

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛХЛОРИДА – МОНОМЕРА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Залимова М.М.¹, Дрыгина А.В.²

¹Залимова Марзия Минизакировна – кандидат химических наук, доцент;

²Дрыгина Анастасия Владимировна – магистрант,
кафедра химии и химической технологии,
Стерлитамакский филиал

Башкирский государственный университет, г. Стерлитамак

Аннотация: при пиролизе 1,2-дихлорэтана получают винилхлорид и тяжелые остатки, содержащие 1,2-дихлорэтан и другие хлорированные углеводороды, не находящие целевого применения и являющиеся отходом производства. Разработан способ выделения 1,2-дихлорэтана алкилированием бензола с хлоропреном, отгонка которых представляет собой наибольшую сложность, также понижение коксообразования за счет введения добавки, являющейся ингибитором нежелательной полимеризации.

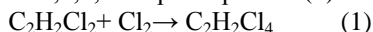
Ключевые слова: винилхлорид, рецикловый дихлорэтан, хлорирование, алкилирование ЛКФ.

При производстве винилхлорида в виде отхода образуется фракция легкокипящих компонентов (ЛКФ), содержащая, в частности, такие непредельные соединения, как дихлорэтилены, трихлорэтилен, хлоропрен, а также бензол. Эти соединения, образующиеся в качестве побочных продуктов при пиролизе дихлорэтана, содержатся в рецикловом дихлорэтаноле. Рецикловый дихлорэтан, вновь направляемый на стадию пиролиза, предварительно очищают от побочных соединений на стадии ректификации с выводом ЛКФ в виде дистиллята, который затем подвергается сжиганию. Необходимость очистки обусловлена негативным влиянием хлоролефинов (хлоропрен, ди- и трихлорэтилены), присутствующих в ЛКФ на селективность процесса пиролиза, в их присутствии увеличивается скорость процессов смоло- и коксообразования, что ведет к преждевременному закоксовыванию змеевика печи. Кроме того, бензол является ингибитором процесса пиролиза. Очистка рециклового дихлорэтанола от легкокипящих примесей, в том числе от перечисленных выше непредельных соединений и бензола, производится в ректификационной колонне с отгоном ЛКФ в виде дистиллята, как отхода производства винилхлорида. При этом разделение азеотропной смеси бензол – дихлорэтан, образующейся вследствие близости их температур кипения, в условиях ректификации невозможно. Вследствие этого, содержание дихлорэтанола в ЛКФ достигает величины 80-85%, что ведет к потере ощутимых количеств дихлорэтанола при сжигании.

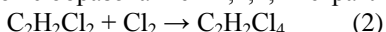
С целью выделения дихлорэтанола «пиролизной» чистоты нами были исследованы процессы хлорирования и алкилирования легкой фракции.

В процессе хлорирования протекают следующие основные реакции взаимодействия с хлором:

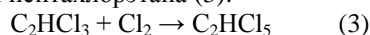
- 1,1-дихлорэтилена с образованием 1,1,1,2-тетрахлорэтанола (1):



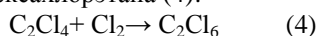
- цис- и транс- 1,2-дихлорэтиленов с образованием 1,1,2,2-тетрахлорэтанола (2):



- трихлорэтилена с образованием пентахлорэтанола (3):



- перхлорэтилена с образованием гексахлорэтанола (4):



- бензола с образованием хлорбензола (5):



Наряду с основной реакцией имеет место побочная реакция взаимодействия хлора с 1,2-дихлорэтаноле (6):



С целью исключения заместительного хлорирования 1,2-дихлорэтанола с образованием 1,1,2-трихлорэтанола и повышения селективности аддитивного хлорирования непредельных компонентов ЛКФ процесс ведется в присутствии каталитического комплекса - тетрахлорферрата натрия. Комплексный катализатор тетрахлорферрат натрия, являющийся более активным и селективным в процессе жидкофазного хлорирования ненасыщенных соединений, образуется *in situ* в процессе хлорирования легкой фракции при дозированной подаче в реакционную массу хлорида натрия совместно с хлорным железом.

Хлорирование ЛКФ проводят в две стадии. На первой стадии процесс ведут при низкой температуре. В результате хлорированию подвергается хлоропрен при температуре 30-35°C, с образованием дихлорбутенов для исключения его уноса, На второй стадии проводят хлорирование бензола при температуре 60 – 70°C.

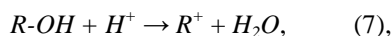
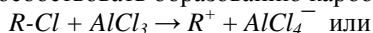
Обнаружено что в период проведения экспериментальных работ по хлорированию ЛКФ с совместным дозированием хлорида натрия и хлорного железа в хлораторы содержание хлористого водорода в абгазах, выходящих с установки хлорирования, существенно снизилось. Следовательно, реакции более глубокого заместительного хлорирования хлоралкенов заметно сокращаются.

Хлорирование легкой фракции (хлоропрен, бензол) приводит к образованию значительных количеств высококипящих моно- и полихлоралканов и полихлорбензолов [1], которые легко разделяются с дихлорэтаном. Как следует из литературных источников, утилизация перечисленных отходов осуществляется методом сжигания. Однако этот метод энерго- и ресурсозатратный, приводит к образованию полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов - опасных продуктов неполного сгорания – диоксинов [2]. Таким образом, метод хлорирования ЛКФ наряду с потерей сырья ведет к заметному ухудшению экологической обстановки.

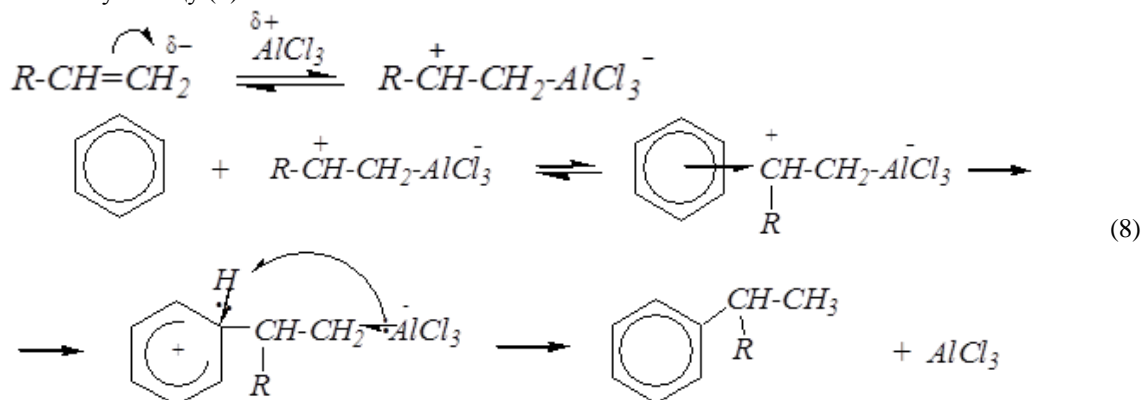
Техническим результатом дальнейших исследований является разработка более экологичного, технологичного и экономичного способа выделения 1,2-дихлорэтана из кубовых остатков ректификации производства винилхлорида.

Алкилирование бензола осуществляется галогеналкенами и олефинами в присутствии кислот Льюиса [3]. Но в общем случае алкилирование также может осуществляться спиртами и алкенами в присутствии кислотных катализаторов.

Роль катализатора в зависимости от природы радикала R может быть различной. Он может способствовать образованию карбокатиона R^+ (7):



который является электрофильной частицей легко атакующей молекулу бензола [4]. Но если образование карбокатиона (из-за его неустойчивости) невозможно, то катализатор, образуя промежуточный комплекс с молекулой реагента, который участвует в электрофильной атаке по бензольному кольцу (8):



Хлорид алюминия поступает на реакцию в виде жидкого каталитического комплекса, который готовят в аппарате с мешалкой при небольшом нагревании из технического $AlCl_3$, ДХЭ с небольшой добавкой хлорпроизводного или иногда воды, роль которого состоит в генерации HCl . Так как хлорид алюминия в твердом виде практически не растворим в углеводородах, он и слабо катализирует реакцию алкилирования.

Процесс ведут при 30-65°C в течение 1 - 3 ч в присутствии жидкого каталитического комплекса, содержащего 0,5-1,0% мас. $AlCl_3$ от количества хлорорганических соединений. С целью подавления реакции полимеризации β - хлоропрена алкилирование ЛКФ проводят в присутствии ингибиторов полимеризации: 1% раствора стерически затрудненных алкил фенолов (Агидол - 2 и др.) в 1,2-дихлорэтане в количестве 2-5% от массы кубовых остатков. Зависимость содержания бензола от продолжительности алкилирования представлена на рис. 1.

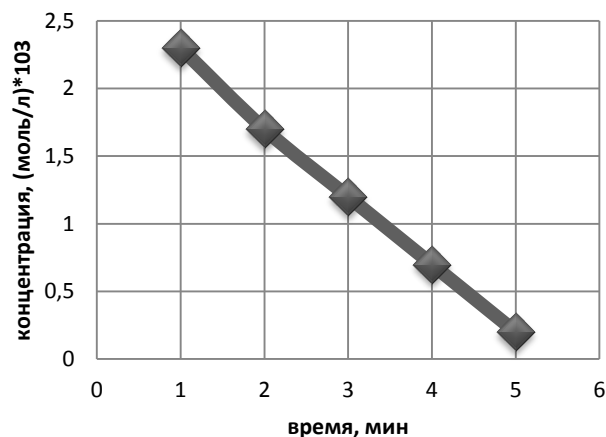


Рис. 1. Зависимость содержания бензола от времени

Анализ продуктов алкилирования легкой фракции показал, что бета-хлоропрен и другие хлорорганические продукты практически отсутствуют, они израсходовались на алкилирование бензола, с образованием более высококипящих продуктов – моно- и диалкилбензолы, которые могут использоваться для получения целевых продуктов. Остаточное содержание бензола не превышает 0,5%.

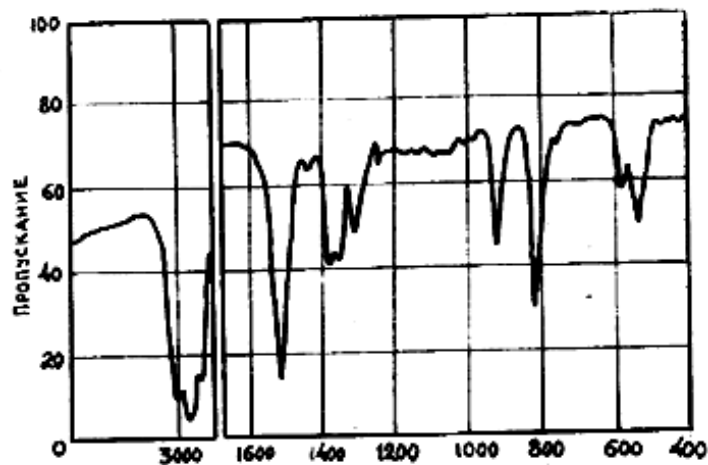


Рис. 2. Спектр реакционной массы высококипящих продуктов – моно- и диалкилбензолов

Таким образом, данный метод позволит улучшить технико-экономические показатели производства винилхлорида за счет сокращения расходов на сжигание ЛКФ, высвобождения дополнительных количеств 1,2-дихлорэтана, повышения селективности процесса пиролиза, увеличения пробега печи до 12 месяцев, а также улучшения экологической обстановки.

Список литературы

1. Моцарев Г.В., Успенская И.Н. Хлорпроизводные алкилароматических углеводородов. М.: Химия, 1983. 152 с.
2. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Качевский С.А., Занавескин К.Л. и др. Новые катализаторы для экологически безопасной переработки хлорированных органических соединений. // Катализ в промышленности. № 3, 2009. с. 47-53.
3. Ошин Л.А. Промышленные хлорорганические продукты. М.: Химия, 1978. 656 с.
4. Дьячкова Т.П., Орехов В.С. Химическая технология органических веществ. Т.: Химия, 2007. 172 с.