

Хімія і технологія хлорорганічних сполук і полімерів

Лекція №3

РОЗДІЛ 2. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузі застосування хлорпохідних алкенів.

Тема 5. Хлорування алкенів, хімія і теоретичні основи процесу. Гідрохлорування. Співвідношення процесів високотемпературного хлорування з процесами розщеплення. Синтез, властивості (фізичні, пожежо-небезпечні, токсичні, хімічні) та використання трихлоретилену та перхлоретилену.

Тема 6. Способи одержання, властивості (фізичні, пожежонебезпечні, токсичні, хімічні) та використання вінілхлориду та вініліденхлориду.

Мета: подання студентам основних знань про класифікацію, фізичні і хімічні властивості та методи синтезу дихлорорганічних сполук та полігалогенопохідних алкенів, та хлорорганічних відходів.

План

2.1. Способи одержання, властивості та використання вінілхлориду (C_2H_3Cl).

2.1.1. Фізичні властивості вінілхлориду.

2.1.2. Способи одержання вінілхлориду.

2.1.2.1. Технологія виробництва вінілхлориду з етилену.

2.1.2.2. Технологічна схема синтезу вінілхлориду.

2.1.3. Хімічні властивості вінілхлориду.

2.1.4. Галузі застосування вінілхлориду.

Зміст лекції №3

2.1. Способи одержання, властивості та використання вінілхлориду (хлористий вініл, хлоретен, монохлоретилен) (C_2H_3Cl), $CH_2 = CHCl$

2.1.1. Фізичні властивості вінілхлориду

Безбарвний газ, тяжчий за повітря, з характерним запахом; т.кип. – 13,8 °С, т.пл. – 158,4 °С. Технічний продукт – безбарвна летка рідина з різким ефірним запахом. Молекулярна маса 62,50.

Густина рідини вінілхлориду

t, °С	-20	20
ρ , кг/м ³	983	911

Відносна густина за повітрям $d=2,17$

Коефіцієнт заломлення вінілхлориду

t, °С	10	20
n_D^t (рідини)	1,4046	1,3700

Розчинність вінілхлориду

Добре розчиняється в 1,2-дихлоретані, хлороформі, ефірі, вуглеводнях нафти; мало розчинний у воді: при 20 °С розчиняється 0,25 %, а при 25 °С – 0,11 %.

Розчинність води у вінілхлориді:

Температура, °С	0	10	20	25	30	40	50
Розчинність, %	0,042	0,070	0,097	0,110	0,124	0,152	0,180

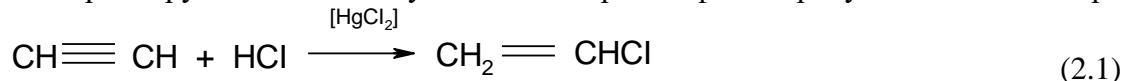
Вінілхлорид – легкозаймистий і токсичний продукт

Температура, °С спалаху

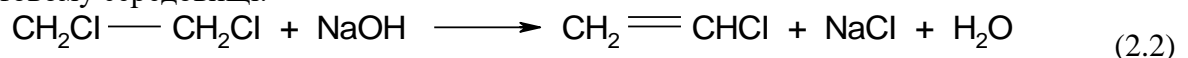
у відкритому приладі	-77,8
у закритому приладі	-61,1
самозаймання	+472
Температурні межі вибуховості парів у повітрі, °С	нижче -45
Область займання парів, % (об.)	
у повітрі	3,6–33,0
в кисні	4–70
ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень	30 мг/м ³ .

2.1.2. Способи одержання вінілхлориду

1. Гідрохлорування ацетилену в газовій чи рідкій фазі в присутності каталізатора:



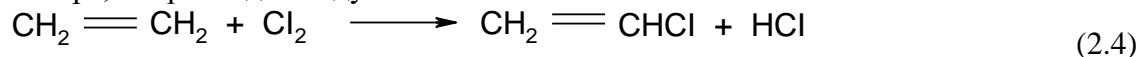
2. Дегідрохлорування 1,2-дихлоретану (у рідкій фазі) їдким натрієм у водному чи спиртовому середовищі:



3. Термічне дегідрохлорування 1,2-дихлоретану в паровій фазі в присутності каталізаторів, ініціаторів чи без них:



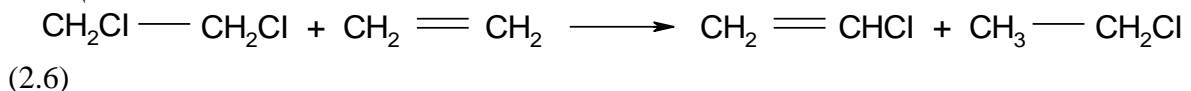
4. Хлорування етилену чи етану в газовій фазі в об'ємі або в присутності каталізатора, наприклад оксиду алюмінію:



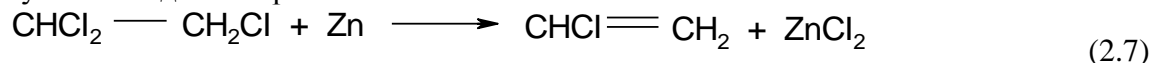
5. Окислювальне хлорування етану чи етилену в газовій фазі на каталізаторі Дікона:



6. Синтез з етилену і 1,2-дихлоретану в паровій фазі над безводним сульфатом кальцію:



7. Синтез з 1,1,2-трихлоретану методом дехлорування цинком, залізом чи алюмінієм у присутності водяної пари:



Лабораторний метод одержання вінілхлориду

Вінілхлорид одержують дегідрохлоруванням 1,2-дихлоретану розчином лугу в спирті за реакцією (2.2) чи гідрохлоруванням ацетилену хлористим воднем над активованим вугіллям, просоченим сулемою, за реакцією (2.1).

1. Синтез ВХ з 1,2-дихлоретану

У трьохгорлу колбу ємкістю 0,5 л завантажують 115 г КОН (чи 80 г NaOH) і 300 мл етилового спирту. Колба оснащена мішалкою, крапельницею і водяним зворотним холодильником, заповненим скляною насадкою Фенске, і поміщена у водяну баню. При перемішуванні протягом 2 год у колбу доливають 200 г чистого 1,2-дихлоретану. Температура в колбі підтримується близько 60–70 °С.

Вінілхлорид, що утворюється, через зворотний холодильник і колонку, що заповнена гранульованим їдким натром, у вигляді пари надходить у вловлювач. Вловлювач поміщений в посудину Дьюара, охолоджену до мінус 25–30 °С. Вихід вінілхлориду близький до 90 % (від теоретичного), ступінь чистоти 99 %. Для одержання продукту більш високого ступеня чистоти отриманий конденсат піддають низькотемпературній ректифікації.

2. Синтез ВХ з ацетилену

Проводиться в скляному трубчастому апараті (висота 400 мм, діаметр 20 мм) з фільтром Шотта в нижній частині, оснащений сорочкою з електрообігрівом. В апарат завантажують 100 мл каталізатора – активованого вугілля АР-3 з нанесеною на нього сулемою (10 % від маси носія). Нанесення сулеми здійснюється просоченням вугілля 3–5 %-ним соляно-кислим розчином сулеми, взятим у розрахунковій кількості, і наступним випарюванням і сушінням отриманої маси до повного видалення вологи.

В апарат зверху на завантажений каталізатор подають ацетилен і хлористий водень зі швидкістю 200 і 230 мл/хв відповідно. Температура в сорочці за допомогою електрообігріву підтримується близько 150–170 °С. Вихідні гази з реактора проходять послідовно три склянки Дрекслея, заповнені концентрованою соляною кислотою, водою і 5–10 %-ним розчином їдкою натрію. Після цього газ сушать у скрубєрі, заповненому твердим їдким натром, і конденсують у вловлювачі, поміщеному в посудину Дьюара при температурі мінус 25–30 °С. Вихід вінілхлориду складає 90–95 % від теоретичного.

Промислові способи виробництва вінілхлориду

У промисловому масштабі вінілхлорид одержують різними методами: гідрохлоруванням ацетилену в паровій фазі на каталізаторі за реакцією (2.1), комбінованим методом з ацетилену і етилену (чи 1,2-дихлоретану), комбінованим методом із прямогонного бензину і збалансованим методом з етилену.

Гідрохлорування ацетилену

Процес одержання вінілхлориду гідрохлоруванням ацетилену по реакції (2.1) складається з чотирьох стадій:

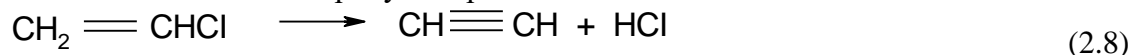
- 1) синтез і очищення ацетилену,
- 2) синтез вінілхлориду,
- 3) очищення реакційного газу,
- 4) ректифікація вінілхлориду.

Піроліз 1,2-дихлоретану у вінілхлорид

В діючому виробництві вінілхлориду збалансованим методом однією з основних є стадія піролізу 1,2-дихлоретану, продуктом якої є вінілхлорид, хлористий водень і 1,2-дихлоретан той, що не прореагував.

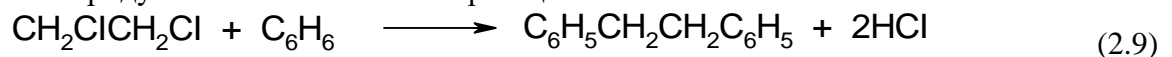
1,2-Дихлоретан, який поступає на піроліз, піддається дегідрохлоруванню за рівнянням реакції (2.3).

Поряд з основною реакцією розпаду 1,2-дихлоретану з утворенням вінілхлориду проходить ряд побічних реакцій, наприклад утворення ацетилену, який є дуже небезпечним і небажаним в продуктах реакції:



Піролізу піддається 45-60 % 1,2-дихлоретану. При конверсії 1,2-дихлоретану більше 60 % сильно зростає утворення побічних продуктів і відбувається інтенсивне коксоутворення, тому потужність виробництва вінілхлориду визначається фактичним пробігом печей піролізу між регенераціями.

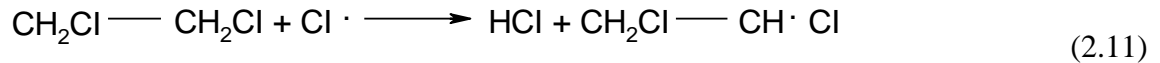
Пробіг печей збільшується із зменшенням утворення коксу, що визначає необхідність зниження температури піролізу до 370–450° С проти 500–520 °С згідно регламенту. Зниження температури можливе за рахунок застосування ініційованого піролізу. В результаті проведених досліджень авторами робіт [15] була виведена залежність конверсії дихлоретану від температури і часу контакту та інгібіторів – бензолу та хлорбензолу на дослідно-лабораторній установці. Інгібування піролізу 1,2-дихлоретану до вінілхлориду можна описати такою реакцією:



При збільшенні температури з 400 °С до 520 °С конверсія ДХЕ на кожні 50 °С збільшується в середньому на 20 %. При збільшенні часу контакту з 10 сек до 60 сек

конверсія ДХЕ зростає в середньому на 10 %, досягаючи в обох випадках максимального значення 75 % при сильному закоксуванні печі піролізу.

З використанням авторами ініціюючого хлору [19] і із збільшенням температури конверсія ДХЕ збільшується при одночасному збільшенні температури з 400 °С до 450–480°С.



Подальше збільшення температури вище 450 °С не приведе до зміни конверсії ДХЕ. При цьому показано, що кількість ініціюючого хлору, необхідного для досягнення максимальної конверсії ДХЕ при 400 °С, дорівнює $\text{Cl}_2=0,35\%$, а при 450–480 °С вміст хлору повинен складати $-0,75\%$ при однаковій початковій конверсії ДХЕ. При цьому досягається висока конверсія та значно зменшується закоксування печей піролізу і збільшується пробіг печей в часі.

Збалансований процес одержання вінілхлориду з етилену

Процес одержання вінілхлориду збалансованим методом з етилену складається із шести стадій:

- 1) синтез 1,2-дихлоретану прямим рідкофазним хлоруванням етилену,
- 2) синтез 1,2-дихлоретану окисним каталітичним хлоруванням етилену,
- 3) промивання, осушка й ректифікація 1,2-дихлоретану,
- 4) термічне об'ємне дегідрохлорування 1,2-дихлоретану,
- 5) розділення продуктів дегідрохлорування 1,2-дихлоретану,
- 6) ректифікація вінілхлориду.

2.1.2.1. Технологія виробництва вінілхлориду з етилену

Етилен подається приблизно в рівних кількостях у реактор прямого хлорування (поз.1, рис.2.1) і в реактор окислювального хлорування (поз.3, рис.2.1). В реакторі поз.1, рис.2.1 – сталевий порожній апарат, заповнений рідким 1,2-дихлоретаном. Одночасно подається хлор у кількості, що забезпечує 1–3 %-ний надлишок етилену. Реакція йде з виділенням тепла, що може відніматися за рахунок вмонтованих у реактор теплообмінників або за рахунок кипіння самого 1,2-дихлоретану. У першому випадку відбір продукту проводиться з рідкої фази, у другому – з парової. При відборі з рідкої фази 1,2-дихлоретан-сирець піддається ступеневому промиванню (кислотою, лугом і водою) (на схемі умовно зображений один апарат поз.2, рис.2.1) для видалення залишків каталізатора – хлорного заліза – і далі направляється в колону азеотропної осушки поз.6.

Реактор оксіхлорування поз.3 – сталевий апарат з вмонтованим змішувачем (у випадку проведення процесу в псевдозрідженому шарі контакту). У реактор одночасно з етиленом подається повітря (або кисень) й хлористий водень у співвідношенні, що забезпечує деякий надлишок етилену й кисню. Процес звичайно проводять при 0,304–0,507 МПа й 210–250 °С. Як каталізатор використовують хлориди міді, нанесені на носій (каталізатор Дікона). Реакційні гази після реактора поз.3, рис.2.1, що містять пари 1,2-дихлоретану, води й інертні гази, направляються в гартувальну колону поз.4, яка зрошується водою з фазороздільника (на схемі не показаний). У колоні 4 уловлюються залишки пилу каталізатора й хлористий водень.

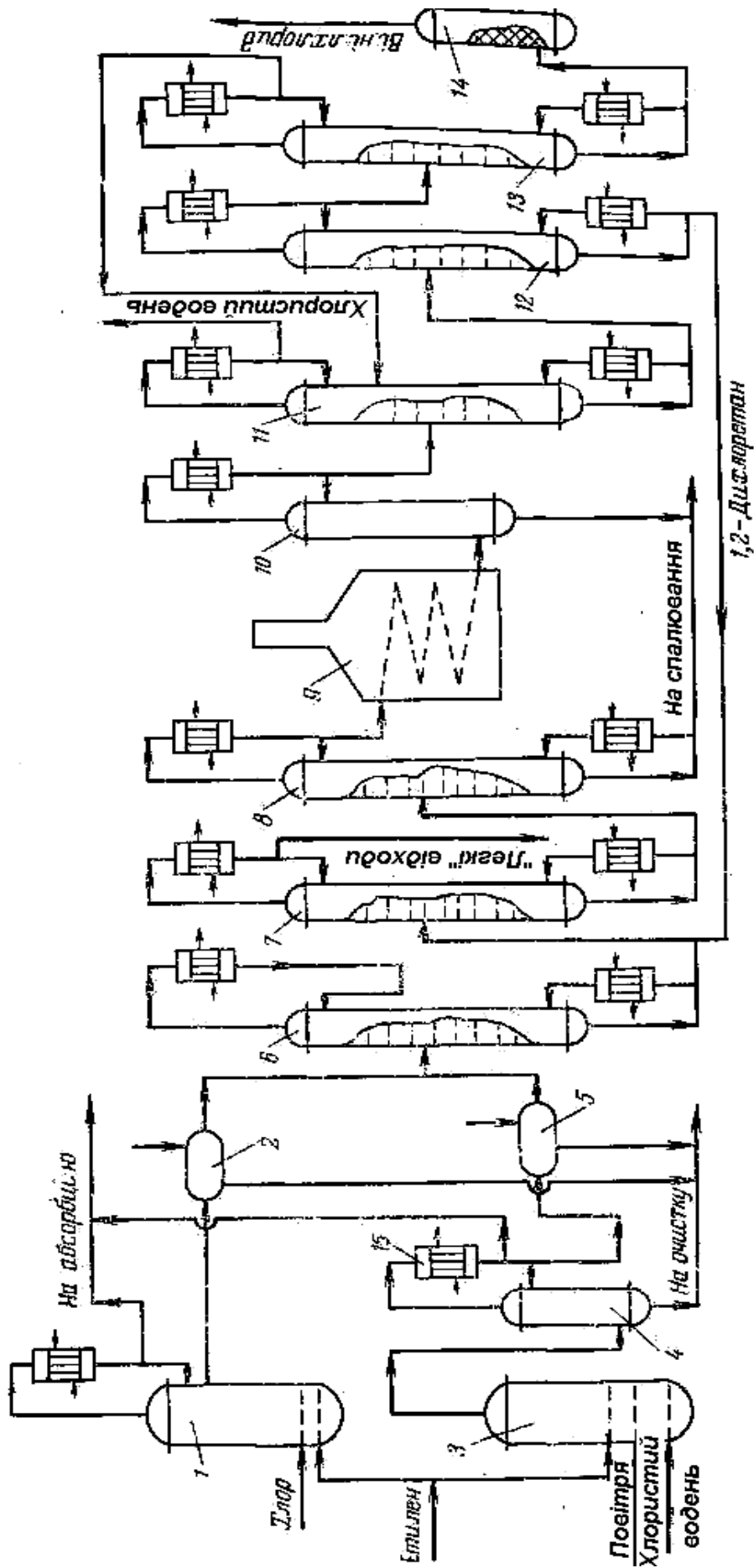


Рис. 2.1. Принципова схема заланованого процесу одержання винилхлориду з етилену:

1 – реактор хлорування; 2, 5 – апарати промивання дихлоретану-сирцю; 3 – реактор оксихлорування; 4, 10 – гартівні колони; 6 – колона азеотропної осушки; 7, 8, 12, 13 – ректифікаційні колони; 9 – печі дегідрохлорування дихлоретану; 11 – колона виділення хлористого водню; 14 – скруббер; 15 – конденсатор

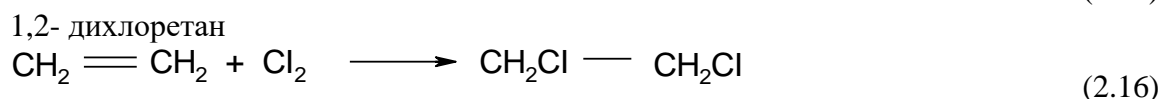
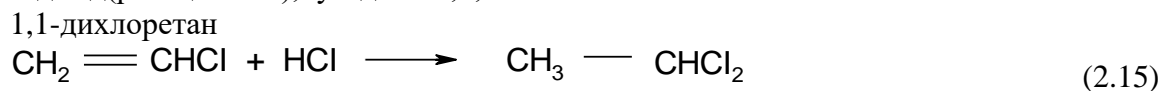
Потім газид надходять у конденсатор поз.15. Сконденсована рідина розділяється на 1,2-дихлоретан-сирець і воду. Водний шар повертається в гартувальну колону поз.4, а 1,2-дихлоретан-сирець передається на ступеневе (лугом і водою) промивання для видалення хлораля (на схемі умовно показаний один апарат поз.5). Продукти дегідрохлорування після печі піролізу поз.9, рис.2.1 надходять у гартувальну колону поз.10 для виділення з них смолистих продуктів і різкого охолодження за рахунок рецирку кубової рідини цієї колони. Далі продукти піролізу надходять у ректифікаційну колону поз.11, де виділяється чистий хлористий водень; останній передається на стадію окислювального хлорування. Кубовий продукт колони поз.11 проходить колону поз.12 для виділення чистого вінілхлориду. Вінілхлорид з колони поз.12 направляєється в колонну поз.13 для відділення залишків ацетилену й хлористого водню, потім проходить скруббер поз.14, заповнений твердим їдким натрієм для осушки від залишків хлористого водню і води та передається на склад вінілхлориду. Кубовий продукт колони поз.12 – так званий зворотний 1,2-дихлоретан – повертається на ректифікацію в колону поз.7.

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

Етилен	448
Хлор	568

Побічні продукти і методи їхньої утилізації

Кубові залишки після ректифікації 1,2-дихлоретану й вінілхлориду являють собою в основному суміш поліхлоридів етану й етилену і смолисті речовини. На 1 т вінілхлориду в процесі гідрохлорування ацетилену виходить ≈ 20 кг побічних продуктів, у комбінованому процесі з ацетилену і етилену ≈ 80 кг, у комбінованому із прямогонного бензину ≈ 110 кг, у збалансованому процесі – 50–110 кг. Побічні продукти після освітлення можна використати частково для переробки в три- і перхлоретилен, частково в чотирихлористий вуглець. Вторинні кубові залишки (10–20 %) спалюються, при цьому виходить хлористий водень, який можна використати для оксихлорування етилену або гідрохлорування ацетилену і одержання соляної кислоти. Домішки в технічному продукті, що можуть утворюватися в процесі синтезу вінілхлориду: ацетилен (реакція 2.21), ацетальдегід(реакція 2.24),бутадієн–1,3,



2.1.2.2. Технологічна схема синтезу вінілхлориду

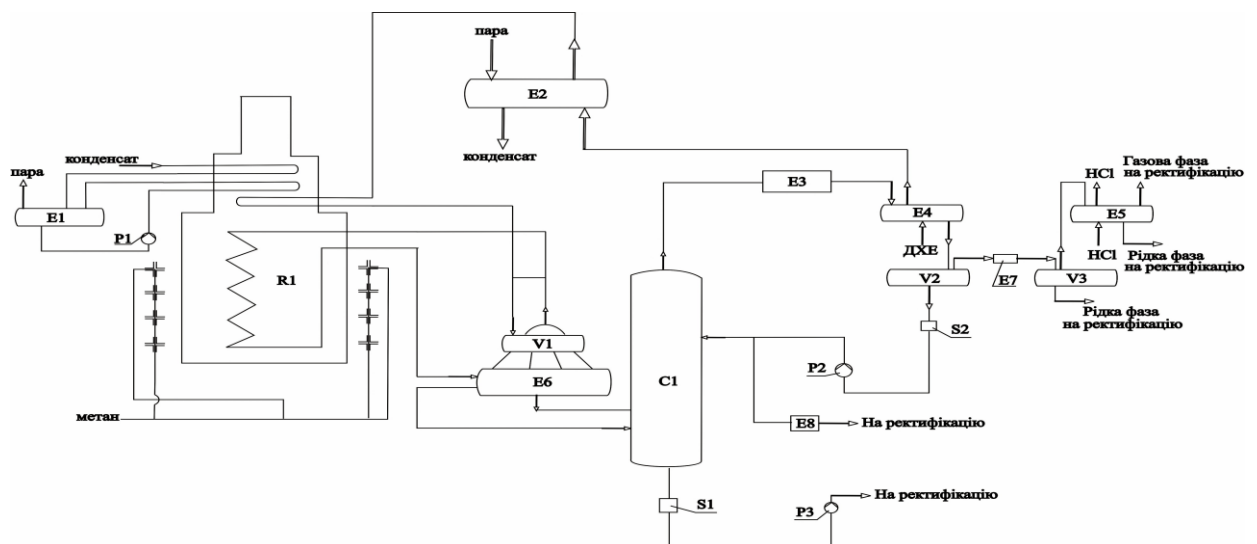


Рис. 2.2. Технологічна схема піролізу 1,2-дихлоретану до вінілхлориду. R1 – піч піролізу; C1 – гартувальна колона; E1 – паровий барабан; E2, E4, E5 – теплообмінники; E3, E8, E7 – повітряні холодильники; E6 – підігрівач; V1 – зовнішній випарник; V2, V3 – розділювальні ємності; P1, P2, P3 – насоси; S1, S2 – фільтри.

Технологічна схема, показана на рис 2.2, функціонує на сучасних заводах по виробництву вінілхлориду з 1,2-ДХЕ прямим та окисним хлоруванням етилену збалансованим способом.

Піч піролізу поз. R1 виконана із зовнішньою системою випаровування поз. E6/V1. Чистий “сухий” дихлоретан подається в міжтрубний простір підігрівача поз. E4 із тиском 2,95 МПа (29,5 бар).

Після теплообмінника поз. E4 1,2-дихлоретан проходить підігрівач поз. E2, де підігрівається парою високого тиску до температури близько 160 °С, і поступає в змієвик конвекційної зони печі піролізу. В змієвику конвекційної зони печі поз. R1 проходить подальший підігрів ДХЕ до температури 225 °С. Далі ДХЕ поступає у ємність поз. V1 зовнішнього випарника.

Зовнішній випарник складається із парового барабана поз. V1 і підігрівача поз. E6, розміщених один над одним і з'єднаних системою трубопроводів. У горизонтальному випарнику поз. E6 проходить підігрів дихлоретану до 245 °С і випаровування. Випаровування у випарнику поз. E6 здійснюється за рахунок пірогазу, який виходить із радіантної зони печі піролізу.

Рівень у паровому барабані поз. V1 підтримується витратою живильного дихлоретану після поз. E2. При мінімальному рівні 43 % і максимальному – 57 % спрацьовує сигналізація. При пониженні рівня до 30% блокується подача паливного газу до печі піролізу. Тиск у паровому барабані поз. V1 контролюється із сигналізацією при максимальному тиску 3,2 МПа (32 бар), а при 3,5 МПа (35 бар) відбувається блокування паливного газу на піч.

Для зменшення нагромадження важкокиплячих продуктів у випарнику поз. E6 із нижньої частини випарника виводиться до 2 м³/год шламу в гартувальну колону поз. C1.

Лінія виходу дихлоретану із конвекційної зони печі до парового барабана поз. V1 і лінія входу дихлоретану із поз. V1 на основний змієвик печі з'єднані трубопроводом-перемичкою (використовується при сушці печі, а також при виведенні на режим).

Пари дихлоретану після випарника поз. V1 поступають у радіантну зону печі піролізу. Тут підводиться основна кількість тепла, пари ДХЕ нагріваються до 490 °С і проходить розщеплення дихлоретану на хлорвініл і хлористий водень.

Піч піролізу поз. R1 – двокамерна із горизонтальним розміщенням труб і двостороннім обігрівом складається із чотирьох різних систем змієвиків. В нижній частині конвекційної зони в трубах Ду-100 потоком зверху вниз підігрівається дихлоретан, над ним розміщено змієвик випарника, в якому виробляється грюча пара із котлової води знизу вверх по трубах Ду-100. Ще вище, у верхньому пакеті труб, живильна вода попередньо підігрівається в трубах Ду-100 потоком зверху вниз. Димовий газ виходить із печі піролізу із температурою до 145 °С.

В радіантній зоні печі поз. R1 пари дихлоретану, що проходять одним потоком зверху вниз (причому вихід направлений знову вверх) по трубах Ду-150 із температурою 245 °С перегріваються до 490 °С і розщеплюються із ступенем піролізу 55–60 % на VX і HCl. Необхідне для процесу тепло забезпечують 84 ежекційні пальники, розміщені в радіантній зоні на поздовжніх сторонах печі, на кожній по 4 ряди один над другим. Тепло передається шляхом випромінювання від нагрітої обкладки печі до труб. Піч піролізу нагрівається метаном. Паливний газ подається до ежекційних пальників, розміщених на бокових сторонах радіантної зони печі.

Котлова вода подається через самий верхній із чотирьох змієвиків печі піролізу у паровий барабан поз. E1. Циркуляційним насосом поз. P1 котлова вода подається у змієвик-випарник печі піролізу, утворює там пароводяну суміш, яка повертається у

паровий барабан із тиском 0,7 МПа (7 бар) і температурою 160 °С. Виведення пари низького тиску із парового барабана здійснюється в кількості 3700 кг/год. Тиск в паровому барабані підтримується в межах 0,7 МПа (7 бар) із сигналізацією при мінімальному тиску 0,4 МПа (4 бар) і максимальному – 0,7 МПа (7 бар).

Пірогаз виходить із змієвика печі піролізу із температурою 490 ± 40 °С. При збільшенні температури до 520 °С спрацьовує сигналізація, а при максимальній температурі 540 °С блокується подача метану. Пірогази, що виходять із печі піролізу, поступають у змієвик випарника дихлоретану поз. Е6, де охолоджуються приблизно до 260 °С.

Колона поз. С1, так званого “гарячого гартування”, являє собою циліндричний вертикальний апарат висотою 10,5 м і діаметром 1,8 м. Гартування проходить за рахунок випаровування сконденсованих перед цим вторинних парів – в основному ДХЕ і ВХ.

Пірогази направляються по трубі Ду-300 нижче рівня рідини вертикально вниз в куб колони. Відбивачами потік газів направляється вгору. Метою такого введення газів є відділення твердих частинок, що проникають із печі піролізу через випарник. Пірогази, що виходять із рідини вгору, охолоджуються у верхній частині колони, де вони випаровують гартувальну рідину, що розбризкується у зоні розпилення. Зона розпилення складається із двох рядів форсунок, розміщених один над другим. Крім того, встановлено додаткові форсунки (2 шт.), подача на які відкривається при необхідності (при забивці основних форсунок). В середній частині колони встановлено 2 шт. сітчатих тарілок для кращого розподілу потоків та вловлювання твердих частинок.

Рідина, яка розпилюється по колоні, подається гартувальним циркуляційним насосом поз. Р2. Гарячі пірогази поступають в колону увесь час через занурену лінію вводу. Завдяки цьому, майже всі тверді частинки, занесені із печі, відділяються в кубі і виходять з нього разом з потоком рідини як кубовий продукт. Схемою колони “гарячого гартування” передбачено, що 95 % потоку, який входить в колону гартування, виводиться через верх, а решту 5 %, що складається в основному із ДХЕ і невеликих кількостей ВХ і НС1, становить кубовий продукт. Куб колони має температуру 169 °С, гартувальна рідина, що розпилюється, має 127 °С, охолоджений пірогаз виходить із верху колони із температурою 162 °С. При збільшенні температури куба до 180 °С спрацьовує сигналізація. При збільшенні температури верху колони до 180 °С спрацьовує сигналізація, а при максимальній температурі 220 °С блокується подача метану на піч.

Виведення кубового продукту здійснюється через фільтр поз. S1 на всмоктування насоса поз. Р3. При пуску печі піролізу поз. R1 виведення з куба гартувальної колони здійснюється на ректифікацію. Насос поз. Р3 використовується під час осушки і виведення на режим печі піролізу.

Несконденсовані вторинні пари верху гартувальної колони, що складаються із ВХ, НС1 і ДХЕ конденсуються приблизно до 28 % у повітряному холодильнику поз. Е3. Після повітряного холодильника поз. Е3 пароконденсатна суміш проходить через холодильник поз. Е4, де підігриває свіжий ДХЕ, що поступає в піч піролізу, до температури близько 130 °С, при цьому конденсуючись, так що в розділювальній ємкості поз. V2 можливе відділення близько 51 % всіх продуктів, які виходять із верху колони гартування. Температура після холодильника поз. Е4 становить 126 °С.

Із розділювальної ємкості поз. V2 частина сконденсованої рідини насосом поз. Р2 подається в кількості 18,2 т/год в колону гартування як гартувальна рідина. Рівень рідини в ємності поз. V2 регулюється виведенням потоку від циркуляційних насосів поз. Р2 або по безнасосній схемі через повітряний холодильник Е8 на ректифікацію ВХ і НС1. Температура після холодильника поз. Е8 близько 50 °С регулюється зміною потоку охолоджувального повітря.

Несконденсована в розділювальній ємкості поз. V2 частина пірогазів верху колони гартування конденсується приблизно до 70 % в повітряному конденсаторі поз. Е7 і виводиться двома фазами в розділювальну ємкість поз. V3. Температура в ємкості V3

становить близько 50 °С. Рівень рідини в ємкості поз. V3 підтримується виведенням рідкої фази в кількості до 22,9 м³/год на стадію ректифікації ВХ.

Несконденсовані гази із розділювальної ємкості поз. V3 подаються в теплообмінник НСІ поз. Е5, де підігрівають хлористий водень, що поступає з стадії ректифікації на стадію оксіхлорування, від температури -25 °С до +25 °С, при цьому частково конденсуючись.

Конденсат із поз. Е5 виводиться в колону ректифікації. Несконденсовані у конденсаторі поз. Е5 гази виводяться у колону ректифікації. При максимальному тиску 2,8 МПа (28 бар) і мінімальному 1,4 МПа (14 бар) спрацьовує сигналізація, а при збільшенні тиску до 3,2 МПа (32 бар) блокується подача метану на піч. Температура газової фази після конденсатора поз. Е5 становить близько 35 °С.

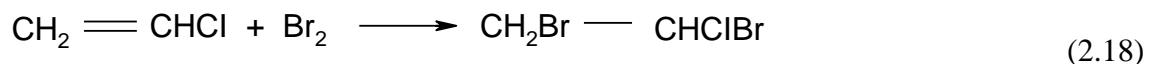
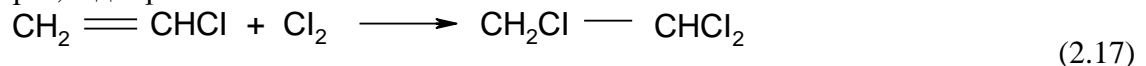
Технічні вимоги до готового продукту – вінілхлориду

Вищий сорт	Сорт 1	Сорт 2	
Зовнішній вигляд і колір Однорідна безбарвна прозора рідина без сторонніх домішок і осаду			
Вміст, %, не більше			
ацетилену	0,0001	0,0001	0,006
ацетальдегіду	0,001	0,003	0,005
1,2- і 1,1-дихлоретану	0,001	0,002	0,005
бутадієну-1,3	0,001	0,003	0,005
хлоропрену	0,0001	Не нормується	
інших органічних домішок	0,026	0,026	0,28
хлористого водню	0,0001	0,0002	0,0003
заліза	0,0001	0,0001	0,0001
вологи	0,02	0,04	0,05

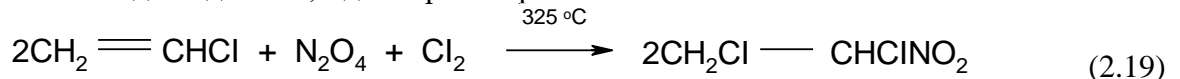
2.1.3. Хімічні властивості вінілхлориду

Визначаються наявністю подвійного зв'язку й атома хлору, котрий при подвійному зв'язку мало активний.

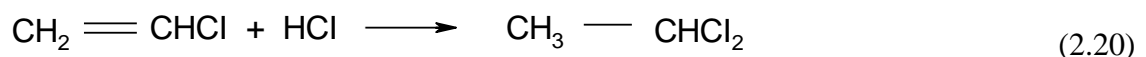
1. Галогенування. Вінілхлорид відносно легко приєднує галогени. Реакція може йти як у рідкій, так і в паровій фазах. З хлором утворюється 1,1,2-трихлоретан, а з бромом — 1-хлор-1,2-диброметан:



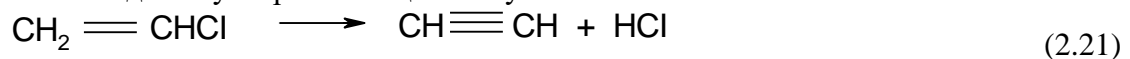
У рідкій чи паровій фазі вінілхлорид реагує із сумішшю хлору і двоокису азоту з одержанням відповідного 1,2-дихлор-2-нітроетан:



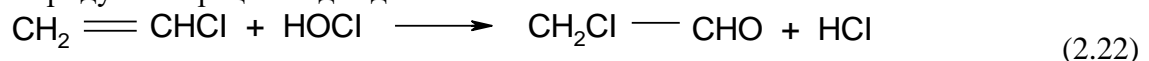
2. Гідрохлорування. У присутності хлоридів металів (ZnCl₂, FeCl₃, HgCl₂) до вінілхлориду приєднується хлористий водень з утворенням 1,1-дихлоретану (кращі результати отримані при 100 °С з ZnCl₂ на силікагелі):



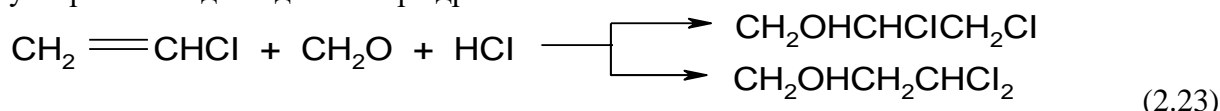
3. Дегідрохлорування. При нагріванні до 500 °С і вище відбувається відщеплення хлористого водню з утворенням ацетилену:



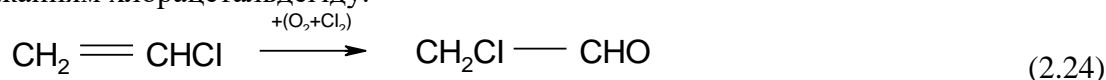
4. Хлоргідринування. Продуктом взаємодії хлорноватистої кислоти і вінілхлориду є хлорацетальдегід:



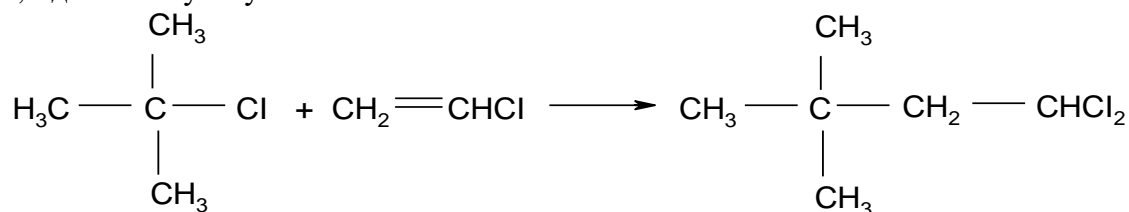
Вінілхлорид здатний взаємодіяти із сумішшю формальдегіду і хлористого водню з утворенням відповідних хлоргідринів:



5. Окислення. При дії на вінілхлорид у паровій фазі чи розчині тетрахлоретану при 90-100 °С сумішшю кисню з невеликою кількістю хлору ($\approx 6\%$) відбувається окислення з одержанням хлорацетальдегіду:

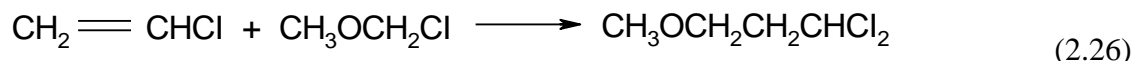


6. Алкілювання. У присутності безводного хлористого алюмінію чи хлорного заліза вінілхлорид приєднує різні вторинні і третинні алкілхлориди з утворенням відповідних аддуктів. Так, трет-бутилхлорид приєднується до вінілхлориду з утворенням 1,1-дихлор-3,3-диметилбутану:

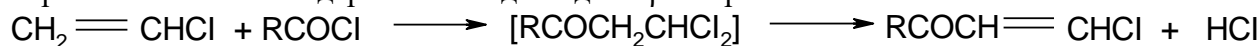


(2.25)

Хлорметилловий ефір (і інші α -хлоралкілові ефіри) приєднується до вінілхлориду в присутності хлоридів металів, таких, як ZnCl_2 , SnCl_4 і ін., з утворенням відповідних аддуктів:

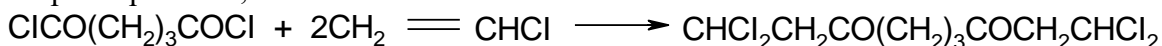


У присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса в середовищі розчинників (CCl_4 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) при охолодженні до вінілхлориду приєднуються хлорангідриди карбонових кислот з одержанням відповідних β -хлорвінілкетонів:



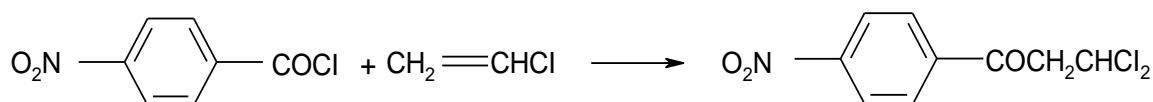
(2.27)

Дихлорангідриди дикарбонових кислот в аналогічних умовах утворюють відповідні тетрахлоркетони,



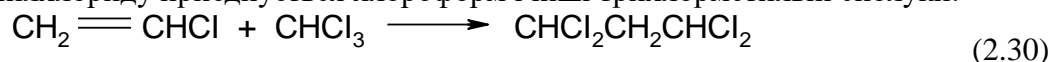
(2.28)

а хлорангідриди кислот ароматичного ряду утворюють відповідні арил- β , β -дихлор етилкетони, наприклад:

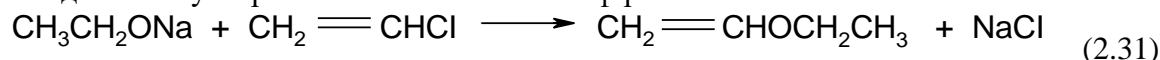


(2.29)

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

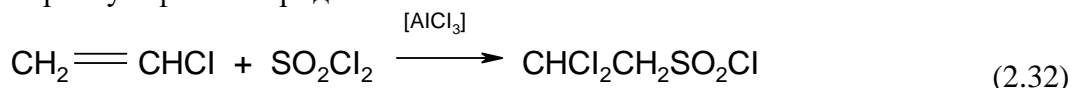


7. Етеріфікація. При нагріванні вінілхлориду в спиртовому розчині алкоголята натрію під тиском утворюється вінілалкіловий ефір:

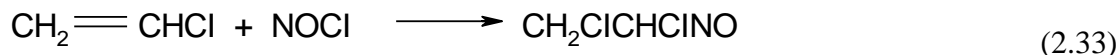


8. Дія SO_2Cl_2 . У присутності хлористого алюмінію в середовищі чотирьоххлористого вуглецю до вінілхлориду відносно легко приєднується хлористий сульфур з

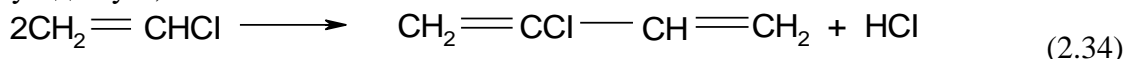
утворенням β,β -дихлоретилсульфонілхлориду. Аналогічно йде приєднання тіонілхлориду, алкіл- і арилсульфонілхлоридів:



9. Дія NOCl. При взаємодії з нітрозилхлоридом утворюються відповідні аддукти, причому позитивна нітрозогрупа орієнтується до негативно поляризованого вуглецевого атому:



10. Конденсація. У паровій фазі на мідних, кадмієвих, свинцевих чи олов'яних каталізаторах при 400 °С відбувається конденсація вінілхлориду з утворенням 2-хлорбутадієну-1,3:

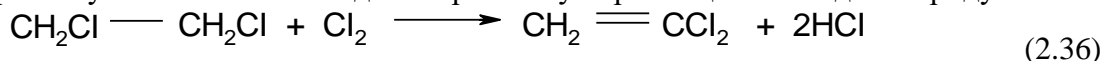


11. Полімеризація. Під впливом ініціаторів вільнорадикального типу вінілхлорид легко полімеризується до полівінілхлориду і сополімеризується з іншими мономерами, утворюючи високомолекулярні продукти полівінілхлориду.



2.1.4. Галузі застосування вінілхлориду

Вінілхлорид є одним з найважливіших мономерних продуктів, які надходять головним чином на виробництво полівінілхлориду – другого серед найбільш багатотоннажного виду пластичних мас (реакція 2.35), а також на виробництво різних сополімерів з вініліденхлоридом, вінілацетатом, метилакрилатом і т.д. Вінілхлорид використовується в якості вихідної сировини у виробництві вініліденхлориду.



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. Вінілхлорид-безбарвний газ, тяжчий за повітря, з характерним запахом; т.кип. – 13,8 °С, т.пл. – 158,4 °С. Технічний продукт – безбарвна легка рідина з різким ефірним запахом. Молекулярна маса 62,50.
3. Процес одержання вінілхлориду збалансованим методом з етилену складається із шести стадій: 1) синтез 1,2-дихлоретану прямим рідкофазним хлоруванням етилену, 2) синтез 1,2-дихлоретану окисним каталітичним хлоруванням етилену, 3) промивання, осушка й ректифікація 1,2-дихлоретану, 4) термічне об'ємне дегідрохлорування 1,2-дихлоретану, 5) розділення продуктів дегідрохлорування 1,2-дихлоретану, 6) ректифікація вінілхлориду.
4. Хімічні властивості вінілхлориду визначаються наявністю подвійного зв'язку й атома хлору, котрий при подвійному зв'язку мало активний.
5. Вінілхлорид є одним з найважливіших мономерних продуктів, які надходять головним чином на виробництво полівінілхлориду – другого серед найбільш багатотоннажного виду пластичних мас (реакція 2.35), а також на виробництво різних сополімерів з вініліденхлоридом, вінілацетатом, метилакрилатом і т.д. Вінілхлорид використовується в якості вихідної сировини у виробництві вініліденхлориду

Література

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 школа. М. 1981.-668с.
6. Полинг Л. Общая химия. Москва. »Мир»,1973 .
7. Курта С.А. Будова речовини. Навчально – методичний посібник, Івано-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 этилена 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 $\text{Cu(I)(II)/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 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 отримання вінілхлориду.

Питання № 2. Одержання, властивості та використання вінілхлориду піролізом 1,2-дихлоретану

Питання № 3. Одержання, хімічні властивості та використання вінілхлориду .

Питання № 4. Особливості технології синтезу вінілхлориду з 1,2-дихлоретану.

Питання № 5. Промислове використання вінілхлориду та ПВХ.