректифікаційної частини поз.2. Продукт охолоджується до 20–30 °С у теплообміннику поз.4 і надходить в збірники. З реакційної частини постійно або періодично виводиться невеликий потік реакційної маси для виключення накопичення поліхлоридів.

Схема Б. Реактор являє собою порожній сталевий апарат із зовнішнім теплообмінником для віддачі тепла реакції. Сухі етилен і хлор подаються в реактор (поз.1 рис.1.3 Б), заповнений 1,2-дихлоретаном.

Температура реакції – 50–60 °С. 1,2-дихлоретан, що виходить з реактора, для звільнення від солей заліза направляється на триступеневе промивання кислотою, лугом і водою в апарат (поз.2 рис.1.3 Б) (на схемі показаний один апарат). Промитий 1,2-дихлоретан-сирець іде на двоколонну систему ректифікації.

На першій колоні поз.3 1,2-дихлоретан осушується і з нього виділяються легкокиплячі домішки. На другій колоні поз.4 виділяється товарний 1,2-дихлоретан.

Ступінь конверсії хлору близька до 100 %, а ступінь конверсії етилену залежить від узятого його надлишку й становить 90– 99 %. Вихід 1,2-дихлоретану більше 99%

Теоретична витрата основної сировини в кг на 1 т готового продукту:

Хлор ……..	716
Етилен ……	283
Каталізатор, FeCl3/NaCl.....	0,1/0,01

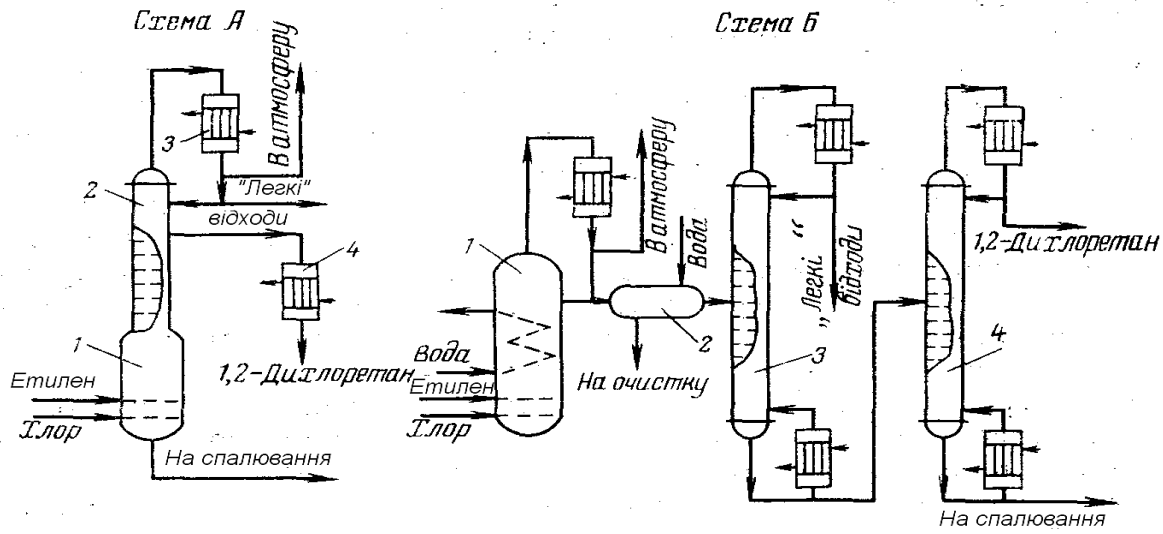


Рис. 1.3. Принципова схема одержання 1,2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену в рідкій фазі:

Схема А. 1 – реакційна частина апарату хлорування; 2 – ректифікаційна частина апарату хлорування; 3, 4 – конденсатори. Схема Б. 1 – реактор; 2-апарат промивання 1,2-дихлоретану-сирцю; 3, 4 – ректифікаційні колони.

Основні технологічні принципи прямого хлорування етилену циркуляційним способом з дохлоровуванням

На стадії прямого хлорування ТзОВ "Карпатнафтохім", м. Калуш Україна (рис.1.4) отримується 1,2-дихлоретан шляхом хлорування етилену по реакції 1.134.

Реакція проходить в рідкій фазі між розчиненими в дихлоретані хлором і етиленом. Каталізатором служить хлорид заліза (III), котрий через взаємодію з промотором – NaCl переводиться у комплексну сполуку заліза. Спеціальна сполука каталізатора і промотора дає високу селективність відносно утворення дихлоретану. В процесі реакції утворюється деяка кількість побічних продуктів – три- і тетрахлоретану, наприклад по реакції 1.135–1.136. Утворюються також інші небажані побічні продукти в незначних кількостях, наприклад, етилхлорид, 1,1-ДХЕ, тетрахлоретан та інші.

Утворений під час реакції дихлоретан виводиться із зони реакції шляхом випаровування в ємності стравлювання і подається в паровій фазі для відділення висококиплячих на стадію ректифікації дихлоретану. Синтез ДХЕ проходить при надлишку етилену, тому абгаз основного реактора містить частину неперетвореного етилену. Конверсія цієї частини етилену проходить в дохлораторі. Завдяки цьому загальна конверсія етилену досягає 99,5 %.

Для запобігання утворення вибухонебезпечної суміші вміст кисню в абгазі основного реактора не повинен перевищувати 8 %. Виконання цієї умови досягається шляхом введення азоту.

При термічному піролізі дихлоретану у вінілхлорид і хлористий водень на іншій стадії цього ж виробництва утворюється деяка кількість хлоропрену, бензолу та інших легкокиплячих речовин як побічних продуктів. Ці речовини містяться у повернутому дихлоретані із стадії очистки і повинні видалятись із дихлоретану перед подачею на піроліз для зменшення утворення побічних продуктів. Щоб можна було відділити речовини, що заважають піролізу ДХЕ, вони обробляються хлором у двох послідовно встановлених реакторах і переводяться таким чином у більш важкокиплячі, порівняно з дихлоретаном, продукти. Ці важкокиплячі компоненти відділяються у колоні важкокиплячих на стадії ректифікації ДХЕ .

Рецикловий дихлоретан поступає в ємкість для стравлювання поз.V-1206 стадії прямого хлорування етилену (рис.1.4), де розділяється на парову і рідку фази. Парова фаза збагачена бензолом та іншими легкокиплячими, рідка фаза збагачена хлоропреном.

Парова фаза конденсується і хлорується в реакторі поз. R-1203 (пропущена на рис.1.4) каталітичним шляхом (каталізатор $FeCl_3$ /NaCl) при невеликому надлишку хлору. Хлорований рецикловий дихлоретан змішується із збагаченою хлоропреном фазою із ємкості для стравлювання поз.V-1206 (пропущена на рис.1.4) і поступає в реактор поз.R-1204 (пропущена на рис.1.3), в якому проходить хлорування хлоропрену та інших сполук.

Реактор поз. R-1201/A рис. 1.4 прямого хлорування являє собою вертикальний циліндричний апарат діаметром 3,6 м, висотою 8,5 м. Знизу всередині є циліндрична труба, у яку входить дихлоретан від циркуляційного насоса і подаються газоподібні хлор і етилен. Встановлено два пералельні реактори прямого хлорування поз.R-1201A/B (зображено один).

Хлор від компресора поз.К-201A/B (пропущена на рис.1.4) або із цеху рідкого хлору подається в ежектор реактора поз.J-1201A/B (пропущена на рис.1.4), котрий розміщений безпосередньо під реактором. При роботі реакторів по безкомпресорній схемі для покращення якості дихлоретану передбачена можливість дозування кисню в лінію хлору безпосередньо перед реактором. Кисень служить інгібітором для усунення побічних реакцій заміщення і за рахунок цього підвищення якості дихлоретану. Витрата кисню при цьому регулюється ротаметром.

Етилен подається під тиском в потік дихлоретану після ежектора безпосередньо перед реактором поз.R-1201A/B рис.1.4). Тиск етилену підтримується регулятором із сигналізацією при мінімальному тиску 0,4 МПа (4 бар) і максимальному тиску 0,8 МПа (8 бар). Витрата етилену встановлюється до 4672 кг/год регулятором витрати із сигналізацією при мінімальній витраті – 1640 кг/год і максимальній витраті – 6255 кг/год.

Хлор дозується в кількості 12,96 т/год регулятором співвідношення, причому потік етилену служить ведучим параметром.

Реактор прямого хлорування поз.R-1201A/B обладнаний всередині вертикальною трубою для забезпечення циркуляції рідини. Час перебування вибрано так, щоб при тиску 0,25–0,4 МПа (2,5-4 бар) і температурі 120 °С в реакторі поз.R-1201A/B (рис.1.4) проходило майже повне перетворення етилену і хлору в 1,2-дихлоретан.

Тепло, що виділяється при сильно екзотермічній реакції хлорування, поглинається при випаровуванні дихлоретану в ємкості стравлювання поз.V-1201A/B (рис.1.4), а також відводиться у водяних холодильниках поз.Е-1202 A/B і Е-1211 A/B (рис.1.4).

Стадія прямого хлорування етилену.

Основні технологічні параметри

Параметр	R-1201 A/B	R-1202
Робочий тиск, бар	2,2-2,5	1,5-1,8
Робоча температура, ^{0}C	110-120	60-75
Величина циркуляціного потоку, т/год	1800-2000	70-90
Величина потоку абгазів, кг/год	700-1500	1800*
Склад абгазів:		
Етилен, %	6-8	2-4
Кисень, %	3-6	3-6
Хлор, ppm	-	-

*-величина потоку абгазів за умови роботи обох технологічних ліній основних реакторів синтезу 1,2ДХЕ прямим хлоруванням етилену

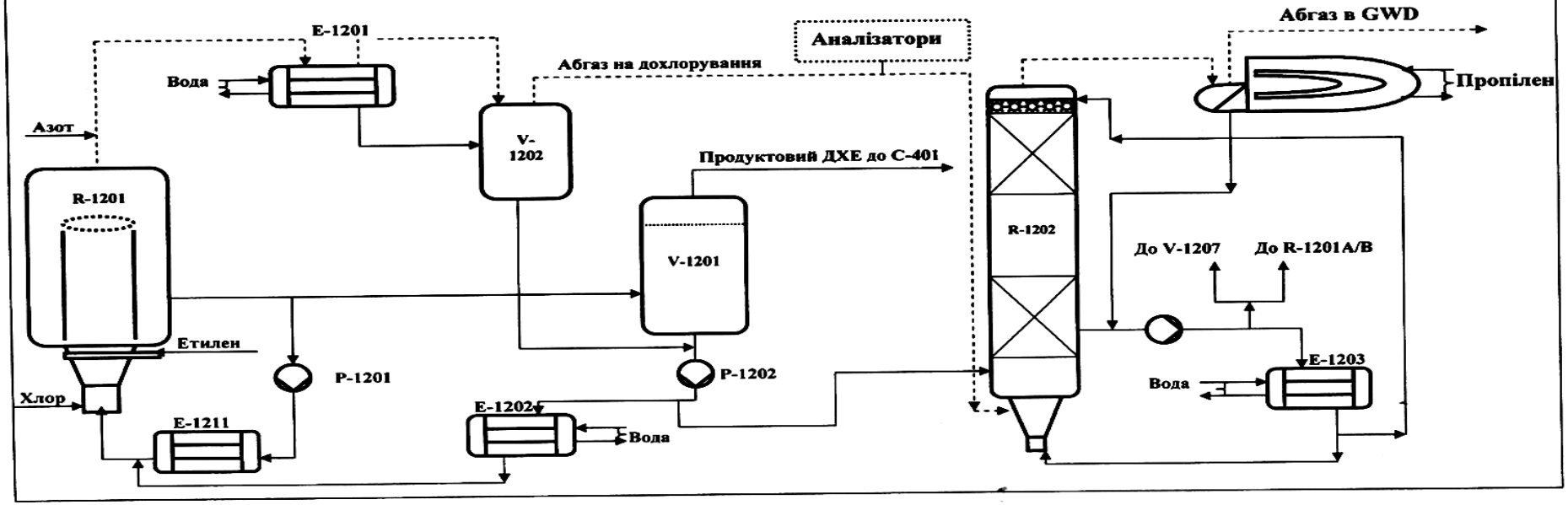


Рис. 1.4 Спрощена технологічна схема стадії прямого хлорування етилену в 1,2-дихлоретан.

(поз.R-1201 – реактор прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ; Е-1201 – ємкості стравлювання продуктового 1,2-ДХЕ; поз.Е-1203 – водяний холодильник реактора дохлорування; поз.Р-1201А/В/С циркуляційні насоси 1,2-ДХЕ; V-1202A/B – розділювальної ємкості-абшайдер абгазів; поз.Е-1202 А/В-водяні холодильники 1,2-ДХЕ; поз.Е-1211А/В – водяні холодильники 1,2-ДХЕ; поз.R-1202 – реактор дохлорування абгазів.

Гарячий дихлоретан із реактора поз.R-1201A/B(рис.1.4) за допомогою циркуляційних насосів поз.P-1201A/B (рис.1.4) прокачується через водяні холодильники поз.E-1211 A/B до ежектора реактора поз.R-1201A/B (рис.1.4).

Синтезований дихлоретан виводиться із реактора через регулятор рівня в ємкість стравлювання поз.V-1201A/B (рис.1.4). Тут за рахунок зниження тиску частина дихлоретану випаровується. Утворений при цьому газоподібний дихлоретан подається через регулятор витрати в колону легкокиплячих поз.C-401 (або C-402) стадії ректифікації дихлоретану (на рис.1.4 не зображений).

Для приготування та підтримання постійної концентрації каталізатора в реакторах служить ємкість поз.V-1209 (на рис.1.4 не зображений), через яку подається окремий потік дихлоретану від насосів поз.P-1202A/B (рис.1.4) Ємкість обладнана мішалкою .

Інерти, що вводяться із сировиною етиленом і хлором, попадають із реактора у систему абгазів. Вузол конденсації абгазів складається із водяного холодильника поз.E-1201A/B (рис.1.4), розділювальної ємкості поз.V-1202A/B.

Після охолодження і часткової конденсації в абгазному конденсаторі поз.E-1201A/B в абшайдері поз.V-1202A/B (рис.1.4) проходить розділення абгазу і конденсату.

При нагромадженні важко киплячих, а також збільшенні вмісту солей у системі циркуляції основних реакторів поз.R-1201A/B (рис.1.4) є можливість вивести частину дихлоретану в кількості до 1,2 $м^3$/год від насосів поз.P-1202A/D (рис.1.4) по місцевому витратоміру у колону відділення важкокиплячих поз.C-403 (на рис.1.3 не зображений) або в лінію живлення колони відпарки стічних вод поз.C-102 A/B (на рис.1.4 не зображений) .

Реактор дохлорування поз.R-1202 (рис.1.4) служить для вловлювання надлишку етилену із абгазів основних реакторів прямого хлорування і вловлювання етилену із абгазів колон ректифікації поз.C-402, C-401 (на рис.1.4 не зображений).

Дохлоратор являє собою вертикальний циліндричний апарат діаметром 1400 мм і висотою 8400 мм, всередині у верхній частині змонтовано два шари насадки із залізних кілець. Знизу, безпосередньо перед реактором, є послідовно змішувальна форсунка, статичні змішувачі. Абгази із колон ректифікації поз.C-401, C-402(на рис.1.4 не зображений) засмоктуються у дохлоратор через змішувальну форсунку. Циркулюючий потік реактора поз.R-1202 служить при цьому несучим середовищем.

Необхідний хлор в кількості 594 кг/год дозується перед змішувачем регулятором витрати. Ведучим параметром цього регулювання служить показник вмісту етилену в абгазах після реактора поз.R-1202 (рис.1.4), вимірюваний аналізатором із сигналізацією при мінімальній об'ємній частці етилену 2 %. В потік циркуляційного дихлоретану перед змішувачем подається абгаз із контуру основного реактора від абшайдерів поз.V-1202A/B (рис.1.4).

Після циркуляційного насоса поз.P-1203 A/B (рис.1.4) частина дихлоретану в залежності від рівня в реакторі поз.R-1202 (рис.1.4) виводиться через витратоміри в основні реактори поз.R-1201 A/B або по спеціальній лінії в ємність поз.V-1207 (рис.1.4) з подальшою подачею через систему хлорування рециклового дихлоретану на ректифікацію в колону поз.C-401 (рис.1.4). Температура в реакторі дохлорування встанолюється до 60 ºС регулюванням потоку дихлоретану через холодильник регулятором, і контролюється приладом із сигналізацією максимального значення 80 ºС.

Абгаз після конденсатора через абшайдер (на рис.1.4 не зображений) поступає в колектор GWD (рис.1.4) на стадію спалювання хлорорганічних залишків. В аварійних випадках є можливість подати абгази в колектор GWCl (рис.1.4) на санітарну колону поз.C-110 (на рис.1.4 не зображений).

Оскільки вироблений на стадії прямого хлорування дихлоретан виводиться із системи реакторів у вигляді парів, каталізатор в системі реакторів залишається. Для початкового завантаження і дозування каталізаторного комплексу $FeCl_3$ + NaCl в систему циркуляції реакторів поз.R-1201 A/B (рис.1.4) служить ємкість розчинення поз.V-1209(на рис.1.4 не

зображений). В ємність завантажується відміряна кількість хлорного заліза і мікросолі. Ємність обладнана циркуляційним насосом поз.Р-1207(на рис.1.4 не зображений) і мішалкою поз.М-1201(на рис.1.4 не зображений). ДХЕ в ємкість розчинення каталізатора може подаватись із системи циркуляції реактора А або В. Концентрація каталізатора в системі прямого хлорування становить:

– реактор прямого хлорування приблизно 1000 ppm;

– реактор дохлорування приблизно 100 ppm.

Дохлорування зворотного дихлоретану проходить у дві стадії: хлорування бензолу і хлорування хлоропрену.

Реактор поз.R-1204 являє собою стальний вертикальний циліндричний апарат діаметром 2400 мм і висотою 4650 мм, завантажений всередині двома шарами залізної насадки. Реактор працює при температурі 60 ºС. Неконденсовані абгази після холодильника поз.Е-1210 (на рис.1.4 не зображений) подаються в кількості до 15 $м^3$/год через місцевий витратомір в колектор GWD (на рис.1.4 не зображений) на стадію спалювання 1800.

Стічна вода із стадії прямого хлорування етилену (корпус 902 Г) (на рис.1.4 не зображений) збирається у приямку, звідки періодично електронасосом поз.Р-1901А відкачується в ємкість поз.G-902(на рис.1.4 не зображений) корпусу 905 на локальну очистку.

1.7.2.1. Технологічна схема виробництва 1,2-дихлоретану методом окиснювального хлорування етилену

На даний час для процесу оксіхлорування етилену застосовують каталізатор $CuCl_2$, нанесений на мікросферичний, стійкий до стирання носій γ-AI_2O_3. Нанесення активного каталізатора не викликає технологічних затруднень. Використовують носій – мікросферичний оксид алюмінію фірми “Харшоу” і “Акзо”, “Монтекатіні” і інших фірм [3].

Процес одержання 1,2-дихлоретану окисювальним хлоруванням етилену складається в основному із трьох стадій:

1) оксихлорування етилену в 1,2-дихлоретан,
2) розділення продуктів оксихлорування,
3) ректифікація 1,2-дихлоретану-сирцю.

Процес оксіхлорування може проводитися в стаціонарному або псевдозрідженому шарі каталізатора – синтетичного пористого носія (окису алюмінію або алюмосилікату з нанесеними на нього солями міді). Тепловіддача здійснюється вмонтованими в реактор теплообмінниками.

У процесах суміщеного хлорування все більш важливе значення набуває реакція окислювального хлорування (оксіхлорування), яка дозволяє корисно утилізувати HCl і складати виробництва, збалансовані по хлору, тобто які не мають відходів HCI чи соляної кислоти. В її основі лежить відома реакція Дікона [4]:

$$2HCl + 0{,}5O_2 \rightleftharpoons H_2O + Cl_2 \quad \Delta H°298=43{,}5кДж/моль \qquad (1.143)$$

Вона зворотна й екзотермічна, внаслідок чого константа рівноваги падає при підвищенні температури. Каталізатори на основі хлоридів міді дозволяють здійснити її з великою швидкістю при 250–450 °С. В цих же умовах іде, як відомо, хлорування вуглеводнів, і при суміщенні обидвох реакцій в одному апараті протікає оксіхлорування при допомозі хлористого водню і кисню (окислювальне хлорування), яке стає вже незворотнім:

$$RH + HCl + 0{,}5O_2 \longrightarrow RCl + H_2O \qquad (1.144)$$

Крім цієї основної реакції, проходить побічне окислення вуглеводню киснем (горіння), гідроліз хлорпохідних водяною парою і дегідрохлорування. З цієї причини окислювальне хлорування можна використовувати лише для більш стабільних до побічних реакцій вуглеводнів і хлорпохідних, перш за все до етилену, бензолу і метану.

Окислювальне хлорування етилену, як і його термічне хлорування, протікає в двох напрямках: з заміщенням атомів водню при високій температурі (350–400 °С) і з

переважаючим приєднанням по подвійному зв'язку при 260–300 °С.

При адитивному оксіхлоруванні етилену, яке проходить при відносно низькій температурі, механізм реакції змінюється, і безпосереднім хлоруючим агентом є вже не хлор, а хлорна мідь:

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl + 0{,}5O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O \quad (1.145)$$

$$2CuCl_2 + CH_2CH_2 \longrightarrow Cu_2Cl_2 + CH_2Cl — CH_2Cl \quad (1.146)$$

Припускають [5], що кисень окислює Cu (I) в оксіхлориди Cu (II), які при допомозі HCI перетворюються в $CuCI_2$, і мідні солі набувають ролі носіїв хлору. Але автор [10] припускає, що між поверхневими групами носія й каталізатора при його нанесенні на поверхню можуть проходити інші реакції:

$$H[CuCl_2] + Al^{+1}(OH)_2 \rightleftharpoons [CuCl_2]Al^{+1}(OH) + H_2O \quad (1.147)$$

$$H[CuCl_4] + Al^{+1}(OH)_2 \rightleftharpoons [CuCl_4]Al^{+1}(OH) + H_2O \quad (1.148)$$

$$H_2[CuCl_4] + Al^{+1}(OH)_2 \rightleftharpoons [CuCl_4]Al^{+1} + 2H_2O \quad (1.149)$$

$$H[CuCl_2] + Al^{+2}(OH) \rightleftharpoons [CuCl_2]Al^{+2} + H_2O \quad (1.150)$$

$$H[CuCl_4] + Al^{+2}(OH) \rightleftharpoons [CuCl_4]Al^{+2} + H_2O \quad (1.151)$$

$$H_2[CuCl_4] + 2Al^{+2}(OH) \rightleftharpoons [CuCl_4](Al^{+2})_2 + 2H_2O \quad (1.152)$$

Можливість утворення вказаних комплексів представляється в такий спосіб. Відомо, що хлорид міді в концентрованих розчинах соляної кислоти утворює ди- і тетра-комплексний хлорид міді (реакції 1.124, 1.125) [7].

$$CuCl_2 + 2HCl \longrightarrow H_2\left[CuCl_4\right] \quad (1.153)$$

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl \longrightarrow 2H\left[CuCl_2\right] \quad (1.154)$$

З літературних джерел відомо, що нанесення хлориду міді на поверхню γ-Al_2O_3 проводять із розчинів $CuCl_2$ у концентрованій соляній кислоті.[23]

У такий спосіб на поверхню γ-Al_2O_3 наноситься не $CuCl_2$, а комплексний тетрахлорид міді, що утворюється по реакціях (1.153, 1.154). З огляду на даних авторів [7] про те, що комплексний тетрахлорид міді має плоску будову квадрата, він може легко розміщатися між шарами носія Al_2O_3 у порах і на поверхні, які існують в γ-Al_2O_3. $[CuCI_4]^{-1}$ має плоску, а $CuCl_2$ лінійну будову, і тому легко координує з поверхнею γ-Al_2O_3.

Одночасно із цим відомо, що стінки реакторів оксіхлорування і зовнішні поверхні змійовиків (охолодження й нагрівання) покриваються досить великим шаром металевої міді [9], яка, як ми вважаємо, відновлюється з $[CuCI_4]^{-2,-1}$ по наступних реакціях:

$$Fe + H_2[CuCl_4] \longrightarrow FeCl_2 + Cu + 2HCl \quad (1.155)$$

$$Fe + CuCl_2 \longrightarrow FeCl_2 + Cu \quad (1.156)$$

Це приводить відповідним чином до досить сильного забруднення каталізатора оксіхлорування хлоридами й оксидами заліза,

$$FeCl_2 + H_2[CuCl_4] \longrightarrow FeCl_3 + H[CuCl_2] + HCl \quad (1.157)$$

$$FeCl_2 + H[CuCl_2] \longrightarrow FeCl_3 + Cu + HCl \quad (1.158)$$

$$2FeCl_2 + 2HCl + 1/2O_2 \longrightarrow 2FeCl_3 + H_2O \quad (1.159)$$

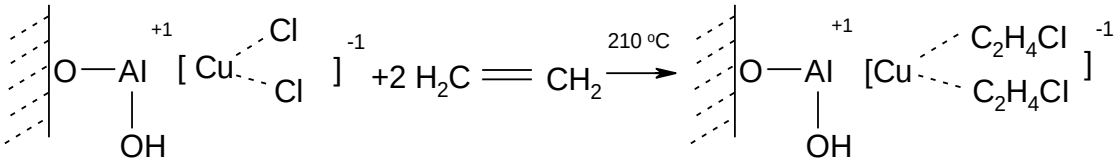
$$FeCl_2 + CuCl_2 \longrightarrow FeCl_3 + CuCl \quad (1.160)$$

$$2FeCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6HCl \quad (1.161)$$

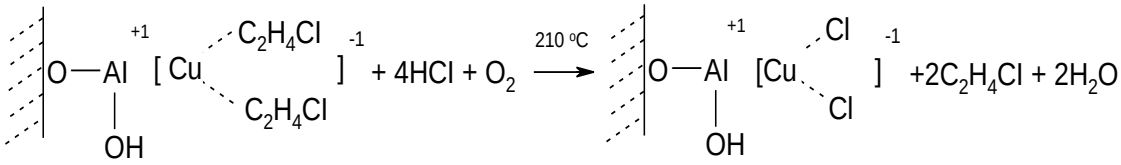
$$Fe_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O \quad (1.162)$$

які потім важко піддаються регенерації й відновленню на поверхні каталізатора оксіхлорування етилену.

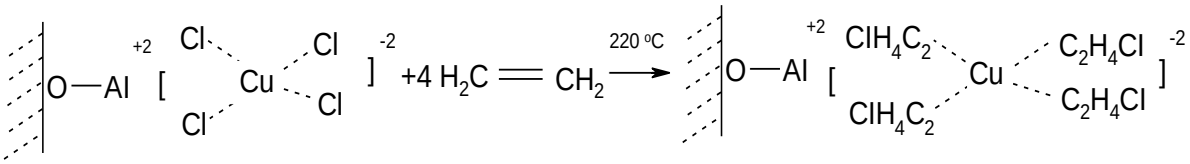
Таким чином, виходячи з даних авторів [10] по рентгеноструктурному аналізу та електронної мікроскопії, а також попередньо одержаних даних по ІК-спектроскопії та ДТА аналізу зразків носія γ-Al_2O_3 та каталізаторів типу оксіхлорування [11], можна запропонувати наступний механізм каталізу процесу ОХЕ на поверхні названих каталізаторів.



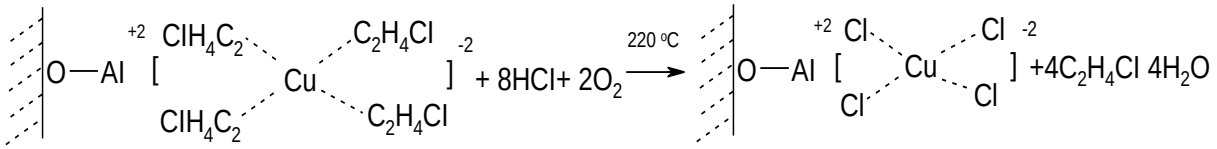
(1.163)



(1.164)



(1.165)



(1.166)

Таким чином, при підвищенні навантаження реакторів в 2 рази з використанням тієї ж кількості каталізатора, продуктивність по 1,2-ДХЕ зросте майже в два рази (1.167) в порівнянні до звичайних співвідношеннях реагентів (1.168).

$$8HCl + 4C_2H_4 + 2O_2 \longrightarrow 4C_2H_4Cl_2 + 4H_2O \quad (1.167)$$

$$2HCl + 4C_2H_4 + 1/2O_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O \quad (1.168)$$

Для цільової реакції теоретично здійснюється співвідношення $HCl:C_2H_4:O_2=2:1:0,5$. Але в реальних процесах беруть підвищені мольні співвідношення по кисню: $HCl:C_2H_4:O_2=2:1:0,7$. Цей надлишок кисню – 0,2 моль іде на реакцію повного та неповного окислення етилену:

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O \quad (1.169)$$

$$C_2H_4 + 2O_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2O \quad (1.170)$$

$$CO + 1/2O_2 \longrightarrow CO_2 \quad (1.171)$$

Для реакції оксіхлорування, яка відрізняється високою екзотермічністю, зазвичай застосовують реактор з псевдозрідженим шаром каталізатора і охолоджуючими пристроями, який в лабораторних умовах був змодельований авторами на дослідно-лабораторній установці [12].

Для промислового процесу каталізатор готують, осаджуючи хлориди міді з додаванням хлоридів лужних металів в кислому середовищі, які знижують леткість мідних солей через їх комплексоутворення на пористому носії – глиноземі, алюмосилікаті, пемзі і інших [8]. В залежності від летучості отриманих продуктів і необхідності в рециркуляції неперетвореного вуглеводню, для проведення процесу можна використовувати технічний кисень чи повітря, застосовуючи, особливо для останнього випадку, підвищений тиск (5–10 кгс/см^2; 0,5–1 мпа). Кисень беруть у надлишку – близько 5 % по відношенню до стехіометричного. Відношення у вихідній суміші вуглеводню і HC1 визначається наявністю послідовних реакцій і складом цільового продукту. Наприклад, при адитивному оксіхлоруванні етилену без каталізатора

мольне відношення HCl:C_2H_4 складає (2–2,2):1, а при заміщувальному оксіхлоруванні до монохлориду етилену необхідний надлишок циркулюючого вуглеводню. При часі контакту в реакторі 5–20 с, ступінь конверсії HC1 досягає 75–98 %, для кисню 80–95 %. В залежності від температури й будови вуглеводню доля його, яка йде на згоряння, складає 1,5–6 %. Замість газоподібного HC1 можна використовувати концентровану соляну кислоту, а при заміщувальному хлоруванні і хлор. В останньому випадку окисленню піддається HC1, який утворюється при реакції заміщення, що майже у два рази знижує витрату хлору.[12] Через наявність у реакційній масі парів води при процесах оксіхлорування спостерігається сильна корозія апаратури. Крім звичайного захисту корпусів реакторів керамічними матеріалами, для виготовлення охолоджуючих пристроїв застосовують спеціальні сплави. [14].

Особливості технології промислового синтезу 1,2-дихлоретану окиснювальним хлоруванням етилену на каталізаторах Дікона

На рис.1.5 показана технологічна схема одержання 1,2-дихлоретану окислювальним хлоруванням етилену. В реактор поз. R1 – стальний апарат колонного (для псевдозрідженого шару каталізатора) чи трубчатого (для стаціонарного шару каталізатора) типу подають етилен, циркуляційний газ (містить 3–6 % ДХЕ, 0,5–1 % O_2, 3–5 % C_2H_4, 25–55 % CO_2, 0,5–3 % CO і решту складає азот). Хлористий водень, попередньо гідрується від залишків ацетилену в реакторі гідрування R2, при співвідношенні реагентів, яке забезпечує 3–5 %-ний надлишок етилену (по об'єму). Температура реакції 210–260 °C. Всі сировинні потоки попередньо нагріваються в підігрівачах (поз.E2, E3, E5 рис.1.5). Реакційні гази, які виходять з реактора, містять пари 1,2-дихлоретану, реакційну воду, інертні гази, побічні продукти і непрореаговані продукти. Вони поступають у гартувальну колону (поз.C1 рис.1.5), де проходить охолодження газів і видалення з них непрореагованого хлористого водню. Також у гартувальну колону подається луг для нейтралізації хлороводню. Після колони нейтральні пари конденсуються в конденсаторі поз.E1, і конденсат поступає у абшайдер поз.V1. Туди ж подається луг і вода для відмивки від утвореного в процесі окислювального хлорування за рахунок побічної реакції хлораля і HCl. Вода з абшайдера повертається в гартувальну колону поз.C1, а 1,2-дихлоретан – в збірники 1,2-дихлоретану поз.T1. Регулювання температури в реакторі поз.R2 здійснюється за допомогою подачі охолоджуючої води з парового барабана поз.V3 через охолоджуючі змійовики. При цьому частина циркуляційної води випаровується. В паровому барабані парова фаза відділяється від рідкої і отримана пара виводиться в колектор пари низького тиску.

Відхідні гази з абшайдера поз.V1 поступають на охолодження в конденсаторі поз.E4 і відділення можливого конденсату в абшайдерах поз.V4,V2 рис.1.5. Конденсат повертається у абшайдер поз.V1. А інертні гази з непрореагованими продуктами компресуються і проходять через підігрівач поз.E6, і повертаються в реактор. Кислий водяний конденсат з колони поз.C1 охолоджується в конденсаторі поз.E7 і передається на санітарну очистку. Ступінь конверсії етилену близько 95 %, хлористого водню ≈98 %. Чистота 1,2-дихлоретану складає ≈97 % [14].Удосконалення процесуокисного хлорування етилену шляхом очистки–виморожування циркуляційного газу від залишку 1,2-ДХЕ, яке пропонують автори [8] дозволить підвищити ефективність процесу окислювального хлорування етилену в 1,2-дихлоретан.

Це дозволить збільшити конверсію сировинних реагентів C_2H_4, HCl, O_2, та підвищити селективність процесу по виходу 1,2-ДХЕ і зменшити кількість побічних ХОВ.

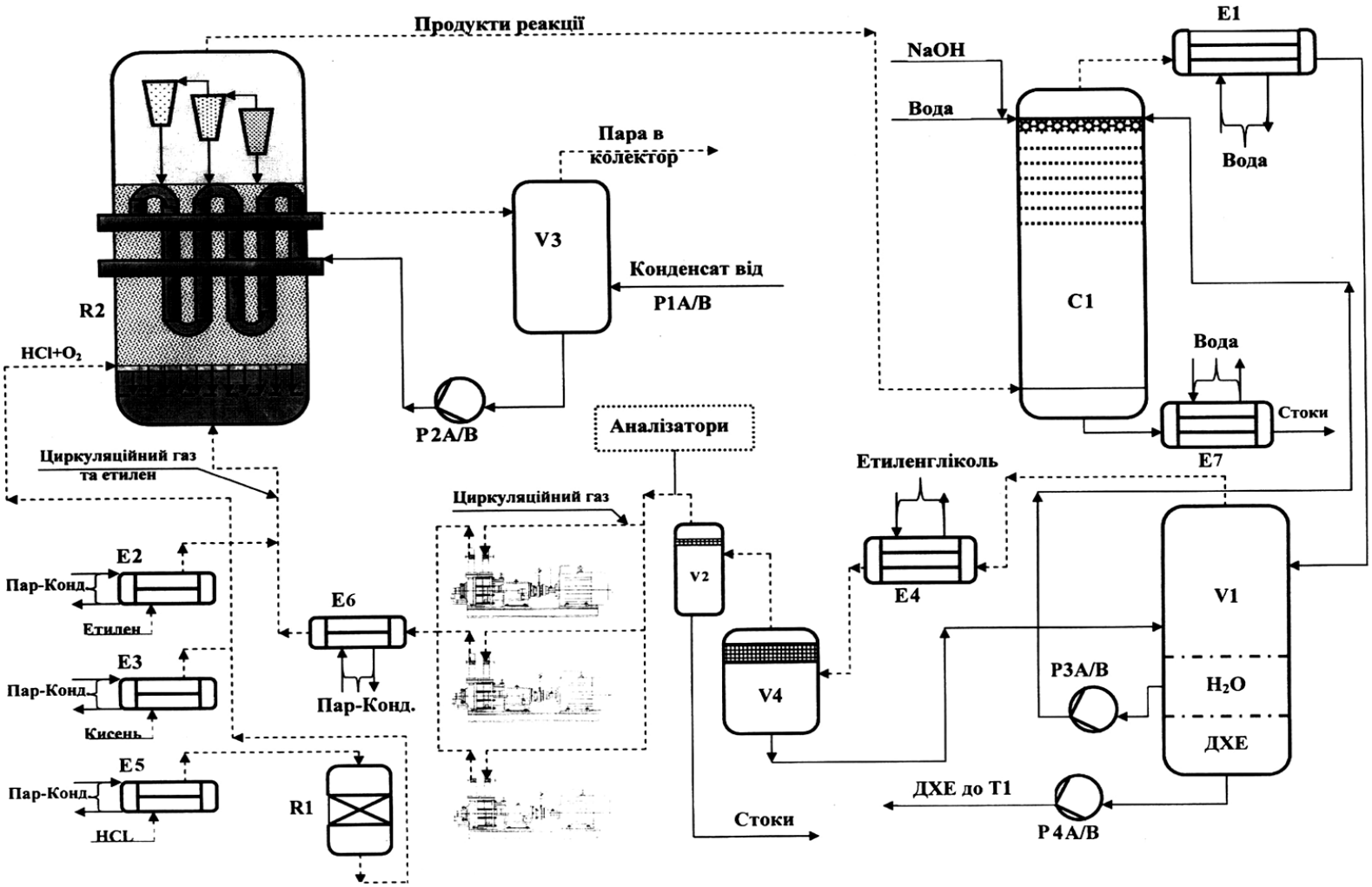


Рис 1.5. Промислова технологічна схема окислювального хлорування етилену в 1,2-дихлоретан з використанням кисню та циркуляцією абгазів процесу. (R1 – реактор гідрування; R2 – реактор оксихлорування етилену; V1, V2, V4 – абшайдери; P1, P2, P3, P4 – насоси, C1– гартувальна колона; E1, E4, E7 – конденсатори; E2, E3, E5, E6 – підігрівачі; V3 – паровий барабан.)

Теоретична витрата основної сировини в кг на 1 т готового продукту 1,2-ДХЕ:

Етилен	283 кг	1 моль
Хлористий водень	737 кг	2 моль
Кисень	162 кг	0,5 моль

Низько- і висококиплячі фракції після ректифікації 1,2-дихлоретану-сирцю містять в основному поліхлориди етану (1,1,2-трихлоретан, 1,1,2,2-тетрахлоретан, хлоретил, дихлоретилени і т.п.). Після освітлення й осушки їх можна використати для одержання три- і перхлоретиленів.

Домішки, що утворюються в технічному продукті при промисловому виробництві: вінілхлорид:

$$CH_2ClCH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{+NaOH} CH_2 = CHCl + NaCl + H_2O, \quad (1.172)$$

хлористий етил:

$$CH_2 = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3 - CH_2Cl, \quad (1.173)$$

вініліденхлорид:

$$CH_2Cl - CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2 = CCl_2 + 2HCl, \quad (1.174)$$

хлористий аліл, 1,2-дихлоретилен, трихлоретилен, 1,1,2-трихлоретан, 1,1,2,2-тетрахлоретан :

$$CH_2Cl - CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CHCl_2 - CHCl_2 \quad (1.175)$$

хлороформ, чотирихлористий вуглець.

Технічні вимоги до готового продукту 1,2-дихлоретану

	Вищий сорт	Сорт 1	Сорт 2
Температурні межі перегонки, в яких повинно відганятися не менше 94 % $C_2H_4Cl_2$ (за об'ємом), °С	Не нормується		81–86
Забар (по Хазену) по Pt-Co шкалі, не більше..	10	10	20
Вміст, % 1,2-дихлоретану, не менше . . .	99,975	99,5	Не нормується
органічних домішок у перерахунку на сухий продукт, не більше	0,25	Не нормується	
в тому числі			
вініліденхлориду	0,002	Те саме	
1,2-дихлорпропану	0,005	Те саме	
хлористого алілу	0,002	Те саме	
вологи, не більше	0,01	0,05	0,12
сухого залишку після упар., не більше .	0,0008	0,004	0,004
заліза, не більше	0,0004	0,0004	---
Кислотність або лужність, % у перерахунку			
на HCl, не більше	0,0002	0,004	0,004
на NH_3, не більше	Не нормується		0,004

1.7.3. Хімічні властивості 1,2-дихлоретану

1. ***Галогенування***. 1,2-Дихлоретан реагує із хлором в рідкій або паровій фазі в присутності радикальних ініціаторів з утворенням 1,1,2-трихлоретану:

$$CH_2ClCH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2ClCHCl_2 + HCl \quad (1.176)$$

2. ***Дегідрохлорування.*** При дії спиртових або водних розчинів лугів або при нагріванні вище 250 °С від 1,2-дихлоретану відщеплюється хлористий водень із утворенням вінілхлориду і навіть ацетилену:

$$CH_2ClCH_2Cl + NaOH \xrightarrow[-HCl]{} CH_2{=}CHCl + NaCl + H_2O \quad (1.177)$$

3. ***Гідроліз.*** Дія води в присутності кислот або лугів при 140–250 °С і тиску до 4 МПа приводить до гідролізу 1,2-дихлоретану з утворенням етиленгліколю:

$$CH_2ClCH_2Cl + 2H_2O \longrightarrow CH_2OHCH_2OH + 2HCl \quad (1.178)$$

4. ***Амінування.*** У водному або спиртовому середовищах у присутності солей амонію 1,2-дихлоретан реагує з аміаком, даючи етилендиамін:

$$CH_2ClCH_2Cl + 4NH_3 \xrightarrow{120\ hrad} CH_2NH_2CH_2NH_2 + 2NH_4Cl \quad (1.179)$$

Поряд з первинним аміном можливе утворення вторинних і третинних амінів, а також одержання етиленіміну.

5. ***Ціанування***. При взаємодії 1,2-дихлоретану із ціанистим натрієм у спиртовому середовищі виходить сукциннітрил:

$$CH_2ClCH_2Cl + 2NaCN \longrightarrow CH_2CNCH_2CN + 2NaCl \quad (1.180)$$

6. ***Етерифікація.*** 1,2-дихлоретан реагує з ацетатом натрію з утворенням ефіру-етиленглікольдіацетату:

$$CH_2ClCH_2Cl + 2CH_3COONa \longrightarrow CH_3OCOCH_2CH_2OCOCH_3 + 2NaCl \quad (1.181)$$

7. ***Алкілування.*** У присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса 1,2-дихлоретан реагує з бензолом і його аналогами, даючи відповідні похідні, наприклад дифенілетилен:

$$CH_2ClCH_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{[AlCl_3]} C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 + 2HCl \quad (1.182)$$

8. ***Дія SO_3.*** При взаємодії з олеумом утворюється 2-хлоретилсульфурилхлорид:

$$CH_2ClCH_2Cl + SO_3 \longrightarrow CH_2ClCH_2OSO_2Cl \quad (1.183)$$

9. ***Дія Na_2S.*** Полісульфід натрію реагує з 1,2-дихлоретаном, утворюючи каучукоподібні матеріали – поліетилентетрасульфіди (тіоколи).

$$nCl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl + nNaS_4Na \xrightarrow{t,кат.} -\left(-CH_2\text{-}CH_2\text{-}S_4-\right)_n - + 2nNaCl \quad (1.184)$$

1.7.4. Галузі застосування 1,2-дихлоретану

Найбільш важливою областю застосування 1,2-дихлоретану (50–60%) є одержання хлорвмісного мономеру – вінілхлориду. 1,2-Дихлоретан використовується і як сировина у виробництві етилендиаміну, етиленгліколю, еластомерних матеріалів – тіоколів і т.п. Застосовується 1,2-дихлоретан і як розчинник, а також як фумігант і компонент у антидетонаторах. Поліконденсацією 1,2-дихлоретану з тетрасульфідом натрію отримується каучукоподібний полімер лінійної будови – полісульфідний каучук (тіокол). З сульфідом і дисульфідом натрію з 1,2-дихлоретану отримуються рідкі полісульфідні каучуки.

Світове виробництво 1,2-дихлоретану в 1975 р. складало 19,5 млн. т. Основними виробниками 1,2-дихлоретану в США є фірми Dow (1818,2 тис. т/рік), Shell (1181,9 тис. т/рік) і PPG (1072,8 тис. т/рік). Споживання 1,2-дихлоретану в 1976 р. склало 5454,5 тис. т; з них 80 % використано для одержання мономеру вінілхлориду, 20 % – для хлорорганічних розчинників й 10 % – для інших цілей.

1,2-Дихлоретан можна використовувати для одержання полімерів. Наприклад, при взаємодії дихлоретану з бензолом у присутності безводного хлористого алюмінію утворюється 1,2-дифенілетан (дибензил), реакція (1.182). 1,2-Дихлоретан і інші дигалоїдні похідні вуглеводнів при поліконденсації в умовах реакції Фріделя-Крафтса з ароматичними вуглеводнями утворюють жирно-ароматичні полімерні сполуки (поліариленалкілени).

Таблиця 1.5

Динаміка виробництва 1,2-дихлоретану в деяких країнах, в тис.т

Країна	1965 р.	1968 р.	1975 р.	1977р.	Відсотки	2007 р.	Відсотки
	тис.т	тис.т	тис.т	тис.т	%	тис.т	%
США	1090	1820	4100	6359	38,2	8840	39
Японія	129,1	518	2652	3537	21	4250	19
ФРН	25,0	363,0	-	-	22	5240	23
Англія	131,0	-	-	-	8,0	2100	9,5
Італія	278,3	368,2	1680	-	10,0	1800	8
Україна	-	-	-	135,0	0,8	350	1,5
Всього:				16651	100	22580	100

Поліконденсацію проводять при 20–70 °С в присутності каталізатора – хлористого алюмінію. В залежності від умов отримують або рідкі розчинні сполуки лінійної будови, або тверді нерозчинні каучукоподібні речовини (“зшиті” полімери). Рідкі поліарилалкени мають дуже низький тиск парів і порівняно високу термостійкість (≈300 °С), хімічно інертні. Вони здійснюють пластифікуючий вплив на полімери і синтетичні каучуки і добре суміщаються з останніми. Нагріванням поліариленалкіленів з сіркою отримують хімічно і термічно стійкі полімери (тіоколи), які володіють гарними адгезійними властивостями.

Висновки

1. Значення хлорорганічних продуктів величезне. Практично всі галузі народного господарства є їх споживачами. Це – промисловість пластичних мас і синтетичних смол, електронна і металообробна промисловість, сільське господарство, фармацевтична галузь, промислове виробництво засобів побутової хімії і багато інших.
2. Детально описані способи одержання, фізичні і хімічні властивості, технічні вимоги до готового продукту та області застосування 1.2-дихлоретану.
3. 1,2-Дихлоретан одержують хлоруванням етилену в середовищі 1,2-дихлоретану або інших висококиплячих хлорпохідних в присутності $FeCI_3$ як каталізатора за реакцією прямого хлорування.
4. Процес одержання 1,2-дихлоретану окисювальним хлоруванням етилену складається в основному із трьох стадій: оксихлорування етилену в 1,2-дихлоретан, розділення продуктів оксихлорування, ректифікація 1,2-дихлоретану-сирцю.
5. Таким чином, виходячи з даних авторів по рентгеноструктурному аналізу та електронної мікроскопії, а також попередньо одержаних даних по ІК-спектроскопії та ДТА аналізу зразків носія γ-Al_2O_3 та каталізаторів типу оксіхлорування , можна запропонувати метолокомплнесний механізм каталізу процесу ОХЕ на поверхні названих каталізаторів.
6. У промисловому масштабі 1,2-Дихлоретан можна використовувати для одержання полімерів. Наприклад, при взаємодії дихлоретану з бензолом у присутності безводного хлористого алюмінію утворюється 1,2-дифенілетан (дибензил), реакція (1.182). 1,2-Дихлоретан і інші дигалоїдні похідні вуглеводнів при поліконденсації в умовах реакції Фріделя-Крафтса з ароматичними вуглеводнями утворюють жирно-ароматичні полімерні сполуки (поліариленалкілени).

Література

1. 1. Флид М. Р. Винилхлорид: химия и технология : в 2 кн. / М. Р. Флид, Ю. А.Трегер. – М. : Калвис, 2008. – Кн. 1. – 581 с. ; кн. 2. – 368 с.
2. Курта С.А. Монографія. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. ЦІТ ПНУ «Плай»,Івано-Франківськ,-2009 р.-264с.
3. Алесковский В.М. Хімія твердого тіла. М. 1987.. “Химия”, 1982 . 205с.
4. А.С.Ахметов. Общая и неорганическая химия. Уч. Пособ. Для вузов. Высшая
5. школа. М. 1981.-668с.

6. Полинг Л. Общая химия. Москва. »Мир»,1973 .
7. Курта С.А. Будова речовини. Навчально – методичний посібник, Івано-
8. Франківськ ЦІТ ПНУ «Плай»,Івано-Франківськ, 2006р . 163с.
9. Справочник. Промышленные хлорорганические продукты / Ошин Л. А., Трегер Ю. А., Моцарев Г. В. [и др.] ; ред. Л. А. Ошин. – М., 1978. – 654 с.
10. Курта С. А. Хімія органічних сполук : підруч. для вищих навч закладів /С. А. Курта, Є. Р. Лучкевич, М. П. Матківський. – Івано-Франківськ : Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту. ім. В. Стефаника, 2013. – 599 с.
11. Закржевський О. Ю. Комплексна переробка та утилізація хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду : дис. канд. техн. наук : спец. 05.17.04 “Техн. Прод. Орган. синтезу” , – Львів, 2011. – 175 с.
12. Аветьян М. Г. Разработка малоотходной ресурсосберегающей технологии получения винилхлорида из етилена по схеме : автореф. дис. канд. тех. наук : спец. 05.17.04 “Техн. прод. основн. орг. синтеза” – М., 1988. – 18 с.
13. Микитин І. М. Удосконалення технології окислювального хлорування етилену на каталізаторах Cu(I)(II)/γ-Al2O3 : дис. канд. тех. наук : спец.05.17.04.“Технол. продуктів органіч синтезу” / І. М. Микитин. – Львів, 2009. – 202 с.
14. Курта С.А. Удосконалення технології виробництва хлористого вінілу. дис. док. тех. наук : спец.05.17.04.“Технол. продуктів органіч синтезу” / С.А.Курта. – Львів, 2015. – 372 с.

Завдання для самоконтролю

Питання № 1. Класифікація способів синтезу 1.2-дихлоретану.

Питання № 2. Одержання, властивості та використання 1.2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену.

Питання 3. Одержання, властивості та використання 1.2-дихлоретану окисним каталітичних хлоруванням етилену.

Питання № 4. Особливості технології окисного хлорування етилену в 1.2-дихлоретан.

Питання № 5. Промислове використання 1.2-дихлоретану.