

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Курта
Сергій Андрійович

ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ
ХЛОРОРГАНІЧНИХ СПОЛУК
Монографія

*Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права
на твір № 30576 від 08.10.2009, Міністерство освіти і науки України,
державний департамент інтелектуальної власності*

Івано-Франківськ – Калуш

2009

УДК 661.723-13(083)
ББК 24.2 я73
К 93

Рекомендовано Вченою радою Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника (протокол № 5 від 30 грудня 2008 року).

Рецензенти:

доктор хімічних наук, професор завідувач кафедри загальної хімії університету “Львівська Політехніка” *Старчевський В.Л.*;

доктор хімічних наук, професор кафедри органічної хімії університету “Львівська Політехніка”, *Токарєв В.С.*;

член-кореспондент АТН України, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника *Сіренко Г.О.*

Курта С. А.

К 93 Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : Видавництво “Плай” ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2009. – 265 с. : 14 іл, 15 табл., 137 літ найм.
ISBN 978-966-640-255-7

У монографії наведена класифікація, фізичні і хімічні властивості та методи синтезу хлорорганічних сполук моно- та полігалогенопохідних алканів, алкенів, алкадієнів, спиртів, альдегідів і кетонів, карбонових кислот, ароматичних, поліхлорованих та хлорорганічних відходів.

Особлива увага приділена особливостям технологій синтезу хлорорганічних сполук та екологічним проблемам переробки й утилізації хлорорганічних відходів. Представлені оригінальні результати нових досліджень промислових методів синтезу та хімічних перетворень дихлоретану, вінілхлориду, трихлоретану, перхлоретилену та тетрахлорметану з утилізацією хлорорганічних відходів цих виробництв.

Робота складається з передмови, восьми розділів, висновків та містить інформацію, яка може зацікавити спеціалістів, інженерів та науковців, як довідник в області синтезу, переробки та використання хлорорганічних сполук, а також студентів вищих навчальних закладів – як підручник із курсу хімії і технології хлорпохідних органічних сполук. У монографії вперше висвітлено питання технології промислових методів екологічної утилізації та переробки хлорорганічних відходів у товарні продукти.

Kurta S. A. Chemistry and technology of chlororganic substances / S. F. Kurta. – Ivano-Frankivsk: “Plaj” CIT Precarpathian National Vasil Stefanyk University, 2008. – 265 p.

The literature review of the current problem of classification of chlororganic substances is offered in the chapters of the book. Methods of synthesis and conversion of chlororganic substances are described. The physical and chemical properties, technological methods of synthesis and using fields of chlor derivatives of alkanes, alkenes, alkadienes, carboxylic acids, aromatic, heterocyclic hydrocarbons, polycyclic compounds, and polymers, and methods of utilization and conversion of chlororganic waste are analyzed. The special attention is paid to technologies of industrial methods of synthesis and chemical transformations of the chlororganic substances.

The presented original results of research on peculiarities of technology of synthesis of chlororganic substances and ecological problems of processing and utilization of chlororganic wastes are independently investigated by the author.

Work consists of the preface, eight sections and summary. It contains information which can interest specialists, engineers, and researchers as a reference book in the field of synthesis, processing, and uses of chlororganic substances. It can also be used by students of higher educational institutions as a textbook in chemistry and technology of chlororganic substances.

УДК 661.723-13(083)
ББК 24.2 я73

ISBN 978-966-640-255-7

© Курта С.А., 2009
© Видавництво “Плай” ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2008

Зміст

Передмова.....	11
Розділ 1. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузі	
застосування хлорпохідних алканів.....	17
1.1. Способи одержання, властивості та використання хлористого метилу (CH₃Cl)	17
1.1.1. Фізичні властивості хлористого метилу	17
1.1.2. Способи одержання хлористого метилу	18
1.1.3. Хімічні властивості хлористого метилу	19
1.1.4. Галузі застосування хлористого метилу	21
1.2. Способи одержання, властивості та використання метиленхлориду(CH₂Cl₂).....	22
1.2.1. Фізичні властивості метиленхлориду	22
1.2.2. Способи одержання метиленхлориду.....	23
1.2.3. Хімічні властивості метиленхлориду.....	24
1.2.4. Галузі застосування метиленхлориду.....	25
1.3. Способи одержання, властивості та використання хлороформу (CHCl₃)	26
1.3.1. Фізичні властивості хлороформу	26
1.3.2. Способи одержання хлороформу	27
1.3.3. Хімічні властивості хлороформу	29
1.3.4. Галузі застосування хлороформу.....	30
1.4. Способи одержання, властивості та використання чотирехлористого вуглецю (CCl₄)	31
1.4.1. Фізичні властивості чотирехлористого вуглецю.....	31
1.4.2. Способи одержання чотирехлористого вуглецю	32
1.4.3. Хімічні властивості чотирехлористого вуглецю	35
1.4.4. Галузі застосування чотирехлористого вуглецю	36
1.5 Способи одержання, властивості та використання хлористого етилу (C₂H₅Cl).....	37
1.5.1. Фізичні властивості хлористого етилу.....	37

1.5.2. Способи одержання хлористого етилу.....	38
1.5.3. Хімічні властивості хлористого етилу.....	40
1.5.4. Галузі застосування хлористого етилу.....	41
1.6. Способи одержання, властивості та використання	
етиленхлоргідрину (C_2H_5ClO)	42
1.6.1. Фізичні властивості етиленхлоргідрину	42
1.6.2. Способи одержання етиленхлоргідрину	43
1.6.3. Хімічні властивості етиленхлоргідрину	44
1.6.4. Галузі застосування етиленхлоргідрину	46
1.7. Способи одержання, властивості та використання	
1,2-дихлоретану ($C_2H_4Cl_2$)	47
1.7.1. Фізичні властивості 1,2-дихлоретану	47
1.7.2. Способи одержання 1,2-дихлоретану	49
1.7.2.1. Промислові способи виробництва 1,2-дихлоретану.....	54
1.7.2.2. Технологічна схема виробництва 1,2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену.....	59
1.7.2.3. Технологічна схема виробництва 1,2-дихлоретану методом окиснювального хлорування етилену	68
1.7.3. Хімічні властивості 1,2-дихлоретану	77
1.7.4. Галузі застосування 1,2-дихлоретану	78
1.8. Способи одержання, властивості та використання	
1,1,2-трихлоретану ($C_2H_3Cl_3$)	80
1.8.1. Фізичні властивості 1,1,2-трихлоретану	80
1.8.2. Способи одержання 1,1,2-трихлоретану	81
1.8.3. Хімічні властивості 1,1,2-трихлоретану	83
1.8.4. Области застосування 1,1,2-трихлоретану	84
1.9. Способи одержання, властивості та використання	
1,1,2,2-тетрахлоретану ($C_2H_2Cl_4$)	85
1.9.1. Фізичні властивості 1,1,2,2-тетрахлоретану	85
1.9.2. Способи одержання 1,1,2,2-тетрахлоретану	86

1.9.3. Хімічні властивості 1,1,2,2-тетрахлоретану	88
1.9.4. Галузі застосування 1,1,2,2-тетрахлоретану	88
1.10. Способи одержання, властивості та використання	
пентахлоретану (C_2HCl_5)	90
1.10.1. Фізичні властивості пентахлоретану	90
1.10.2. Способи одержання пентахлоретану	90
1.10.3. Хімічні властивості пентахлоретану	91
1.10.4. Галузі застосування пентахлоретану	92
1.11. Способи одержання, властивості та використання	
гексахлоретану (C_2Cl_6)	93
1.11.1. Фізичні властивості гексахлоретану	93
1.11.2. Способи одержання гексахлоретану	93
1.11.3. Хімічні властивості гексахлоретану	95
1.11.4. Галузі застосування гексахлоретану	95
Розділ 2. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузі застосування	
хлоропохідних алкенів	96
2.1. Способи одержання, властивості та використання	
вінілхлориду (C_2H_3Cl)	96
2.1.1. Фізичні властивості вінілхлориду	96
2.1.2. Способи одержання вінілхлориду	97
2.1.2.1. Технологія виробництва вінілхлориду з етилену.	101
2.1.2.2. Технологічна схема синтезу вінілхлориду	102
2.1.3. Хімічні властивості вінілхлориду	109
2.1.4. Галузі застосування вінілхлориду	112
2.2. Способи одержання, властивості та використання	
вініліденхлориду ($C_2H_2Cl_2$)	113
2.2.1. Фізичні властивості вініліденхлориду.....	113
2.2.2. Способи одержання вініліденхлориду	114
2.2.3. Хімічні властивості вініліденхлориду.....	117
2.2.4. Галузі застосування вініліденхлориду.....	118

2.3. Способи одержання, властивості та використання	
трихлоретилену (C_2HCl_3)	119
2.3.1. Фізичні властивості трихлоретилену.....	119
2.3.2. Способи одержання трихлоретилену	120
2.3.3. Хімічні властивості трихлоретилену.....	123
2.3.4. Галузі застосування трихлоретилену	124
2.4. Способи одержання, властивості та використання	
перхлоретилену (C_2Cl_4)	125
2.4.1 Фізичні властивості перхлоретилену	125
2.4.2. Способи одержання перхлоретилену	125
2.4.3. Хімічні властивості перхлоретилену	127
2.4.4. Галузі застосування перхлоретилену	128
2.5. Способи одержання, властивості та використання	
хлористого алілу (C_3H_5Cl)	129
2.5.1 Фізичні властивості хлористого алілу	129
2.5.2. Способи одержання хлористого алілу	130
2.5.3. Хімічні властивості хлористого алілу	134
2.5.4. Галузі застосування хлористого алілу	135
Розділ 3. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузі	
застосування хлорпохідних алкадієнів	134
3.1. Способи одержання, властивості та використання	
гексахлорбутадієну-1,3 (C_4Cl_6)	137
3.1.1. Фізичні властивості гексахлорбутадієну-1,3	137
3.1.2. Способи одержання гексахлорбутадієну-1,3	137
3.1.3. Хімічні властивості гексахлорбутадієну-1,3	139
3.1.4. Галузі застосування гексахлорбутадієну-1,3	140
3.2. Способи одержання, властивості та використання	
гексахлорциклопентадієну (C_5Cl_6)	141
3.2.1. Фізичні властивості гексахлорциклопентадієну	141
3.2.2. Способи одержання гексахлорциклопентадієну	141

3.2.3. Хімічні властивості гексахлорциклопентадієну	144
3.2.4. Галузі застосування гексахлорциклопентадієну	146
3.3. Способи одержання, властивості та використання	
хлоропрену (C_4H_5Cl)	147
3.3.1. Фізичні властивості хлоропрену	147
3.3.2. Способи одержання хлоропрену	147
3.3.3. Хімічні властивості хлоропрену	150
3.3.4. Галузі застосування хлоропрену.....	152
Розділ 4. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузі застосування	
хлорпохідних альдегідів, кетонів і карбонових кислот	153
4.1. Способи одержання, властивості та використання	
хлоралю (CCl_3COH)	153
4.1.1. Фізичні властивості хлоралю.....	153
4.1.2. Способи одержання хлоралю.....	153
4.1.3. Хімічні властивості хлоралю.....	156
4.1.4. Галузі застосування хлоралю.....	157
4.2. Способи одержання, властивості та використання	
1,1,3-трихлорацетону($C_2H_3Cl_3O$).....	158
4.2.1. Фізичні властивості 1,1,3-трихлорацетону.....	158
4.2.2. Способи одержання 1,1,3-трихлорацетону.....	158
4.2.3. Хімічні властивості 1,1,3-трихлорацетону.....	160
4.2.4. Галузі застосування 1,1,3-трихлорацетону.....	160
4.3. Способи одержання, властивості та використання	
монохлороцтової кислоти ($C_2H_3ClO_2$)	161
4.3.1. Фізичні властивості монохлороцтової кислоти	161
4.3.2. Способи одержання монохлороцтової кислоти	162
4.3.3. Хімічні властивості монохлороцтової кислоти	164
4.3.4. Галузі застосування монохлороцтової кислоти	165
4.4. Способи одержання, властивості та використання трихлор-	
оцтової кислоти ($C_2HCl_3O_2$)	166
4.4.1. Фізичні властивості трихлороцтової кислоти	166

4.4.2. Способи одержання трихлороцтової кислоти	167
4.4.3. Хімічні властивості трихлороцтової кислоти	169
4.4.4. Галузі застосування трихлороцтової кислоти	170
Розділ 5. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузі застосування	
хлорпохідних ароматичних та гетероциклічних вуглеводнів ..	171
5.1. Способи одержання, властивості та використання	
дихлораміну ХБ ($C_6H_4Cl_3NO_2S$)	171
5.1.1. Фізичні властивості дихлораміну ХБ	171
5.1.2. Способи одержання дихлораміну ХБ	172
5.1.3. Хімічні властивості дихлораміну ХБ	173
5.1.4. Галузі застосування дихлораміну ХБ	174
5.2. Способи одержання, властивості та використання	
хлоранілу ($C_6Cl_4O_2$)	175
5.2.1. Фізичні властивості хлоранілу	175
5.2.2. Способи одержання хлоранілу	175
5.2.3. Хімічні властивості хлоранілу	177
5.2.4. Галузі застосування хлоранілу	177
5.3. Способи одержання, властивості та використання	
бензоїлхлориду (C_7H_5ClO)	178
5.3.1. Фізичні властивості бензоїлхлориду	178
5.3.2. Способи одержання бензоїлхлориду	178
5.3.3. Хімічні властивості бензоїлхлориду	180
5.3.4. Галузі застосування бензоїлхлориду	181
5.4. Способи одержання, властивості та використання	
монохлораміну Т ($C_7H_7ClNaO_2S \cdot 3H_2O$)	182
5.4.1. Фізичні властивості монохлораміну Т	182
5.4.2. Способи одержання монохлораміну Т	182
5.4.3. Хімічні властивості монохлораміну Т	184
5.4.4. Галузі застосування монохлораміну Т	184
5.5. Способи одержання, властивості та використання	
бензальхлориду ($C_7H_6Cl_2$)	185

5.5.1. Фізичні властивості бензальхлориду	185
5.5.2. Способи одержання бензальхлориду	185
5.5.3. Хімічні властивості бензальхлориду	186
5.5.4. Галузі застосування бензальхлориду	187
5.6. Способи одержання, властивості та використання	
галоваксу ($C_{10}H_{8-n}Cl_n$ [n=3-4])	188
5.6.1. Фізичні властивості галоваксу	188
5.6.2. Способи одержання галоваксу	188
5.6.3. Галузі застосування галоваксу	189
Розділ 6. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузь	
застосування поліциклічних хлорпохідних	190
6.1 Способи одержання, властивості та використання	
гептахлору ($C_{10}H_5Cl_7$)	190
6.1.1. Фізичні властивості гептахлору	190
6.1.2. Способи одержання гептахлору	190
6.1.3. Хімічні властивості гептахлору	194
6.1.4. Галузі застосування гептахлору	196
6.2. Способи одержання, властивості та використання	
мірексу ($C_{10}Cl_{12}$)	197
6.2.1. Фізичні властивості мірексу	197
6.2.2. Способи одержання мірексу	197
6.2.3. Хімічні властивості мірексу	198
6.2.4. Галузі застосування мірексу	198
Розділ 7. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузь застосування	
поліхлорованих хлорорганічних речовин.....	199
7.1. Способи одержання, властивості та використання	
соволу ($C_{12}H_{10-n}Cl_n$ [n=4-5])	199
7.1.1. Фізичні властивості соволу	199
7.1.2. Способи одержання соволу	200
7.1.3. Хімічні властивості соволу	202
7.1.4. Галузі застосування соволу	202

7.2. Синтез, фізичні і хімічні властивості та області хлорпарафінів	203
7.2.1. Фізичні властивості хлорпарафінів.....	203
7.2.2. Способи одержання хлорпарафінів.....	203
7.2.3. Хімічні властивості хлорпарафінів.....	207
7.2.4. Галузі застосування хлорпарафінів.....	207
Розділ 8. Екологічні проблеми утилізації та переробки хлорорганічних відходів виробництва хлорвмісних сполук	209
8.1. Промислові викиди виробництва вінілхлориду, дихлоретану та інших галогенопохідних.....	211
8.1.1. Утворення хлорорганічних відходів.....	212
8.1.1.1. Ректифікація дихлоретану.....	212
8.1.2. Піроліз дихлоретану.	212
8.1.3. Джерела викидів шкідливих речовин.....	213
8.1.4. Властивості хлорорганічних відходів.....	214
8.1.5. Методи утилізації хлорорганічних відходів.....	222
8.1.5.1. Метод спалювання хлорорганічних відходів	222
8.1.5.2. Опис установки спалювання хлорорганічних відходів..	224
8.1.5.3. Інші методи знешкодження хлорорганічних відходів..	231
8.1.6. Нові методи утилізації хлорорганічних відходів.....	237
8.1.6.1. Хлорування хлорорганічних відходів.....	237
8.1.6.2. Лужне дегідрохлорування хлорорганічних відходів..	238
8.1.6.3. Сополімеризація хлорорганічних відходів.....	241
8.1.6.4. Утилізація хлорорганічних відходів переробкою їх в сірковмісні полімерні продукти, тіоколи.....	244
8.1.7. Висновки по екології утилізації хлорорганічних відходів.....	246
Список літературних джерел	252
Абетковий покажчик	261

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 .

В представленій роботі стисло, але на сучасному рівні викладені фундаментальні основи фізико-хімії хлорорганічних сполук, охарактеризовані типи хлорорганічних сполук, їх класифікація, способи лабораторного одержання та технологічні умови практичного здійснення синтезу в промисловості. Вперше особлива увага приділена екологічним проблемам переробки та утилізації хлорорганічних відходів.

Проведений пошук та аналіз більше 100 літературних джерел, в тому числі 10 монографій і підручників з хімії та технології одержання хлорорганічних сполук відомих авторів Л. А. Ошин., Трегер Ю. А, Андреас Ф., Петров А.А., Гребє К., Бадасян Е. Б., Рахманьков Т. Н., Безобразов Ю. Н., Молчанов А. В., Гара К. А., Н. В. Лазарев і Е. Н. Левина, Гордон Г. Я., Горшин С. Н., Телятников Б. Н., Гофманн В., Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л., Лебедєв Н. Н., Мамедова М., Мельникова Н. Н., Е. Н. Зільберман і Кирпичников П.А. показав, що всі вони написані досить давно, 20–50 років

тому. Виклад усіх зроблений російською та іншими мовами, українською мовою такої книги поки що не надруковано.

В галузі виробництва хлорорганічних продуктів за останні 70 років накопичений великий досвід, проте до цих пір в літературі практично відсутні підручники, присвячені способам та технології синтезу, фізико-хімічним характеристикам і особливо екологічним методам утилізації найбільш поширених хлорорганічних відходів. Автор даної книги поставив мету зібрати і систематизувати наявні в літературі відомості про хлорорганічні продукти, методи та технології їх отримання, фізико-хімічні властивості та екологічні проблеми утилізації хлорорганічних відходів.

При написанні монографії вважалось доцільним зібрати матеріали з кожного класу із тридцяти чотирьох основних представників хлорорганічних речовин в окремі розділи та підрозділи згідно міжнародної класифікації.

Всі наведені в книзі хлорорганічні продукти умовно поділені на насичені хлорпохідні – хлоралкани, ненасичені – хлоровані олефіни, хлоралкадієни, хлоровані спирти, альдегіди, кетони, карбонові кислоти, ароматичні та гетероциклічні сполуки і хлоровані полімери. Крім того, в підручнику наведені властивості не тільки (34) основних, але і (64) побічних продуктів хлорорганічного синтезу.

Основні види хлорорганічних продуктів описані в монографії, починаючи від хлораліфатичних до хлорароматичних та гетероциклічних хлорорганічних сполук до хлорованих олігомерів за принципом ускладнення будови, молекулярної маси та кількості хлору в складі хлорорганічних сполук.

При написанні книги дотримувалися міжнародної хімічної номенклатури, затвердженої Міжнародним союзом теоретичної і прикладної хімії, IUPAC, а там, де це доцільно, використані загальноприйняті назви з раціональної та тривіальної номенклатури. Для більшості хлорорганічних сполук в дужках наведені синоніми назв та найменування торгових марок продуктів, що найчастіше зустрічаються. На початку кожного розділу приведена емпірична формула речовини, його назва і структурна формула.

Пошук необхідної речовини в довіднику проводиться за змістом відповідно до класифікації органічних сполук за відомою назвою і алфавітному покажчику речовин, розташованому в кінці монографії .

З фізичних властивостей хлорорганічних продуктів в роботі наведені температури кипіння і плавлення, густина, в'язкість, коефіцієнт заломлення, розчинність та склад бінарних азеотропних сумішей .

Як правило, для вимірювань фізичних величин прийнята Міжнародна система одиниць (СІ) з використанням інших систем. У довіднику використані загальноприйняті умовні позначення і скорочення.

У розділі «Хімічні властивості» включені основні хімічні перетворення, які можуть відбуватися з даним класом хлорорганічних сполук. У розділі «Методи синтезу» наведені найбільш відомі лабораторні та промислові способи синтезу даної хлорорганічної сполуки.

У підрозділ «Лабораторний метод добування» включені використовувані в лабораторній практиці методи синтезу речовини.

Детально промислове виробництво хлорорганічних речовин описано лише для декілька найбільш використовуваних способів промислового синтезу 1,2-дихлоретану, вінілхлориду, тетрахлоретану, перхлоретилену та хлорорганічних відходів. У цьому ж розділі разом з короткою характеристикою технологічного процесу, принциповою технологічною схемою і її описом, наведено перелік побічних продуктів і методи їх утилізації. Тут же, в підрозділі, наведені також галузі застосування даної хлорпохідної в промисловості, народному господарстві та побуті.

Структура роботи

У передмові обгрунтовано актуальність теми, мета та завдання роботи, практичне значення, основний зміст, структура та обсяг роботи.

У першому розділі описані способи одержання, фізичні і хімічні властивості, технічні вимоги до готового продукту та області застосування хлорпохідних алканів, зокрема: хлористого метилу (CH_3Cl), метиленхлориду (CH_2Cl_2), хлороформу (CHCl_3), чотирьохлористого вуглецю (CCl_4), етилен-

хлоргідрину (C_2H_4ClOH), хлористого етилу (C_2H_5Cl), 1,2-дихлоретану ($C_2H_4Cl_2$), 1,1,2-трихлоретану ($C_2H_3Cl_3$), 1,1,2,2-тетрахлоретану ($C_2H_2Cl_4$), 1,1,1,2,2-пентахлоретану (C_2HCl_5), гексахлоретану (C_2Cl_6).

У даному розділі подана технологічна схема виробництва чотирихлористого вуглецю, її опис, орієнтовна витрата основної сировини.

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 запропонований новий механізм реакції, а також подано опис ходу реакції при використанні каталізатора $FeCl_3(III)$ і $NaCl$. Тут також наводяться технологічні схеми виробництва 1,2-дихлоретану методом оксіхлорування на каталізаторах, 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.

У *другому розділі* розглянуті лабораторні і промислові методи одержання ненасичених хлорорганічних сполук, фізичні і хімічні властивості, домішки в технічному продукті, технічні вимоги до готового продукту та області застосування хлорпохідних алкенів, а саме: вінілхлориду (C_2H_3Cl), вініліденхлориду ($C_2H_2Cl_2$), трихлоретилену (C_2HCl_3), перхлоретилену (C_2Cl_4), хлористого алілу (C_3H_5Cl). У промислових способах виробництва одного з найбільш багатотоннажного хлорорганічного продукту – вінілхлориду подана детальна інформація щодо умов промислового способу синтезу вінілхлориду шляхом термічного піролізу 1,2-дихлоретану. Тут же на основі авторських робіт виведена залежність конверсії піролізу дихлоретану до вінілхлориду від температури, часу контакту з використанням інгібуючих та ініціюючих

добавок – бензолу і хлору. В цьому ж розділі міститься технологічна схема виробництва ще одного багатотоннажного хлорорганічного мономеру – вініліденхлориду рідкофазним дегідрохлоруванням 1,1,2-трихлоретану, де наведені теоретичні витрати основної сировини на 1 т готового продукту, домішки в технічному продукті та технічні вимоги до готового продукту.

У *третьому розділі* подано способи одержання, фізичні і хімічні властивості та області застосування хлорпохідних алкадієнів: гексахлорбутадієну-1,3 (C_4Cl_6), гексахлорциклопентадієну (C_5Cl_6), хлоропрену (C_4H_5Cl).

У *четвертому розділі* описані способи одержання, фізичні і хімічні властивості, технічні вимоги до готового продукту та області застосування хлорпохідних альдегідів, кетонів і карбонових кислот, таких, як: хлоралю (CCl_3COH), 1,1,3-трихлорацетону ($C_3H_3Cl_3O$), монохлороцтової кислоти ($C_2H_3ClO_2$), трихлороцтової кислоти ($C_2HCl_3O_2$).

П'ятий розділ містить інформацію про способи одержання, фізичні і хімічні властивості, технічні вимоги до готового продукту та області застосування хлорпохідних ароматичних та гетероциклічних вуглеводнів, зокрема: дихлораміну-ХБ ($C_6H_4Cl_3NO_2S$), хлоранілу ($C_6Cl_4O_2$), бензоїлхлориду (C_7H_5ClO), монохлораміну-Т ($C_7H_7ClNNaO_2S \cdot 3H_2O$), бензальхлориду ($C_7H_6Cl_2$) і галоваксу ($C_{10}H_{8-n}Cl_n [n=3-4]$).

У *шостому розділі* розглянуті способи одержання, фізичні і хімічні властивості, технічні вимоги до готового продукту та області застосування гетеро- та поліциклічних хлорпохідних, таких, як: гептахлору ($C_{10}H_5Cl_7$) та мірексу ($C_{10}Cl_{12}$).

Сьомий розділ містить опис способів одержання, фізичних і хімічних властивостей, технічні вимоги до готового продукту та галузі застосування таких хлорпохідних олігомерів: соволу ($C_{12}H_{10-n}Cl_n [n=4-5]$) та хлорпарафінів.

В *останньому – восьмому розділі* автором вперше в літературі детально описані різні екологічні проблеми методів утилізації та переробки хлорорганічних відходів виробництва та індивідуальних хлорвмісних органічних сполук різних класів. У даному розділі описані методи утилізації хлорорганічних

нічних відходів, які найчастіше використовуються на виробництвах, зокрема: регенерація, окислення, різні варіанти спалювання, хімічна і плазмохімічна переробка, відновлювальний піроліз, електрокрекінг, газофазне каталітичне гідрування, біологічна деградація. В цьому ж розділі подається інформація щодо нових методів переробки та утилізації хлорорганічних відходів, запропонованих автором, а саме: хлорування, лужне дегідрохлорування, дегідрохлорування хлорорганічних відходів з подальшою сополімеризацією одержаних продуктів з ненасиченою фракцією C_5-C_9 виробництва олефінового заводу, а також утилізація хлорорганічних відходів переробкою їх в сірко-вмісні полімерні продукти – тіоколи.

Монографія складається з анотації, передмови, восьми розділів, списку використаних літературних джерел. Додатково робота містить алфавітний покажчик всіх хлорорганічних сполук, згаданих в роботі. Робота викладена на 265 сторінках і містить 14 малюнків технологічних схем, 15 таблиць, 611 хімічних перетворень і реакцій та 137 посилань на літературні джерела, в тому числі 40 авторських публікацій.

Автор вдячний рецензентам за ретельний перегляд рукопису монографії та цінні зауваження, що сприяли її покращенню.

Цю книгу автор присвячує своєму керівнику, вчителю і наставнику – засновнику та першому завідувачу кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, академіку АТН України і Росії, доктору технічних наук, професору Хаберу Миколі Васильовичу.

Розділ 1. Синтез, фізичні і хімічні властивості та області застосування хлорпохідних алканів

1.1. Способи одержання, властивості та використання хлористого метилу (хлорметан, метилхлорид, фреон-40, хладон-40) (CH_3Cl)

1.1.1. Фізичні властивості хлористого метилу

Безбарвний газ з легким ефірним солодкуватим запахом; т.кип. – 23,76 °С, т.пл. – 96,7 °С. Молекулярна маса – 50,49.

Густина рідини

t, °С	0	20
ρ , кг/м ³	945	912

Коефіцієнт заломлення

t, °С	-10
n_D^t (рідини).....	1,3661
Коефіцієнт заломлення пари при 25°С.....	1,0007.

Розчинність хлористого метилу

Температура, °С	15	30	45	60
Розчинність CH_3Cl у воді, %	0,900	0,652	0,436	0,246

Розчинність води в хлористому метилі при -11,5 °С складає 0,026 %, а при +25°С – 0,0125 %.

Хлористий метил – вибухо- і пожежонебезпечний продукт :

Температура, °С

спалахування	<0
самозаймання	632

Область займання парів у повітрі, %

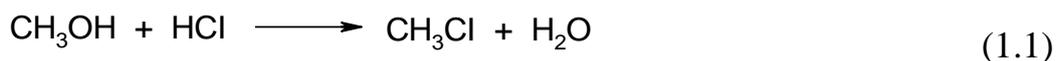
7,6-19,0

Відносно легкий наркотик, досить отруйний, особливо для центральної нервової системи, викликає гострі і хронічні отруєння. Перебування на протязі 2 год в приміщенні, що містить 2 % (мас.ч.) хлористого метилу, може привести

до смертельного отруєння. ГДК парів в повітрі робочої зони виробничих приміщень 5 мг/м^3 .

1.1.2. Способи одержання хлористого метилу

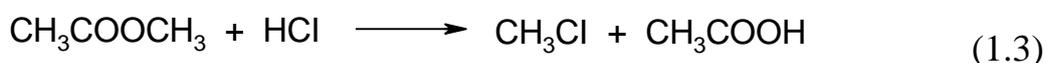
1. Взаємодія метилового спирту і хлористого водню в газовій чи рідкій фазі в присутності каталізатора (хлористий цинк на носіях):



2. Хлорування метану:



3. Взаємодія метилацетату і хлористого водню:



Лабораторний метод одержання хлористого метилу

Хлористий водень і метиловий спирт змішуються у співвідношенні рівному 1,1: 1 і направляються у реакційну трубку, заповнену каталізатором. Каталізатором є хлористий цинк (10–15 % ZnCl_2 на активованому вугіллі). Реакція (1.1) протікає при $250\text{--}300^\circ\text{C}$. Об'ємна швидкість реакційних газів 300 год^{-1} . Після охолодження реакційний газ промивається водою, сушиться на силікагелі і хлористий метил виморожується в посудинах Дюара. Вихід продукту складає 95 % в перерахунку на вихідний метиловий спирт.

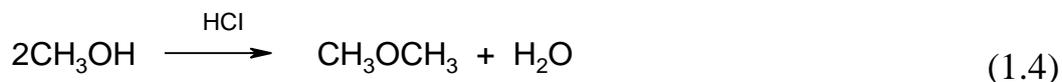
Промислові способи виробництва хлористого метилу

В промисловому масштабі хлористий метил добувають методом газофазної взаємодії метилового спирту з хлористим воднем в присутності хлористого цинку на носіях за реакцією (1.1).

Процес складається в основному із трьох стадій:

- 1) синтез хлористого метилу,
- 2) очистка хлористого метилу,
- 3) осушка, компресування і зрідження продукту.

Домішки, що утворюються в технічному продукті при промисловому виробництві: метиловий спирт, вінілхлорид, диметиловий ефір (1.4), хлористий етил (1.5):

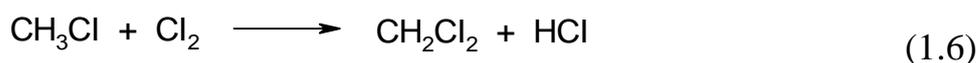


Технічні вимоги до готового продукту – хлористого метилу

	Сорт 1	Сорт 2
Зовнішній вигляд зрідженого хлористого метилу	Безбарвна	рідина
Реакція середовища	Нейтральна	
Вміст, % (об.)		
метилового спирту і карбонільних сполук	-	-
нелеткого залишку % (мас.), не більше	0,015	0,02
води, не більше	0,01	0,02
вінілхлориду, не більше	0,005	0,01
диметилового ефіру, не більше	0,001	0,001
ацетилену, не більше	0,0005	0,001
оксиду вуглецю, не більше	0,001	0,001
диоксиду вуглецю, не більше	0,0005	0,005

1.1.3. Хімічні властивості хлористого метилу

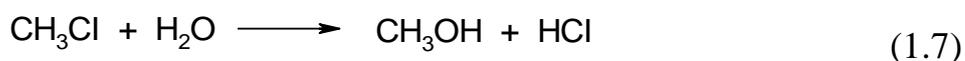
1. Галогенування. Хлористий метил хлорується в рідкій або газовій фазі до метиленхлориду і далі до хлороформу і чотирьоххлористого вуглецю:



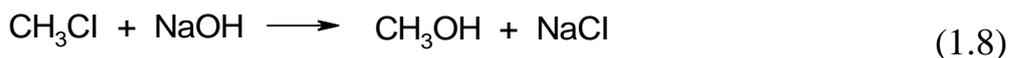
Рідкофазне хлорування проходить в середовищі інертного розчинника при фотохімічному ініціюванні. Газофазне хлорування може проходити в об'ємі при 400–500 °С і двох-, трьохкратному надлишку хлористого метилу чи на каталізаторі при 200–300 °С. В останньому випадку відношення хлористого метилу і хлору може бути близьким до стехіометричного.

В аналогічних умовах проходить йодування і бромовання.

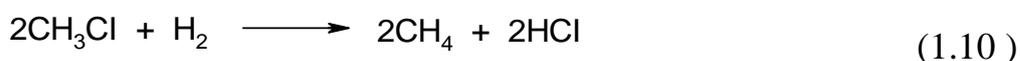
2. Гідроліз. В рідкому стані хлористий метил в присутності вологи повільно гідролізується в метиловий спирт і хлористий водень :



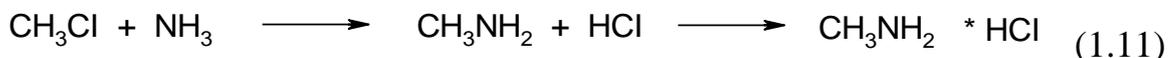
При контакті з лугами гідроліз іде з великою швидкістю, при цьому утворюється і диметиловий ефір:



3. Відновлення. При дії водню в присутності каталізаторів (Pd, Pt) відновлюється до метану:



4. Амінування. Хлористий метил реагує з аміаком в спиртовому розчині чи в газовій фазі .В залежності від умов реакції можуть утворюватися в різному співвідношенні метиламін, диметиламін, триметиламін і тетраамонійхлорид, а також гідрохлориди амінів:



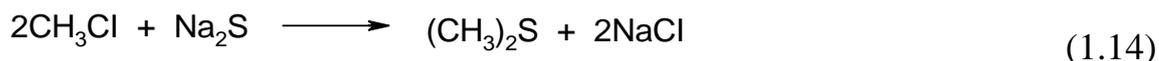
З третинними амінами хлористий метил дає четвертинні похідні:



5. Ціанування. З ціанідами металів хлористий метил утворює метилнітрил:



6. Дія сульфиду натрію. При взаємодії хлористого метилу з сульфідом натрію (чи калію) утворюється диметилсульфід:



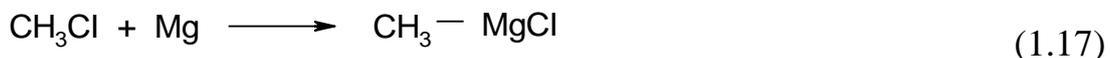
7. Алкілування. В присутності хлористого алюмінію хлористий метил алкілує ароматичні сполуки, наприклад, до толуолу:



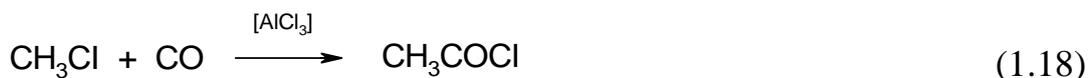
8. Дія натрію. В сухому ефірному розчині хлористий метил реагує з металічним натрієм за реакцією В'юрца, даючи етан:



9. Дія магнію. При дії магнію у безводному диетиловому ефірі утворюється метилмагній хлорид (реактив Гриньяра):



10. Дія оксиду вуглецю. Хлористий алюміній каталізує реакцію хлористого метилу і оксиду вуглецю з утворенням ацетилхлориду:



1.1.4. Галузі застосування хлористого метилу

Хлористий метил застосовується в основному для добування метилхлорсиланів у виробництві силоксанів, тетраметилсвинцю, метилцелюлози, в менших кількостях для добування четвертинних амонієвих сполук. У великих кількостях він використовується як розчинник в процесі добування бутилкаучуку.

1.2. Способи одержання, властивості та використання метиленхлориду (дихлорметан, хлористий метилен, фреон-30, хладон-30, (CH₂Cl₂))

1.2.1. Фізичні властивості метиленхлориду

Безбарвна прозора рідина з солодкуватим запахом; т.кип. – 40,1 °С, т.пл. – 96,7 °С. Молекулярна маса – 84,93.

Густина рідини

t, °С	0	20	60
ρ, кг/м ³	1378	1336	1248

Коефіцієнт заломлення

t, °С	0	20	25
n _D ^t (рідина).....	1,4361	1,4244	1,4212

Коефіцієнт заломлення пари при 25°С рівний n_D=1,0011

Розчинність метиленхлориду

Температура, °С	15	20	30	45	60
Розчинність CH ₂ Cl ₂ у воді %	2,5	2,0	1,56	0,88	0,53
Температура, °С	0	20	25	30	
Розчинність води у CH ₂ Cl ₂ , %	0,085	0,142	0,170	0,196	
Температура, °С	-10	0	25		
Розчинність хлористого водню в CH ₂ Cl ₂ , %		1,375	0,788	0,565	
Температура, °С	-19	0	10	25	
Розчинність хлору в CH ₂ Cl ₂ , %	42,60	20,60	14,95	9,45	

З водою метиленхлорид утворює азеотропну суміш, температура кипіння якої 38,1 °С, вміст води в суміші 1,5 % (мол).

Метиленхлорид – вибухо- і пожежонебезпечний продукт, не сильно токсичний, температура, °С

спалахування

14

самозаймання

556

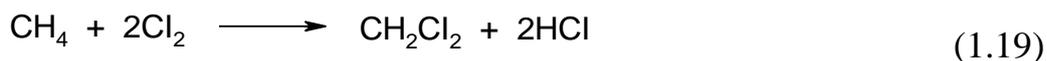
Область займання парів у повітрі, % (об.)

12–22

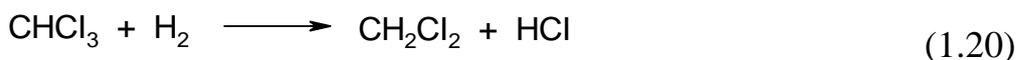
Володіє наркотичною і подразнюючою дією на шкіру і слизові оболонки. ГДК пари в повітрі робочої зони виробничих приміщень 50 мг/м^3 , ГДК у воді водоймів санітарно-побутового водокористування $7,5 \text{ мг/л}$.

1.2.2. Способи одержання метиленхлориду

1. Хлорування метану (чи метилхлориду):



2. Відновлення хлороформу (або чотирехлористого вуглецю):



Лабораторний метод одержання метиленхлориду

Для добування метиленхлориду хлоруванням метану за реакцією (1.19) в кварцевий реактор (діаметр 25 мм), обладнаний електрообігрівом, завантажують 150 мл каталізатора (силікагель, каолін чи ін.). Знизу через фільтр Шотта подають метан і хлор зі швидкістю 12 л/год на протязі 4 год. Реакція проходить в псевдокиплячому шарі каталізатора при $370\text{--}380^\circ\text{C}$.

Після видалення хлористого водню і непрореагованого хлору 5 %-ним розчином лугу і осушки над прокаленим хлористим кальцієм в скруберах реакційний газ містить 32–35 % метиленхлориду (рахуючи на суму хлорметанів). Хлорметани конденсуються в уловлювачах, захоплених сухим льодом в ацетоні. Після перегонки вихід метиленхлориду складає біля 50 г.

Промислові способи виробництва метиленхлориду

В промисловому масштабі метиленхлорид добувають хлоруванням метану в об'ємі чи на каталізаторі за реакцією (1.19).

Процес одержання метиленхлориду (разом з хлороформом) хлоруванням метану в об'ємі складається із наступних основних стадій:

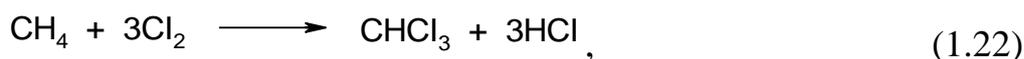
- 1) очистка метану,
- 2) хлорування в об'ємі,
- 3) абсорбція хлористого водню і добування соляної кислоти,
- 4) нейтралізація реакційного газу,
- 5) компресування і осушка реакційного газу,

- б) випарювання рециркуляційних газів,
- 7) виділення метиленхлориду,
- 8) очистка і видалення хлороформу .

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



хлороформ



Технічні вимоги до готового продукту – метиленхлориду

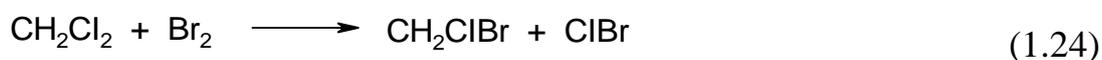
	Марка А	Марка Б
Зовнішній вигляд	Безбарвна рідина	
Густина, кг/м ³	1324–1330	1324–1330
Температурні межі, в яких повинні відганятися не		
менше 95% CH ₂ Cl ₂ за об'ємом, °С	39–40,5	38–42
Вміст, % не більше		
води	0,05	0,05
сухого залишку	0,01	0,01
заліза	0,005	0,005
Кислотність в перерахунку на HCl, % не більше	0,01	0,01

1.2.3. Хімічні властивості метиленхлориду

1. Галогенування. Метиленхлорид хлорується в рідкій фазі при ініціюванні і в газовій фазі в об'ємі чи на каталізаторі з добуванням хлороформу і чотирихлористого вуглецю, наприклад:



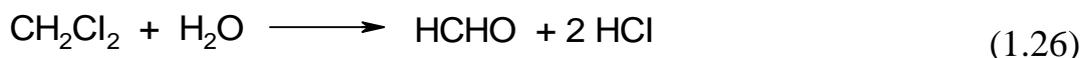
В присутності алюмінію при 25-30 °С метиленхлорид з бромом утворює бромхлорметан:



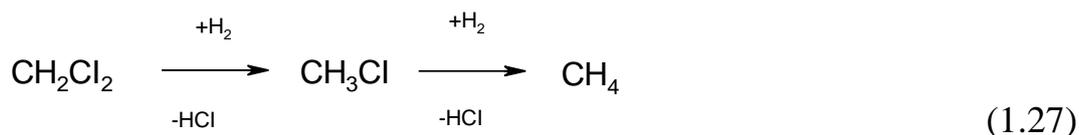
Йодування протікає при 200 °С з утворенням метилен йодиду:



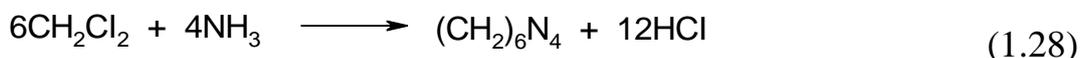
2. Гідроліз. При нагріванні до 140–170 °С метиленхлорид з водою утворює формальдегід і хлористий водень:



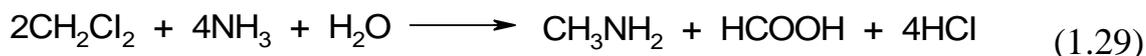
3. Відновлення. В присутності каталізаторів, таких, як: Pd, Pt, Ni метиленхлорид відновлюється воднем до хлористого метилу, метану:



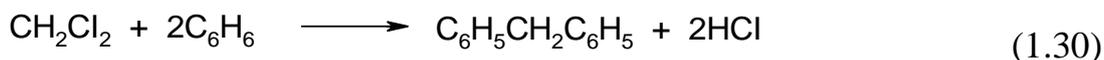
4. Амінування. При нагріванні зі спиртовим розчином аміаку до 100–125 °С утворюється гексаметилентетрамін:



З водним розчином аміаку при 200 °С метиленхлорид утворює метиламін, мурашину кислоту і хлористий водень:

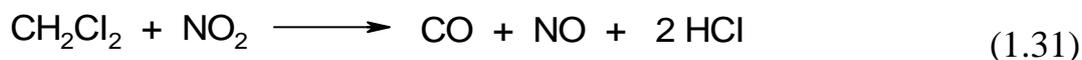


5. Алкілування. В присутності хлористого алюмінію з ароматичними сполуками, наприклад з бензолом, дає дифенілметан:



6. Дія натрію. З металічним натрієм вступає в реакції Вюрца.

7. Дія диоксиду азоту. Метиленхлорид реагує в газовій фазі при 270 °С з диоксидом азоту:



1.2.4. Галузі застосування метиленхлориду

Метиленхлорид в основному використовується як розчинник для зняття фарб, знежирювання металічних поверхонь, у фотокінопромисловості для обробки плівок. Крім того, він застосовується в якості холодоагенту, як добавка до аерозолів та проміжний продукт хлорорганічного синтезу.

1.3. Способи одержання, властивості та використання хлороформу (трихлорметан, фреон-20, хладон-20)



1.3.1. Фізичні властивості хлороформу

Безбарвна прозора рідина з різким солодкуватим запахом; т.кип. 61,2 °С, т.пл. – 63,5 °С. Молекулярна маса хлороформу – 119,38.

Густина рідини

t, °С	-20	15	20	25	60
ρ , кг/м ³	1564	1498	1483	1475	1394

Коефіцієнт заломлення

t, °С	15	20	25
n_D^t (рідини)	1,4506	1,4486	1,4433

Коефіцієнт заломлення пари $n_D^0=1,0014$

Розчинність хлороформу

Температура, °С	15	30	45	60		
Розчинність CHCl_3 у воді, %	0,482	0,320	0,205	0,130		
Температура, °С	-25	-15	-1	3	11	17
Розчинність води у CHCl_3 , % ...	0,006	0,009	0,014	0,019	0,043	0,061
Температура, °С	-10	0	25	20		
Розчинність хлористого водню в CHCl_3 , % ...	1,47	0,91	0,687	0,55		
Температура, °С	-16	0	10	25		
Розчинність хлору в CHCl_3 , %	39,40	20,80	12,82	7,65		

З водою хлороформ утворює азеотропну суміш, температура кипіння якої 56,2 °С; вміст води в суміші 2,6 % (мол).

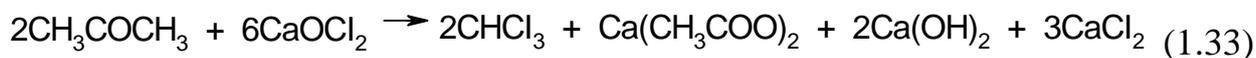
Хлороформ – негорючий продукт, вибухо- і пожежонебезпечний. Володіє наркотичними властивостями, токсично діє на внутрішні органи, накопичуючись в печінці, подразнює шкіру, викликаючи іноді екземи, дерматити. ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень складає 20 мг/м³.

1.3.2. Способи одержання хлороформу

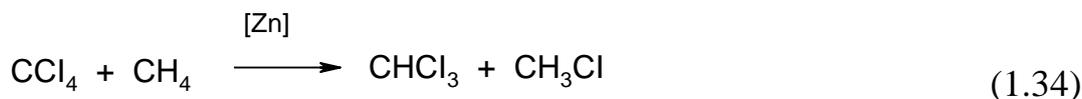
1. Хлорування метану:



2. Взаємодія ацетону, етилового спирту або метилацетату із хлорним вапном:



3. Відновлення чотирихлористого вуглецю парафіновими вуглеводнями $\text{C}_1\text{-C}_3$ чи їх хлорпохідними в присутності цинку:



Лабораторний метод одержання хлороформу

Хлороформ одержують з ацетону і хлорного вапна за реакцією (1.33). Хлорне вапно повільно додають у воду при сильному перемішуванні, співвідношення хлорне вапно до води складає 1:3. До отриманої в реакційній колбі суспензії хлорного вапна доливають 10 % ацетону (від маси хлорного вапна). Реакційну суміш нагрівають до 61–62 °С, хлороформ, що утворюється, відганяється. В міру відгонки хлороформу температура в колбі поступово підвищується. Отриманий хлороформ очищають, обробляючи його концентрованою сірчаною кислотою і переганяючи над безводним негашеним вапном. Вихід хлороформу дорівнює приблизно 90 %, в перерахунку на завантажений ацетон.

Промислові способи виробництва хлороформу

У промисловому масштабі хлороформ одержують як хлоруванням метану за реакцією (1.32) або чотирихлористого вуглецю за реакцією 1.34, так і з хлоралю. Однак останній метод є застарілим, з поганими техніко-економічними показниками. Процес одержання хлороформу разом з метиленхлоридом і чотирихлористим вуглецем хлоруванням метану в псевдозрідженому шарі каталізатора складається з наступних стадій:

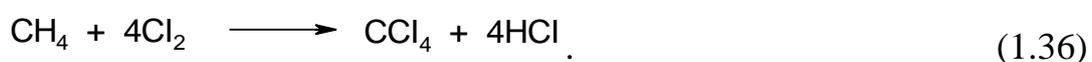
1) очистка метану,

- 2) хлорування у псевдозрідженому шарі каталізатора,
- 3) пиловловлення і відпарювання кислих газів,
- 4) ректифікація хлорметанів з виділенням товарних продуктів,
- 5) абсорбція хлористого водню,
- 6) нейтралізація й осушка рециркуляційного реакційного газу,
- 7) компресування і конденсація хлорметанів.

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



чотирихлористий вуглець



Технічні вимоги до готового продукту – хлороформу

	Вищий сорт	Сорт 1	Сорт 2
Зовнішній вигляд	Безбарвна прозора рідина		
Густина при 20 °С, кг/м ³	1487–1492	1485–1492	1485–1492
Вміст, %, сухого залишку, не більше..	0,0006	0,0008	0,002
води	0,035	0,050	0,060
домішок, хроматог. метод . .	0,04	1,5	4,0
в тому числі			
чотирихлористого вуглецю .	0,03	0,8	3,0
1,1-дихлоретану	0,002	-	-
хлористого етилу	0,002	} 0,7	} 1,0
метиленхлориду	0,002		
Вміст альдегідів	Не нормується		
Кислотність в перерахунку на			
HCl, %, не більше	0,002	0,002	0,002

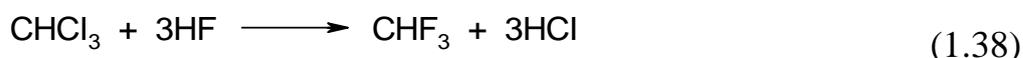
1.3.3. Хімічні властивості хлороформу

1. Галогенування. Хлороформ хлорується в рідкій фазі в присутності ініціаторів чи фотохімічно у газовій фазі в присутності каталізаторів до чотирьохлористого вуглецю:

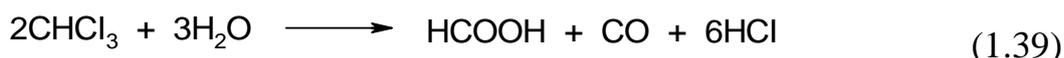


При температурах близько 250 °С і дії бром утворюються бромхлорметани – CCl_3Br , CCl_2Br_2 , CClBr_3 .

Вільний фтор не діє на хлороформ. При взаємодії з фтористим воднем в присутності фторидів металів (наприклад, сурми) утворюється трифторметан:



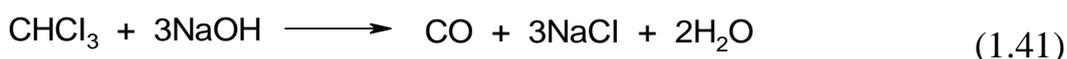
2. Гідроліз. Від дії води при нагріванні хлороформ розкладається з утворенням мурашиної кислоти, окису вуглецю і хлористого водню:



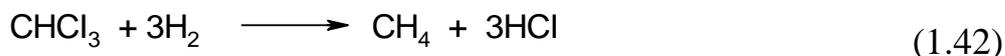
При дії розведеного розчину гідроксиду натрію (чи калію) утворюється мурашинокислий натрій (чи калій):



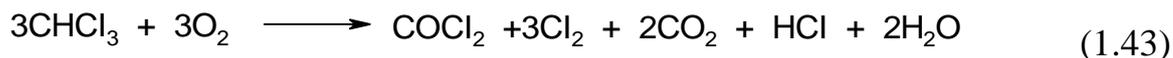
Дія концентрованого луку веде до утворення оксиду вуглецю:



3. Відновлення. На каталізаторах, таких, як Pd, Pt хлороформ відновлюється при надлишку водню до метану:



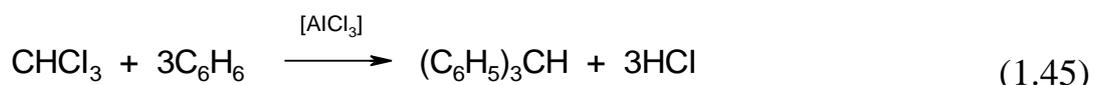
4. Окислення. На світлі хлороформ повільно окиснюється киснем повітря до фосгену і хлору:



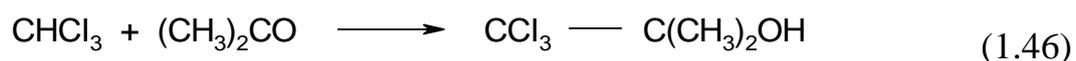
5. Амінування. При дії аміаку і гідроксиду калію утворюється ціанистий калій:



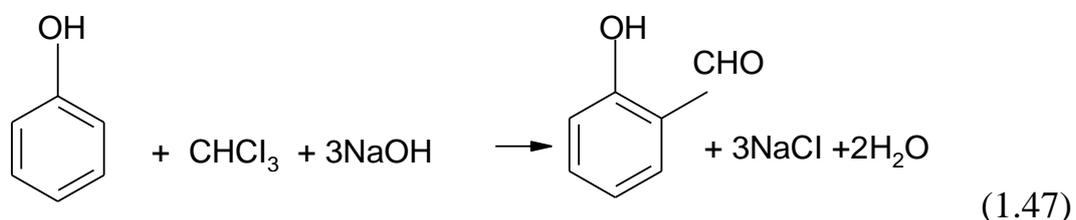
6. Алкілування. У присутності хлористого алюмінію хлороформ вступає в реакцію алкілування з ароматичними сполуками, наприклад до трифенілметану:



7. Дія ацетону. У присутності гідроокисів лужних металів хлороформ конденсується з ацетоном, даючи 1,1,1-трихлор-2,2-диметилетанол-2:



8. Реакція Реймера–Тімана. Хлороформ реагує з фенолами в лужних розчинах, утворюючи ароматичний о-гідросібензальдегід :



9. Піроліз. Хлороформ піролізується в газовій фазі при температурах вище 450 °С, при цьому утворюється перхлоретилен і хлористий водень:



10. Дія диоксиду азоту. Хлороформ при дії диоксиду азоту окиснюється з утворенням фосгену, а також оксиду азоту і хлористого водню:



1.3.4. Галузі застосування хлороформу

Більше 90 % хлороформу використовується для виробництва фреонів і фторопластів. В невеликих кількостях він застосовується як розчинник в фармацевтичній промисловості для екстракції природних біологічно активних речовин, а також для фумігації ґрунтів і як напівпродукт органічного синтезу.

1.4. Способи одержання, властивості та використання чотирихлористого вуглецю (тетрахлорметан, перхлорметан, фреон-10, хладон-10) (CCl₄)

1.4.1. Фізичні властивості чотирихлористого вуглецю

Безбарвна прозора рідина з різким солодкуватим запахом;

т.кип. – +76,75 °С, т.пл. – +22,96 °С. Молекулярна маса – 153,83.

Густина рідини

t, °С	-20	0	15	20
ρ, кг/м ³	1668	1632	1602	1595

Коефіцієнт заломлення

t, °С	12	15	20	25
n _D ^t (рідини).....	1,4674	1,4691	1,4603	1,4570

Коефіцієнт заломлення пари при 20 °С рівний 1,0018

Розчинність

Температура, °С	0	10	15	30	45	60
Розчинність CCl ₄ у воді, % ...	0,097	0,085	0,081	0,045	0,025	0,014
Температура, °С	0	10	20	30	40	
Розчинність води у CCl ₄ , %	0,005	0,007	0,008	0,011	0,015	
Температура, °С	-7	0	10	20		
Розчинність хлористого водню в CCl ₄ , % ...	0,681	0,484	0,386	0,360		
Температура, °С	-20	-12	0	5	10	15
Розчинність хлору в CCl ₄ , % ...	67,0	39,8	20,0	16,6	13,95	11,58
					8,65	

З водою чотирихлористий вуглець утворює азеотропну суміш, температура кипіння якої 66 °С, вміст води в суміші 4,1 % (мол).

Чотирихлористий вуглець негорючий, вибухо- і пожежонебезпечний. При зіткненні з відкритим полум'ям чи розпеченими предметами розкладається з виділенням фосгену.

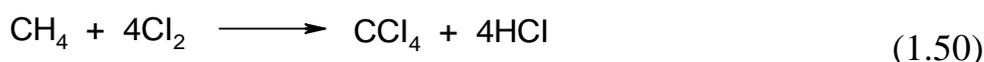
Гранично допустимі концентрації парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень – 20 мг/м³, в атмосферному повітрі населених пунктів

максимальна разова ГДК=4 мг/м³ і середньодобова ГДК=2 мг/м³, у воді водойм санітарно-побутового водокористування ГДК= 0,3 мг/л.

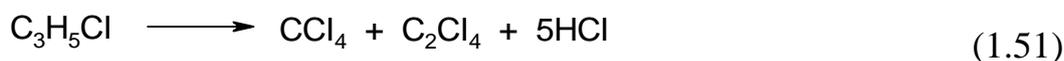
Чотирихлористий вуглець отрутний. Отруйну дію він викликає при вдиханні пари, при попаданні всередину організму через шлунково-кишковий тракт чи при всмоктуванні через шкірні покриви і слизові оболонки.

1.4.2. Способи одержання чотирихлористого вуглецю

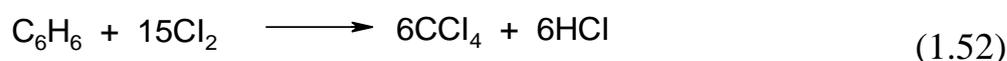
1. Хлорування метану:



2. Вичерпне хлорування парафінових вуглеводнів C₁-C₃ чи їх хлорпохідних (зазвичай разом з перхлоретиленом), наприклад:



3. Високотемпературне хлорування ароматичних вуглеводнів чи їх хлорпохідних (можна будь-яких інших вуглеводнів і їх хлорпохідних) при тиску до 20,2 МПа:



4. Хлорування сірковуглецю:



5. Синтез з фосгену в присутності активованого вугілля:



Лабораторний метод одержання чотирихлористого вуглецю

Чотирихлористий вуглець одержують хлоруванням сірковуглецю за реакцією (1.53) в присутності моноклористої сірки.

У реакційну колбу завантажують сірковуглець і моноклористу сірку в співвідношенні, рівному (4–5):1. Як каталізатор додають залізну стружку. Хлор пропускають через реакційну суміш при 30 °С до повної конверсії сірковуглецю. Чотирьоххлористий вуглець відганяється з продуктів реакції, потім його нейтралізують содою і сушать над силікагелем. Вихід продукту складає 99,9 % зі ступенем чистоти більше 95 %.

Промислові способи виробництва чотирихлористого вуглецю

У промисловому масштабі чотирихлористий вуглець одержують різними методами, а саме: хлоруванням сірковуглецю, хлоруванням метану (див. Одержання хлороформу), разом з перхлоретиленом вичерпне хлорування вуглеводнів C_1 - C_3 чи їх хлорпохідних (див. одержання перхлоретилену), а також високотемпературне хлорування будь-яких вуглеводнів чи їх хлорпохідних при тиску до 20,2 МПа. Процес хлорування сірковуглецю застарів і має істотні недоліки (незважаючи на мінімальну витрату хлору), пов'язані з участю отруйного і вогнебезпечного сірковуглецю, а також із багатостадійністю.

Процес одержання чотирихлористого вуглецю хлоруванням вуглеводнів (1.50) чи їх хлорпохідних (1.51) при високих температурах і тисках складається з наступних стадій:

- 1) підготовка сировини,
- 2) реакція хлорінолізу,
- 3) очищення продуктів реакції.

Технологічна схема виробництва чотирихлористого вуглецю (рис. 1.1)

Вихідні хлоровані сполуки надходять у колону поз.1, рис.1.1 де розділяються на легко- і висококиплячі продукти. Висококиплячі продукти проходять плівковий випарник поз.2.

Сажа і смола, що залишилися після випаровування, відправляються на спалювання. Легкокиплячі продукти осушуються в апараті поз.3 силікагелем чи алюмогелем. Далі очищені легко- і висококиплячі продукти надходять через підігрівач поз.4 у реактор поз.5, рис.1.1. Туди ж подається осушений в апараті поз.9 хлор. Реакція протікає при 550–600 °С і тиску 18,18–20,2 МПа. У цих умовах практично всі хлорвуглеводні перетворюються в чотирихлористий вуглець.

Реакційна суміш, що складається з чотирихлористого вуглецю, непрореагованого хлору і хлористого водню, надходить після охолодження в холодильниках у колону поз.6, рис.1.1 для розділення від висококилячих продуктів, що повертаються в реактор поз.5. Звільнена від висококилячих

сполук реакційна маса надходить у колону поз.7, де відтпарюються кислі гази. З верхньої частини колони поз.7 відбирається чистий хлористий водень, а із середини – суміш хлору і чотирехлористого вуглецю, що направляєється на хлорування. Остаточо чотирехлористий вуглець очищається в колоні поз.8, кубова рідина з якої повертається в реактор. Колони поз.6 і поз.7 працюють під тиском близько 20,2 МПа.

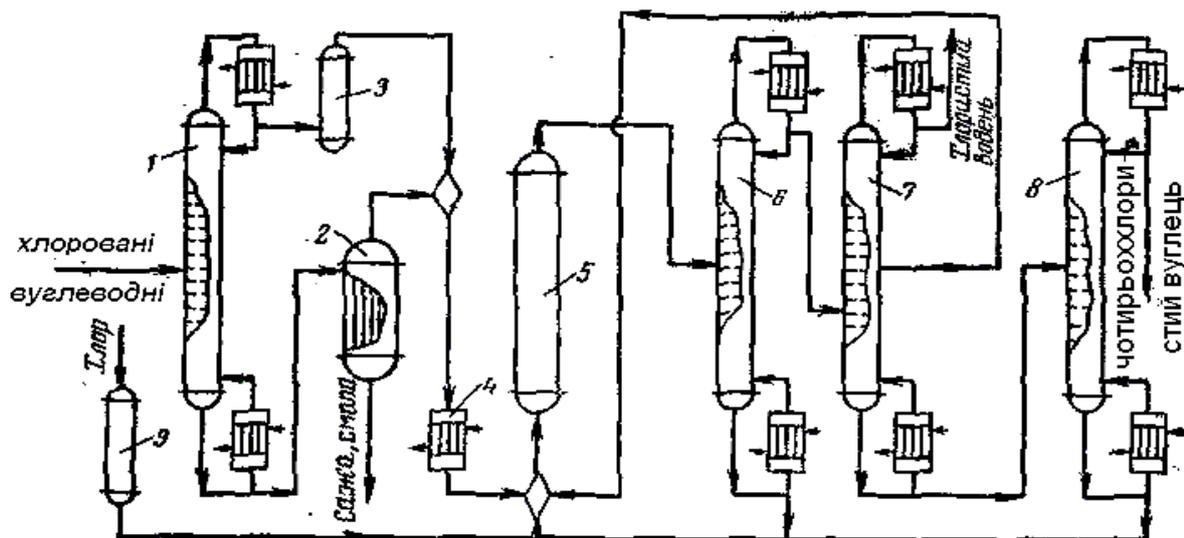
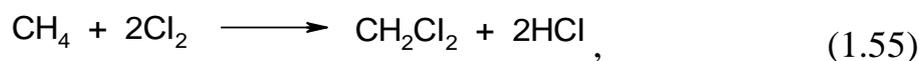


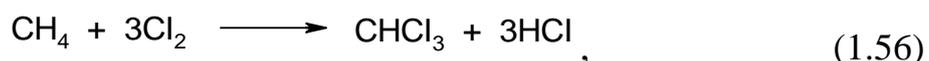
Рис. 1.1. Принципова блок-схема одержання чотирехлористого вуглецю при високих температурах і тисках:

1, 6, 7, 8 – ректифікаційні колони; 2 – випарник; 3, 9 – осушувачі; 4 – підігрівач; 5 – реактор.

Домішки, що утворюються в технічному продукті чотирехлористого вуглецю при промисловому виробництві: метиленхлорид



хлороформ



тетрахлоретилен



Орієнтовна витрата основної сировини. На 2 т метану витрачається 3,3 т хлору, при цьому виходить 3 т чотирехлористого вуглецю й 1,3 т хлористого водню та 1 т відходів хлорорганічних виробництв, що складаються на

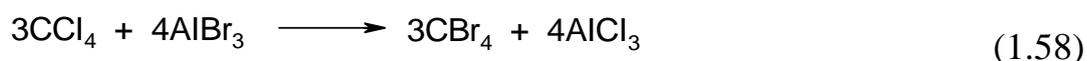
половину з 1,2-дихлоретану, на третину із суміші гексахлоретану і гексахлорбензолу й решту – із легкокиплячих хлорорганічних сполук.

Технічні вимоги до готового продукту – чотирьохлористого вуглецю

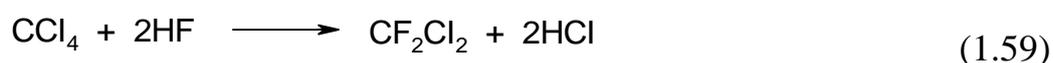
	Вищий сорт	Сорт 1	Сорт 2
Зовнішній вигляд	Безбарвна прозора рідина		
Густина при 20 °С, кг/м ³	1593–1597		
Вміст, %, не більше води	0,004	0,005	0,006
залишку після випарювання, %	0,0006	0,002	0,004
вуглеводнів і їх хлорпохідних.	0,001	0,01	0,03
домішок, які визначаються газохроматографічним методом	0,05	0,10	0,14
в тому числі хлороформу	0,02	0,04	0,06
Сумарний вміст вільного хлору і фосгену	Витримує дослідження		
Кислотність в перерахунку на НСІ, %, не більше	0,0005	0,001	0,002

1.4.3. Хімічні властивості чотирьохлористого вуглецю

1. Галогенування. При дії на чотирьохлористий вуглець бромистого алюмінію при 100 °С утворюється тетрабромметан:



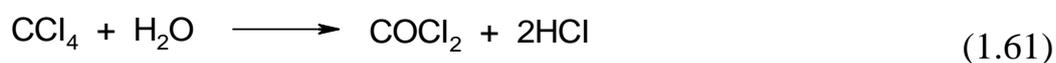
Дія фтористого водню в присутності п'ятихлористої сурми при 250-300 °С і тиску 0,5-0,7 МПа приводить до утворення дифтордихлорметану:



2. Гідроліз. При нагріванні з водою до 250 °С чотирьохлористий вуглець гідролізується:



У випадку нестачі води утвориться фосген:

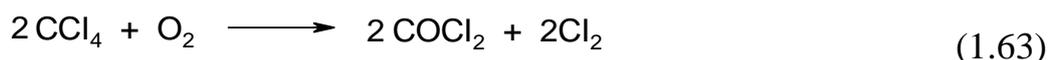


3. Відновлення. У присутності цинку чотирихлористий вуглець відновлюється до хлороформу:

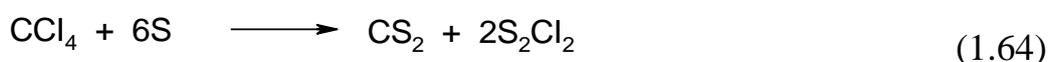


У більш жорстких умовах продуктом відновлення є метан.

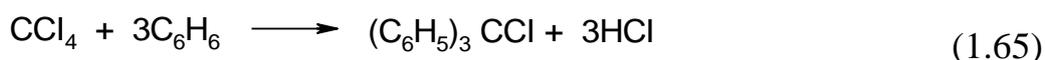
4. Окислення. У присутності заліза при температурах вище 300 °С чотирихлористий вуглець окислюється з утворенням фосгену і вільного хлору:



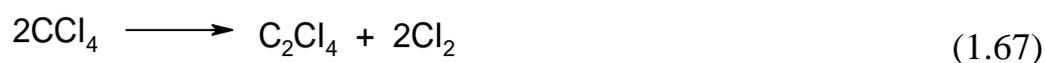
5. Сульфування. Чотирихлористий вуглець реагує із сіркою при 200–250 °С з утворенням сірковуглецю і дихлористої сірки:



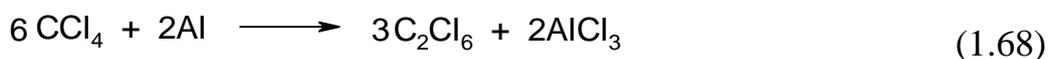
6. Алкілування. У присутності хлористого алюмінію чотирихлористий вуглець алкілує ароматичні сполуки, даючи, наприклад, з бензолом трифенілхлорметан:



7. Піроліз. При нагріванні чотирихлористого вуглецю вище 600 °С утворюється перхлоретилен чи гексахлоретан або суміш з виділенням вільного хлору:



8. Дія алюмінію. Чотирихлористий вуглець реагує з амальгамованим алюмінієм з утворенням гексахлоретану:



1.4.4. Галузі застосування чотирихлористого вуглецю

Найважливішою областю застосування чотирихлористого вуглецю є його використання у виробництві фреонів-12 і 11 (більше 90 %). Він застосовується також для виділення заліза і інших металів із піриту, в якості фуміганту для протравлювання зерна, а також в хлорорганічному синтезі.

1.5. Способи одержання, властивості та використання хлористого етилу (етилхлорид, 1-хлоретан) (C_2H_5Cl)



1.5.1. Фізичні властивості хлористого етилу

Безбарвний газ тяжчий за повітря; т.кип. 12,27 °С, т.пл. – 138,3 °С.

Молекулярна маса 64,52

Густина рідини хлористого етилу

t, °С	-20	0	15	20	25
ρ , кг/м ³	956,0	921,0	902,08	880,0	870,6

Відносна густина парів за повітрям -2,23.

Коефіцієнт заломлення хлористого етилу

t, °С	-60	-40	-20	0	10
n_D^t (рідини).....	1,4142	1,4085	1,3913	1,3790	1,3742

Коефіцієнт заломлення пари при 25 °С рівний 1,0010.

Розчинність хлористого етилу

Температура, °С	0	17,5	20
Розчинність C_2H_5Cl у воді, %	0,450	0,574	0,574
Температура, °С	0	21	50
Розчинність води у C_2H_5Cl , %	0,070	0,483	0,360

З водою хлористий етил утворює азеотропну суміш, температура кипіння якої 11,8°С, з вмістом води 0,4 %. Хлористий етил – вибухо- і пожежо-небезпечний продукт, горючий:

Температура, °С Спалахування

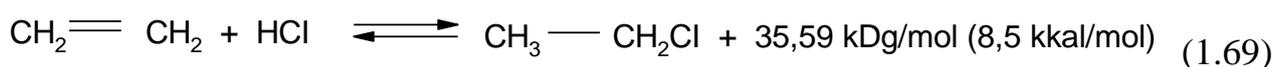
в закритому приладі	- 50
у відкритому приладі	- 43
самозаймання	+494

Область займання парів у повітрі, % (об.) 3,8–15,4

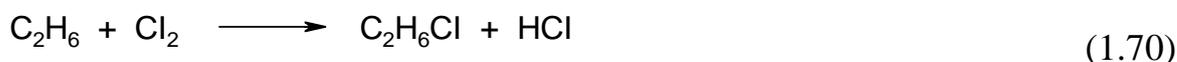
Хлористий етил слабо токсичний. Небезпечний в присутності відкритого полум'я (перетворюється у фосген). ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень 50 мг/м³.

1.5.2. Способи одержання хлористого етилу

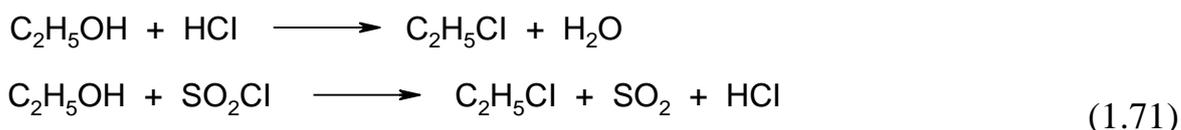
1. Гідрохлорування етилену в газовій чи рідкій фазі в присутності каталізаторів типу AlCl₃:



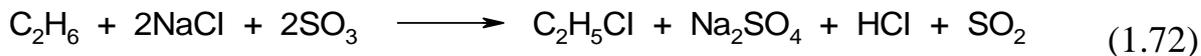
2. Хлорування чи оксихлорування етану:



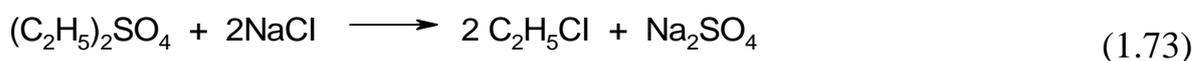
3. Взаємодія етанолу з різними хлоруючими агентами, наприклад:



4. Синтез з етану, хлористого натрію і сірчаного ангідриду:

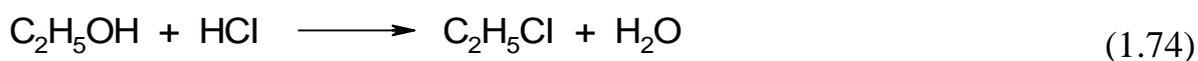


5. Синтез з диетилсульфату і хлористого натрію:



Лабораторний метод добування

Хлористий етил одержують гідрохлоруванням етилового спирту:

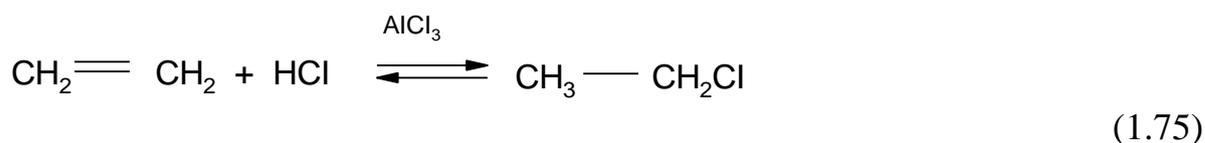


У реакційну колбу зі зворотним холодильником вносять 140 г етилового спирту (93%), 10 г грубозернистого силікагелю, 3 г подрібненого активованого вугілля і 120 мл концентрованої соляної кислоти ($\rho=1180 \text{ кг/м}^3$). Суміш нагрівають до слабого кипіння і поступово по краплях додають 300 мл концентрованої соляної кислоти. Температура реакції зростає від 88 до 108 °С, виділяється хлористий водень, що реагує з етиловим спиртом, у результаті чого концентрація соляної кислоти знижується до 21– 22 %. Для видалення з утвореного газоподібного хлористого етилу домішок хлористого водню і

вологи його послідовно промивають водою, розчином лугу, сірчаною кислотою і збирають у вловлювачах з охолодженою сумішшю. Вихід хлористого етилу складає 140 г (77 % від теоретичного).

Промислове виробництво

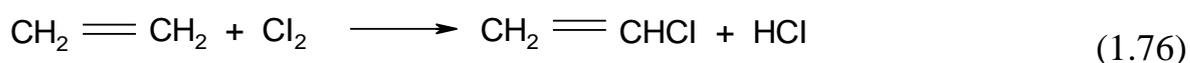
У промисловому масштабі хлористий етил одержують методом рідкофазного гідрохлорування етилену в присутності хлористого алюмінію:



Процес включає три основні стадії:

- 1) синтез хлористого етилу,
- 2) нейтралізація й осушка хлористого етилу-сирцю,
- 3) ректифікація осушеного продукту.

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



1,2-дихлоретан



Технічні вимоги до готового продукту

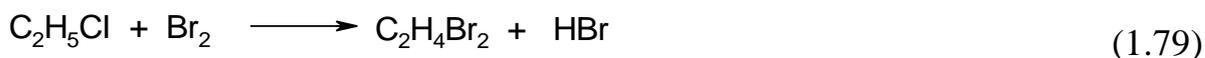
	Марка А	Марка Б
Зовнішній вигляд	Безбарвна	Прозора
Температурні межі, в яких повинні відганятися		
95 % C ₂ H ₅ Cl за об'ємом, °C	12,5– 13,5	10,5– 14,0
Вміст, % води, не більше	0,003	0,06
залишку після випаровування	0,005	0,4
етилового спирту	0,002	Не визначається
вінілхлориду	0,001	0,2
диетилового ефіру	0,002	Не визначається
Проба на вміст ненасичених сполук і ацетилену		Витримує
Кислотність в перерахунку на HCl, % не більше	0,001	0,006

1.5.3. Хімічні властивості хлористого етилу

1. Галогенування. Хлористий етил хлорується в рідкій фазі в присутності ініціаторів чи фотохімічно й в газовій фазі в присутності каталізаторів. При цьому одночасно утворюються 1,1- і 1,2-дихлоретани, зі зниженням температури вихід 1,1-дихлоретану зростає:



Бромовання хлористого етилу протікає при 100 °С в присутності заліза як каталізатора:



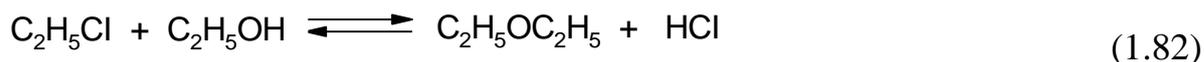
2. Дегідрохлорування. При дії спиртового луку в газовій фазі або в об'ємі чи в присутності каталізаторів при температурах вище 300 °С утворюється етилен:



3. Гідроліз. Хлористий етил частково гідролізується водою до етанолу:



Швидкість гідролізу різко зростає в присутності лугів. Гідроліз супроводжується реакцією етерифікації з утворенням діетилового ефіру:



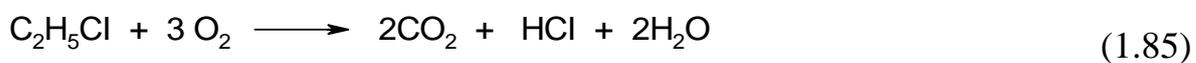
4. Відновлення. Хлористий етил відновлюється до етану в присутності таких каталізаторів, як Pd, Pt, Ni :



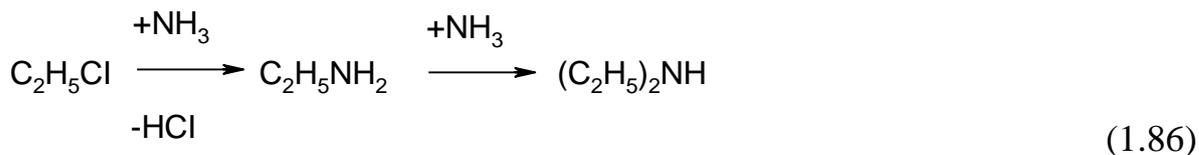
У більш жорстких умовах (температура до 300-350°С, надлишок водню) протікає гідрогеноліз:



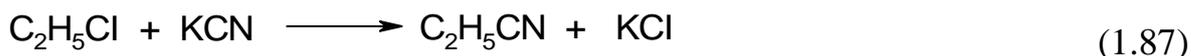
5. Окислення. Хлористий етил окислюється киснем до двоокису вуглецю і хлористого водню:



6. Амінування. При дії на хлористий етил спиртового розчину аміаку утворюються етиламін, диетиламін, триетиламін і тетраетиламонійхлорид:



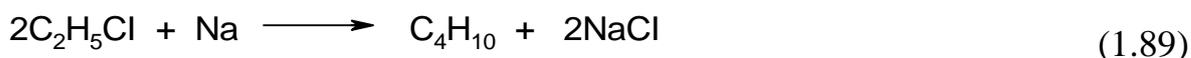
7. Ціанування. При взаємодії хлористого етилу з ціанистим калієм і натрієм виходить етилнітрил–нітрил пропіонової кислоти:



8. Алкілування. У присутності хлористого алюмінію хлористий етил є добрим алкілюючим реагентом, з бензолом він легко дає етилбензол і диетилбензоли:



9. Реакція Вюрца. У присутності натрію з хлористого етилу утворюється бутан:



10. Дія магнію. У безводному диетиловому ефірі хлористий етил реагує з магнієм, даючи реактив Гриньяра магній етилхлорид:



1.5.4. Галузі застосування хлористого етилу

Найбільш важливою областю застосування хлористого етилу є одержання одного з розповсюджених антидетонаторів для бензину – тетраетилсвинцю. Хлористий етил – дуже потрібна сировина для виробництва таких полімерних матеріалів, як етилцелюлоза, бутилкаучук, кремнійорганічні сполуки. Застосовується він також у якості етилюючого агента у виробництві етилмеркаптану. У медицині його широко використовують як анестезуючий засіб. Він застосовується також для екстрагування жирів, олій у якості холодоагенту і для інших цілей.

1.6. Способи одержання, властивості та використання етиленхлоргідрину (2-хлоретанол, β-хлоретиловий спирт, хлоргідрин етиленгліколю) (C₂H₅ClO) HOCH₂-CH₂Cl

1.6.1. Фізичні властивості етиленхлоргідрину

Безбарвна малорухома летка рідина з приємним ефіроподібним запахом; т. кип – +128,7 °С, т. пл. – -62,6 °С. Молекулярна маса 80,51.

Густина рідини

t, °С	15	20
ρ, кг/м ³	1207	1205

Коефіцієнт заломлення

t, °С	20
n _D ^t (рідини).....	1,4420

Розчинність етиленхлоргідрину

Етиленхлоргідрин змішується в будь-яких співвідношеннях з водою, спиртом, ефіром. Є прекрасним розчинником для різних сполук, від неорганічних солей до ефірів целюлози.

Етиленхлоргідрин — вибухо- і пожежонебезпечний продукт:

Температура, °С, спалаху	55
займання (у закритому приладі)	58,9
самозаймання	425
Область займання парів у повітрі, % (об.)	4,9–15,9

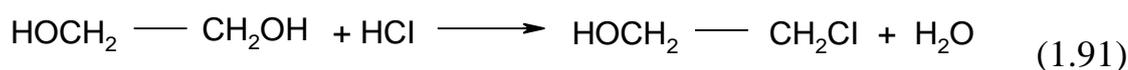
Етиленхлоргідрин – сильна отрута, що діє на нервову систему й обмін речовин, сильно подразнює слизові оболонки. ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень 0,5 мг/м³. Склад та властивості азеотропних сумішей етиленхлоргідрину представлені в таб1.1.

Склад та властивості азеотропних сумішей етиленхлоргідрину

Другий компонент		Азеотропна суміш	
назва	т. кип., °С	т. кип., °С	вміст C ₂ H ₅ ClO, %
Вода	100	97,8	42,3
Ізопропілбензол	152,4	125,35	70
Метилбутилкетон	127,2	120,0	75
Толуол	110,6	106,05	31
Циклогексан	81,4	78,5	10

1.6.2. Способи одержання етиленхлоргідрину

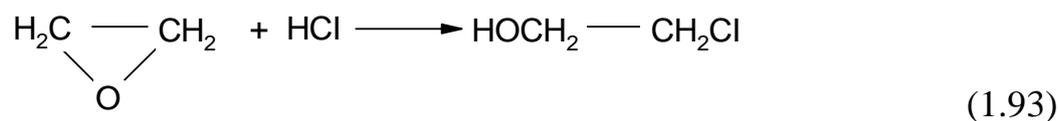
1. Взаємодія етиленгліколю і хлористого водню:



2. Взаємодія етиленгліколю з монохлористою сіркою:



3. Взаємодія оксиду етилену і хлористого водню:



4. Хлоргідринування етилену:



Лабораторний метод одержання етиленхлоргідрину

Чистий етиленхлоргідрин може бути отриманий з оксиду етилену і хлористого водню за реакцією (1.93).

При охолодженні і перемішуванні в концентровану соляну кислоту поперемінно пропускають розрахункову кількість оксиду етилену і хлористий водень, підтримуючи температуру 0–10 °С. Утворюється високопроцентний водяний розчин етиленхлоргідрину, що обезводнюють азеотропною

дистиляцією з допомогою 1,2-дихлоретану. Синтезований продукт переганяється в межах 123–131 °С. Вихід – 90 % від теоретичного.

Промислові способи виробництва етиленхлоргідрину

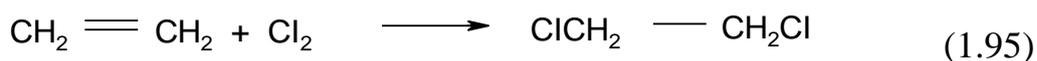
Впромисловому масштабі етиленхлоргідрин добувають методом рідкофазного хлоргідринування етилену (1.94).

Процес включає три стадії :

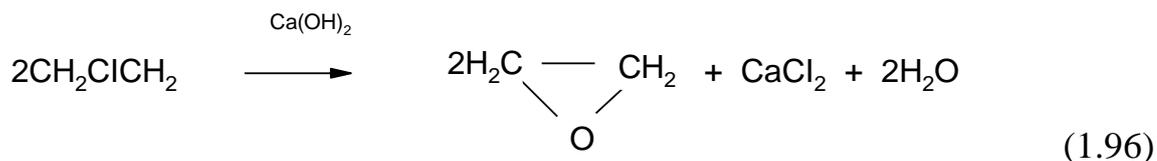
- 1) синтез етиленхлоргідрину,
- 2) сепарація і конденсація етиленхлоргідрину,
- 3) очистка газів і вловлювання 1,2-дихлоретану.

Домішки, що утворюються в технічному продукті при промисловому виробництві:

1,2-Дихлоретан



оксид етилену



Технічні вимоги до готового продукту, хлористого метилу

Сорт 1 Сорт 2

Зовнішній вигляд зрідженого хлористого метилу. Безбарвна прозора рідина

Густина при 20 °С, кг/м ³	1200 – 1205	
Вміст, % етиленхлоргідрину, не менше	99,6	99,2
соляної кислоти, не більше	0,015	0,015
заліза, не більше	0,008	0,08

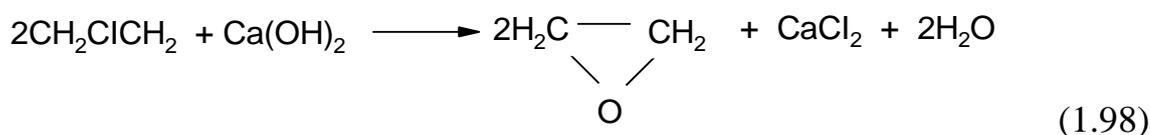
1.6.2. Хімічні властивості етиленхлоргідрину

Етиленхлоргідрин вступає в реакції, характерні як для спиртів, так і для алкілхлоридів.

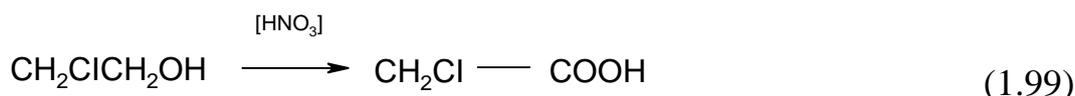
1. Хлорування етиленхлоргідрину при помірних температурах у рідкій фазі, як і у випадку етилового спирту, приводить до хлоралю; у присутності води вихід хлоралю підвищується:



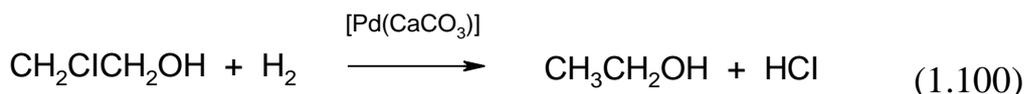
2. Дегідрохлорування етиленхлоргідрину при взаємодії його з гідроксидами металів дає оксид етилену. Для цієї реакції звичайно використовується гідроксид кальцію, можуть бути використані також гідроксиди натрію і барію:



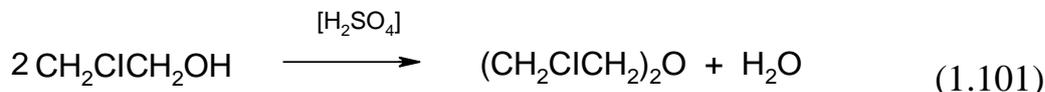
3. Окислення. При окисненні етиленхлоргідрину азотною кислотою чи триоксидом хрому утворюється з добрим виходом монохлороцтова кислота:



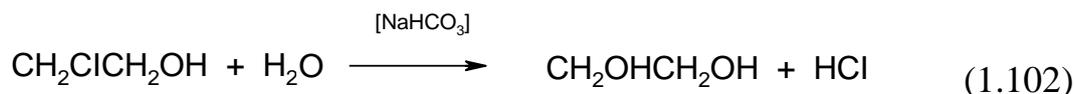
4. Гідрування. При гідруванні етиленхлоргідрину в присутності каталізаторів (паладій на вуглекислому кальцію або нікель) чи при використанні системи амальгама натрію + вода утворюється етиловий спирт:



5. Дегідратація. Кип'ятіння з невеликою кількістю концентрованої сірчаної кислоти приводить до утворення біс(β-хлоретилового) ефіру:



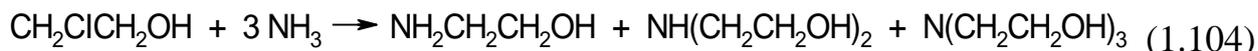
6. Гідроліз. Етиленхлоргідрин при нагріванні з водою в присутності лужних агентів легко гідролізується до етиленгліколю:



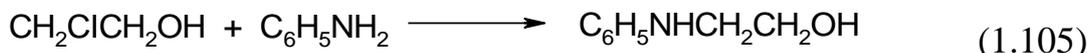
З алкоголями етиленхлоргідрин утворює моноефір етиленгліколю:



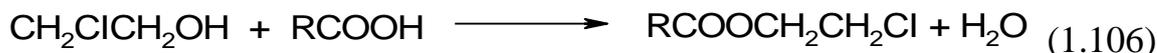
7. Амінування. При взаємодії водного аміаку з етиленхлоргідрином утворюється суміш моно-, ди- і триетаноламінів:



Відповідні етаноламіни утворюються також при взаємодії етиленхлоргідрину з первинними і вторинними амінами:



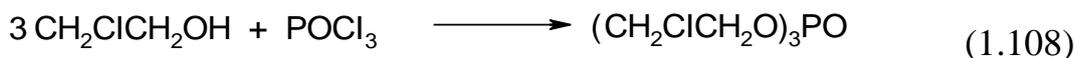
8. Етерифікація. Карбонові кислоти і їх хлорангідриди взаємодіють з етиленхлоргідрином, утворюючи β-хлоретилкові ефіри:



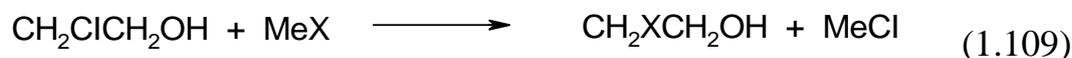
Хлорангідриди мінеральних кислот реагують аналогічно. Так, сульфурилхлорид при кип'ятінні з етиленхлоргідрином дає біс (β-хлоретил) сульфат:



Хлорокис фосфору з етиленхлоргідрином дає три (β-хлоретил) фосфат:



9. Реакції обміну із солями лужних металів, де Me—Na чи K, X—F, Br,



1.6.4. Галузі застосування етиленхлоргідрину

Безводний етиленхлоргідрин є високоякісним розчинником ефірів целюлози, що застосовуються у фотографічній, лакофарбній і іншій галузях промисловості. Він також застосовується у виробництві етиленгліколю і його похідних, зокрема динітрогліколю. Водяні розчини етиленхлоргідрину служать сировиною для одержання окису етилену – одного з основних продуктів промисловості основного органічного синтезу.

Етиленхлоргідрин є також сировиною для одержання етаноламінів, які широко застосовуються при очищенні технічних газів від кислих домішок і у виробництві миючих засобів. Вперше промислове застосування етиленхлоргідрину було здійснено для одержання синтетичного барвника індиго.

1.7. Способи одержання, властивості та використання 1,2-дихлоретану (етилендихлорид, хлористий етилен, сим-дихлоретан) ($C_2H_4Cl_2$), $ClCH_2-CH_2Cl$

1.7.1. Фізичні властивості 1,2-дихлоретану

Безбарвна летка рідина з солодкуватим запахом; т.кип. $+83.47\text{ }^\circ\text{C}$, т.пл. – $(-22,96\text{ }^\circ\text{C})$. 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, $^\circ\text{C}$	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, $^\circ\text{C}$	15	20	25	30
n_D^t (рідини).....	1,4476	1,4448	1,4421	1,4393

Коефіцієнт заломлення пари при 0°C $n_D = 1,00134$.

Таблиця 1.2

Склад та властивості азеотропних сумішей 1,2-дихлоретану

Другий компонент		Азеотропна суміш	
Назва	т. кип., $^\circ\text{C}$	т. кип., $^\circ\text{C}$	Вміст $C_2H_4Cl_2$, %
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.

Розчинність 1,2-дихлоретану

Розчинність C ₂ H ₄ Cl ₂ у воді				Розчинність води в C ₂ H ₄ Cl ₂			
t, °C	Розчинність, %	t, °C	Розчинність, %	t, °C	Розчинність, %	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		

1,2-Дихлоретан – легкозаймистий і токсичний продукт:

Температура спалаху

у закритому приладі, °C 13

у відкритому приладі, °C 9

Температурні межі займання, °C 8–31

Область займання парів у повітрі, % (об.) 6,2–16,9

Коефіцієнт дифузії пари в повітрі, м²/с 0,72*10⁻⁵

ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень, мг/м³ . . . 10

ГДК в атмосферному повітрі населених пунктів, мг/м³

середньодобова 1

максимальна разова 3

ГДК у воді водойм санітарно-побутового

водокористування, мг/л 2

Поріг сприйняття запаху людиною, мг/м³ 25

Мінімальний вміст O₂, необхідний для

дифузійного горіння, % (об.) 17,6

Мінімальний вибухонебезпечний вміст O₂ при разбавленні

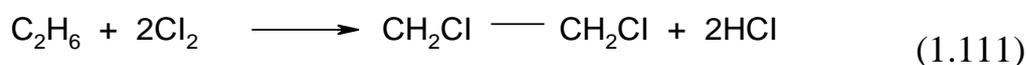
дихлоретаноповітряної суміші діоксидом вуглецю, % (об.) . . . 16,4

1.7.2. Способи одержання 1,2-дихлоретану

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



2. Хлорування етану в газовій фазі:



3. Окисне хлорування етану чи етилену в газовій фазі в киплячому шарі каталізатор Дікона ($\text{CuCl}_2 / \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$), наприклад:



4. Взаємодія ацетилену з хлористим воднем у присутності двоокису азоту чи з хлором у присутності чотирьоххлористого вуглецю в паровій фазі на змішаному каталізаторі ($\text{AlCl}_3/\text{NaCl}/\text{FeCl}_3$):



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



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



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



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



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 $\frac{1}{2}$ заповнені манометричною рідиною (поз. 1), через осушувачі (поз. 2) і вентилялі 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 передбачена у аварійних випадках і для продувки системи.

Очищені і осушені гази зі встановленими витратами з манометрів двома потоками: етилен разом з циркуляційним газом (потокom I) та попередньо змішані хлористий водень і кисень (потокom 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 електроспираль. Передбачений незалежний нагрів верхньої і нижньої зони реактора. Температура в реакторі контролюється за допомогою термopари (поз. 10) і реєструється на самописці універсального показуючого приладу термopарному 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 дрeксель, 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 °С, для чого передбачено зовнішній обігрів колони.

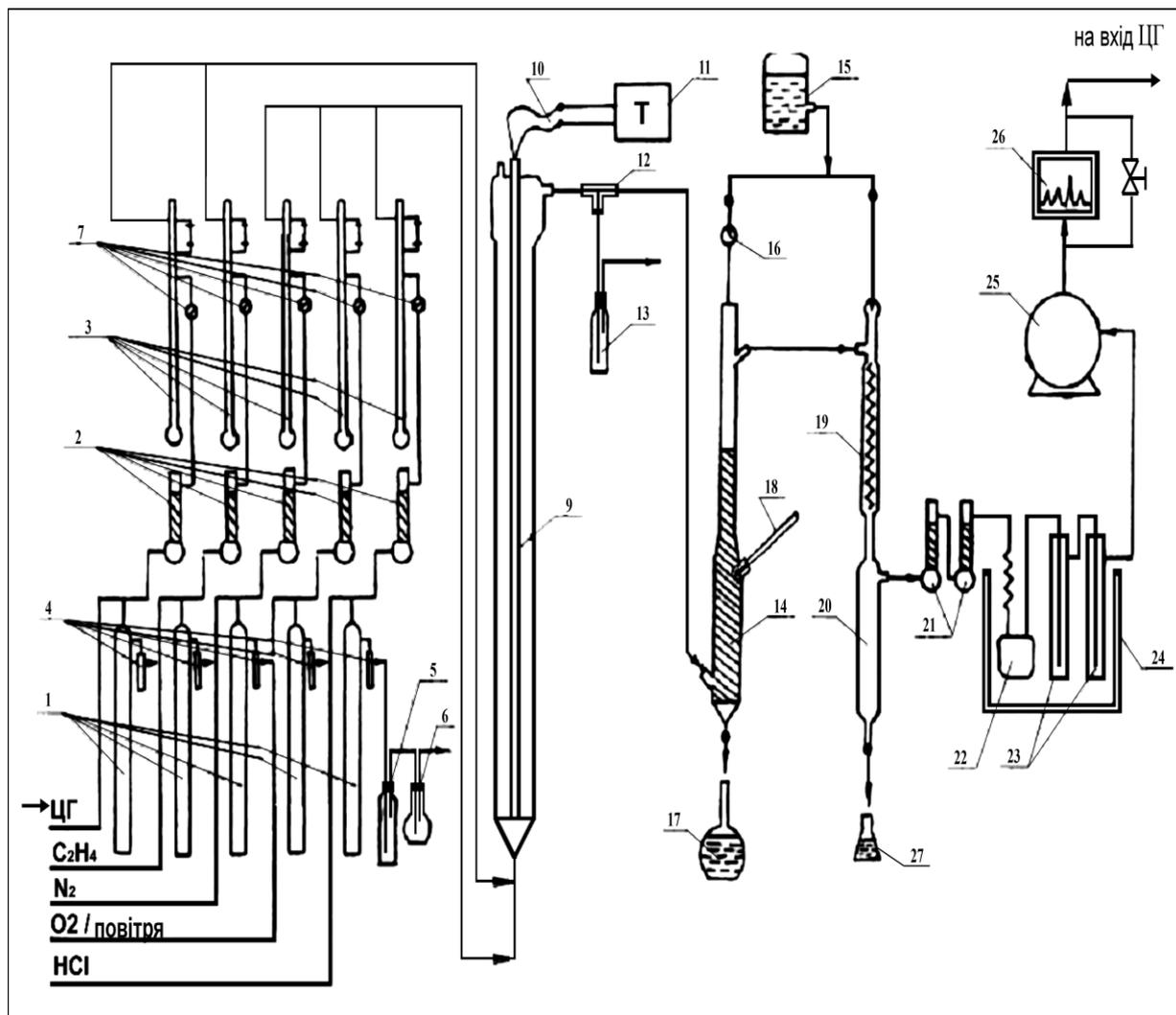


Рис. 1.2. Дослідно-лабораторна установка окисного хлорування етилену

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.

Для обігріву гартувальної колони, як і реактора, використовується ніхромово електроспіраль, яка намотана на колону і покрита термостійким ізоляційним матеріалом (азбестом). Напруга подається включенням на пульта

управління кнопки “Нагрів гартувальної колони”, про подачу напруги сигналізує лампа та міліамперметр і вольтметр, температура контролюється термометром (поз. 18). 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 заохоложені сумішшю солі і льоду до $-15 - -20$ °C 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 заохолоджуються в термосі, заповненому сумішшю льоду і солі NaCl (поз. 24) при температурі $-15 - -20$ °C.

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 $+37 - +40$ °C.

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).

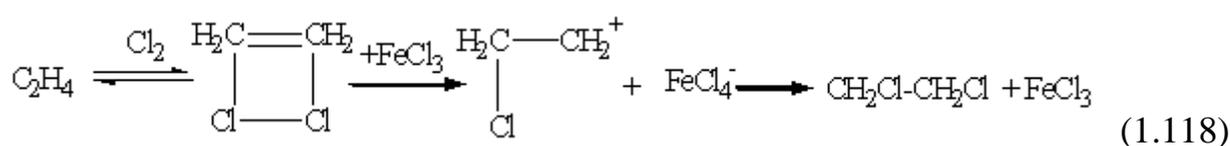
Пряме хлорування етилену

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:



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.

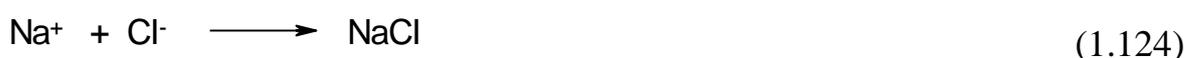
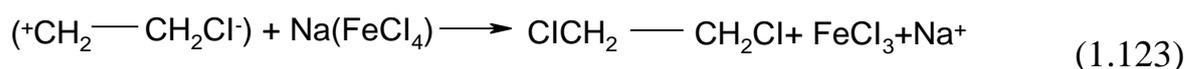
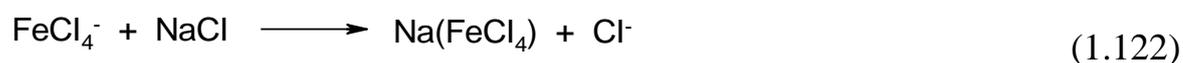
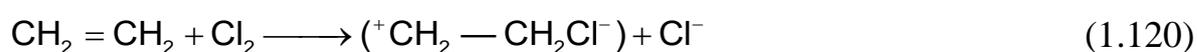


Крім цього, в незначних кількостях утворюються небажані побічні продукти: хлористий етилен, 1,1-дихлоретан, тетрахлоретан, тетрахлоретилен.

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

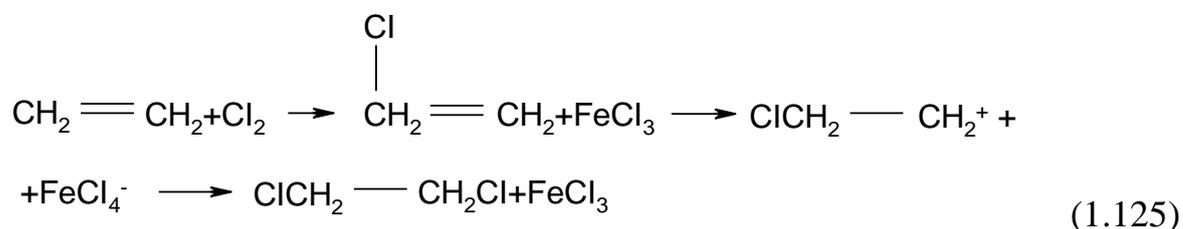
Очистка 1,2-дихлоретану вимагає великих енергетичних витрат, а тому ведуться пошуки нових, економічно вигідних технологічних процесів.

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:



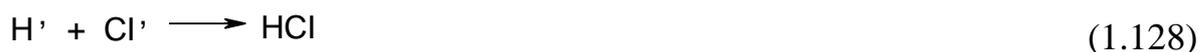
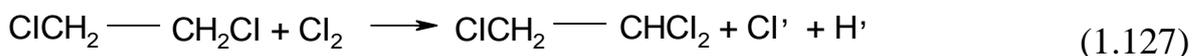
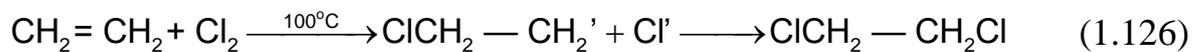
Механізм каталізуючої дії полягає в електрофільному приєднанні хлору до етилену з утворенням π і δ комплексів, а також в утворенні каталітичного комплексу між каталізатором і промотором. Таким чином хлористе залізо разом із хлористим натрієм є переносником іонів хлору в реакції приєднання. [2, с.25]

На відміну від відомого механізму реакції:



на другому етапі каталітичний комплекс трихлористого заліза переходить в каталітичний комплекс із хлористим натрієм донорно-акцепторного типу: $\text{Na}(\text{FeCl}_4)$ 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):



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



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:



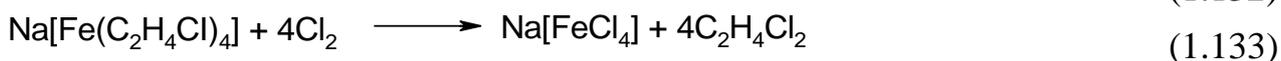
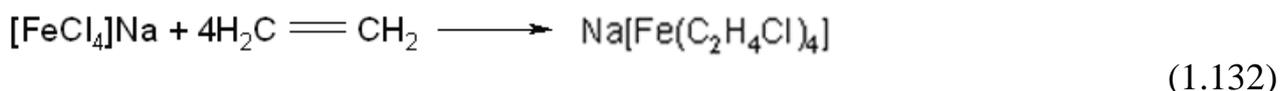
Їх ми знаходимо в продуктовому дихлоретані як побічні продукти основної реакції.

Автором даної книги запропонований новий механізм процесу прямого хлорування [17].

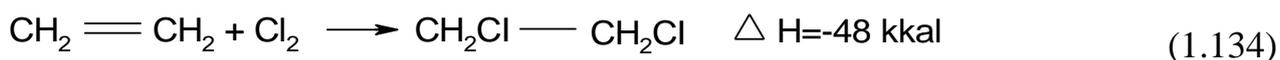
Дана реакція відноситься до реакцій, які каталізуються хлоридами металів (кислотами Льюїса), конкретно хлоридом заліза (III) в суміші з хлоридом натрію.

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 $\text{Na}^+[\text{FeCl}_4]^-$. На другій стадії хлорування

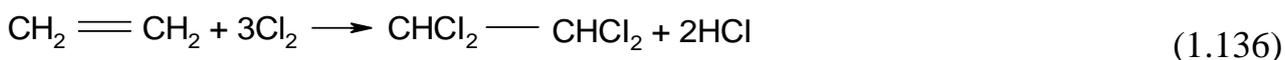
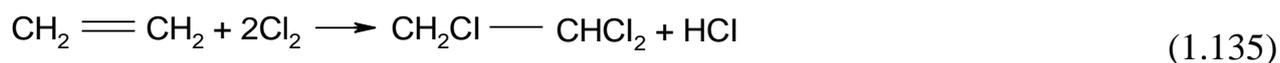
проходить за допомогою цієї комплексної солі (реак.1.131), причому утворюється комплекс з участю етилену з подальшим утворенням 1,2-дихлоретану та регенерацією каталізатора до хлориду заліза (III) і хлориду натрію, які в подальшому знову утворюють комплекс, що використовується в процесі.



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 ($\text{Na}^+[\text{FeCl}_4]^-$) і швидкість реакції значно вища, ніж при взаємодії газоподібних етилену і хлору [3].



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:



Реакції заміщення прискорюються з підвищенням температури. При температурах від -30 до -20 °C отримується майже виключно дихлоретан, в той час, як при $+20$ °C 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

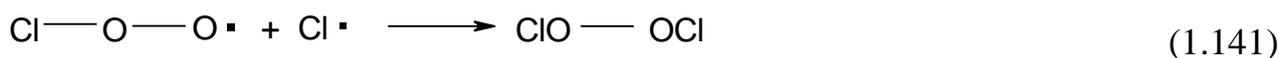
Назва продуктів	Температура реакції хлорування етилену		
	$t = -25$ °C,	$t = 0$ °C,	$t = +20$ °C,
	%	%	%
Дихлоретан	93	66	20
Трихлоретан	2	21	53
Тетрахлоретан	1	4	6
Вищі поліхлориди	3	4	13

Тому при додаванні кисню можна проводити взаємодію етилену з хлором при $20-30$ °C і відводити тепло реакції холодною водою без охолодження розсолем, який використовується при температурах нижче 0 °C. Завдяки цьому спрощується апаратне оформлення процесу і знижується 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



реагують з киснем за схемою



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 процесу 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 $\text{Na}^+[\text{FeCl}_4]^-$, 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 $ppm=20\text{млн}^{-1}$) 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, FeCl ₃ /NaCl.....	0,1/0,01

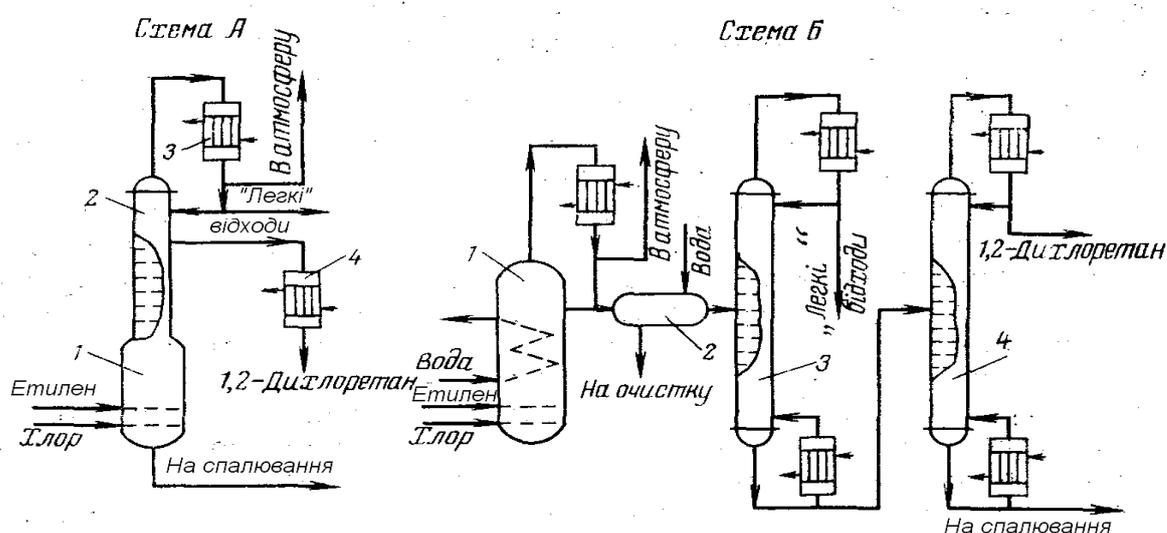


Рис. 1.3. Принципова схема одержання 1,2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену в рідкій фазі:

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 видалятися 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 ємність 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 $\text{FeCl}_3 / \text{NaCl}$) 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 паралельні 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.

Стадія прямого хлорування етилену.

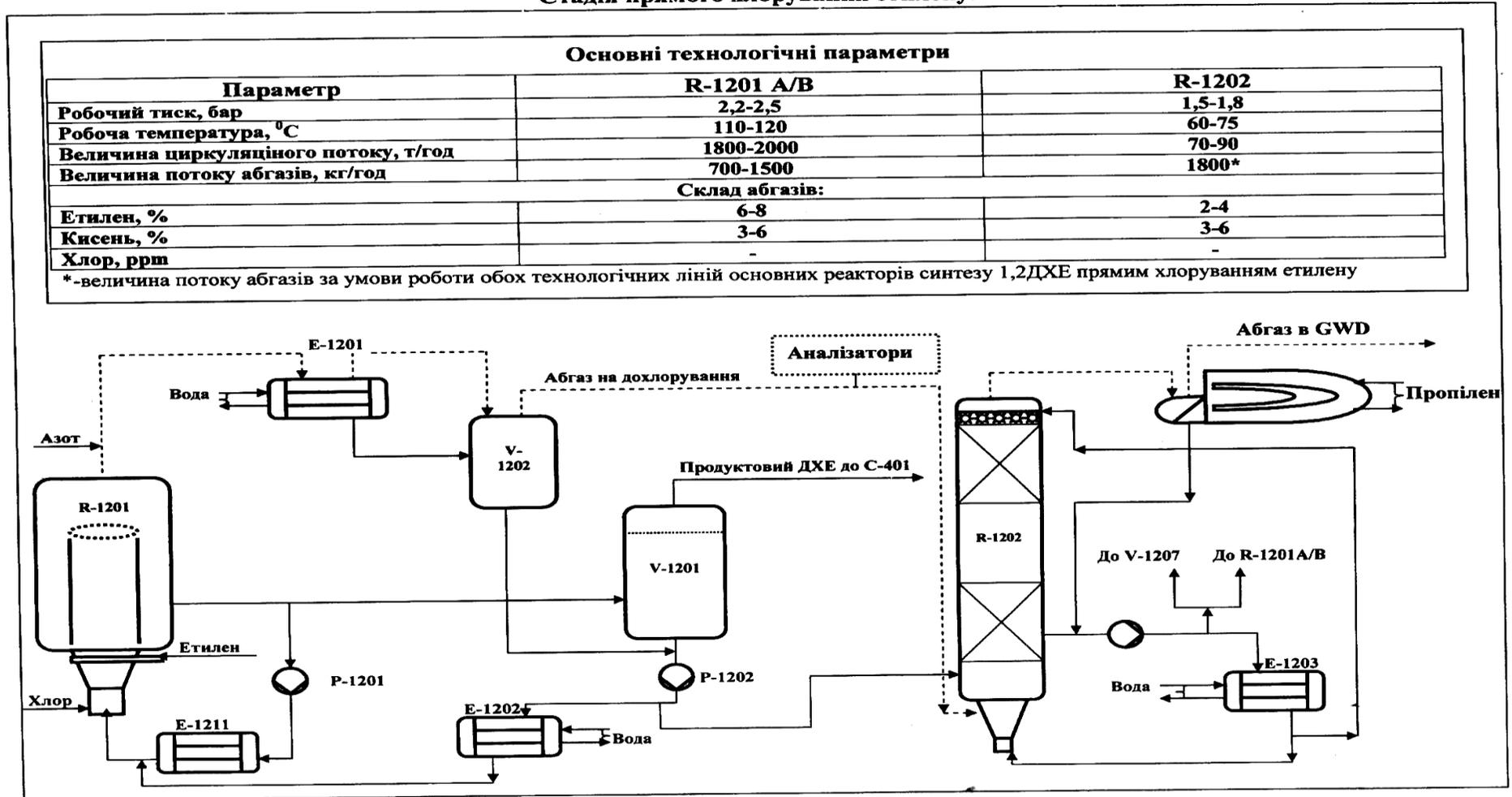


Рис. 1.4 Спрощена технологічна схема стадії прямого хлорування етилену в 1,2-дихлоретан.

(поз. R-1201 – реактор прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ; E-1201 – ємкості стравлювання продуктового 1,2-ДХЕ; поз. E-1203 – водяний холодильник реактора дохлорування; поз. P-1201A/B/C циркуляційні насоси 1,2-ДХЕ; V-1202A/B – розділювальні ємкості-абшайдер абгазів; поз. E-1202 A/B – водяні холодильники 1,2-ДХЕ; поз. E-1211A/B – водяні холодильники 1,2-ДХЕ; поз. R-1202 – реактор дохлорування абгазів.

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.E-1202 A/B і E-1211 A/B (рис.1.4).

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 м³/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 встановлюється до 60 °C регулюванням

поток дихлоретану через холодильник регулятором, і контролюється приладом із сигналізацією максимального значення 80 °С.

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.С-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.Р-1201 А/В (рис.1.4) служить ємкість розчинення поз.В-1209(на рис.1.4 не зображений). В ємність завантажуються 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.Р-1204 являє собою сталевий вертикальний циліндричний апарат діаметром 2400 мм і висотою 4650 мм, завантажений всередині двома шарами залізної насадки. Реактор працює при температурі 60 °С. Неконденсовані абгази після холодильника поз.Е-1210 (на рис.1.4 не зображений) подаються в кількості до 15 м³/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 приймку, звідки періодично електронасосом поз.Р-1901А відкачується в ємкість поз.Г-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

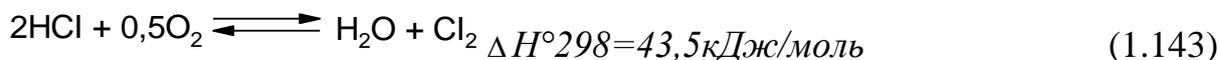
На даний час для процесу оксихлорування етилену застосовують каталізатор CuCl_2 , нанесений на мікросферичний, стійкий до стирання носій $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Нанесення активного каталізатора не викликає технологічних затруднень. Використовують носій – мікросферичний оксид алюмінію фірми “Харшоу” і “Акзо”, “Монтекатіні” і інших фірм [3].

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

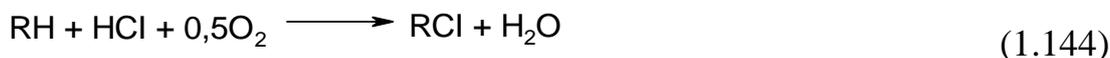
- 1) оксихлорування етилену в 1,2-дихлоретан,
- 2) розділення продуктів оксихлорування,
- 3) ректифікація 1,2-дихлоретану-сирцю.

Процес оксихлорування може проводитися в стаціонарному або псевдо-зрідженому 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 (оксихлорування), яка дозволяє корисно утилізувати HCl і складати виробництва, збалансовані по хлору, тобто які не мають відходів HCl чи соляної кислоти. В її основі лежить відома реакція Дікона [4]:



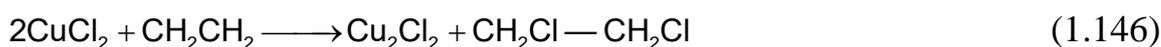
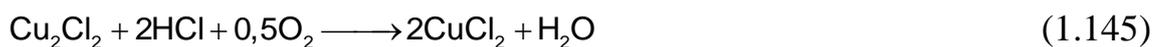
Вона зворотна й екзотермічна, внаслідок чого константа рівноваги падає при підвищенні температури. Каталізатори на основі хлоридів міді дозволяють здійснити її з великою швидкістю при 250–450 °С. В цих же умовах іде, як відомо, хлорування вуглеводнів, і при суміщенні обидвох реакцій в одному апараті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



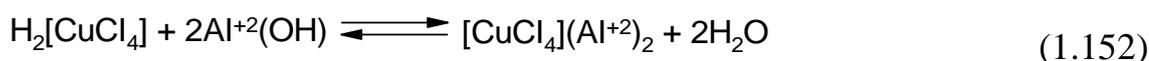
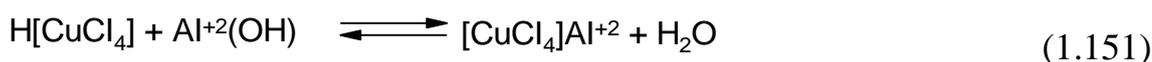
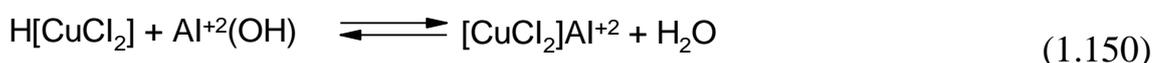
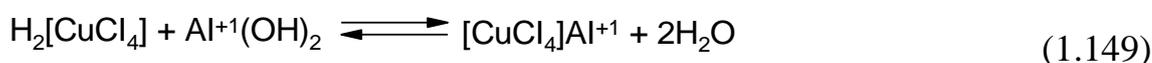
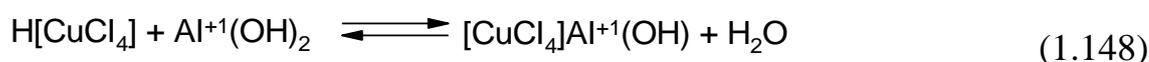
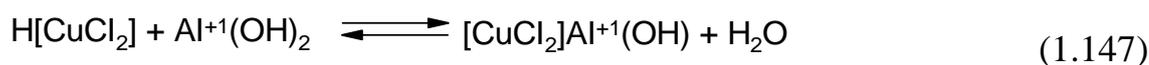
Крім цієї основної реакції, проходить побічне окислення вуглеводню киснем (горіння), гідроліз хлорпохідних водяною парою і дегідрохлорування. З цієї причини окислювальне хлорування можна використовувати лише для більш стабільних до побічних реакцій вуглеводнів і хлорпохідних, перш за все до етилену,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



Припускають [5], що кисень окислює Cu (I) в оксіхлориди Cu (II), які при допомозі HCl перетворюються в CuCl_2 , і мідні солі набувають ролі носіїв хлору. Але автор даної монографії, разом з Микитин І.М. [10] припускає, що між поверхневими групами носія й каталізатора при його нанесенні на поверхню можуть проходити інші реакції:



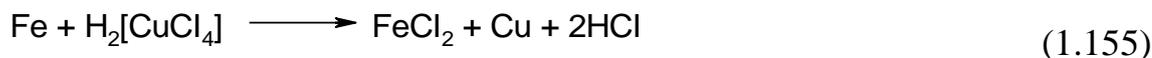
Можливість утворення вказаних комплексів представляється в такий спосіб. Відомо, що хлорид міді в концентрованих розчинах соляної кислоти утворює ди- і тетра- комплексний хлорид міді (реакції 1.124, 1.125) [7].



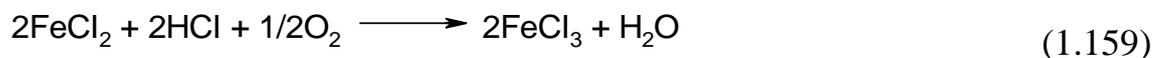
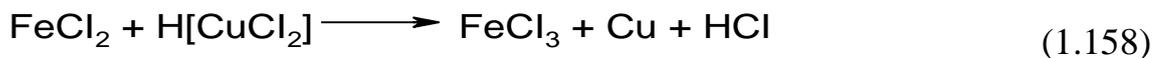
З літературних джерел відомо, що нанесення хлориду міді на поверхню $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводять із розчинів CuCl_2 у концентрованій соляній кислоті.[23]

У такий спосіб на поверхню $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наноситься не CuCl_2 , а комплексний тетрахлорид міді, що утворюється по реакціях (1.153, 1.154). З огляду на дані 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $[\text{CuCl}_4]^{-1}$ має плоску, а CuCl_2 лінійну будову, і тому легко координує з поверхнею $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Одночасно із цим відомо, що стінки реакторів оксіхлорування і зовнішні поверхні змішувачів (охолодження й нагрівання) покриваються досить великим шаром металевої міді [9], яка, як ми вважаємо, відновлюється з $[\text{CuCl}_4]^{-2,-1}$ по наступних реакціях:



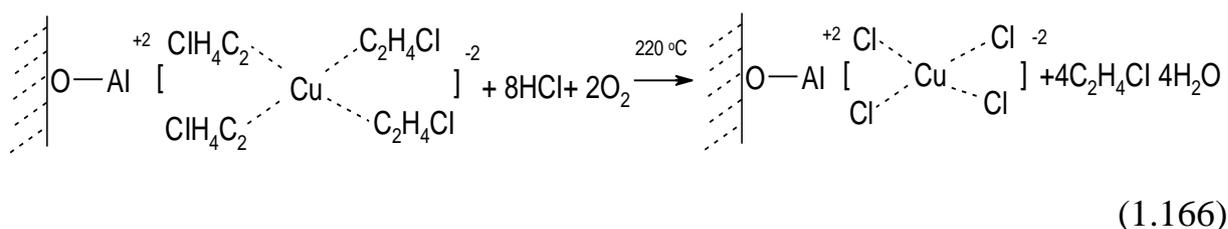
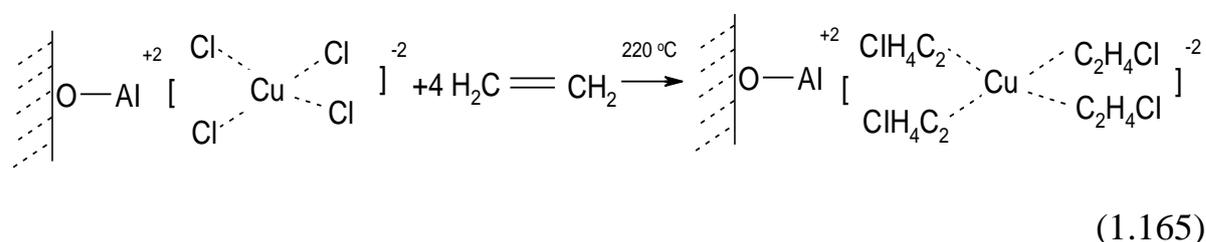
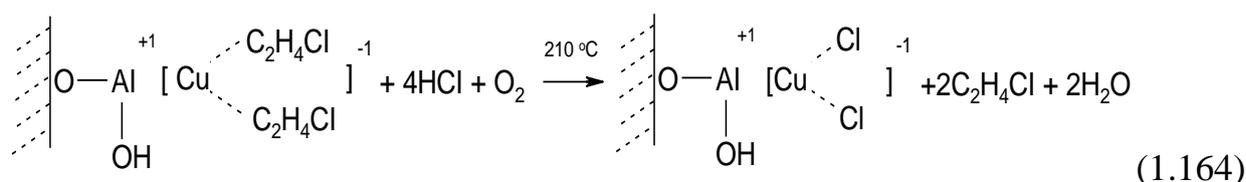
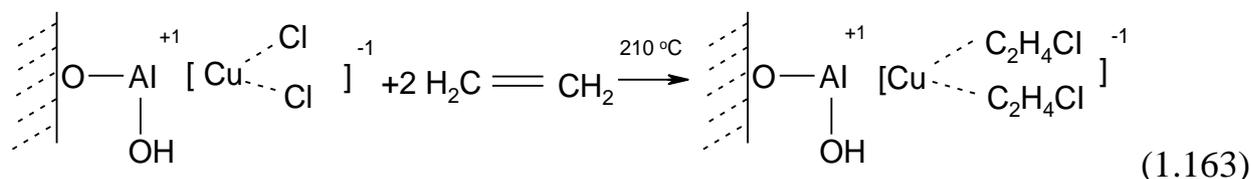
Це приводить відповідним чином до досить сильного забруднення каталізатора оксіхлорування хлоридами й оксидами заліза,



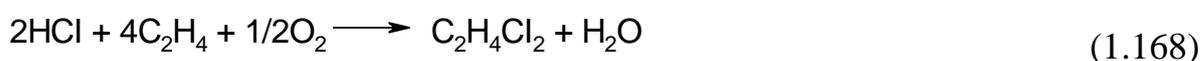
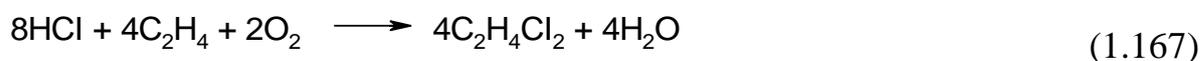
які потім важко піддаються регенерації й відновленню на поверхні каталізатора оксіхлорування етилену.

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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та катализаторів типу оксіхлорування [11], автор монографії разом з Микитин І.М. запропонували новий механізм каталізу процесу ОХЕ на поверхні названих катализаторів.



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



Для цільової реакції теоретично здійснюється співвідношення $\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=2:1:0,5$. Але в реальних процесах беруть підвищені мольні співвідношення по кисню: $\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=2:1:0,7$. Цей надлишок кисню – 0,2 моль іде на реакцію повного та неповного окислення етилену:





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/см²; 0,5–1 мпа). Кисень беруть у надлишку – близько 5 % по відношенню до стехіометричного. Відношення у вихідній суміші вуглеводню і HCl визначається наявністю послідовних реакцій і складом цільового продукту. Наприклад, при адитивному оксіхлоруванні етилену без каталізатора мольне відношення HCl:C₂H₄ 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 HCl 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 HCl можна використовувати концентровану соляну кислоту, а при заміщувальному хлоруванні і хлор. В останньому випадку окисленню піддається HCl, 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 – сталевий апарат колонного (для псевдозрідженого шару каталізатора) чи трубчатого (для стаціонарного шару каталізатора) типу подають етилен, циркуляційний газ (містить 3–6 % ДХЕ, 0,5–1 % O₂, 3–5 % C₂H₄, 25–55 % CO₂, 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 °С. Всі сировинні потоки попередньо нагріваються в підігрівачах (поз.Е2, Е3, Е5 рис.1.5). Реакційні газу, які виходять з реактора, містять пари 1,2-дихлоретану, реакційну воду, інертні газу, побічні продукти і непрореаговані продукти. Вони поступають у гартувальну колону (поз.С1 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.Е1, 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 НСl. Вода з абшайдера повертається в гартувальну колону поз.С1, а 1,2-дихлоретан – в збірники 1,2-дихлоретану поз.Т1. Регулювання температури в реакторі поз.Р2 здійснюється за допомогою подачі охолоджуючої води з парового барабана поз.V3 через охолоджуючі змійовики. При цьому частина циркуляційної води випаровується. В паровому

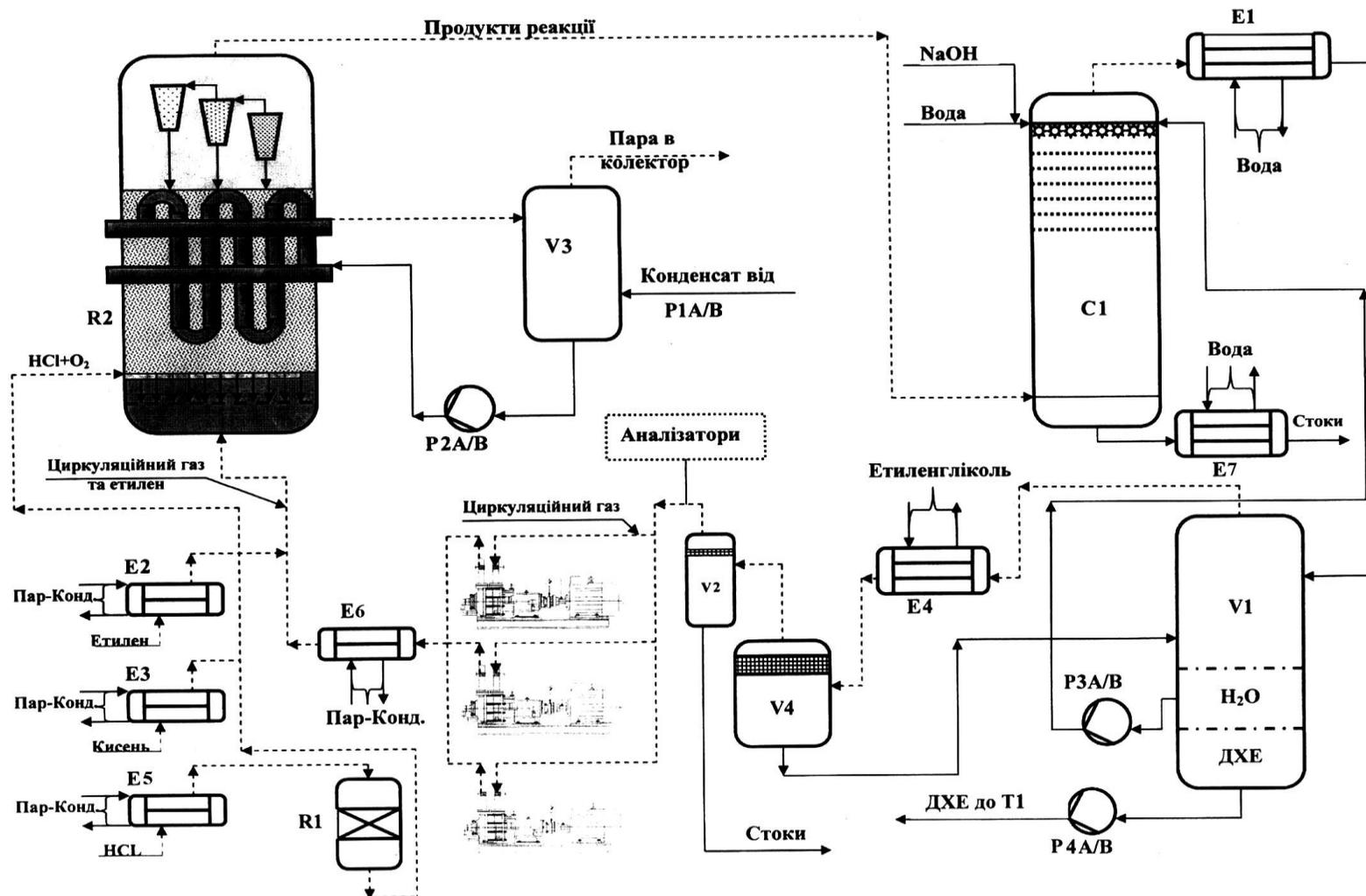


Рис 1.5. Промислова технологічна схема окислювального хлорування етилену в 1,2-дихлоретан з використанням кисню та циркуляцією абгазів процесу. (R1 – реактор гідрування; R2 – реактор оксихлорування етилену; V1, V2, V4 – абшайдери; P1, P2, P3, P4 – насоси, C1 – гартувальна колона; E1, E4, E7 – конденсатори;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

барабані парова фаза відділяється від рідкої і отримана пара виводиться в колектор пари низького тиску.

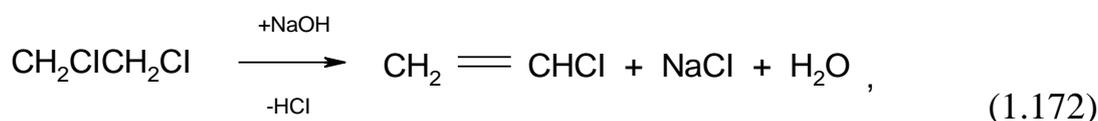
Відхідні гази з абшайдера поз.V1 поступають на охолодження в конденсаторі поз.E4 і відділення можливого конденсату в абшайдерах поз.V4,V2 рис.1.5. Конденсат повертається у абшайдер поз.V1. А інертні гази з непрореагованими продуктами компресуються і проходять через підігрівач поз.E6, і повертаються в 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 процесу окисного 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.

Теоретична витрата основної сировини в кг на 1 т готового продукту

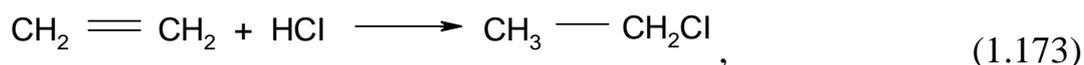
1,2-ДХЕ: Етилен	283 кг	1 моль
Хлористий водень	737 кг	2 моль
Кисень	162 кг	0,5 моль

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.

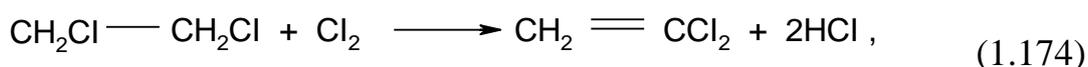
Домішки, що утворюються в технічному продукті при промисловому виробництві: вінілхлорид:



хлористий етил:



вініліденхлорид:



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



хлороформ, чотирихлористий вуглець.

Технічні вимоги до готового продукту 1,2-дихлоретану

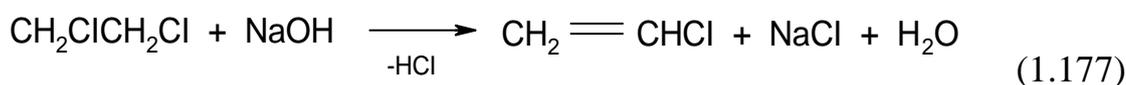
	Вищий сорт	Сорт 1	Сорт 2
Температурні межі перегонки, в яких повинно відганятися не менше 94 % $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (за об'ємом), °С	Не нормується		81–86
Забар (по Хазену) по Pt-Co шкалі, не більше..	10	10	20
Вміст, % 1,2-дихлоретану, не менше . . .	99,975	99,5	Не нормується
органічних домішок 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

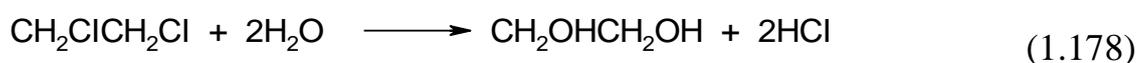
1. Галогенування. 1,2-Дихлоретан реагує із хлором в рідкій або паровій фазі в присутності радикальних ініціаторів з утворенням 1,1,2-трихлоретану:



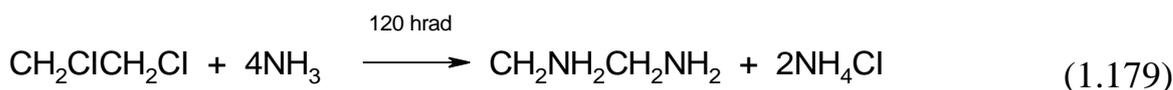
2. Дегідрохлорування. При дії спиртових або водних розчинів лугів або при нагріванні вище 250 °С від 1,2-дихлоретану відщеплюється хлористий водень із утворенням вінілхлориду і навіть ацетилену:



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:

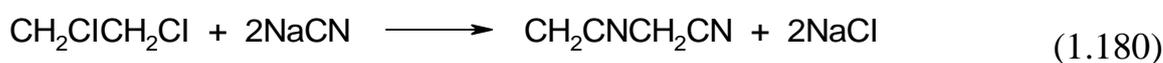


4. Амінування. У водному або спиртовому середовищах у присутності солей амонію 1,2-дихлоретан реагує з аміаком, даючи етилендіамін:

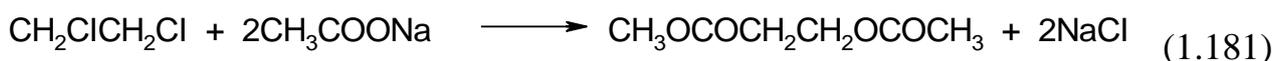


Поряд з первинним аміном можливе утворення вторинних і третинних амінів, а також одержання етиленіміну.

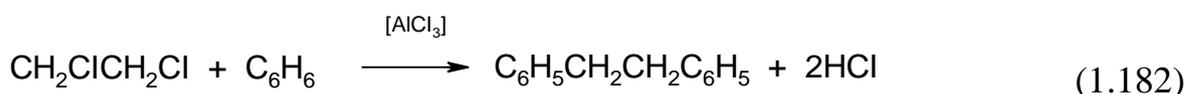
5. Ціанування. При взаємодії 1,2-дихлоретану із ціанистим натрієм у спиртовому середовищі виходить сукциннітрил:



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



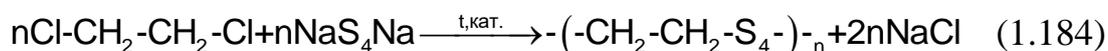
7. Алкілування. У присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса 1,2-дихлоретан реагує з бензолом і його аналогами, даючи відповідні похідні, наприклад дифенілетилен:



8. Дія SO_3 . При взаємодії з олеумом утворюється 2-хлоретилсульфурил-хлорид:



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



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 етилендіаміну, 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.

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

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 (поліариленалкїлени). 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 поліариленалкїленів з сіркою отримують хімічно і термічно стійкі полімери (тіоколи), які володіють гарними адгезійними властивостями.

**1.8. Способи одержання, властивості та використання
1,1,2-трихлоретану (хлоретилідендихлорид, β-трихлоретан)
(C₂H₃Cl₃) CH₂Cl–CHCl₂**

1.8.1. Фізичні властивості 1,1,2-трихлоретану

Безбарвна летка рідина з солодкуватим запахом, т. кип. 113,9 °С; т.пл. – 36,5 °С, летка рідина від безбарвного до жовтуватого кольору. Молекулярна маса 133,41.

Густина рідини

Густина при 20 °С $\rho = 1440 \text{ кг/м}^3$, а при 30 °С $\rho = 1424 \text{ кг/м}^3$.

Коефіцієнт заломлення

t, °С	20	25	30
n_D^t (рідини).....	1,4714	1,4687	1,4660

Розчинність 1,1,2-трихлоретану

1,1,2-трихлоретан добре розчиняється в спирті, ефірі, вуглеводнях, погано розчиняється у воді. Розчинність у воді при 20 °С дорівнює 0,45 % і при 80 °С – 0,50 %. Розчинність води в 1,1,2-трихлоретані:

Температура, °С	20	25	30
Розчинність, %	0,05	0,12	0,16

Таблиця 1.6

Склад та властивості азеотропних сумішей 1,1,2-трихлоретану

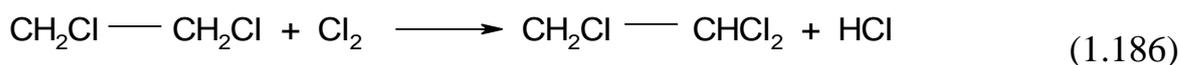
Другий компонент		Азеотропна суміш	
Назва	Т.кип., °С	Т.кип., °С	Вміст C ₂ H ₃ Cl ₃ , %
Вода	100	86	83,6
Метилловий спирт	64,7	64,5	3,0
Перхлоретилен	121	112,0	43,0
Етиловий спирт	78	77,8	30,0

1,1,2-трихлоретан – тяжкогорюча, токсична рідина:

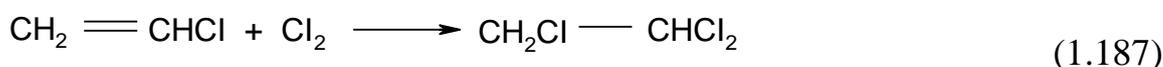
Температура спалаху, °С	29
Область загоряння парів у повітрі, % (об.)	8,7-17,4
ГДК у повітрі робочої зони виробничих приміщень	45 мг/м ³ .

1.8.2. Способи одержання 1,1,2-трихлоретану

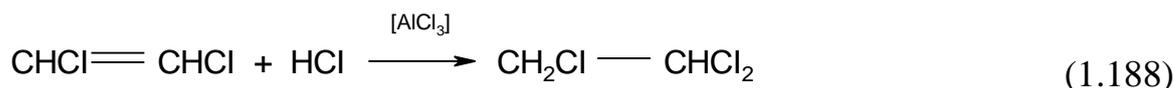
1. Хлорування 1,2-дихлоретану хлором або хлористим сульфурилом у рідкій фазі в присутності ініціаторів радикального типу або в паровій фазі на катализаторі:



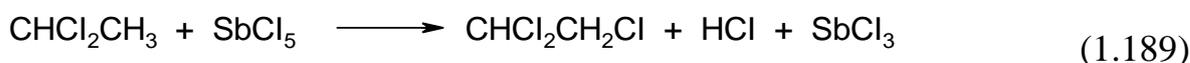
2. Взаємодія хлору з вінілхлоридом у рідкій або паровій фазі в присутності катализаторів або під дією світла:



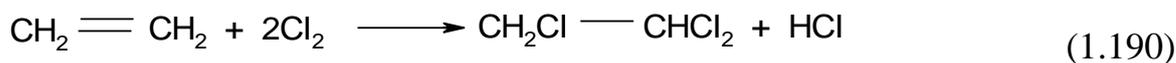
3. Гідрохлорування 1,2-дихлоретилену в рідкій фазі в присутності катализатора:



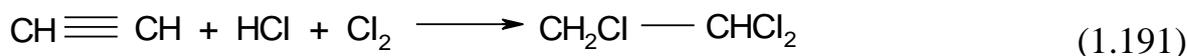
4. Взаємодія 1,1-дихлоретану з п'ятихлористою сурмою при нагріванні зі зворотнім холодильником:



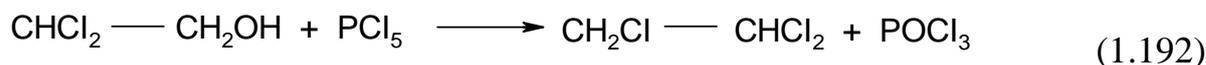
5. Взаємодія етилену з хлором у присутності ініціаторів радикального типу:

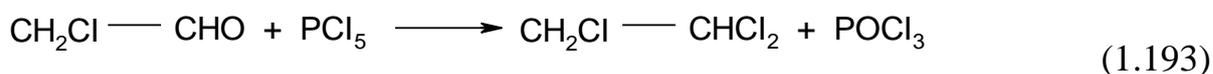


6. Взаємодія ацетилену із хлористим воднем і хлором у присутності катализатора (через проміжне утворення вінілхлориду):



7. Взаємодія 1,1-дихлоретанолу-2 або монохлорацетальдегіду з п'ятихлористим фосфором:





Лабораторний метод одержання 1,1,2-трихлоретану

1,1,2-трихлоретан в лабораторії одержують рідкофазним хлоруванням вінілхлориду за реакцією (1.187).

У чотиригорлу колбу, оснащену мішалкою, двома барботерами для подачі хлору й вінілхлориду й зворотнім холодильником, завантажують 150-200 мл 1,2-дихлоретану та 2-4 г фенолу як інгібітора заміщувального хлорування. При працюючій мішалці в колбу протягом 2,5–3 год подають газоподібний вінілхлорид і хлор зі швидкістю 375 й 400 мл/хв відповідно. Температура в колбі підтримується рівною 30–40 °С. Вихідні гази після зворотнього холодильника поглинаються водним розчином лугу.

Після закінчення синтезу виходить реакційна маса, що містить біля 60 % 1,1,2-трихлоретану. Через реакційну масу продувають азот, потім її промивають у ділильній лійці водою від залишкової кислотності й розганяють на ректифікаційній колоні з насадкою Фенске (висотою 0,5 м). Відбирають фракцію, що кипить при 113–114 °С. Вихід 1,1,2-трихлоретану становить 75–80 % від теоретичного.

Промислові способи виробництва 1,1,2-трихлоретану

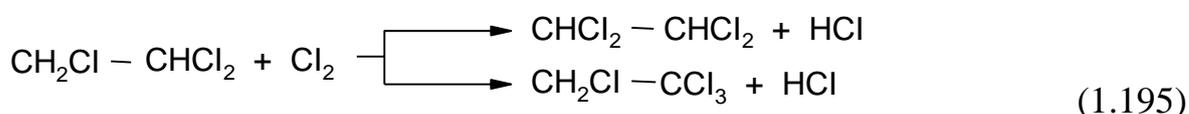
У промисловому масштабі 1,1,2-трихлоретан одержують двома методами: рідкофазним хлоруванням 1,2-дихлоретану в присутності ініціатора за реакцією (1.186) й рідкофазним хлоруванням вінілхлориду за реакцією (1.187).

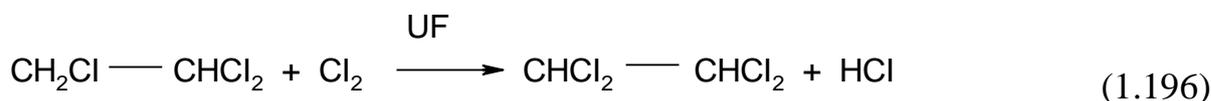
Домішки, що утворюються в технічному продукті при промисловому виробництві:

1,1- і 1,2-Дихлоретани:



1,1,1,2- і 1,1,2,2-тетрахлоретан:



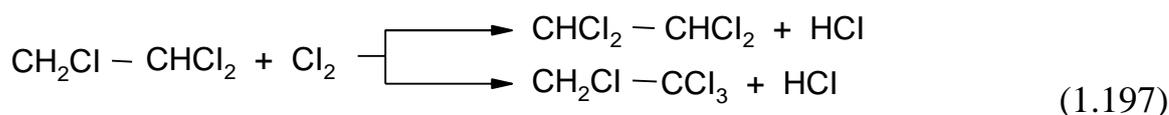


Технічні вимоги до готового продукту 1,1,2-трихлоретану

	Вищий сорт	Сорт 1
Зовнішній вигляд і колір	Прозора рідина	
Вміст, % : 1,1,2-трихлоретану, не менше	99,6	96,0
1,1- і 1,2-дихлоретану, не більше	0,15	1,0
тетрахлоретану, не більше.	0,15	2,0
води, не більше	0,01	0,05
pH водної витяжки	7–9	

1.8.3. Хімічні властивості 1,1,2-трихлоретану

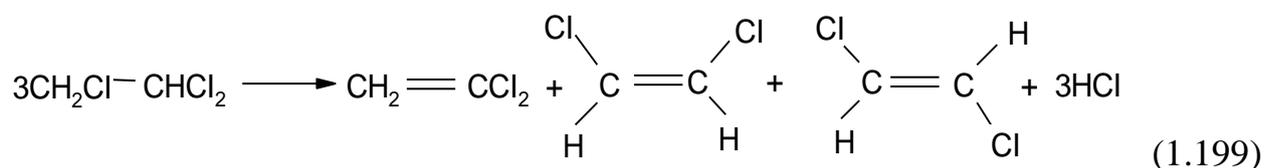
1. Хлорування. Під дією хлору 1,1,2-трихлоретан здатний до реакції заміщення в присутності ініціаторів вільнорадикального типу або під дією світла як в рідкій, так і паровій фазах; при цьому утворюється суміш 1,1,2,2- і 1,1,1,2-тетрахлоретанів:



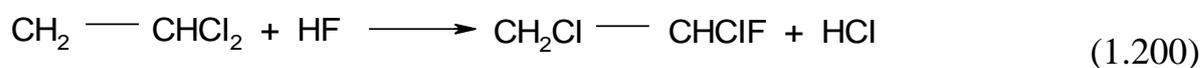
2. Дегідрохлорування. Водні розчини гідроксиду натрію, калію, амонію і кальцію при 30–150°C, ціанистий натрій у безводному інертному розчиннику, рідкий аміак або третинні аміни дегідрохлорують 1,1,2-трихлоретан з одержанням вініліденхлориду:



У паровій фазі в об'ємі або на каталізаторах, наприклад хлористий барій на активованому вугіллі, при температурі вище 200 °C від 1,1,2-трихлоретану відщеплюється хлористий водень з одержанням суміші 1,1-дихлоретилену, *цис*- і *транс*-1,2-дихлоретиленів:



3. Дія фтористого водню. 1,1,2-трихлоретан здатний реагувати з безводним фтористим воднем при 50-150 °С в присутності хлористого олова, даючи хлорфторпохідні, наприклад 1,2-дихлорфторетан:



1.8.4. Галузі застосування 1,1,2-трихлоретану

Найбільш важливою областю застосування 1,1,2-трихлоретану є синтез вініліденхлориду. 1,1,2-Трихлоретан використовується також в якості розчинника для хлорування каучуку і напівпродукту для добування більш глибокохлорованих похідних (наприклад, тетрахлоретан, гексахлоретан, три- і перхлоретилен).

**1.9. Способи одержання, властивості та використання
1,1,2,2-тетрахлоретану (сим-тетрахлоретан, ацетилен-
тетрахлорид, ацетозол, боноформ, целон, вестрон) (C₂H₂Cl₄)
CHCl₂—CHCl₂**

1.9.1. Фізичні властивості 1,1,2,2-тетрахлоретану

Безбарвна тяжка рідина зі солодкуватим запахом; т.кип. 145,9 °С, т.пл. – 36 °С. Технічний продукт – рідина від безбарвного до темно-коричневого кольору з різким запахом. Молекулярна маса 167,85.

Густина рідини

t, °С	20	60	100
ρ, кг/м ³	1595	1530	1474

Коефіцієнт заломлення

t, °С	15	20	25
n _D ^t (рідина).....	1,4968	1,4940	1,4910
Коефіцієнт заломлення пари при 0 °С рівний	1,0016		

Розчинність 1,1,2,2-тетрахлоретану

1,1,2,2-тетрахлоретан добре розчиняється (в будь-яких пропорціях) у спирті, ефірі, вуглеводнях нафти. Погано розчиняється у воді:

Температура, °С	20	25	55,6	
Розчинність C ₂ H ₄ Cl ₄ у воді, %	0,13	0,29	0,34	
Температура, °С	0	20	25	30
Розчинність води в C ₂ H ₄ Cl ₄ , %	0,058	0,030	0,110	0,132

1,1,2,2-тетрахлоретан – тяжкогорючий, токсичний продукт:

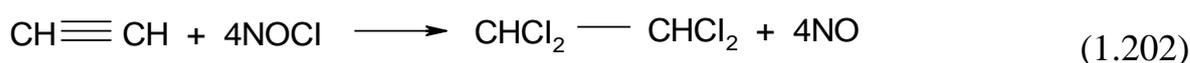
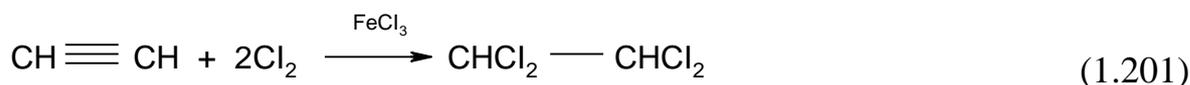
Температура самозаймання, °С	474
ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень, мг/м ³	5
ГДК у воді водойм санітарно-побутового водокористування, мг/л	0,2

Склад та властивості азеотропних сумішей 1,1,2,2-тетрахлоретану

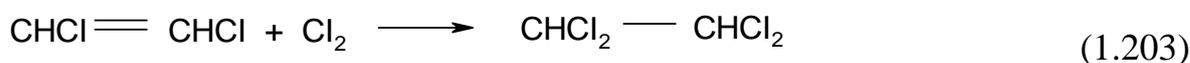
Другий компонент		Азеотропна суміш	
Назва	Т.кип., °С	Т.кип., °С	Вміст C ₂ H ₃ Cl ₃ , %
Вода.	100	93,7	70,7
Метиловий спирт.	64,7	64,5	3,0
Перхлоретилен. .	121	112,0	43,0
Етиловий спирт. .	78	77,8	30,0

1.9.2. Способи одержання 1,1,2,2-тетрахлоретану

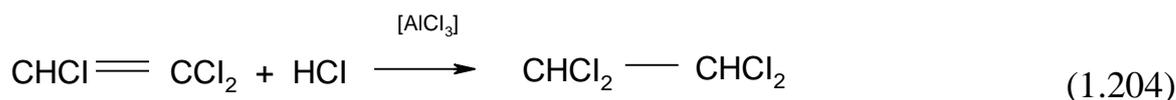
1. Хлорування ацетилену хлором у рідкій фазі в присутності каталізаторів (наприклад, FeCl₃) або хлоруючими агентами (SbCl₅, NOCl і ін.) у рідкій або газовій фазі:



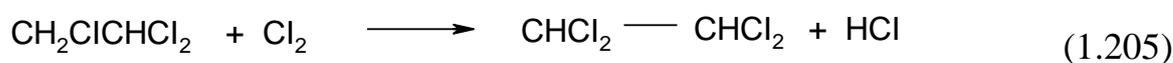
2. Хлорування *сим*-дихлоретиленів хлором у газовій фазі під дією УФ-випромінювання або хлористим сульфурілом у рідкій фазі в присутності перекисних ініціаторів, наприклад:



3. Гідрохлорування трихлоретилену в присутності каталізатора:



4. Хлорування 1,1,2-трихлоретану (або 1,2-дихлоретану) у присутності ініціаторів або при ультрафіолетовому випромінюванні:



Лабораторний метод одержання 1,1,2,2-тетрахлоретану

1,1,2,2-Тетрахлоретан одержують рідкофазним гідрохлоруванням трихлоретилену за реакцією (1.204). У тригорлу колбу, оснащену мішалкою, зворотнім холодильником і барботером, завантажують 263 г сухого трихлоретилену й 15 г хлористого алюмінію. При перемішуванні протягом 2,5–3 год через реакційну масу пропускають хлористий водень зі швидкістю 300 мл/хв. У реакційній масі підтримується температура 40–50 °С. Після закінчення реакції в колбу постійно доливають при перемішуванні 250–300 мл слабкої соляної кислоти для розчинення хлористого алюмінію.

Вміст колби переносять у ділільну лійку, органічний шар відокремлюють від соляно-кислого розчину і промивають водою від залишкової кислотності. Промитий продукт розганяють на ректифікаційній колонці з насадкою Фенске висотою 0,5 м. Цільову фракцію збирають при температурі близько 146 °С. Вихід 1,1,2,2-тетрахлоретану становить 70–75 %.

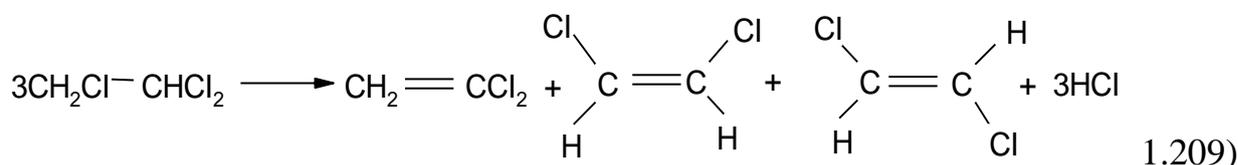
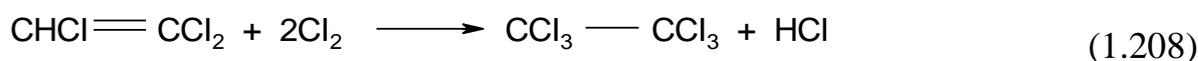
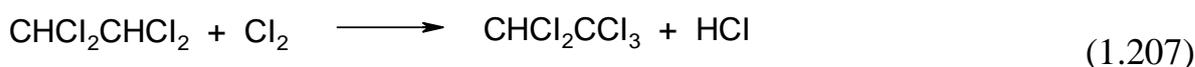
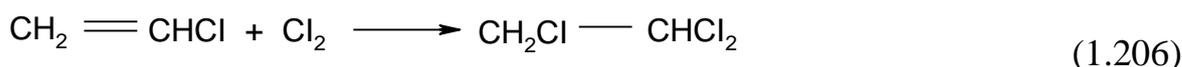
Промислові способи виробництва 1,1,2,2-тетрахлоретану

У промисловому масштабі 1,1,2,2-тетрахлоретан одержують хлоруванням ацетилену в рідкій фазі в присутності хлорного заліза за реакцією (1.170).

Процес рідкофазного хлорування ацетилену складається із двох стадій:

- 1) хлорування ацетилену,
- 2) ректифікація 1,1,2,2-тетрахлоретану-сирцю.

Домішки, що утворюються в технічному продукті при промисловому виробництві: трихлоретан, пентахлоретан, гексахлоретан і дихлоретилен



Технічні вимоги до готового продукту –1,1,2,2-тетрахлоретану

Вищий сорт Сорт 1

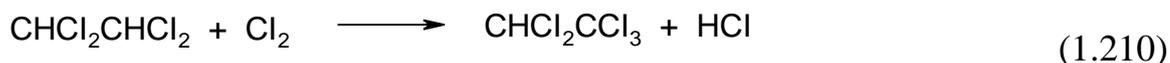
Зовнішній вигляд і колір Рідина від

Вміст, %

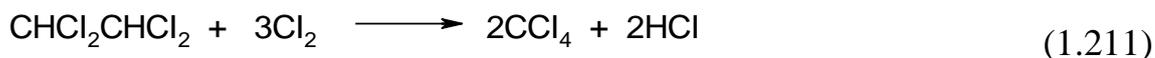
основної речовини, 1,1,2,2-ТХЕ	95,0	93,0
легколетких домішок, не більше	0,6	1,0
гексахлоретану, не більше	1,0	1,5
вільного хлору, не більше	0,03	0,03
хлористого водню, не більше	0,02	0,02
вологи, не більше	0,02	0,02

1.9.3. Хімічні властивості 1,1,2,2-тетрахлоретану

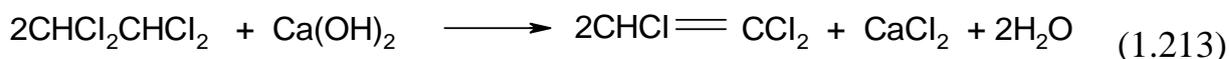
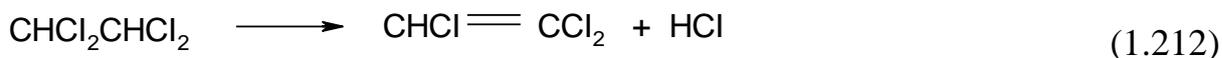
1. Хлорування. У рідкій фазі в присутності ініціаторів радикального типу 1,1,2,2-тетрахлоретан взаємодіє із хлором, даючи пентахлоретан:



У паровій фазі над активованим вугіллям при температурі вище 400 °С 1,1,2,2-тетрахлоретан хлорується до чотирьохлористого вуглецю :



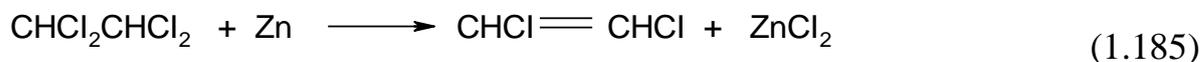
2. Дегідрохлорування. При температурах вище 200 °С в об'ємі або на каталізаторах, наприклад активованому вугіллі, або при дії слабких розчинів лугів, наприклад гідроксиду кальцію, або в присутності водних розчинів аміаку, рідкого аміаку, або при кип'ятінні з піридином в присутності аміаку від 1,1,2,2-тетрахлоретану відщеплюється хлористий водень із одержанням трихлоретилену:



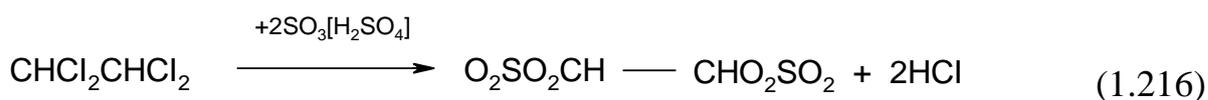
Нагрівання 1,1,2,2-тетрахлоретану з концентрованими розчинами лугів або твердим лугом призводить до відщеплення двох молів хлористого водню і утворення дихлорацетилену:



3. Дехлорування. У паровій фазі в присутності водню над нікелевим каталізатором при 300–350°C або в присутності металів (Zn, Al, Fe) і водяної пари, або в присутності ацетилену відщеплюються два атоми хлору з одержанням суміші *сим*-дихлоретиленів:



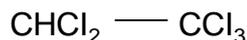
4. Взаємодія з сірчаною кислотою. З димлячою сірчаною кислотою 1,1,2,2-тетрахлоретан у присутності сірчаної кислоти ртуті при 60 – 70°C дає гліюксальсульфат :



1.9.4. Галузі застосування 1,1,2,2-тетрахлоретану

Найбільш важливою областю застосування 1,1,2,2-тетрахлоретану є добування одного з найважливіших хлорорганічних розчинників- трихлоретилену, а також добування *сим*-дихлоретиленів і перхлоретилену. 1,1,2,2-тетрахлоретан використовується деколи і в якості розчинника.

1.10. Способи одержання, властивості та використання 1,1,2,2,2-пентахлоретану (пенталін) (C₂HCl₅)



1.10.1. Фізичні властивості 1,1,2,2,2-пентахлоретану

Безбарвна прозора важка рідина із солодкуватим запахом; т.кип. 62°C; т.пл. – 29 °С. Молекулярна маса – 202,30. Коефіцієнт заломлення $n_D^{20} = 1,5025$. Пентахлоретан – негорюча і невибухонебезпечна рідина. Наркотик.

Густина рідини

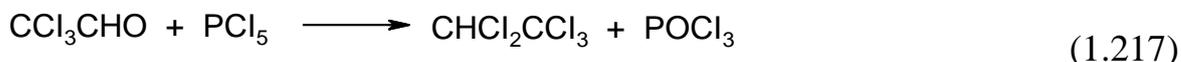
t, °С	0	15	20	30
ρ, кг/м ³	1711	1688	1680	1665

Добре розчиняється у вуглеводнях, спиртах, погано розчиняється у воді. Розчинність у воді при 20 °С дорівнює 0,05 %, розчинність води в пентахлоретані при 20 °С дорівнює 0,03 %.

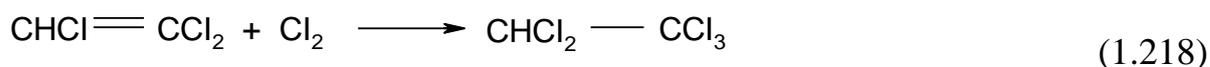
З водою утворює азеотропну суміш, температура кипіння якої (при 97,3 кПа) 95,1 °С, вміст у ній пентахлоретану 43,3 %.

1.10.2. Способи одержання пентахлоретану

1. Взаємодія хлоралю з п'ятихлористим фосфором при нагріванні:



2. Рідкофазне хлорування трихлоретилену хлором чи монохлористою сіркою в присутності каталізаторів (наприклад, FeCl₃) чи при опроміненні світлом:

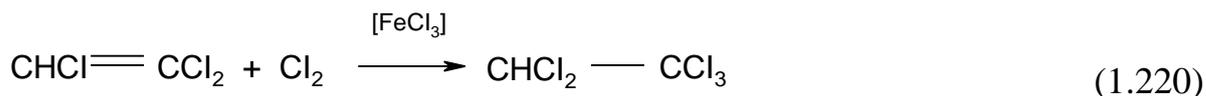


3. Хлорування хлористого етилу, 1,2-дихлоретану, трихлоретану чи тетрахлоретану в рідкій або паровій фазі в присутності ініціаторів чи під дією світла, наприклад:



Лабораторний метод добування

Пентахлоретан одержують хлоруванням трихлоретилену:

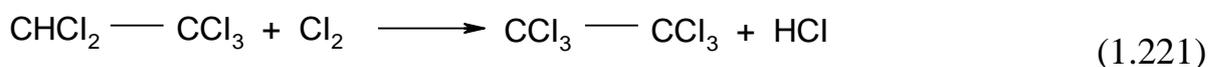


У трьохгорлу колбу ємністю 0,5 л завантажують 263 г сухого трихлоретилену і 3 г безводного хлорного заліза. При перемішуванні протягом 2,0–2,5 год в колбу по барботеру подають хлор зі швидкістю 300–350 мл/хв. У колбі підтримується температура 50–70 °С. Вихідні гази з реактора через зворотний холодильник надходять у систему друксельних склянок, заповнених водою і розчином лугу, для поглинання кислих газів.

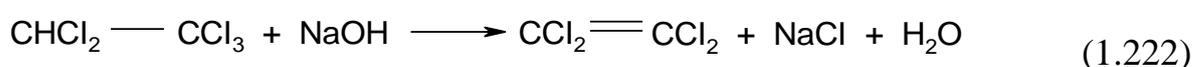
Після закінчення реакції вміст колби промивають слабкою соляною кислотою для видалення хлоридів заліза, а потім содовим розчином для відмивання кислоти. Нейтральний органічний продукт розганяють на лабораторній колонці висотою 0,5 м. Збирають фракцію, що кипить при температурі близько 168 °С. Вихід пентахлоретану складає 70–80 % від теоретичного.

1.10.3. Хімічні властивості пентахлоретану

1. Галогенування. Пентахлоретан хлорується в рідкій фазі в присутності хлористого амонію при температурі ≈ 70 °С чи в паровій фазі при 300–400 °С над активованим вугіллям, даючи гексахлоретан:



2. Дегідрохлорування. Взаємодія пентахлоретану зі спиртовими чи водними розчинами лугів, а також нагрівання парів пентахлоретану до температури вище 200 °С в об'ємі чи над каталізатором, наприклад активованим вугіллям, призводить до відщеплення хлористого водню й утворення тетрахлоретилену:



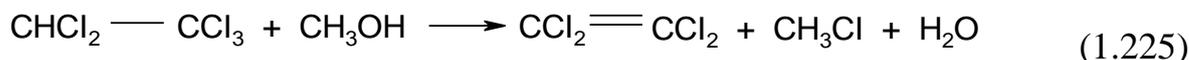
3. Окиснення. Пентахлоретан під дією ультрафіолетового світла окиснюється, даючи трихлорацетилхлорид і домішки фосгену:



При окисненні пентахлоретану в середовищі сірчаної кислоти, що димить, одержують дихлорацетилхлорид:

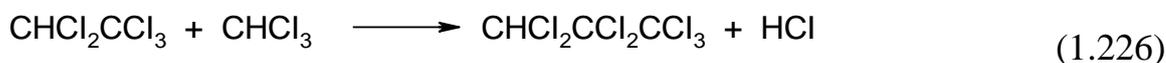


4. Реакція з метиловим спиртом. При 200–220 °С пентахлоретан реагує з метиловим спиртом, утворюючи тетрахлоретилен:



5. Реакція з фтористим воднем. Безводний фтористий водень реагує з пентахлоретаном в присутності трихлористої сурми, даючи суміш різних хлорфторетанів.

6. Конденсація. Під впливом хлористого амонію пентахлоретан конденсується з хлороформом і 1,2-дихлоретиленом, даючи відповідні адукти:



1.10.4. Області застосування пентахлоретану

Пентахлоретан використовується головним чином для одержання перхлоретилену за рахунок відщеплення хлористого водню вапняним молоком чи термічним шляхом. Використовують пентахлоретан як розчинник для ацетату целюлози чи інших ефірів целюлози, а також як осушуючий реагент при сушці деревини.

1.11. Способи одержання, властивості та використання гексахлоретану (перхлоретан, гексоран) (C₂Cl₆), CCl₃-CCl₃

1.11.1. Фізичні властивості гексахлоретану

Безбарвні кристали з характерним запахом; т.пл. 187 °С, т.кип. – 185,6 °С. Молекулярна маса – 236,74. Густина рідини при 20 °С ρ=2091 кг/м³.

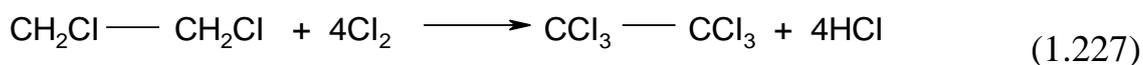
Розчинність гексахлоретану

Розчинність гексахлоретану у воді при 22,3 °С дорівнює 0,005 %. З водою утворює азеотропну суміш, температура кипіння якої 99 °С, вміст у суміші гексахлоретану 33,9 %.

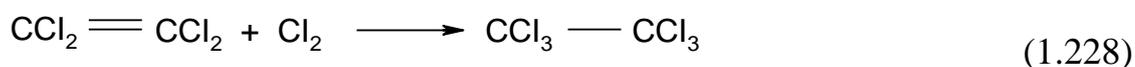
Гексахлоретан не горить і не вибухає. ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень дорівнює 10 мг/м³, ГДК у воді водойм санітарно-побутового водокористування 0,01 мг/л.

1.11.2. Способи одержання гексахлоретану

1. Заміщене газофазне хлорування будь-якого хлорпохідного етану, (1,2-ДХЕ, 1,2,3-ТХЕ, 1,2,2-ТетХЕ) на каталізаторі (активованому вугіллі):



2. Ініційоване або каталітичне рідкофазне хлорування перхлоретилену:



Лабораторний метод одержання гексахлоретану

Для синтезу гексахлоретану з перхлоретилену (1.228) в реакційну колбу, оснащену зворотнім холодильником, завантажують 100 мл перхлоретилену й 1–2 г безводного хлорного заліза і колбу нагрівають. У реакційну масу, нагріту до 100–110 °С, подають хлор зі швидкістю 10 г/год протягом 4 год. Потім суміш охолоджують до кімнатної температури й протягом 0,5 год продувають осушеним азотом (або повітрям) для видалення залишків розчиненого хлору. Вміст колби відфільтровують на лійці Бюхнера. Кристали гексахлоретану пе-

рекристалізують двічі з етилового спирту або бензолу. Вихід гексахлоретану становить 40–45 % (близько 100 г).

Промислові способи виробництва гексахлоретану

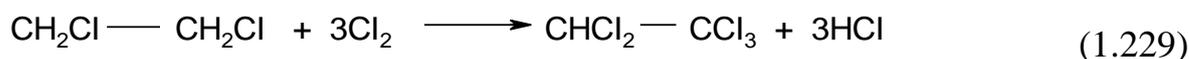
У промисловому масштабі гексахлоретан одержують як каталітичним гетерофазним хлоруванням поліхлоретанів за реакцією (1.227), так і рідкофазним хлоруванням перхлоретилену за реакцією (1.228).

Процес одержання гексахлоретану каталітичним парофазним хлоруванням поліхлоретанів складається в основному із трьох стадій:

- 1) випаровування і каталітичне хлорування поліхлоретанів,
- 2) десублімація й нейтралізація гексахлоретану,
- 3) абсорбція хлористого водню з одержанням товарної соляної кислоти.

Домішки в технічному продукті, що утворюються при промисловому виробництві:

Пентахлоретан:



і перхлоретилен.

Технічні вимоги до готового продукту гексахлоретану

	Марка А	Марка Б
Зовнішній вигляд	Білий порошок	
Температура початку плавлення, °С	183,0	181,0
Вміст, %		
вологи	Не допускається	
золи, не більше	0,03	0,08
заліза, не більше	0,015	0,03
залишку, нерозчиненого в бензолі, не більше	0,20	0,25
іонів хлору, не більше	0,01	0,06
вільного хлору.	Не допускається	
вільної кислоти і лугів	Не допускається	

1.11.3. Хімічні властивості гексахлоретану

1. Гідроліз. При обробці твердим лугом при температурах вище 200 °С і підвищеному тиску, а також зі спиртовим розчином лугу гексахлоретан гідролізується до щавлевої кислоти:



2. Піроліз. У газовій фазі при 500 – 600 °С гексахлоретан розкладається з утворенням перхлоретилену і чотирьохлористого вуглецю:



Застосування таких контактів, як активне вугілля, дає можливість проводити цю реакцію при температурах 350 – 450 °С.

1.11.4. Області застосування гексахлоретану

Гексахлоретан застосовується в якості сировини для виробництва фреону-113 ($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_3$) і таблеток для дегазації при виливанні алюмінієвих деталей на підприємствах автомобільної промисловості. У виробництві фреону-113 гексахлоретан замінюється на більш дешевий і зручний в технологічному відношенні перхлоретилен.

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

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

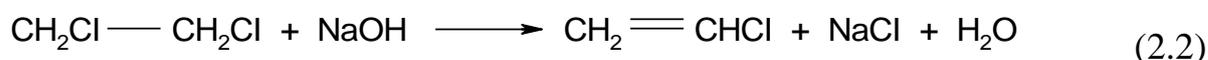
ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень 30 мг/м³.

2.1.2. Способи одержання вінілхлориду

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



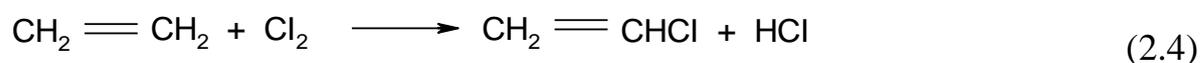
2. Дегідрохлорування 1,2-дихлоретану (у рідкій фазі) їдким натрієм у водному чи спиртовому середовищі:



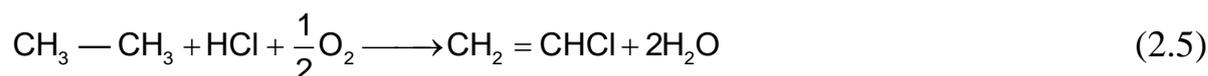
3. Термічне дегідрохлорування 1,2-дихлоретану в паровій фазі в присутності каталізаторів, ініціаторів чи без них:



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



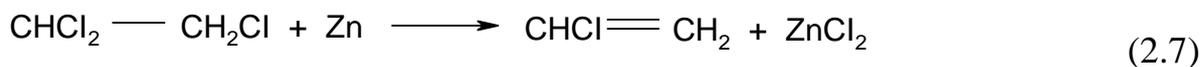
5. Окислювальне хлорування етану чи етилену в газовій фазі на каталізаторі Дікона:



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 AP-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 їдкого

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:

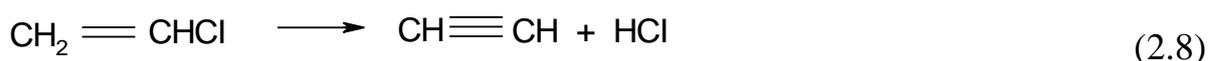
- 1) синтез і очищення ацетилену,
- 2) синтез вінілхлориду,
- 3) очищення реакційного газу,
- 4) ректифікація вінілхлориду.

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).

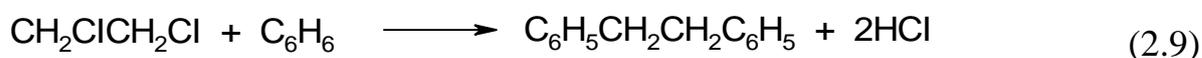
Поряд з основною реакцією розпаду 1,2-дихлоретану з утворенням вінілхлориду проходить ряд побічних реакцій, наприклад утворення ацетилену, який є дуже небезпечним і небажаним в продуктах реакції:



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.

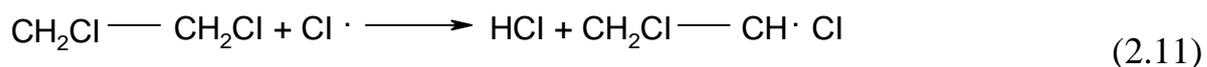
Пробіг печей збільшується із зменшенням утворення коксу, що визначає необхідність зниження температури піролізу до 370–450° С проти 500–520 °С

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 закоксуванню 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,
- б) 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.б.

Реактор оксіхлорування поз.3 – сталевий апарат з вмонтованим змійовником (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.

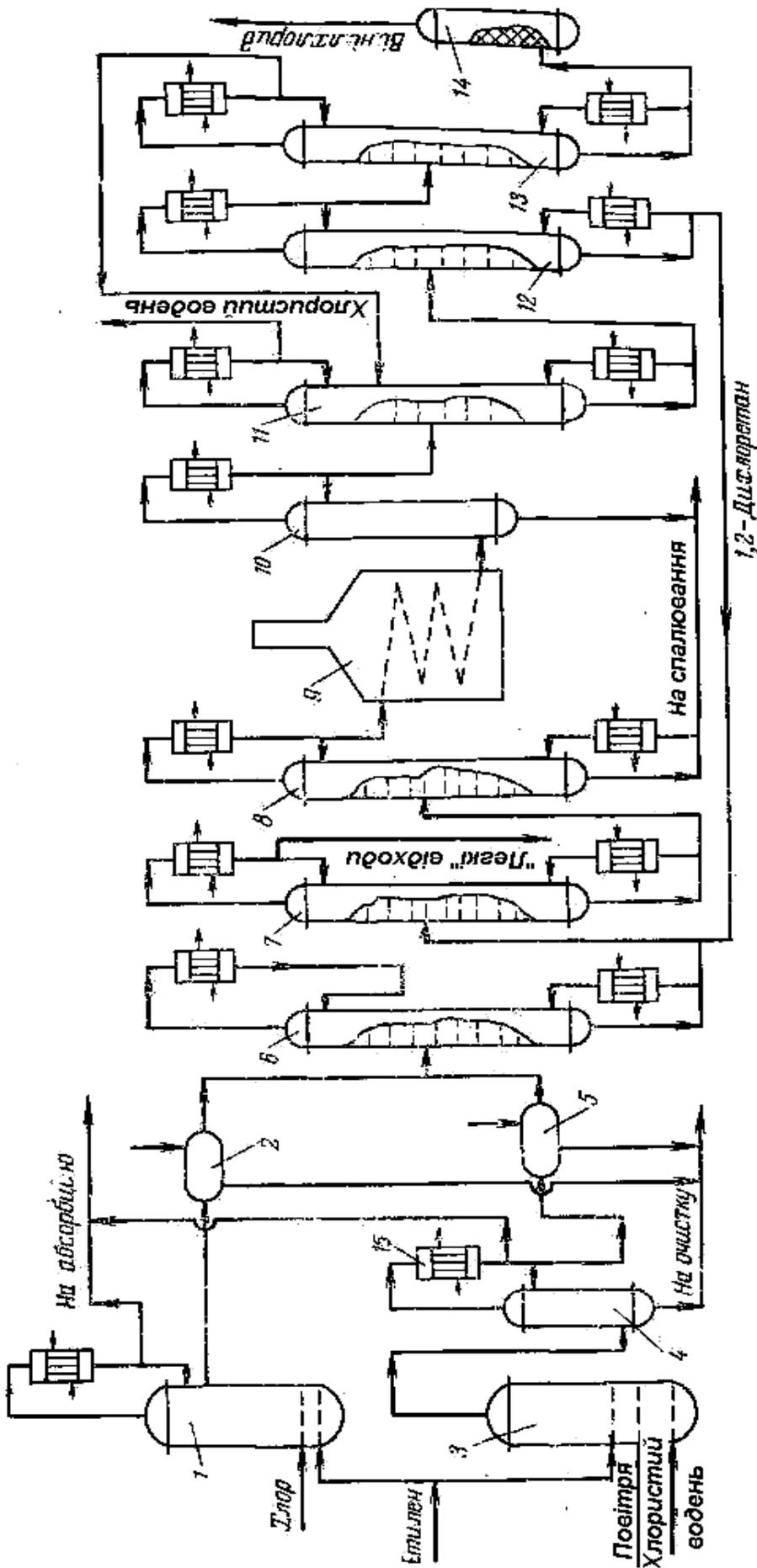


Рис. 2.1. Принципова схема залансованого процесу одержання винілхлориду з етилену:

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 гази 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 рециклу 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 направляється 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:

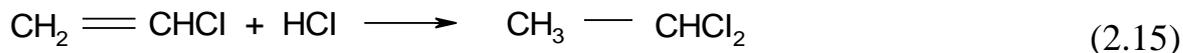
Етилен	448
Хлор	568

Побічні продукти і методи їхньої утилізації

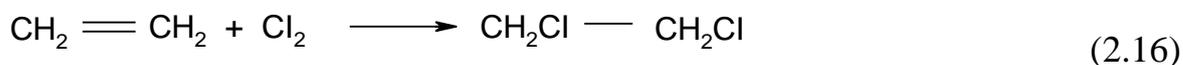
Кубові залишки після ректифікації 1,2-дихлоретану й вінілхлориду являють собою в основному суміш поліхлоридів етану й етилену і смолисті речовини. На 1 т вінілхлориду в процесі гідрохлорування ацетилену виходить ≈ 20 кг побічних продуктів, у комбінованому процесі з ацетилену і етилену ≈ 80 кг, у комбінованому 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,

1,1-дихлоретан



1,2- дихлоретан



2.1.2.2. Технологічна схема синтезу вінілхлориду

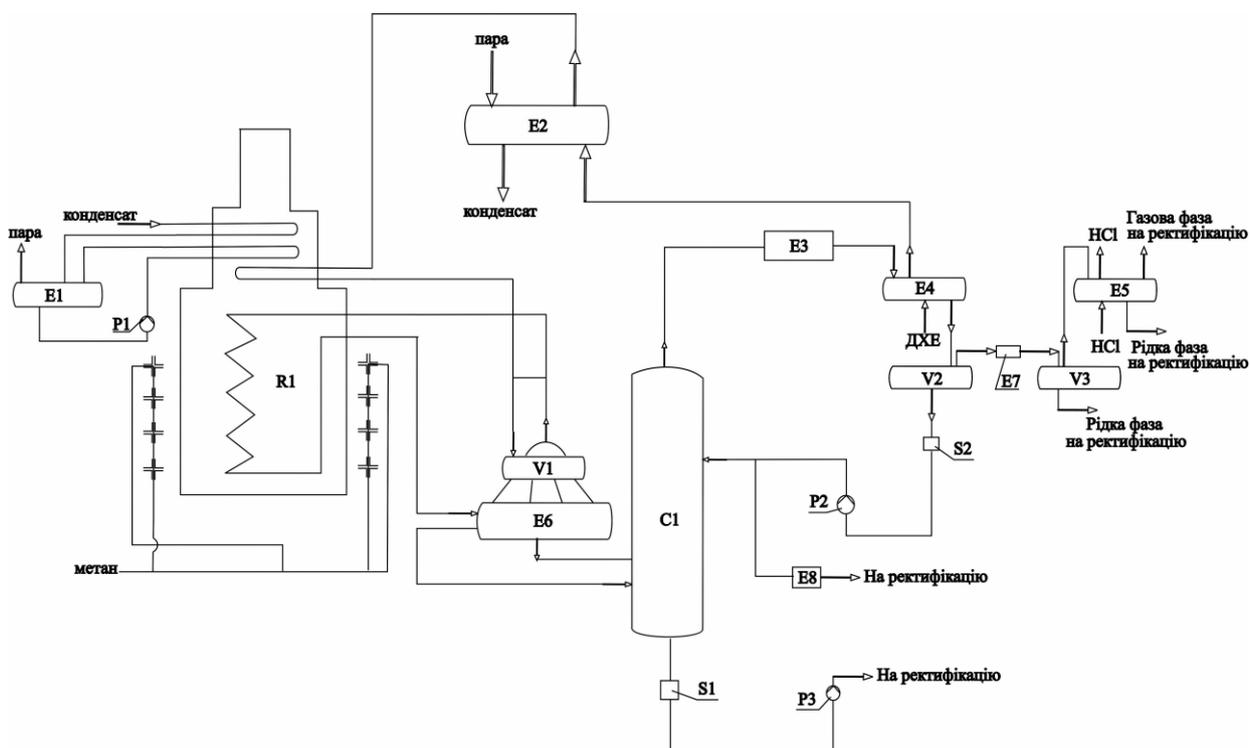


Рис. 2.2. Технологічна схема піролізу 1,2-дихлоретану до вінілхлориду.

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 паром 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 ємкість 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. С1.

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 гріюча 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 ВХ і НСІ. 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. E6, 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 вверху. Метою такого введення газів є відділення твердих частинок, що проникають із печі піролізу через випарник. Пірогази, що виходять із рідини вверху, 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 НСІ, 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, НСІ і ДХЕ конденсуються приблизно до 28 % у повітряному холодильнику поз. Е3. Після повітряного холодильника поз. Е3 пароконденсатна суміш проходить через холодильник поз. Е4, де підігріває 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 ємкості поз. V2 регулюється виведенням потоку від циркуляційних насосів поз. Р2 або по безнасосній схемі через повітряний холодильник Е8 на ректифікацію ВХ і НСІ. 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.

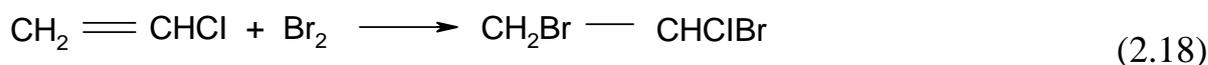
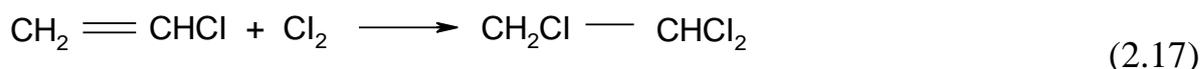
Технічні вимоги до готового продукту – вінілхлориду

	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

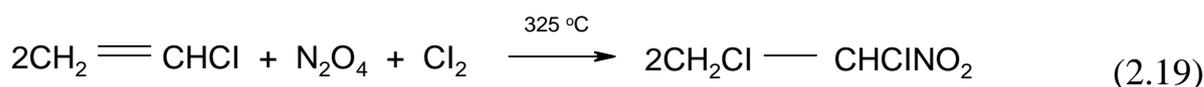
2.1.3. Хімічні властивості вінілхлориду

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

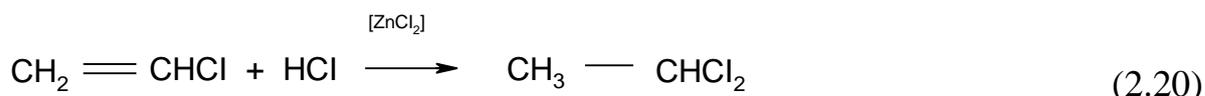
1. Галогенування. Вінілхлорид відносно легко приєднує галогени. Реакція може йти як у рідкій, так і в паровій фазах. З хлором утворюється 1,1,2-трихлоретан, а з бромом — 1-хлор-1,2-диброметан:



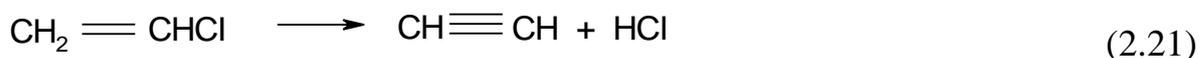
У рідкій чи паровій фазі вінілхлорид реагує із сумішшю хлору і двоокису азоту з одержанням відповідного 1,2-дихлор-2-нітроетан:



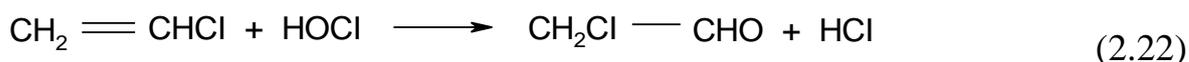
2. Гідрохлорування. У присутності хлоридів металів (ZnCl_2 , FeCl_3 , HgCl_2) до вінілхлориду приєднується хлористий водень з утворенням 1,1-дихлоретану (кращі результати отримані при $100\text{ }^\circ\text{C}$ з ZnCl_2 на силікагелі):



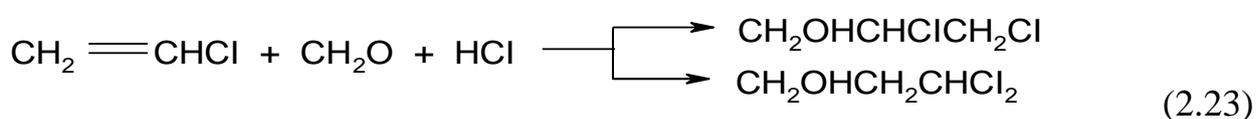
3. Дегідрохлорування. При нагріванні до $500\text{ }^\circ\text{C}$ і вище відбувається відщеплення хлористого водню з утворенням ацетилену:



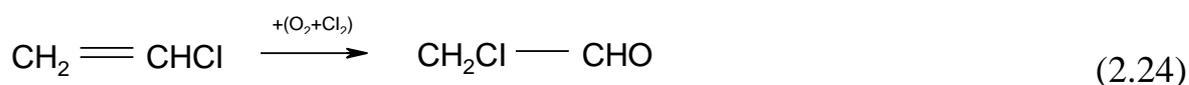
4. Хлоргідрування. Продуктом взаємодії хлорноватистої кислоти і вінілхлориду є хлорацетальдегід:



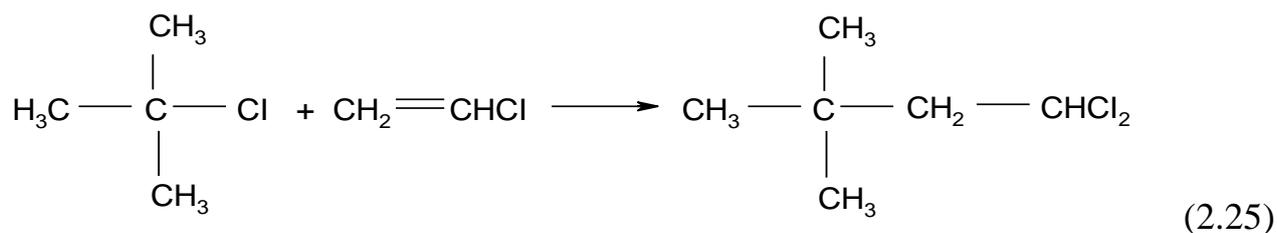
Вінілхлорид здатний взаємодіяти із сумішшю формальдегіду і хлористого водню з утворенням відповідних хлоргідринів:



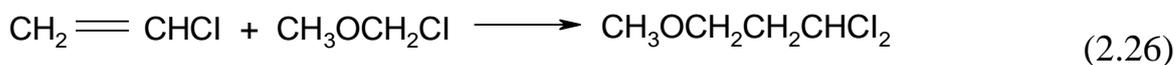
5. Окислення. При дії на вінілхлорид у паровій фазі чи розчині тетрахлоретану при $90\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$ сумішшю кисню з невеликою кількістю хлору ($\approx 6\%$) відбувається окислення з одержанням хлорацетальдегіду:



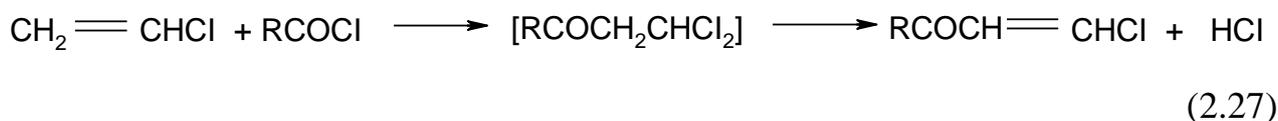
6. Алкілування. У присутності безводного хлористого алюмінію чи хлорного заліза вінілхлорид приєднує різні вторинні і третинні алкілхлориди з утворенням відповідних аддуктів. Так, трет-бутилхлорид приєднується до вінілхлориду з утворенням 1,1-дихлор-3,3-диметилбутану:



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:



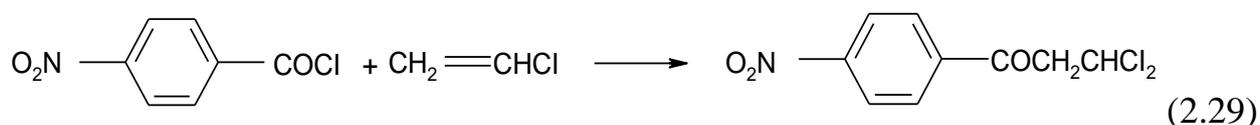
У присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса в середовищі розчинників (CCl_4 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) при охолодженні до вінілхлориду приєднуються хлорангідриди карбонових кислот з одержанням відповідних β -хлорвінілкетонів:



Дихлорангідриди дикарбонових кислот в аналогічних умовах утворюють відповідні тетрахлоркетони,



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



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



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



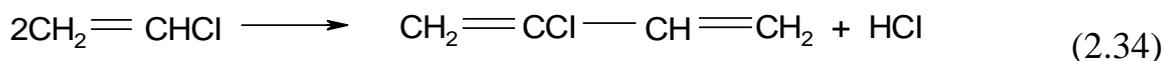
8. Дія SO_2Cl_2 . У присутності хлористого алюмінію в середовищі чотирьохлористого вуглецю до вінілхлориду відносно легко приєднується хлористий сульфурил з утворенням β,β -дихлоретилсульфонілхлориду. Аналогічно йде приєднання тіонілхлориду, алкіл- і арилсульфонілхлоридів:



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:

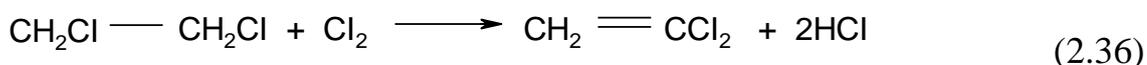


11. Полімеризація. Під впливом ініціаторів вільнорадикального типу вінілхлорид легко полімеризується до полівінілхлориду і сополімеризується з іншими мономерами, утворюючи високомолекулярні продукти полівінілхлориду.



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.



2.2. Способи одержання, властивості та використання вініліденхлориду (хлористий вініліден, 1,1-дихлоретен, несим-дихлоретилен) ($C_2H_2Cl_2$), $CCl_2=CH_2$

2.2.1. Фізичні властивості вініліденхлориду

Безбарвна летка рухома рідина зі слабким солодкуватим запахом; т.кип. 31,7 °С, т.пл. – 122,1 °С. Технічний продукт – безбарвна летка рідина. Молекулярна маса 96,94. ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень 50 мг/м³.

Густина рідини

t, °С	15	20	60
ρ , кг/м ³	1250	1218	1124

Відносна густина за повітрям $d = 3,35$

Коефіцієнт заломлення

t, °С	20
n_D^t (рідини)	1,4249

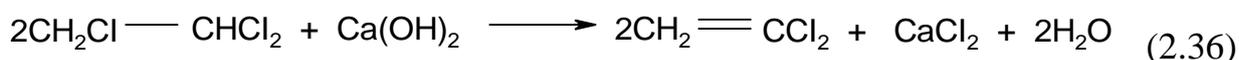
Розчинність вініліденхлориду

Вініліденхлорид добре розчиняється в хлорорганічних розчинниках, вуглеводнях нафти, погано розчиняється у воді. Розчинність вініліденхлориду у воді при 20°С дорівнює 0,04 %, а води у вініліденхлориді – 0,4 %. З водою утворює азеотропну суміш, температура кипіння якої 31,5 °С; вміст у суміші вініліденхлориду 99,35 %. Вініліденхлорид – горючий, легкозаймистий продукт:

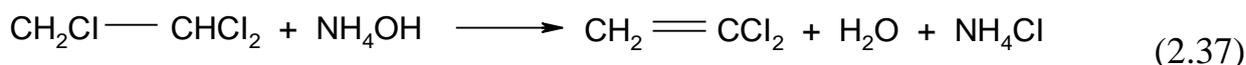
Температура, °С займання: у відкритому приладі	32
в закритому приладі	13,9
самозаймання	642
Область спалахування в повітрі, % (об.)	5,6–11,4

2.2.2. Способи одержання вініліденхлориду

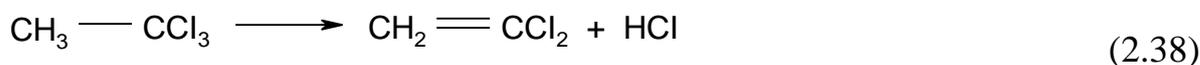
1. Взаємодія 1,1,2–трихлоретану (чи 1,1,1-трихлоретану) з гідроксидами лужних (Na, K) чи лужноземельних (Ca) металів у водному або спиртовому середовищі:



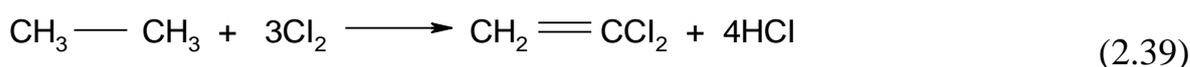
2. Взаємодія 1,1,2-трихлоретану з водними розчинами аміаку чи з амінами у водному або органічному середовищі:



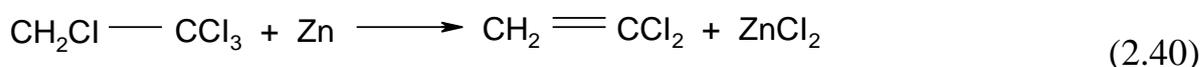
3. Термічне дегідрохлорування 1,1,1- чи 1,1,2-трихлоретану в об'ємі або на каталізаторі:



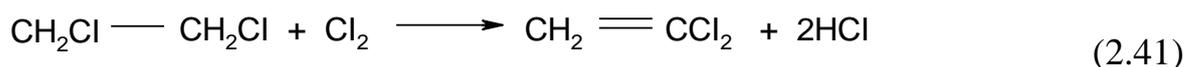
4. Високотемпературне хлорування етану в об'ємі чи на каталізаторі:



5. Взаємодія 1,1,1,2-тетрахлоретану з металами (Fe, Zn чи Cd) у водному середовищі:



6. Хлорування 1,2-дихлоретану хлором у газовій фазі на каталізаторі ($\text{AlCl}_3/\text{NaCl}/\text{FeCl}_3$):



Лабораторний метод одержання вініліденхлориду

Вініліденхлорид добувають дегідрохлоруванням 1,1,2-трихлоретану водним розчином гідроксиду кальцію за реакцією (2.36)

У тригорлу колбу ємністю 1 л, оснащену мішалкою і зворотним холодильником (заповненим скляною насадкою Фенске), завантажують 100 мл гідроксиду кальцію і 500 мл води. При перемішуванні протягом 2–3 год у колбу доливають 267 мл чистого 1,1,2-трихлоретану. Під час синтезу підтримується температура 70–80 °С. Вініліденхлорид, що утворюється, у вигляді азеотропної суміші через зворотний холодильник надходить у прямий холодильник, у якому конденсується і збирається в приймачі. Конденсат розділяють у ділільній лійці й отриманий вініліденхлорид розганяють на колонці висотою 0,5 м. Фракцію, що кипить при 32 °С, відбирають. Вихід вініліденхлориду складає 80–85 % від теоретичного.

Промислові способи виробництва вініліденхлориду

У промисловому масштабі вініліденхлорид одержують в основному методом рідкофазного дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану вапняним молоком за реакцією (2.36)

Відомий також метод високотемпературного хлорування етану, у якому вініліденхлорид утворюється одночасно з метилхлороформом за реакцією (2.39).

Процес дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану вапняним молоком складається з двох основних стадій:

- 1) дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану,
- 2) ректифікація вініліденхлориду.

Технологічна схема виробництва вініліденхлориду (рис. 2.3)

Чистий 1,1,2-трихлоретан і вапняне молоко із вмістом до 200 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ подаються в реактор (поз.1 рис.2.3), де підтримується температура близько 100 °С. Співвідношення між 1,1,2-ТХЕ і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ підтримується з 50 % надлишком вапняного молока над стехіометричним.

Вініліденхлорид, що утворюється в процесі реакції разом з парами води і 1,1,2-трихлоретану, проходить сепаратор поз.2, у якому виділяється 1,1,2-трихлоретан, який надходить на конденсацію.

Конденсат розділяється у фазорозподільнику (на схемі не показаний) на водний шар і органічний шар. Вода повертається на зрошення сепаратора поз.2, а органічна частина йде на стадію ректифікації вініліденхлориду, що складається з двох ректифікаційних колон.

На першій колоні поз.3 відбувається азеотропне осушування вініліденхлориду – сирцю з одночасним відділенням низькокиплячих домішок, в основному вінілхлориду. Кубовий продукт цієї колони передається в ректифікаційну колону поз.4 для виділення товарного вініліденхлориду. Товарний вініліденхлорид стабілізується гідрохіноном чи метахіноном і направляється в збірники-сховища. Кубові залишки колони поз.4, що являють в основному суміш *сим*-дихлоретиленів, 1,1,2-трихлоретану і вищих поліхлоретанів, можуть бути використані для подальшої переробки в перхлорвуглеводні чи спалені.

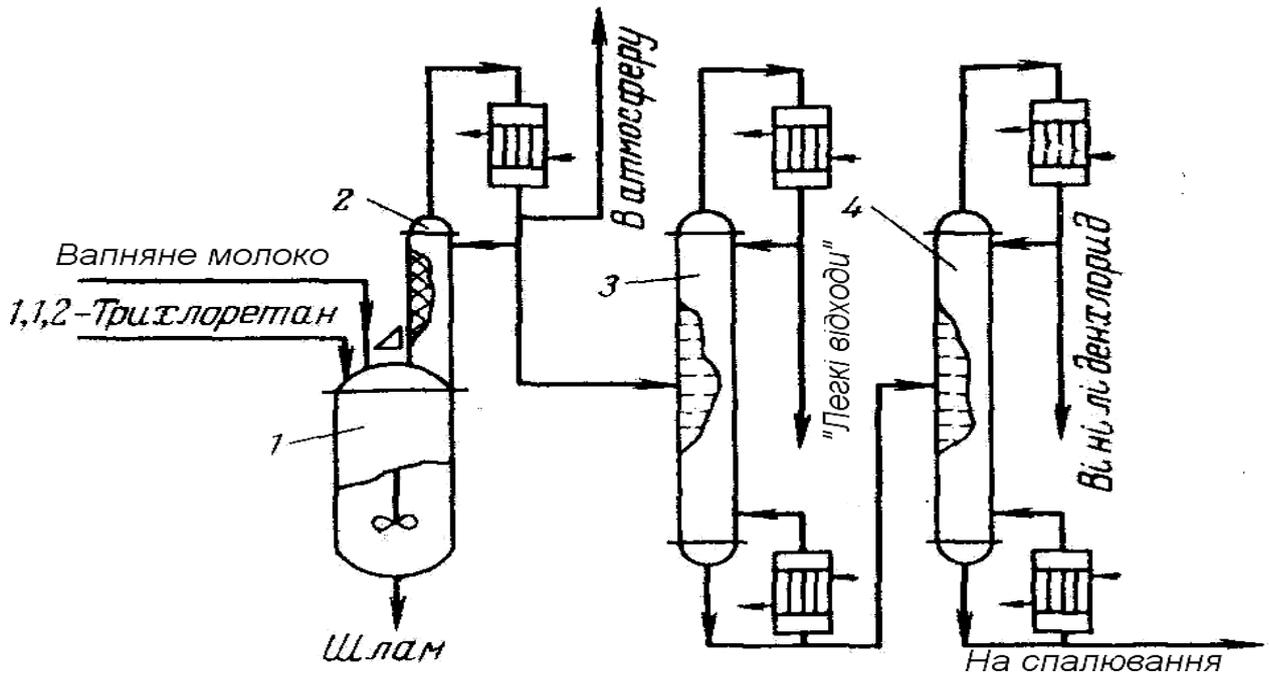


Рис. 2.3. Принципова схема одержання вініліденхлориду рідкофазним дегідрохлоруванням 1,1,2-трихлоретану:

1 – реактор; 2 – сепаратор реактора; 3, 4 – ректифікаційні колони.

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

1,1,2-Трихлоретан 1389

Вапняне молоко в перерахунку

на CaO 289

на Ca(OH)₂ 382

Домішки в технічному продукті

цис- і *транс*-Дихлоретилени, 1,1- і 1,2-дихлоретани, хлористий етил, трихлоретилен:



1,1,2-трихлоретан.

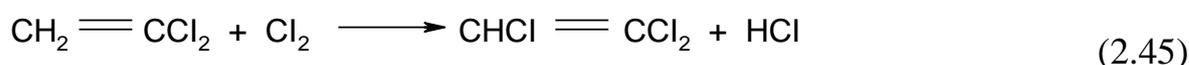
Технічні вимоги до готового продукту вініліденхлориду

	Вищий сорт	Сорт 1
Зовнішній вигляд і колір	Безбарвна легкорухома рідина зі слабким солодкуватим запахом;	

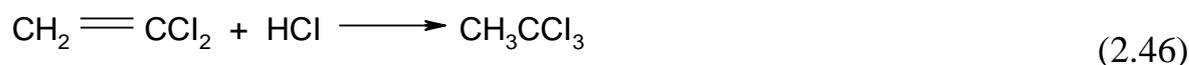
Вміст, %		
вініліденхлориду, не менше	99,9	98,5
заліза, не більше	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
води, не більше.	0,03	0,03
pH водної витяжки	6-9	6-9

2.2.3. Хімічні властивості вініліденхлориду

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



2. Гідрохлорування. У присутності безводних хлоридів алюмінію чи заліза сухий хлористий водень приєднується за правилом Марковникова, даючи метилхлороформ:

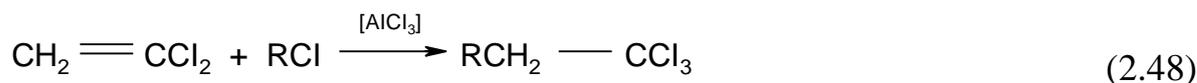


3. Окислення. Вініліденхлорид при зберіганні на повітрі при температурі від – 40 до 25 °С поглинає кисень, утворюючи вибухові перекисні сполуки, що розкладаються гарячою водою. Глибоке окислення супроводжується деструкцією з утворенням COCl_2 , HCHO , HCl і висококиплячих продуктів. Окислення вініліденхлориду при 40°С і освітлення в розчині чотирихлористого вуглецю сумішшю кисню і хлору (5:1 за об'ємом) призводить до утворення хлорангідриду монохлороцтової кислоти:

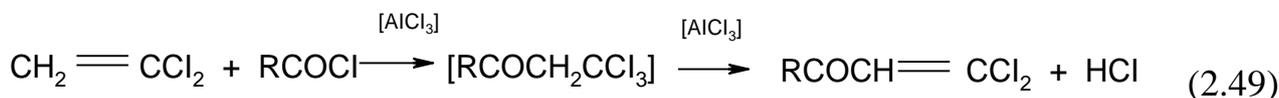


4. Алкілування. Під дією каталізатора (AlCl_3) до вініліденхлориду приєднуються монохлоралкани:

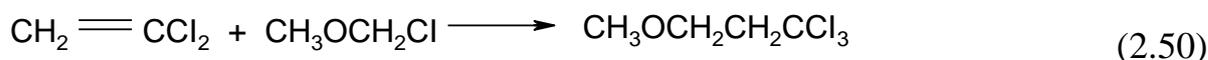
Поряд з насиченими сполуками в достатніх кількостях в цих умовах утворюються і дегідрохлоровані продукти $\text{RCH}=\text{CCl}_2$ і продукт гідрохлорування вініліденхлориду – 1,1,1-трихлоретан:



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



У присутності хлоридів цинку й олова до вініліденхлориду приєднуються α -хлоралкільні ефіри, наприклад монохлордиметиловий ефір:



5. Дія NOCl . У присутності безводних хлоридів алюмінію чи заліза до вініліденхлориду приєднується хлористий нітрозил, при цьому виходить 1,1,2-трихлор-1-нітрозоетан:



6. Дія SOCl_2 . Під дією хлористого алюмінію до вініліденхлориду приєднується тіонілхлорид:



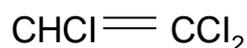
7. Полімеризація. Вініліденхлорид у присутності ініціаторів вільно-радикального типу легко вступає в реакції полімеризації і сополімеризації з утворенням високомолекулярних продуктів.



2.2.4. Галузі застосування вініліденхлориду

Вініліденхлорид застосовують головним чином як вихідний мономер для одержання полівініліденхлориду і різних сополімерів (з вінілхлоридом, акрилонітрилом, бутадієном-1,3 і іншими), що мають велике значення в техніці й побуті. Використовують вініліденхлорид також для синтезу фреонів і метилхлороформу.

2.3. Способи одержання, властивості та використання трихлоретилену (трихлоретен) (C₂HCl₃),



2.3.1 Фізичні властивості трихлоретилену

Безбарвна летка рідина, т. кип. 87 °С; т. пл. – 73 °С. Технічний продукт – безбарвна рідина з різким солодкуватим запахом. Молекулярна маса 131,39.

Густина рідини

t, °С	20	60	100
ρ, кг/м ³	1464	1395	1325

Коефіцієнт заломлення

t, °С	20	25	50
n _D ^t (рідина).....	1,4773	1,4746	1,4606
Коефіцієнт заломлення пари при 0°С рівний	1,0017		

Розчинність трихлоретилену

Трихлоретен добре розчиняється в спирті, ефірі, вуглеводнях нафти.

Погано розчиняється у воді.

Температура, °С	4	10	16	22	25	60
Розчинність C ₂ HCl ₃ у воді, % ...	0,013	0,017	0,021	0,027	0,110	0,125
Температура, °С	0	20	25	60	74	
Розчинність води в C ₂ HCl ₃ , %	0,01	0,02	0,033	0,08	0,113	

Трихлоретен – тяжкогорючий і токсичний продукт:

Температура, °С

спалаху	32
самозаймання	416
Область запалення парів у повітрі, % (об.)	10,5–41
ГДК пар у повітрі робочої зони виробничих приміщень, мг/м ³ .	10
ГДК в атмосферному повітрі населених пунктів, мг/м ³	
середньодобова	1
максимально разова.	4

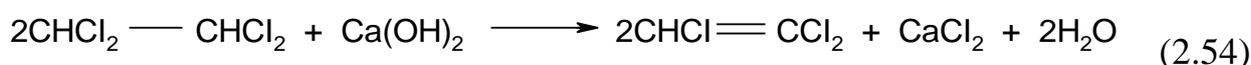
Таблиця 2.1

Склад та властивості азеотропних сумішей трихлоретилену

Другий компонент назва	Азеотропна суміш		
	т.кип., °С	т. кип., °С	вміст. C ₂ HCl ₃ , %
Аліловий спирт	96,9	80,9	84,4
н-Бутиловий спирт	117	86,65	97,0
Вода	100	73,0	93,0
1,2-Дихлоретан.....	84	82,1	43,5
Ізопропіловий спирт....	82,4	75,5	70,0
н-Пропіловий спирт.....	97	81,45	83,0
Оцтова кислота льодяна.	118	86,5	96,2
Етиловий спирт.....	78	70,9	72,5

2.3.2. Способи одержання трихлоретилену

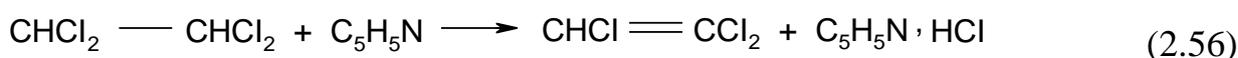
1. Взаємодія 1,1,2,2-тетрахлоретану з гідроксидами або карбонатами лужних металів чи з гідроксидом кальцію у водному або спиртовому середовищі при нагріванні, наприклад:



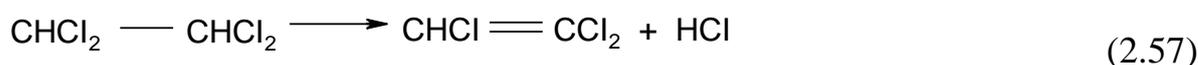
2. Взаємодія 1,1,2,2-тетрахлоретану з рідким аміаком або водними розчинами аміаку при нагріванні:



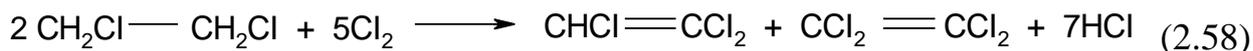
3. Взаємодія 1,1,2,2-тетрахлоретану із сухим піридином при кип'ятінні:



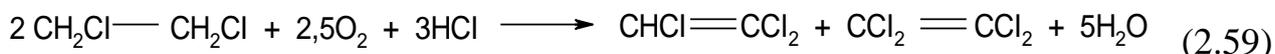
4. Дегідрохлорування 1,1,2,2-тетрахлоретану в паровій фазі в об'ємі або в присутності ініціатора або каталізатора:



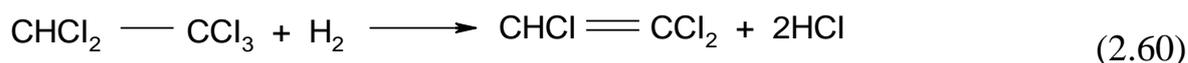
5. Хлорування 1,2-дихлоретану (або більш високохлорованих вуглеводнів C_2) у паровій фазі в об'ємі або на каталізаторі:



6. Оксихлорування 1,2-дихлоретану (або більш високохлорованих вуглеводнів C_2) у паровій фазі на каталізаторі Дікона:



7. Відновлення пентахлоретану в паровій фазі на каталізаторах ацетиленом або воднем:



Лабораторний метод одержання трихлоретилену

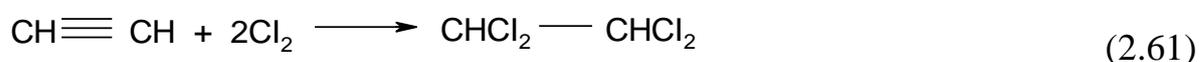
Трихлоретилен одержують дегідрохлоруванням 1,1,2,2-тетрахлоретану водною суспензією гідроксиду кальцію за реакцією (2.54).

У тригорлу колбу ємністю 0,5 л, оснащену мішалкою й водним зворотним холодильником, завантажують 50 г гідроксиду кальцію й 250 мл води. Холодильник заповнений скляною насадкою Фенске. При перемішуванні в колбу протягом 2 год доливають 168 г чистого 1,1,2,2-тетрахлоретану. У колбі за допомогою водяної бані підтримується температура 80–90 °С. Трихлоретилен, що утворюється у вигляді азеотропної суміші з водою надходить через зворотний холодильник у прямий водяний конденсатор і далі збирається в приймачі.

Отриманий продукт відокремлюють у ділільній лійці від води, сушать над хлористим кальцієм і розганяють на лабораторній колонці. Відбирають фракцію, що кипить біля 87 °С. Вихід трихлоретилену близько 90 % від теоретичного.

Промислові способи виробництва трихлоретилену

У промисловому масштабі трихлоретилен одержують із ацетилену через проміжне утворення 1,1,2,2-тетрахлоретану

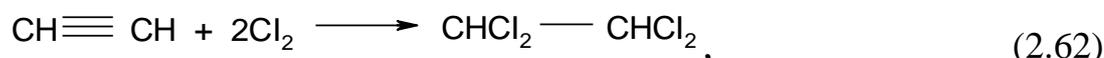


з наступним його дегідрохлоруванням вапняним молоком за реакцією (2.54) або термічним методом за реакцією (2.57) чи сполучають термічний

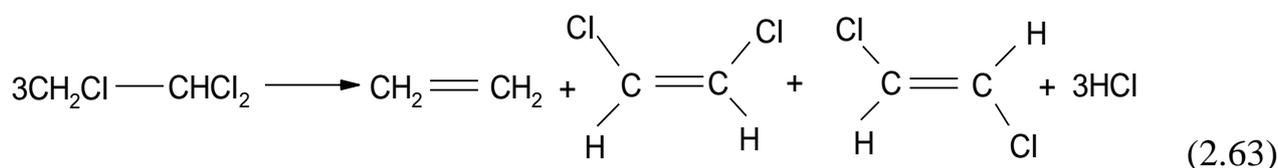
метод з дегідрохлоруванням вапняним молоком. Трихлоретилен одержують також разом з перхлоретиленом методом високотемпературного хлорування етилену і його хлорпохідних.

Домішки в технічному продукті – трихлоретилені

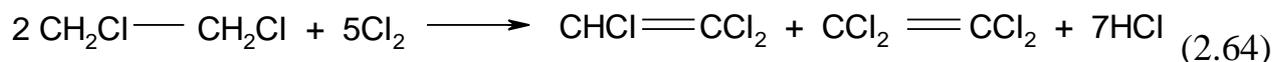
1,1,2,2-тетрахлоретан:



цис- і *транс*-1,2-дихлоретилені:



перхлоретилен:



дихлорацетилен:



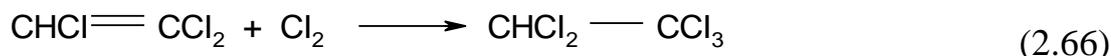
Таблиця 2.2

Технічні вимоги до готового продукту трихлоретилену

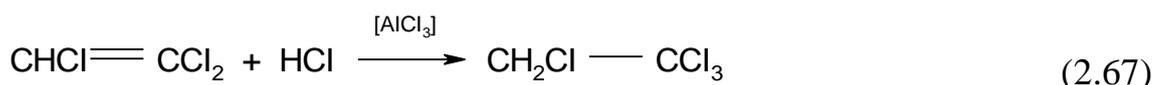
Показники	Вищий сорт	Гатунок	
		сорт 1	сорт 2
Зовнішній вигляд	Безбарвна прозора рідина		
Густина ρ , кг/м ³	1463–1465	1463–1465	1462–1466
Вміст, %			
трихлоретилену, не менше.	99,9	99,8	98,0
води, не більше	0,01	0,02	Не
залишку після			нормується
випарювання, не більше	0,0006	0,0015	0,0050
хлор-іону, не більше . .	0,0001	0,0001	0,0003
вільного хлору.	Відсутні		
фосгену	Відсутні		
pH водної витяжки . . .	9–10	7–11	7–11
Стабільність.	Повинен витримувати випробування		

2.3.3. Хімічні властивості трихлоретилену

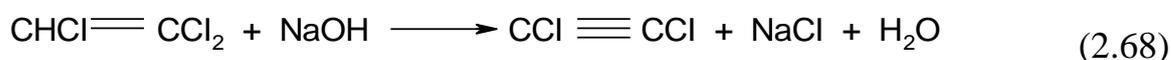
1. Хлорування. При хлоруванні в рідкій фазі виходить пентахлоретан, а в паровій фазі при 400 – 450 °С – суміш тетрахлоретилену, пентахлоретану й гексахлоретану:



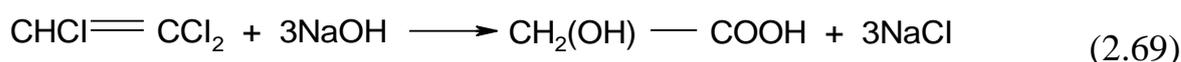
2. Гідрохлорування. У присутності хлоридів металів (Al, Sn, Fe і т.п.) до трихлоретилену приєднується хлористий водень із утворенням 1,1,1,2-тетрахлоретану:



3. Дегідрохлорування. При взаємодії трихлоретилену зі спиртовими розчинами лугів або твердих лугів, наприклад NaOH, утворюється дихлорацетилен:



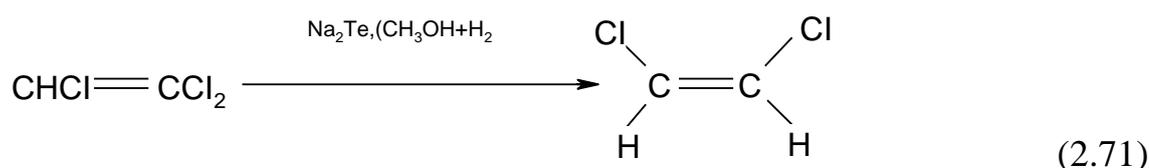
4. Гідроліз. Під тиском і при температурі 150 °С водні розчини гідроксидів лужних металів реагують із трихлоретиленом, даючи гліколеву кислоту:



Про взаємодії сірчаної кислоти (≈ 90 %-ої) із трихлоретиленом утворюється монохлороцтова кислота:



5. Відновлення. При взаємодії з телуридом натрію в киплячому водному розчині метилового спирту трихлоретилен відновлюється до *цис*-дихлоретилену:



6. Окислення трихлоретилену повітрям під дією ультрафіолетового випромінювання або в присутності каталітичних кількостей бром, йоду, сірчаної кислоти приводить до утворення переважно дихлорацетилхлориду і в невеликих кількостях фосгену, оксиду вуглецю й хлористого водню:

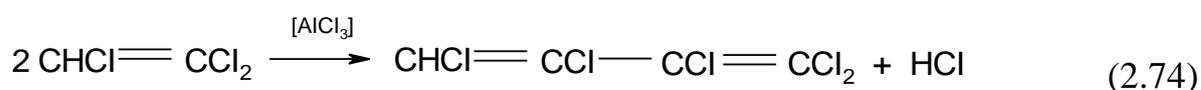


Реакція з озоном протікає з утворенням вибухових озонідів, які розкладаються на хлористий водень, фосген, оксид вуглецю й діоксид хлору.

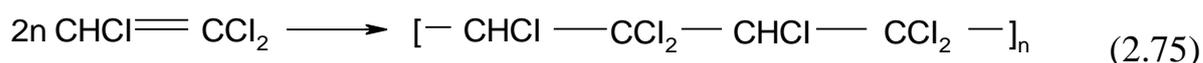
7. Алкілювання. У присутності хлористого алюмінію трихлоретилен реагує з різними хлораліфатичними сполуками, даючи відповідні аддукти. Так, з ізопропілхлоридом утворюється 1,1,1,2-тетрахлор-3-метилбутан, із чотирихлористим вуглецем – гептахлорпропан, а з монохлордиметилловим ефіром – 1,1,1,2-тетрахлорпропілметиловий ефір, наприклад:



8. Конденсація. У присутності хлористого алюмінію трихлоретилен конденсується до пентахлорбутадієну, реакція йде далі до утворення полімерів:



9. Полімеризація. Трихлоретилен здатний утворювати димери й тримери в присутності перекисних ініціаторів при 150–200 °С і під тиском:



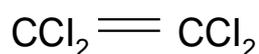
В аналогічних умовах трихлоретилен здатний сополімеризуватися з вінілхлоридом, ізопреном і його гомологами, даючи полімери .

10. Піроліз. Нагрівання парів трихлоретилену до 700 °С приводить до утворення суміші різних хлорпохідних C_2 і C_1 : перхлоретилену, дихлоретиленів, пентахлоретану, гексахлоретану, метиленхлориду, хлороформу, чотирихлористого вуглецю.

2.3.4 Галузі застосування трихлоретилену

Трихлоретилен використовують в основному як розчинник для знежирювання металів у різних областях військової техніки, а також для хімічної очистки одягу. Застосовують його і як вихідну сировину при одержанні монохлороцтової кислоти.

2.4. Способи одержання, властивості та використання перхлоретилену (тетрахлоретен, тетрахлоретилен, етилентетрахлорид) (C₂Cl₄),



2.4.1. Фізичні властивості перхлоретилену

Безбарвна прозора рідина з різким запахом, т. кип. 121 °С; т. пл. – 22 °С. Молекулярна маса 165,83.

		Густина рідини						
t, °С - 20	15	20	30	60	120	260	300
ρ, кг/м ³ 1688	1631	1625	1606	1551	1449	1161	1014

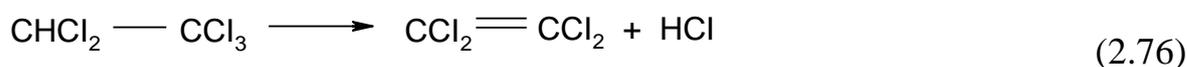
		Коефіцієнт заломлення рідини		
t, °С	20	25	30
n _D ^t (рідина)	1,5044	1,5040	1,5000
Коефіцієнт заломлення пари при 0 °С рівний		n _D =1,0020		

Розчинність перхлоретилену

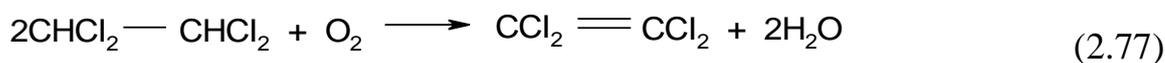
Розчинність у воді при 25 °С дорівнює 0,04 %, а води в перхлоретилені 0,008 %. З водою утворює азеотропну суміш, температура кипіння якої 87,7 °С; вміст в суміші води – 15,8 %. Розчинність хлористого водню в перхлоретилені при 20 °С – 0,535 %. Перхлоретилен не горючий, не самозаймається, не вибухонебезпечний. Викликає токсичну дію на центральну нервову систему і печінку, слабкий наркотик. ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень складає 10 мг/м³.

2.4.2 Способи одержання перхлоретилену

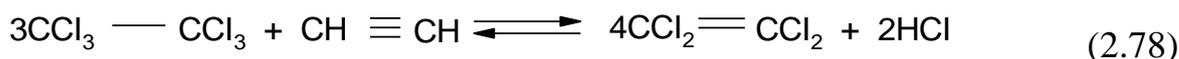
1. Дегідрохлорування пентахлоретану в газовій фазі або в рідкій фазі шляхом обробки його водними розчинами лугу:



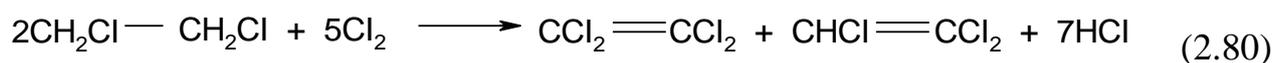
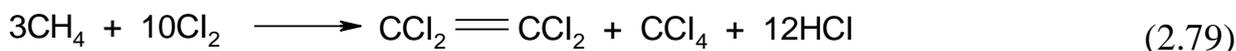
2. Окисне дегідрування 1,1,2,2-тетрахлоретану:



3. Взаємодія гексахлоретану з ацетиленом:



4. Високотемпературне хлорування будь-якого вуглеводню $\text{C}_1\text{-C}_3$, їх хлорпохідних або їхньої суміші в об'ємі або на каталізаторі (одночасно виходить чотирехлористий вуглець або трихлоретилен):



Лабораторний метод одержання перхлоретилену

Перхлоретилен одержують дегідрохлоруванням пентахлоретану (реак. 2.76), отриманого в свою чергу хлоруванням трихлоретилену в наявності 0,5–,0 % хлорного заліза при 50–60 °С:



У реакційну колбу завантажують ≈ 300 мл суспензії гідроксиду кальцію і 30 г пентахлоретану. Суміш нагрівають при перемішуванні до 100–105 °С. Перхлоретилен, що утворюється, відганяють і збирають у приймачі. Після просушування над прожареним хлористим кальцієм вихід становить більше 90 %.

Промислові способи виробництва перхлоретилену

У промисловому масштабі перхлоретилен одержують (разом із чотирехлористим вуглецем) вичерпним хлоруванням вуглеводнів $\text{C}_1\text{-C}_3$ або їх хлорпохідних за реакціями (2.79, 2.80). Домішки в технічному продукті перхлоретилені – чотирехлористий вуглець, трихлоретилен.

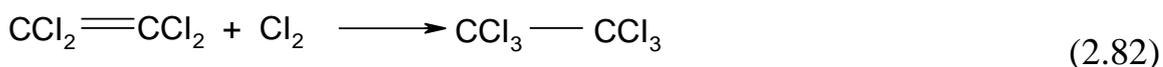
Технічні вимоги до готового продукту – перхлоретилену

	Сорт 1	Сорт 2	Сорт 3
Зовнішній вигляд	Безбарвна прозора рідина без домішок емульгованих і суспензованих речовин		
Густина при 20 °С, кг/м ³	1619–1624	1615–1624	

Вміст хлорорганічних домішок, %, не більше	0,05	1,8	Не нормується
Температурні межі, в яких повинно відганятися не менше 95 % C ₂ Cl ₄ , °C. .	118,2	122,0	118,2-123,0
Кислотність в перерахунку на HCl, %, не більше	0,0005	0,0005	—
Лужність в перерахунку на NaOH, %, не більше	0,02	0,02	—
Вміст нелеткого залишку, %, не більше	0,003		Не нормується
Температура помутніння, °C, не вище.	5		Не нормується
Витримка на стабільність			Витримує дослідження

2.4.3. Хімічні властивості перхлоретилену

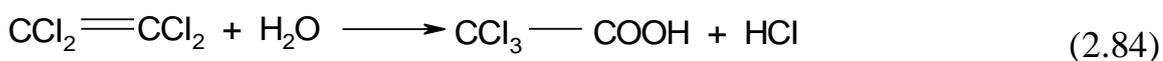
1. Хлорування. Перхлоретилен хлорується в рідкій фазі при 50–80 °C в присутності невеликої (0,1 %) кількості хлорного заліза до гексахлоретану:



2. Взаємодія з хлором і фтористим воднем. У присутності каталізатора (п'ятихлористої сурми) при взаємодії перхлоретилену із хлором і фтористим воднем одержують фреон-113:



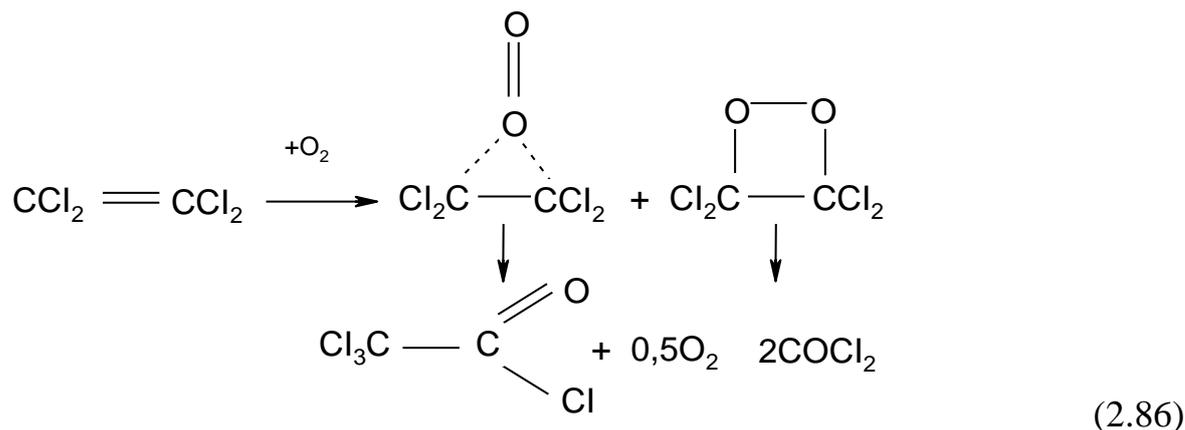
3. Гідроліз. При нагріванні, краще в присутності сірчаної кислоти, перхлоретилен гідролізується до трихлороцтової кислоти:



4. Відновлення. Перхлоретилен може бути частково або повністю відновлений у газовій фазі в присутності таких каталізаторів, як нікель, паладій, платина і ін.:



5. Окислення. Перхлоретилен піддається окисленню киснем повітря з утворенням трихлорацетилхлориду й фосгену за схемою:



2.4.4. Галузі застосування перхлоетилену

Основними галузями застосування перхлоретилену є текстильна промисловість і знежирення металів, суха чистка одягу. Його застосовують також як напівпродукт для виробництва фторвуглеводнів, в основному фреону-113.

2.5. Способи одержання, властивості та використання хлористого алілу, (3-хлорпропен-1, хлористий пропілен, аліл хлорид (C₃H₅Cl))



2.5.1. Фізичні властивості хлористого алілу

Безбарвна прозора рухома рідина з гострим їдким запахом; т.кип. 44,96 °С, т.пл. – 134,5 °С. Молекулярна маса 76,53.

Густина рідини

t, °С -40	-20	0	20	40	60	80
ρ, кг/м ³1014	989	963	937	911	856	856

Коефіцієнт заломлення

t, °С 15	20	25
n _D ^t (рідини) 1,4183	1,4157	1,4116

Розчинність хлористого алілу

Хлористий аліл добре розчиняється в спирті, ефірі, толуолі, ацетоні, октані, чотирихлористому вуглеці. Розчинність хлористого алілу у воді при 20 °С складає 0,36 %, а розчинність води в хлористому алілі – 0,08 %.

Розчинність хлористого алілу в соляній кислоті різної концентрації:

Концентрація HCl у соляній кислоті, %	5	10	15	25
Розчинність хлористого алілу, %				
при 25°С	0,95	1,07	1,20	1,67
при 50°С	0,89	1,38	1,76	2,56
при 75°С	1,15	1,53	2,29	

Розчинність хлористого водню в хлористому алілі при 0 °С дорівнює 3 %.

Хлористий аліл – легкозаймиста речовина:

Температура, °С

спалаху -29
самозаймання 420
Температурні межі займання, °С -29÷0
Область займання парів у повітрі, % (об.) 3,0–14,8

Склад та властивості азеотропних сумішей, утворених хлористим алілом

Другий компонент		Азеотропна суміш	
Назва	т. кип., °С	т. кип., °С	вміст C ₃ H ₅ Cl, %
Ацетон	56,1	44,6	90,0
Вода.	100	43,0	97,8
Ізопропіловий спирт .	82,4	45,1	98,0
Метилаліловий ефір . .	42,3	41,4	20,0
Метилловий спирт. . . .	64,7	39,8	90,0
Мурашина кислота. . . .	100,7	45,0	92,5
<i>n</i> - Пентан	36,1	<35,5	>28,0
Циклопентан	49,3	44,5	63,0
Етиловий спирт.	78,3	44,0	95,0
Етилформіат	54,3	45,0	90,0

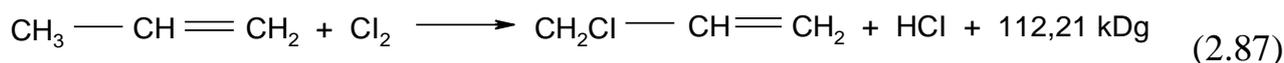
Гасити хлористий аліл потрібно тонкорозпиленою водою чи піною.

Хлористий аліл – отруйна речовина з різко вираженими подразнюючими і наркотичними властивостями, вражає нирки і печінку; володіє кумулятивними властивостями і здатна викликати хронічні отруєння.

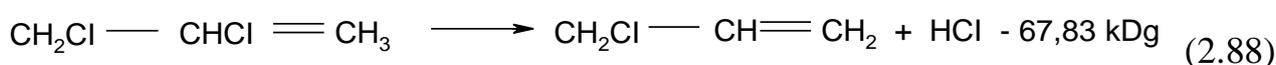
ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень – 0,3 мг/м³, ГДК у воді водойм санітарно-побутового водокористування – 0,3 мг/л, ГДК в атмосферному повітрі населених пунктів – 0,1 мг/м³ (рекомендована).

2.5.2. Способи одержання хлористого алілу

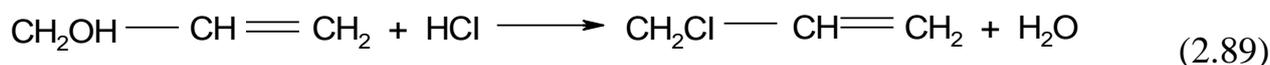
1. Хлорування пропілену при 500 °С (вихід 80 %):



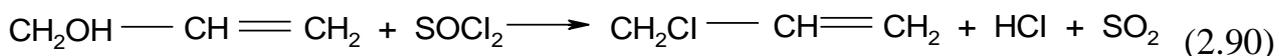
2. Термічне дегідрохлорування 1,2-дихлорпропану при 520–540 °С (вихід 50–70 %):



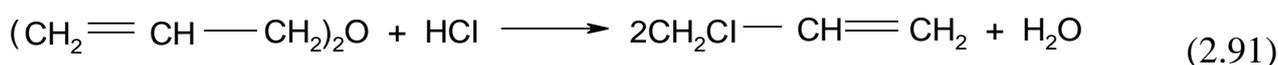
3. Гідрохлорування алілового спирту при 100 °С кип'ятінням спирту з концентрованою соляною кислотою в присутності ZnCl₂ (чи в присутності концентрованої сірчаної кислоти і CuCl або в присутності CuCl₂ при 18 °С):



4. Обробка алілового спирту хлоруючими реагентами – трихлористим фосфором в середовищі бензолу при охолодженні чи тіонілхлоридом в присутності піридину в середовищі бензолу при нагріванні:



5. Взаємодія діалілового ефіру з концентрованою соляною кислотою при 30 °С в присутності однохлористої міді (вихід 85 %):



Лабораторний метод одержання

Синтез хлористого алілу на лабораторній установці проводять методом хлорування пропілену за реакцією (2.87):

Пропілен і хлор з балонів (рис. 2.4) по кварцевих трубках (діаметром 6 мм) проходять реометри 1 і в співвідношенні 5:1 подаються в змішувач поз.2. Зі змішувача пропілен і хлор зі швидкістю 42 г хлору за хвилину направляються в реактор поз.3, що поміщений у нагріваючу піч поз.5. Реактор являє собою кварцеву трубку діаметром 25 мм і довжиною 0,5 м, захищену металевим кожухом 4. Температура в реакторі підтримується рівною 500 °С; всередину реактора введена кварцева трубка поз.6 із запаяним кінцем, що служить для введення термопари.

Реакційні газы надходять у промивну колонку поз.7 зі скляною насадкою, яка зрошується водою. Соляна кислота і висококиплячі хлоровані продукти виводяться роздільно з нижньої частини колонки. Реакційні газы проходять холодильники поз.8 рис. 2.4, що охолоджуються водою; у них частина хлорованих продуктів конденсується. Потім реакційні газы проходять дистиляційну колонку поз.9 з насадкою; колонка зрошується хлорорганічними продуктами, які конденсуються в зворотному холодильнику поз.10 рис.2.4, що охолоджується сумішшю твердої вуглекислоти і спирту. Конденсат хлорорганічних продуктів, отриманий після холодильників поз.8 і колонки поз.9, піддається чіткій ректифікації з виділенням хлористого алілу і побічних продуктів.

Процес ведуть так, щоб на виході з реактора були тільки сліди хлору. Вихід монохлоридів складає 75–80 %. Склад монохлоридів такий: 96 % хлористого алілу, 3 % 2-хлорпропену-1 і 1 % *цис*- і *транс*-1-хлорпропенів-1.

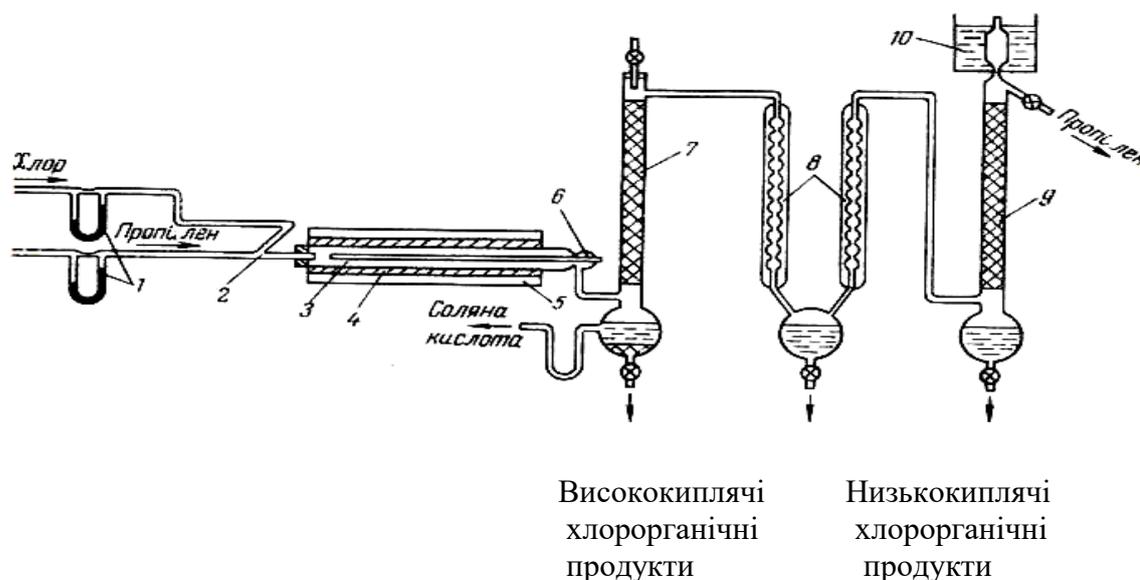


Рис. 2.4. Схема лабораторної установки для синтезу хлористого алілу:

1 – реометри; 2 – змішувач; 3 – реактор; 4 – кожух; 5 – піч; 6 – гільза для термопар; 7 – промивна колона; 8 – холодильники; 9 – дистиляційна колонка; 10 – зворотний холодильник.

У важкій фракції міститься в основному 1,2-дихлорпропан.

Промислові способи виробництва хлористого алілу

У промисловості хлористий аліл одержують високотемпературним хлоруванням пропілену:

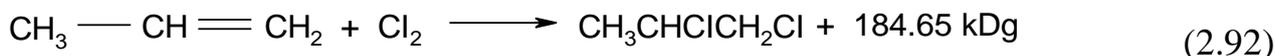
Технологічний процес складається з наступних стадій:

- 1) хлорування пропілену й охолодження продуктів реакції,
- 2) поділ продуктів реакції на рідку суміш хлорпохідних пропілену і на газоподібну суміш пропілену з хлористим воднем,
- 3) абсорбція хлористого водню з одержанням соляної кислоти,
- 4) очистка пропілену від слідів хлористого водню,
- 5) стиснення пропілену і його конденсація,
- 6) осушка рідкого пропілену і його випаровування,
- 7) нагрівання пропілену,

8) ректифікація суміші хлорпохідних пропілену з виділенням “важкої” і “легкої” фракцій і чистого хлористого алілу.

Заміщене хлорування пропілену при 500 °С веде до переважаючого утворення хлористого алілу, за реакцією (2.87):

Одночасно в невеликих кількостях утворюються 1-хлорпропен-1 і 2-хлорпропен. При 250 °С протікає в основному реакція приєднання хлору за подвійним зв'язком з утворенням 1,2-дихлорпропану:



У промисловості для одержання максимального виходу хлористого алілу процес ведуть в адіабатичному режимі в апараті з високими лінійними швидкостями потоків пропілену і хлору в точці їхнього змішування. Перед реактором пропілен нагрівають до 340-370 °С, хлор подають при звичайній температурі. Для зняття тепла реакції пропілен подають у п'ятикратному надлишку. Повна конверсія хлору досягається протягом 1 с.

Поряд з основною реакцією йде ряд побічних реакцій, а саме: приєднання хлору і хлористого водню, що утворилися в результаті реакції, за місцем подвійного зв'язку вуглеводню, замісне хлорування продуктів основної реакції, хлорування домішків, наприклад пропану, що завжди присутній у вихідному пропілені; термічне дегідрохлорування, піроліз і конденсація. Для придушення побічних реакцій продукти хлорування пропілену швидко охолоджують до 100-50°С.

Хлористий аліл можна також одержувати піролізом 1,2-дихлорпропану. Реакція йде з поглинанням тепла (67,83 кДж/моль). Вихід хлористого алілу складає 55–70 %, 2-хлорпропену – до 5 %, решта – 1-хлорпропен-1. Однак практичне здійснення цієї реакції ускладнюється утворенням значних кількостей смол і сажі. Більш стійкий режим піролізу 1,2-дихлорпропану досягається при суміщенні його з хлоруванням пропілену. Тепло реакції хлорування витрачається на піроліз 1,2-дихлорпропану, за рахунок чого можна значно знизити надлишок пропілену, що використовується у звичайному хлоруванні для зняття тепла реакції.

Домішки в технічному продукті – хлористому алілі:

2-хлорпропен, цис-1-хлорпропен-1, 2-хлорпропан, транс-1-хлорпропен-1,
1-хлорпропан, 1,2-дихлорпропан.

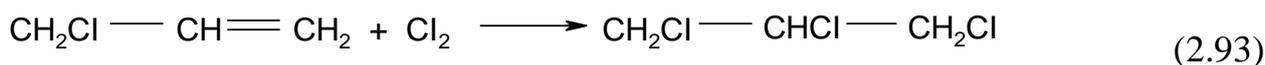
Технічні вимоги до готового продукту – хлористого алілу

Вміст хлористого алілу, %, не менше 97,00
Кислотність у перерахуванні на HCl, % не більше 0,02
Вміст вологи, %, не більше. 0,03

2.5.3. Хімічні властивості хлористого алілу

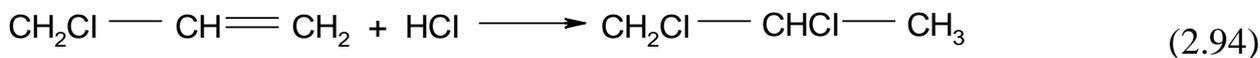
Висока реакційна здатність хлористого алілу обумовлена наявністю в цій сполуці подвійного зв'язку і рухливого атома хлору.

1. Хлорування. У залежності від умов хлорування (виду хлоруючого реагента, температури) виходять різні хлорорганічні продукти. Так, при звичайній температурі хлористий аліл хлорується з утворенням 1,2,3-трихлорпропану,

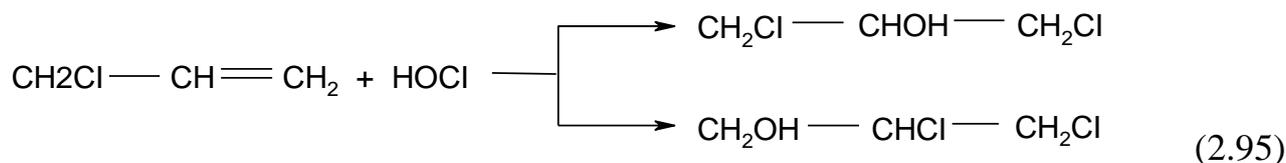


а при температурі близько 500 °С реакція йде з утворенням переважно 1,3-дихлорпропену і невеликих кількостей 3,3- і 2,3-дихлорпропену.

2. Гідрохлорування. З хлористим воднем, особливо в присутності FeCl₃, хлористий аліл утворює 1,2-дихлорпропан:

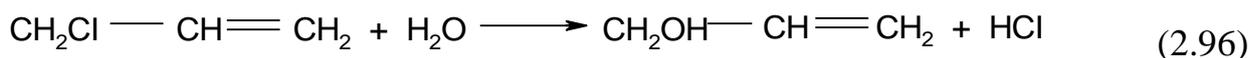


3. Хлоргідрування. У результаті взаємодії хлористого алілу з водним розчином хлорноватистої кислоти при звичайній температурі виходять α- і β-дихлоргідрини гліцерину



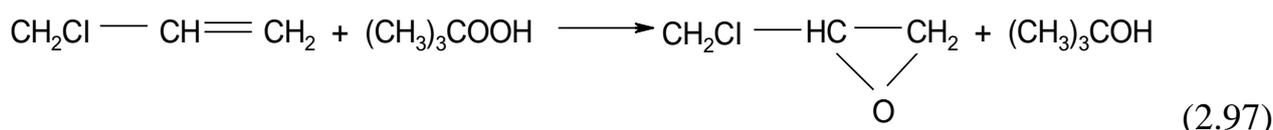
а в результаті побічних реакцій – невеликі кількості 1,2,3-трихлорпропану і тетрахлордіізопропілового ефіру.

4. Гідроліз. Хлористий аліл гідролізується водою в незначному ступені при звичайній температурі з утворенням алілового спирту:



У розчинах лугів він гідролізується цілком, при цьому поряд з основним продуктом утворюється диаліловий ефір.

5. Епоксидування. При взаємодії хлористого алілу з органічними гідроперекисами в присутності каталізатора при температурі близько 100 °С утворюється епіхлоргідрин:



6. Полімеризація. При температурі кипіння в присутності органічних перекисів чи при 160 °С в присутності карбонату натрію хлористий аліл олігомеризується. В результаті тривалого ультрафіолетового опромінення при звичайній температурі утворюються полімери загальної формули $(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl})_n$.

7. Піроліз. При 600 °С хлористий аліл піддається піролізу, основним продуктом якого є бензол.

2.5.4. Области застосування хлористого алілу

Завдяки високій реакційній здатності хлористий аліл знайшов широке застосування в промисловому синтезі. Основна частина виробленого хлористого алілу використовується для добування епіхлоргідрину і синтетичного гліцерину. Деяка кількість хлористого алілу переробляється в аліловий спирт. Хлористий аліл є вихідним продуктом при введенні алілової групи в інші сполуки, наприклад при одержанні ряду ефірів (алілфталат), при одержанні алілізотіоціанату (штучна гірчична олія).

Взаємодією хлористого алілу з аміаком одержують моно-, ди- і триаліламіни, що використовуються в подальших синтезах. Аліловий крохмаль, що утворюється при взаємодії хлористого алілу і крохмалю, застосовується для одержання покриттів, клеїв і пластичних мас. Алілсахароза – продукт

взаємодії хлористого алілу і сахарози – використовується для одержання покрівельних матеріалів. Продукти полімеризації хлористого алілу служать пластифікаторами, просочувальними речовинами для деревини і паперу, а також для одержання клеїв, мастил і лаків. При нагріванні хлористого алілу з полісульфідом і 1,2,3-трихлорпропаном утворюються продукти, подібні тіоколам. Тіозинамін, що одержується при взаємодії хлористого алілу з тіокарбамідом, застосовується у фотографії. Хлористий аліл є основною сировиною в синтезі циклопропану.

Розділ 3. Синтез, фізичні та хімічні властивості та області застосування хлорпохідних алкадієнів

3.1. Способи одержання, властивості та використання гексахлорбутадієну-1,3 (перхлорбутадієн) (C₄Cl₆)

3.1.1. Фізичні властивості гексахлорбутадієну-1,3

Безбарвна чи трохи забарвлена в зеленувато-жовтий колір прозора рідина; т.кип. 215 °С, т.пл. – 21 °С. Молекулярна маса 260,76. Густина відносна $d_4^{20} = 1,682$. Коефіцієнт заломлення $n_D^{20} = 1,5542$. Розчинність у воді при 20 °С складає 0,0005 %. Гексахлорбутадієн-1,3 не горючий, з повітрям не дає вибухових сумішей:

Температура самозапалювання, °С 585

Температурні межі загоряння, °С 90–104

Наркотик. Викликає дистрофічні зміни в печінці. ГДК у воді водойм санітарно-побутового водокористування 0,01 мг/л.

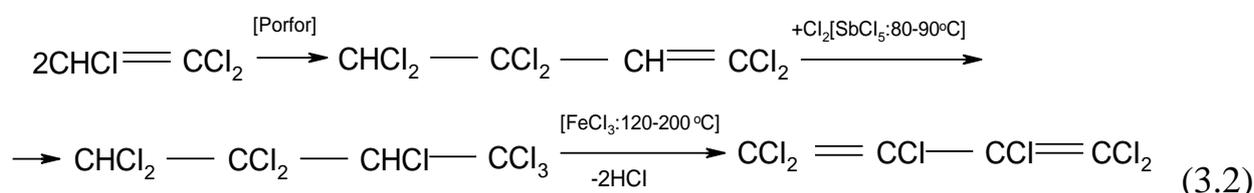
3.1.2. Способи одержання гексахлорбутадієну-1,3

1. **Хлорування** в газовій фазі при 450–500 °С вуглеводнів C₄ нормальної будови (бутану, бутіленів, бутадієну чи їхніх сумішей) чи хлорпохідних перерахованих вуглеводнів, наприклад:

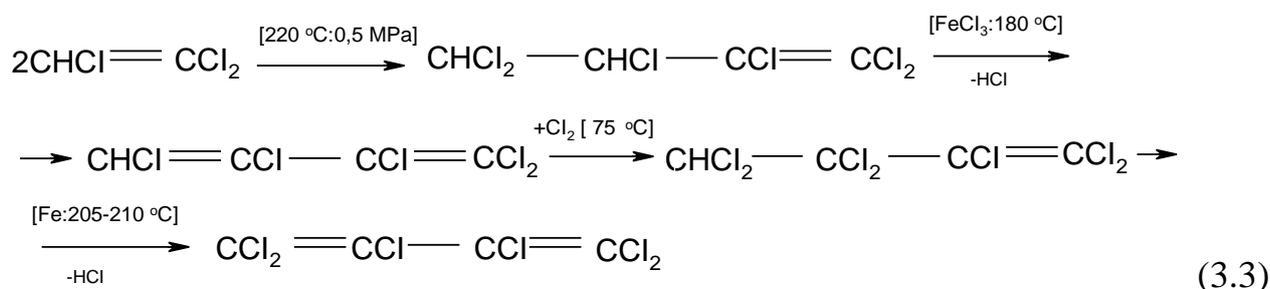


Поряд з гексахлорбутадієном утворюється деяка кількість чотирьохлористого вуглецю, перхлоретилену, гексахлоретану і гексахлорбензолу.

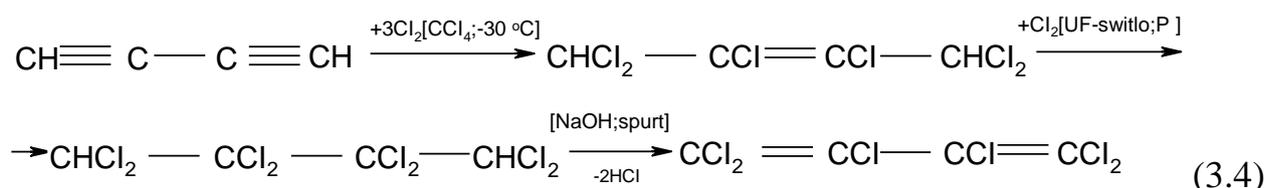
2. **Димеризація** трихлоретилену в присутності азобісізобутиронітрилу в 1,1,3,3,4,4-гексахлорбутен-1, хлорування гексахлорбутену до октахлорбутану і дегідрохлорування останнього в присутності хлорного заліза:



3. Синтез із 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутену-1, одержуваного димеризацією трихлоретилену при високому тиску і температурі, шляхом його дегідрохлорування до пентахлорбутадієну, наступного хлорування пентахлорбутадієну до гептахлорбутену і дегідрохлорування гептахлорбутену:



4. Синтез із диацетилену шляхом його хлорування до октахлорбутану (через стадію одержання 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутену-2) і наступного дегідрохлорування октахлорбутану лугом у спиртовому розчині:



Лабораторний метод одержання

Гексахлорбутадієн одержують дегідрохлоруванням октахлорбутану, отриманого в свою чергу хлоруванням гексахлорбутену за реакцією (3.2).

262 г гексахлорбутену змішують з 0,5 г п'ятихлористого стибію і при 80–90 °С і перемішуванні пропускають хлор. Коли зв'яжеться не менше 50 г хлору, до реакційної суміші додають ≈0,5 г хлорного заліза і суміш нагрівають до 120–200 °С на протязі 2 год; при цьому повинно від'єднатись не менше 2 моль хлористого водню. Продукт реакції промивають розведеною соляною кислотою і водою, а потім переганяють. Відбирають фракцію, що кипить при 211–212 °С (97,78 кПа). Вихід продукту дорівнює 250 г.

Примітка. Гексахлорбутен одержують димеризацією трихлоретилену, яка здійснюється при кип'ятінні трихлоретилену з азобісізобутиронітрилом протягом не менше 35 год.

Промислові способи виробництва

Процес одержання гексахлорбутадієну-1,3 складається в основному з наступних стадій: 1) рідкофазне і парофазне хлорування,

- 2) конденсація гексахлорбутадієну-1,3 – сирцю,
- 3) ректифікація з виділенням гексахлорбутадієну-1,3, чотирехлористого вуглецю і перхлоретилену,
- 4) абсорбція хлористого водню.

Домішки в технічному продукті – поліхлорбутани (не більше 3 %).

Технічні вимоги до готового продукту

Зовнішній вигляд . . .	безбарвна або зеленувата прозора рідина
Температура кипіння, °С	205-222
Коефіцієнт заломлення n_D^{20}	1,5510–1,5560
Вміст гексахлорбутадієну-1,3, %, не менше	92
Густина d_4^{20}	1,678–1,685
Кислотність у перерахунку на НСІ, %, не більше	0,1
Залишок при випаровуванні, %, не більше	0,5

3.1.3. Хімічні властивості гексахлорбутадієну-1,3

Гексахлорбутадієн – відносно стабільна сполука, стійка при звичайній температурі до дії кислот і основ.

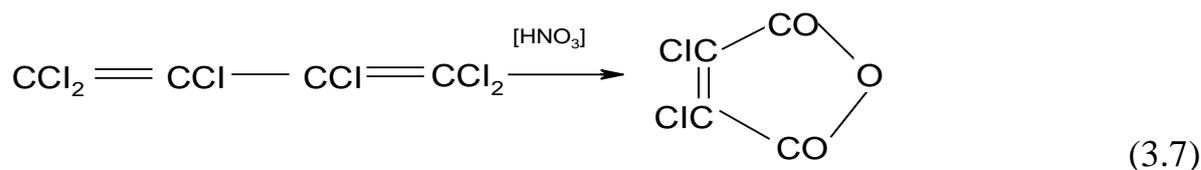
1. Галогенування. На сонячному світлі при 10–20 °С із хлором дає гексахлоретан; аналогічна реакція має місце при 100–150 °С і тиску до 1,01 МПа:



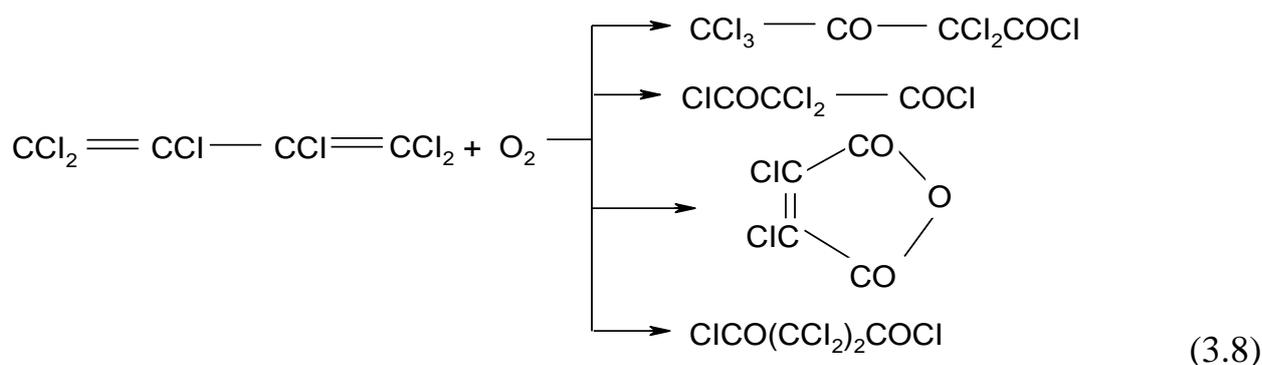
Фтористий водень і хлор у присутності п'ятихлористого стибію при 40–60 °С чи п'ятифтористий стибій при 70 °С перетворюють гексахлорбутадієн у 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2,3-дихлорбутен-2:



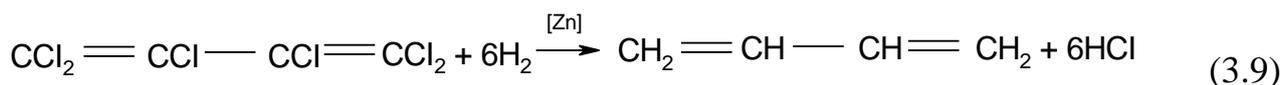
2. Окиснення. Димляча азотна кислота при нагріванні окиснює гексахлорбутадієн до дихлормалеїнового ангідриду:



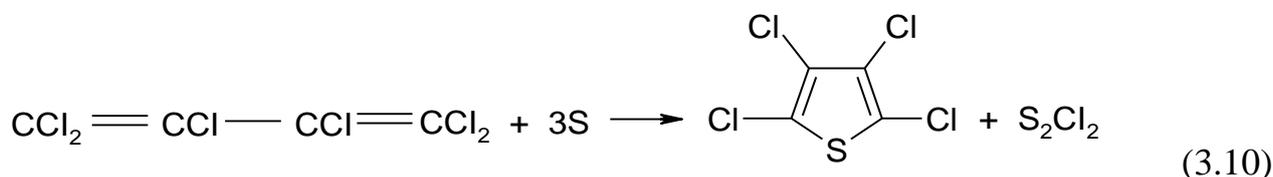
Газоподібним киснем гексахлорбутадієн окиснюється при 110–210 °С до суміші хлорангідридів пентахлорацетилоцтової, дихлормалонової і тетрахлорянтарної кислот і ангідриду дихлормалеїнової кислоти:



3. Відновлення. Цинковий пил у киплячому етиловому спирті відновлює гексахлорбутадієн до бутадієну-1,3:



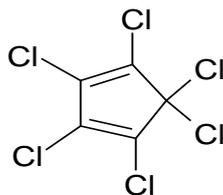
4. Взаємодія з сіркою. Гексахлорбутадієн при температурі кипіння взаємодіє із сіркою, утворюючи перхлортіофен:



3.1.4. Галузі застосування гексахлорбутадієну-1,3

Технічний гексахлорбутадієн-1,3 застосовується в сільському господарстві як інсектицид для боротьби з кореневою формою філоксери на плантаціях винограду, а також як напівпродукт хлорорганічного синтезу.

3.2. Способи одержання, властивості та використання гексахлорциклопентадієну (перхлорциклопентадієн) (C₅Cl₆)



3.2.1. Фізичні властивості гексахлорциклопентадієну

Світло-жовта рідина з різким запахом; т. кип. 239 °С, т. пл. – 10 °С.

Молекулярна маса 272,77/

Густина рідини

t, °С	20	25
ρ, кг/м ³	1712	1702

Коефіцієнт заломлення

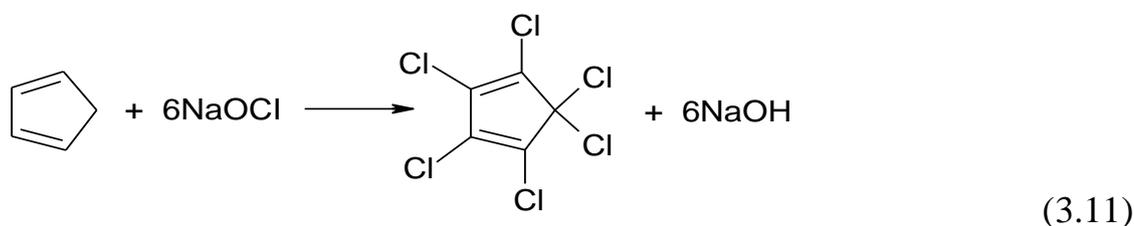
t, °С	20	25
n _D ^t (рідини).....	1,5647	1,5614

Гексахлорциклопентадієн у воді практично нерозчинний, при контакті з водою поступово гідролізується. З підвищенням температури гідроліз прискорюється. Розчинний у всіх співвідношеннях у хлорорганічних розчинниках (CCl₄, CHCl₃, C₂Cl₄ і інших), спиртах.

Гексахлорциклопентадієн – тяжкогорюча рідина, температура самозаймання – +670 °С. Має високу токсичність для теплокровних тварин. Здатний накопичуватися в організмі. ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень – 0,01 мг/м³, ГДК у воді водойм санітарно-побутового водокористування – 0,001 мг/л.

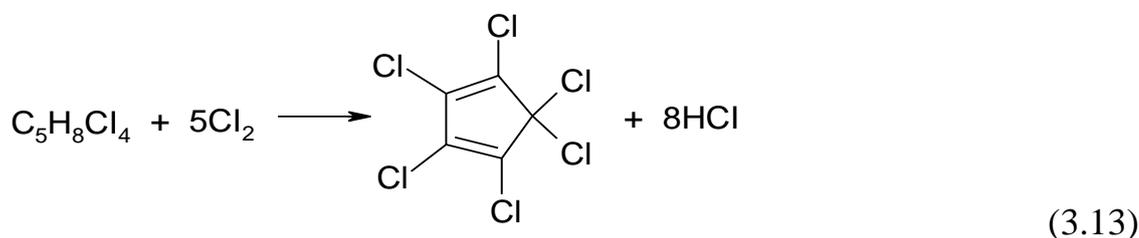
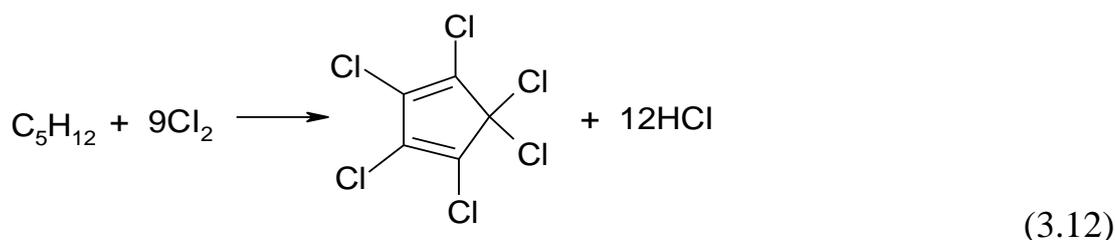
3.2.2. Способи одержання гексахлорциклопентадієну

1. Взаємодія циклопентадієну з хлорнуватистокислим калієм чи натрієм, побічними продуктами є пентахлорциклопентадієн і хлорден (адукт), одержуваний реакцією Дільса-Альдера з гексахлорциклопентадієну і циклопентадієну:

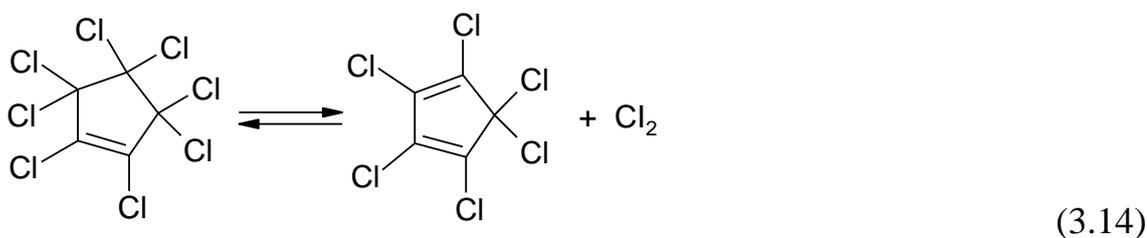


Надлишок хлорноватистої солі дозволяє знизити вихід пентахлорциклопентадієну, а зниженню виходу хлордену сприяє понижена температура реакції і проведення її в середовищі органічного розчинника.

2. Високотемпературне, вичерпне хлорування аліфатичних вуглеводнів C_5 будь-якої будови (крім неопентану) чи їх хлорпохідних, наприклад:

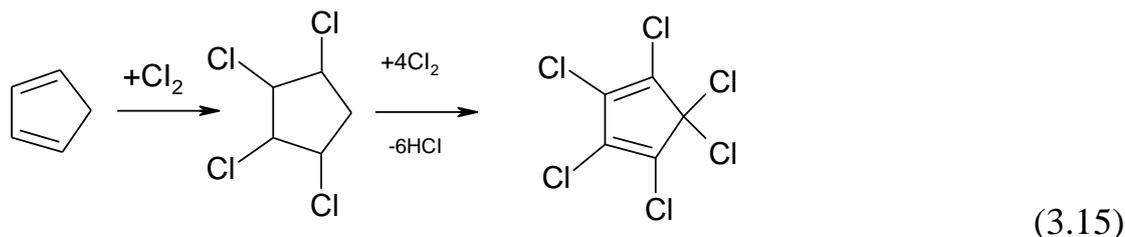


Проміжним продуктом є октахлорциклопентен, вихід якого визначається температурою реакції і концентрацією хлору в продуктах реакції. Він здатний перетворюватися в гексахлорциклопентадієн у відповідності з наступною рівноважною реакцією:



Побічними продуктами реакції є перхлорвуглеводні з числом вуглецевих атомів менше 5, що утворюються за рахунок деструктивного хлорування (хлорінолізу), у тому числі чотирихлористий вуглець, перхлоретилен і гексахлоретан, гексахлорбутадієн. Двоступеневе хлорування циклопентадієну на

першій стадії в рідкій фазі до поліхлорциклопентанів з 4-6 атомами хлору в молекулі, на другій стадії в газовій фазі:



Проміжним продуктом є октахлорциклопентен, утворення побічних продуктів деструктивного хлорування незначне.

4. Дехлорування октахлорциклопентену, одержуваного у свою чергу реакцією Принса із тетрахлоретилену, хлороформу і трихлоретилену чи рідкофазним хлоруванням циклопентадієну в присутності галогенідів миш'яку чи фосфору.

Лабораторний метод одержання

Гексахлорциклопентадієн одержують обробкою циклопентадієну розчинами гіпохлориту натрію за реакцією (3.11).

У тригорлу колбу, оснащену мішалкою, зворотним холодильником, термометром і крапельною лійкою, поміщають 750 мл розчину гіпохлориту натрію, що містить 190–200 г/л NaOCl і не менше 8 г/л вільного лугу. Вміст колби охолоджують до 5–10 °С і при працюючій мішалці, поступово, протягом 40–60 хв, по краплях доливають 19 г циклопентадієну ($n_D^{20} = 1,4440–1,4446$), розчиненого в 120 мл петролейного ефіру. Потім реакційну суміш перемішують при зазначеній вище температурі ще протягом 2–3 год. Реакція вважається закінченою, коли вміст залишкового гіпохлориту натрію у водному шарі в двох послідовно відібраних пробах з інтервалом у 30 хв практично не змінюється. У ділильній лійці розділяють водний і органічний шар, на водяній бані з органічного шару відганяють петролейний ефір і залишок розганяють у вакуумі. При залишковому тиску 0,40–0,53 кПа відбирають фракцію, що википає в межах 80–90 °С. Вихід продукту дорівнює 40–45 г (51–57 % від теоретичного, в перерахунку на циклопентадієн).

Примітка. Гілохлорит натрію готують хлоруванням при охолодженні водного розчину їдкого натру концентрацією 250 г/л. Циклопентадієн одержують деполімеризацією дициклопентадієну, а саме: у круглодонній колбі з ялинковою насадкою висотою 200–250 мм, оснащеної зверху термометром і відводом для парів, кип'ятять дициклопен-

тадієн. Обігрів колби регулюють таким чином, щоб температура на виході пари підтримувалася в межах 40-42 °С. Пара циклопентадієну конденсується у вловлювачі, поміщеному в посудину Дьюара з охолоджуючою сумішшю (ацетон+сухий лід).

Промислові способи виробництва

У промисловості гексахлорциклопентадієн одержують високотемпературним хлоруванням пентан-ізопентанових чи пентан-аміленових вуглеводневих фракцій за реакціями (3.12, 3.13) чи двоступеневим хлоруванням циклопентадієну за реакцією (3.15), який одержують, у свою чергу, деполімеризацією дициклопентадієну. Процес одержання гексахлорциклопентадієну з дициклопентадієну складається з наступних стадій:

- 1) одержання циклопентадієну деполімеризацією дициклопентадієну,
- 2) хлорування циклопентадієну в рідкій фазі до поліхлорциклопентанів,
- 3) високотемпературне хлорування поліхлорциклопентанів у газовій фазі,
- 4) нейтралізація гексахлорциклопентадієну-сирцю,
- 5) ректифікація гексахлорциклопентадієну-сирцю,
- 6) абсорбція хлористого водню.

Домішками в технічному продукті гексахлорциклопентадієну-сирцю є чотирихлористий вуглець, перхлоретилен, гексахлорбутадієн, октахлорциклопентен.

Технічні вимоги до готового продукту

Зовнішній вигляд і колір Прозора рідина світло-жовтого кольору.

Вміст, %

гексахлорциклопентадієну, не менше	96
октахлорциклопентену, не більше	0,5
продуктів деструкції ($C_4Cl_6 + CCl_4$), не більше.	3,5
Кислотність у перерахунку на HCl, %, не більше.	0,05

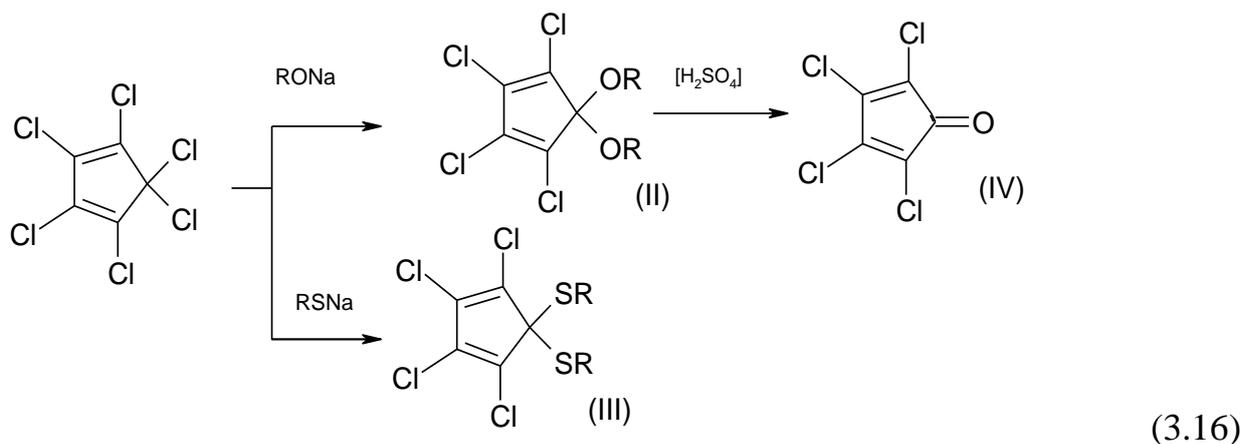
3.2.3. Хімічні властивості гексахлорциклопентадієну

Для гексахлорциклопентадієну характерні реакції трьох типів:

- реакції гідролізу атомів хлору в метиленовій групі;
- реакції 4,2-циклоприєднання (реакції Дільса-Альдера);
- реакції 2,2,2,2-циклоприєднання (реакції димеризації).

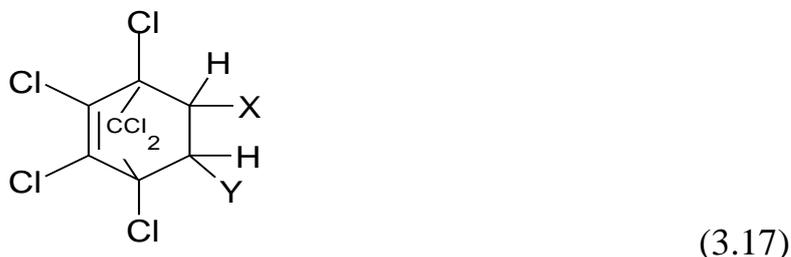
1. Хлорування. В присутності каталітичної кількості хлористого алюмінію при температурі не вище 50 °С гексахлорциклопентадієн легко поглинає хлор. Єдиним продуктом цієї реакції є октахлорциклопентен (звор.реак.3.14).

2. Гідроліз. Прикладом реакції гідролізу є утворення кеталей тетрахлорциклопентадієну (II) при взаємодії гексахлорциклопентадієну (I) зі спиртовими розчинами їдкою калі чи алкоголями натрію. Аналогічно з натрієвою сіллю меркаптанів утворюються тіокеталі (III). У кислому середовищі кетогрупа легко гідролізується, даючи тетрахлорциклопентадієн-он (IV):



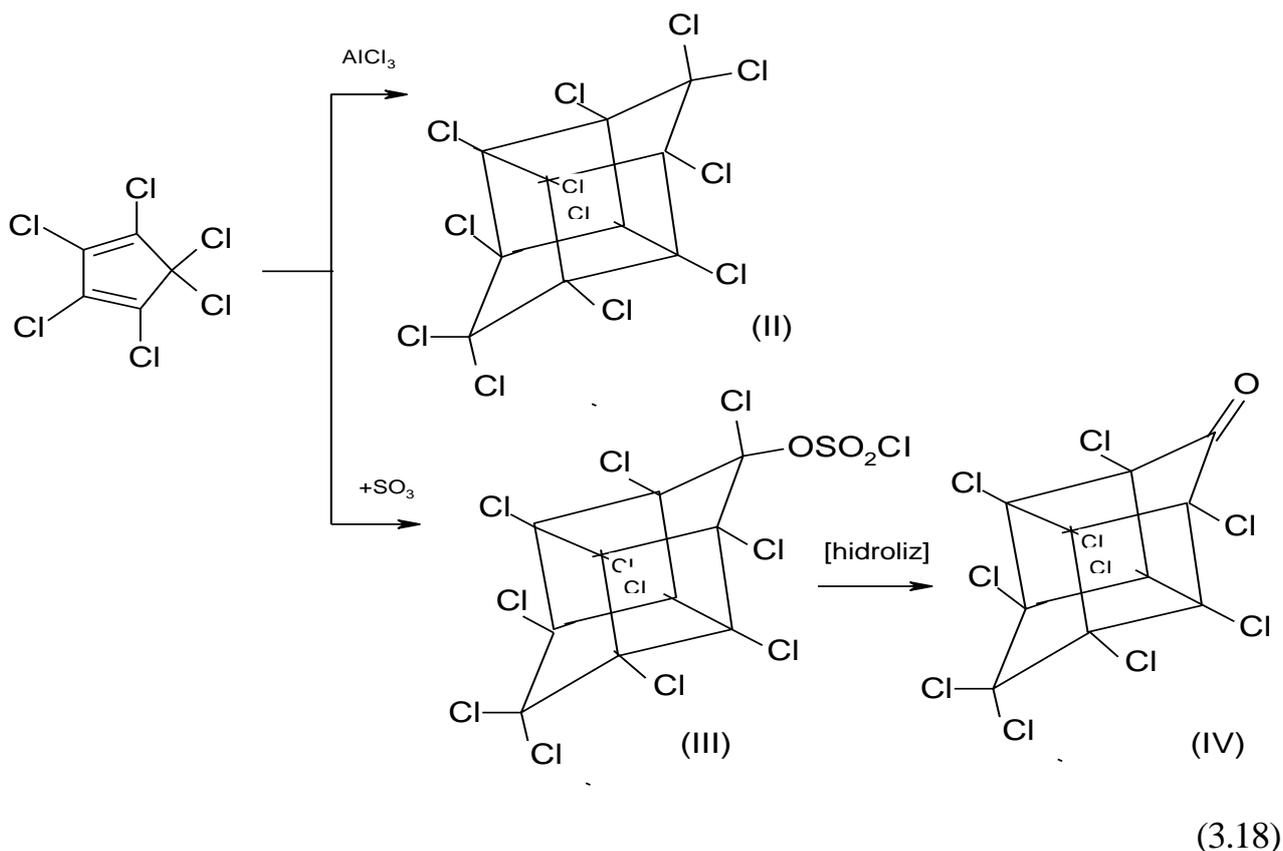
3. Реакції Дільса-Альдера. Гексахлорциклопентадієн вступає в реакції цього типу як дієн-1,3 і лише в деяких випадках як дієнофіл. Він взаємодіє не тільки з олефінами, у яких подвійний зв'язок активований спряженим з ним іншим

подвійним зв'язком чи ненасиченою групою ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\text{OH})=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$), але і з неактивованим подвійним зв'язком за умови, що вуглецеві атоми при подвійному зв'язку містять принаймні по одному атому водню. Дієнофіли в реакціях з гексахлорциклопентадієном можуть мати будову як олефінів з відкритим ланцюгом вуглецевих атомів, так і циклічних. Аддукти, що утворюються, мають будову похідних гексахлорбіцикло [2,2,1]-гептену-2(гексахлорнорборнену):



4. Реакції димеризації. Димеризація гексахлорциклопентадієну в присутності хлористого алюмінію при нагріванні призводить до утворення димеру поліедричної (каркасної) структури, відомого під назвою мірекс (сполука II).

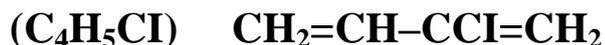
Димеризація під впливом сірчаного ангідриду (олеуму, хлорсульфенової кислоти) супроводжується обміном одного алільного атома хлору в одній з молекул гексахлорциклопентадієну на хлорсульфонову групу з утворенням сульфокетону (III); гідроліз останнього призводить до кетону (IV), що носить назву кепону:



3.2.4. Области застосування гексахлорциклопентадієну

Гексахлорциклопентадієн є напівпродуктом для виробництва інсектицидів (хлориндану, гептахлору, альдрину, дільдрину, дилору й ін.), хлорендикового ангідриду, мірексу й інших антипіренів для полівінілхлориду, поліетилену і інших полімерів.

3.3. Способи одержання, властивості та використання хлоропрену (2-хлорбутадієн-1,3, β-хлоробутадієн)



3.3.1. Фізичні властивості хлоропрену

Безбарвна легколетка рухома рідина з характерним ефірним запахом; т.кип. 59,4 °С, т.пл. – 130 °С. Молекулярна маса 88,54.

Густина рідини

t, °С	-40	-20	-10	0	10	20	30	40	50	60
ρ, кг/м ³	1025	1000	990	978	967	956	944	933	922	909

Коефіцієнт заломлення

t, °С 20

n_D^t (рідини)..... 1,4583

Хлоропрен – легкозаймистий і токсичний продукт:

Температура спалаху у відкритому приладі, °С 20

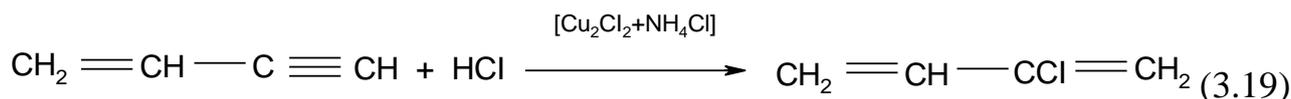
Область займання парів у повітрі, % (об.) 2,5–12

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

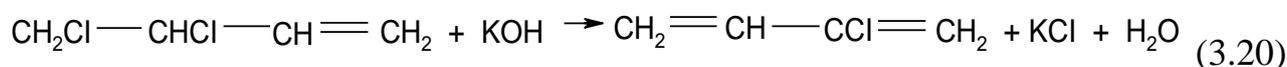
ГДК у воді водойм санітарно-побутового водокористування, мг/л . 0,1

3.3.2. Способи одержання хлоропрену

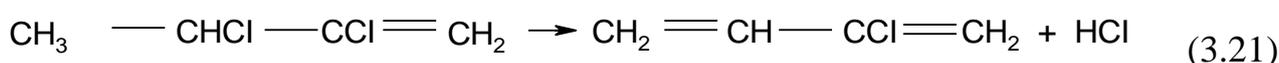
1. Взаємодія вінілацетилену із хлористим воднем у водному розчині в присутності каталізатора:



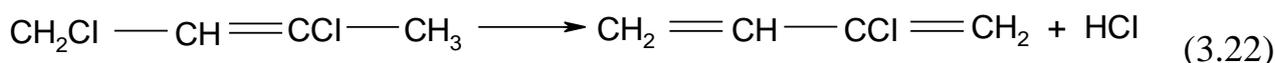
2. Взаємодія 3,4-дихлорбутен-1 з порошком їдкого калі або спиртовим розчином їдкого натру, наприклад:



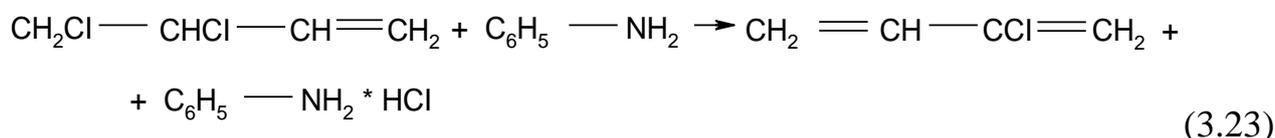
3. Термічне дегідрохлорування 2,3-дихлорбутену-1 в паровій фазі без каталізатора:



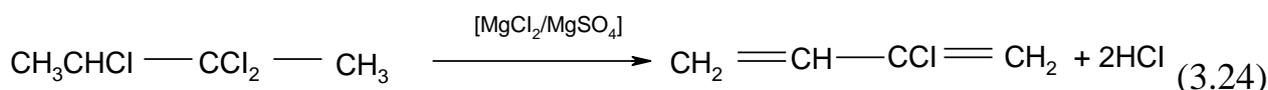
4. Дегідрохлорування й ізомеризація 2,4-дихлорбутену-2 у паровій фазі над розплавленим їдким калі, силікагелем або глиною:



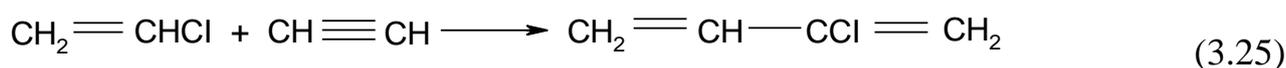
5. Дегідрохлорування 3,4-дихлорбутену-1 органічними або неорганічними основами в середовищі органічного розчинника:



6. Дегідрохлорування 2,2,3-трихлорбутану в паровій фазі над каталізатором:

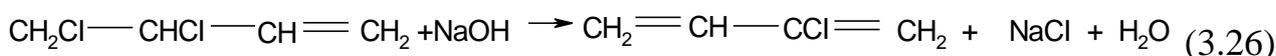


7. Взаємодія вінілхлориду з ацетиленом у водному розчині каталізатора ($\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$):



Лабораторний метод одержання хлоропрену

Хлоропрен одержують рідкофазним дегідрохлоруванням 3,4-дихлорбутену-1 спиртовим розчином їдкого натру :



У тригорлу колбу, оснащену мішалкою, завантажують 80 г їдкого натру й 300 мл етилового спирту. При працюючій мішалці доливають протягом 2–3 год 200 г 3,4-дихлорбутену-1. У колбі за допомогою водяної бані підтримується температура 60–65 °С. Хлоропрен, що утворюється в результаті реакції дегідрохлорування, у вигляді пари проходить зворотній холодильник, заповнений скляною насадкою Фенске (для видалення спирту й вихідного 3,4-дихлорбутену-1), і надходить у прямий холодильник.

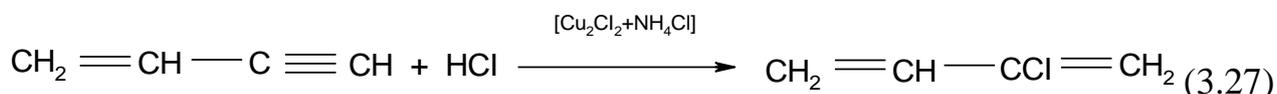
Конденсат збирають у приймач, відокремлюють від води в ділільній лійці, стабілізують гідрохіноном і сушать над сірчаноокислим натрієм. Для одержання чистого продукту хлоропрен-сирець переганяють на ректифікаційній колонці з

висотою насадки Фенске $\approx 0,3$ м. Збирають фракцію, що кипить при нормальному тиску близько 59°C . Вихід хлоропрену становить 60–65 %.

Промислові способи виробництва хлоропрену

У промисловому масштабі хлоропрен одержують двома основними методами:

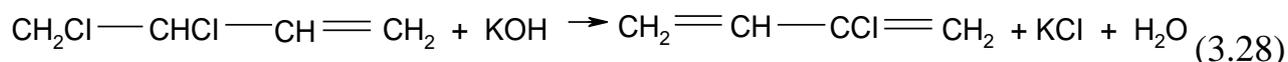
з ацетилену через проміжне утворення вінілацетилену :



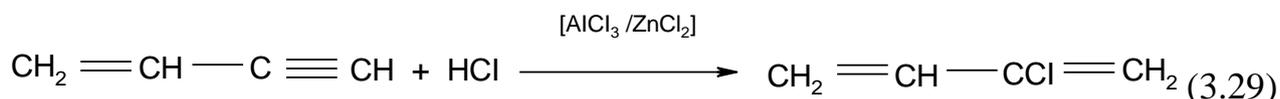
або з вуглеводнів C_4 нормальної будови (з бутадієну-1,3 або бутан-бутиленової фракції) через проміжне утворення 3,4-дихлорбутену-1, за реакцією (3.20):

Домішки в технічному продукті – хлоропрені

1-Хлорбутадієн-1,3:

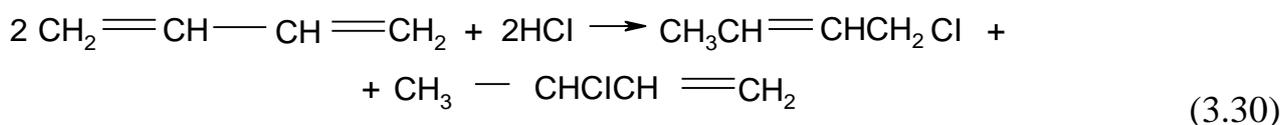


4- хлорбутадієн-1,2:



1,3-дихлорбутен-2; 3,4-дихлорбутен-1; 1,4-дихлорбутен-2; ацетальдегід;

1-хлорбутен-2 і 3-хлорбутен-1:



хлорбутани; дихлорбутани; трихлорбутани.

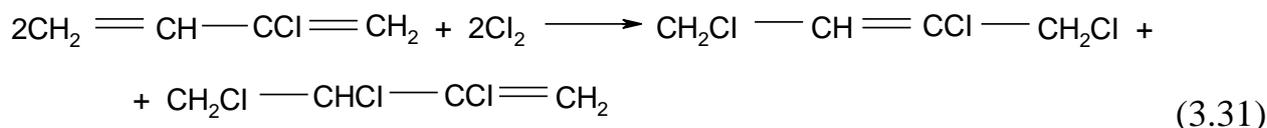
Технічні вимоги до готового продукту – хлоропрену

Вміст, %

2- хлорбутадієн-1,3, не менше	99,3
1- хлорбутадієн-1,2, не більше	0,5
3,4-дихлорбутен-1, не більше	0,07
метилвінілкетон, не більше	0,2
моновінілацетилен, не більше	0,06
Кислотність,%, не більше	0,02

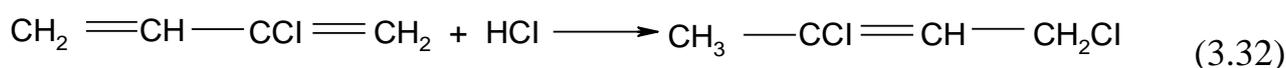
3.3.3. Хімічні властивості хлоропрену

1. Галогенування. До хлоропрену легко приєднується хлор у середовищі хлороформу при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ з одержанням в основному 1,2,4-трихлор-2-бутену і у незначній кількості 2,3,4-трихлор-1-бутену:



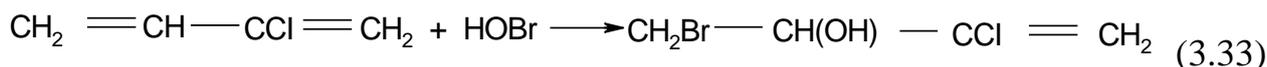
В аналогічних умовах іде приєднання бромю, але винятково в положення 1,4.

2. Гідрохлорування. У присутності хлоридів міді й амонію в концентрованій соляній кислоті йде приєднання хлористого водню з утворенням 1,3-дихлор-2-бутену:

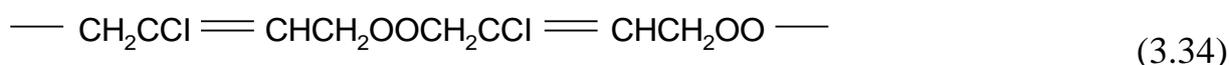


Бромистий водень приєднується в льодяній оцтовій кислоті при температурі $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ з утворенням 1-бром-3-хлор-2-бутену.

3. Хлоргідрування. Хлорнуватиста кислота приєднується до хлоропрену в основному в положення 1,4, а бромнуватиста і йоднуватиста – в положення 3,4:

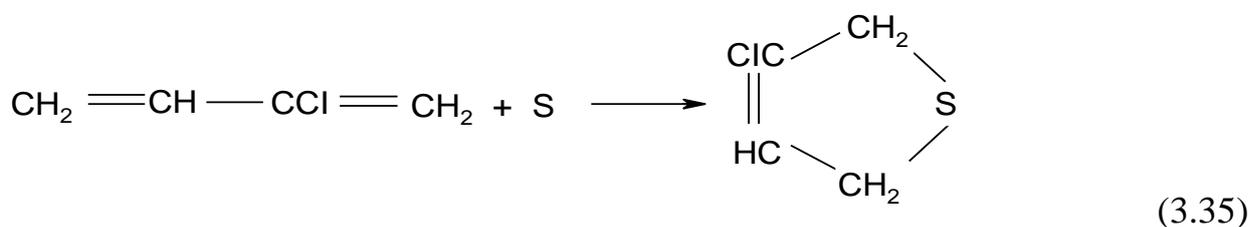


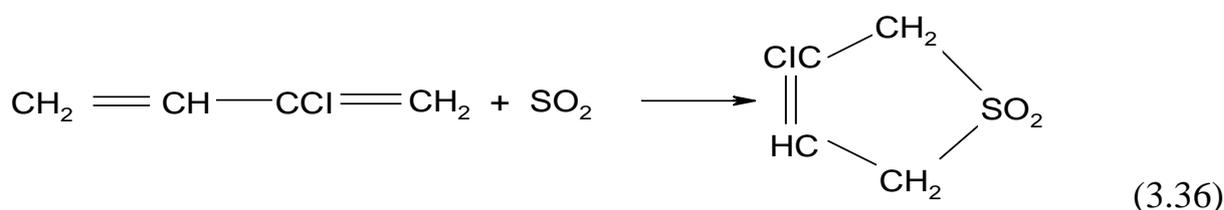
4. Окислення. Хлоропрен легко взаємодіє з киснем навіть при низькій температурі, даючи полімерні перекиси такого складу:



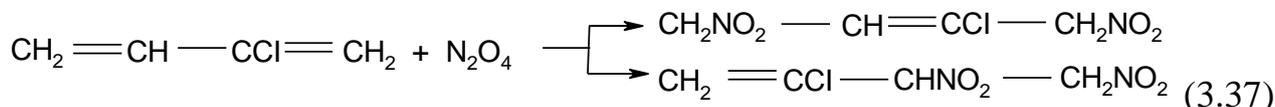
Реакція ініціюється світлом, перекисями й інгібується антиоксидантами.

5. Дія сірки й сірчистого ангідриду в паровій фазі. Продукт взаємодії хлоропрену із сіркою – 3-хлортіофен, а із сірчистим ангідридом – хлоропренсульфон:

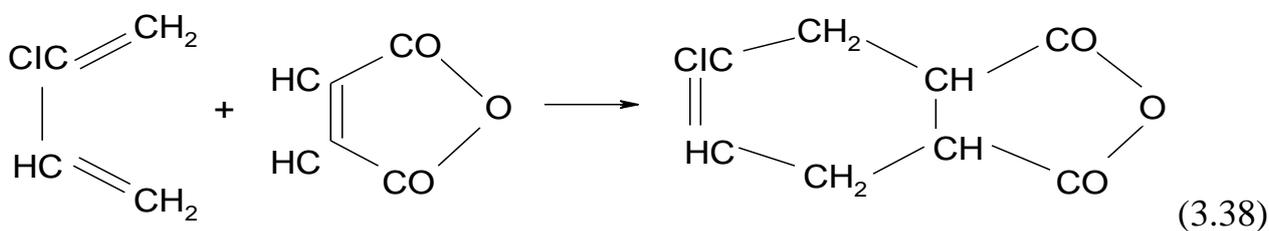




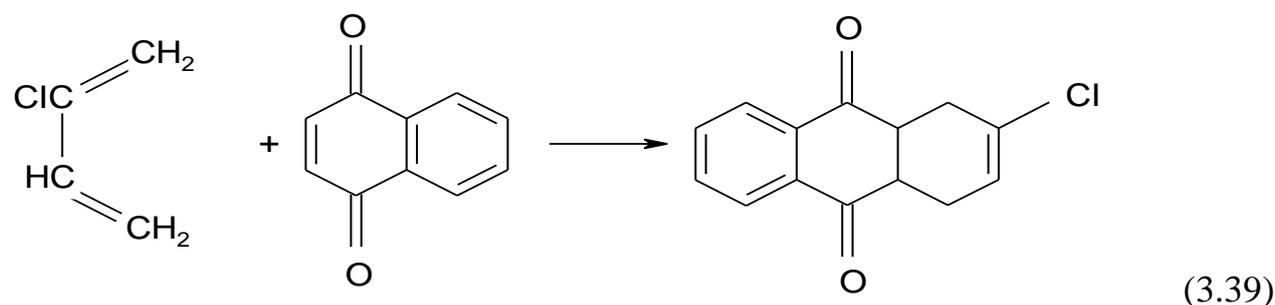
6. Дія двоокису азоту. При реакції із двоокисом азоту виходять два нітропохідних – 2-хлор-1,4-динітробутен-2 і 3-хлор-1,2-динітробутен-3:



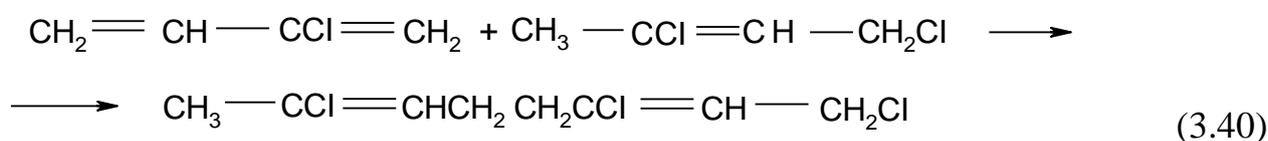
7. Реакція Дільса-Альдера. Маючи спряжений подвійний зв'язок, хлоропрен вступає в реакцію Дільса-Альдера, але проявляє при цьому меншу активність, ніж ізопрен і бутадієн-1,3. Так, хлоропрен реагує з малеїновим ангідридом при 50 °С, даючи відповідний адукт:



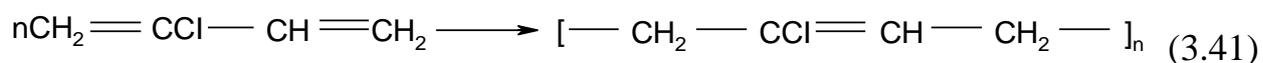
З 1,4-нафтохіноном реакція йде в киплячому бензолі з одержанням 2-хлор-1,4,4а,9а-тетрагідро-9,10-антрацену:



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



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

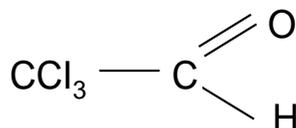


3.3.4. Області застосування хлоропрену

Найбільше розповсюдження хлоропрен дістав в якості мономерного продукту для виробництва синтетичного еластомеру-поліхлоропрену (хлоркаучуку) (реакція 3.41), що володіє підвищеною стійкістю до олій, мастил, палива і інших вуглеводнів. Хлоропреновий каучук випускається під торговими назвами неопрен, байпрен, бутахлор, найрит, світпрен.

Розділ 4. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузі застосування хлорпохідних альдегідів, кетонів і карбонових кислот

4.1. Способи одержання, властивості та використання хлоралю, (трихлорацетальдегід, трихлороцтовий альдегід), (C₂Cl₃HO),



4.1.1. Фізичні властивості хлоралю

Хлораль – безбарвна прозора рідина з різким запахом; т.кип. – 98,83 °С, т.пл. – 57,5 °С. Молекулярна маса 147,40.

Густина рідини

t, °С	20	25	85	94,8
ρ, кг/м ³	1512	1505	1407	1376

Коефіцієнт заломлення

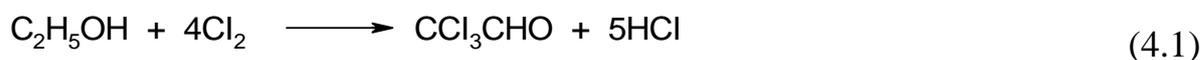
t, °С	20
n _D ^t (рідини).....	1,4557

Розчинність

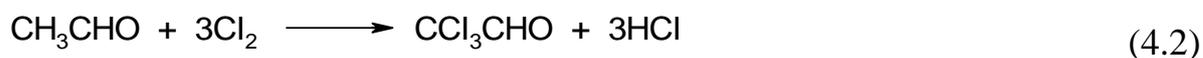
У воді хлораль нерозчинний, але реагує з нею з утворенням водорозчинного хлоральгідрату. Хлораль – малогорюча рідина; область запалювання парів у повітрі відсутня. ГДК у воді водойм санітарно-побутового водокористування 0,2 мг/л.

4.1.2. Методи синтезу хлоралю

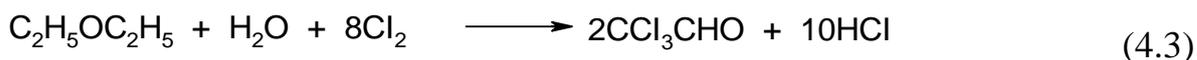
1. Рідкофазне хлорування етилового спирту чи етиленхлоргідрину при 25–95 °С, наприклад:



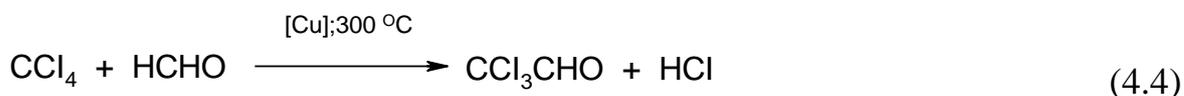
2. Рідкофазне хлорування ацетальдегіду при 0–95 °С:



3. Рідкофазне хлорування суміші диетилового ефіру з водою при 25–95 °С:



4. Синтез з чотирьохлористого вуглецю і формальдегіду при пропусканні їхніх парів над тонкоподрібненими металами:



Лабораторний метод добування хлоралю

У лабораторії синтез хлоралю здійснюється хлоруванням етилового спирту за реакцією (4.1):

У чотирьохгорлу колбу ємністю 500 мл, оснащену термометром, зворотним холодильником, сифоном для підведення хлору і мішалкою, заливають 250 мл етилового спирту-ректифікату. Колбу встановлюють на водяну баню, що охолоджується проточною водою. Зворотний холодильник приєднують до системи для поглинання хлористого водню і непрореагованого хлору шляхом послідовного промивання газів водою і розчином лугу. Включають мішалку і по сифоні подають хлор зі швидкістю приблизно 0,5 г/хв. У процесі хлорування швидкість хлору регулюють таким чином, щоб температура реакційної рідини підтримувалася рівною 25–35 °С.

Через 8-10 год швидкість процесу сповільнюється, що відзначається за появою у відхідних газах вільного хлору (зеленувате забарвлення). Тоді в реакційну масу додають 30 мл води і продовжують хлорування при 40–60 °С ще 8–10 год. Далі поступово підвищують температуру до 90–95 °С і ведуть хлорування ще близько 10 год, закінчуючи процес, коли густина продуктів реакції досягне величини не менше 1590 кг/м³.

Вільний хлораль виділяють із продуктів хлорування, змішуючи з рівною по масі кількістю сірчаної кислоти ($\rho = 1840 \text{ кг/м}^3$) і потім, переганяючи суміш з колби Вюрца. Фракцію хлоралю відбирають при температурі в парах 95–100 °С в приймач, з'єднаний з атмосферою через патрон із розплавленим хлористим кальцієм. Вихід хлоралю складає близько 350 г.

Промислові способи виробництва хлоралю

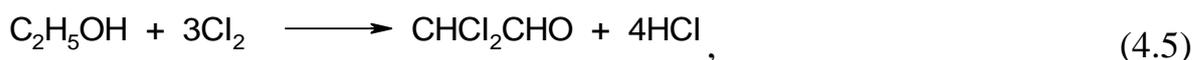
У промисловому масштабі хлораль одержують безперервним, рідкофазним хлоруванням етилового спирту, за реакцією (4.6):

Процес включає три основні стадії:

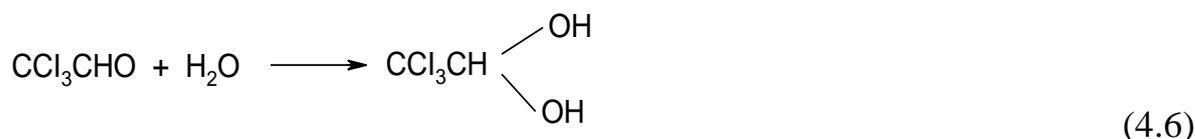
- 1) безперервне хлорування етилового спирту,
- 2) виділення технічного хлоралю,
- 3) нейтралізація кислих вихідних газів.

Домішки в технічному продукті

Дихлорацетальдегід:



невеликі кількості хлоральгідрату:



й етилових ефірів ди- і трихлороцтових кислот :

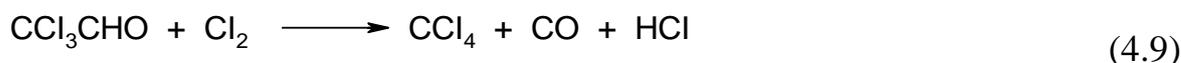


Технічні вимоги до готового продукту

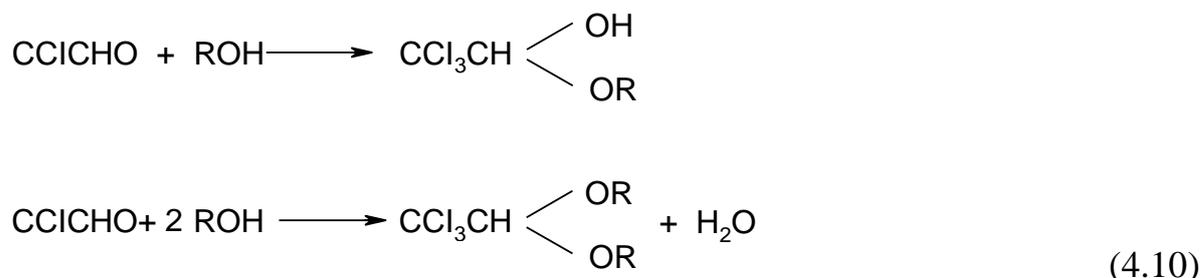
	Технічний	Очищений
Зовнішній вигляд.	Прозора безбарвна рідина з	різким запахом
Густина при 20 °С, кг/м ³ , не більше	1530	1515
Вміст, %		
хлоралю, не менше	95	97
хлористого водню, не більше	0,5	0,2

4.1.3. Хімічні властивості хлоралю

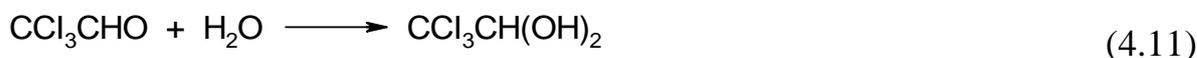
1. Галогенування. Хлорування при температурах вище 100 °С чи при ультрафіолетовому опроміненні призводить до утворення тетрахлористого вуглецю:



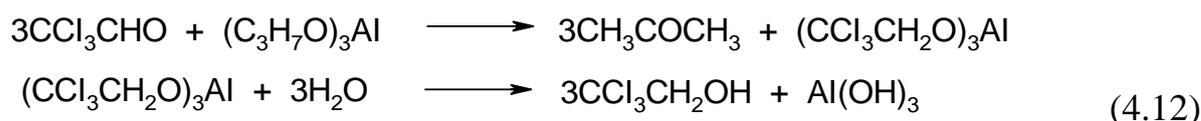
2. Етерифікація. Приєднує спирти, утворюючи в залежності від умов напівацеталі (алкоголяти) чи ацеталі:



3. Гідратація. Приєднує воду з утворенням хлоральгідрату:



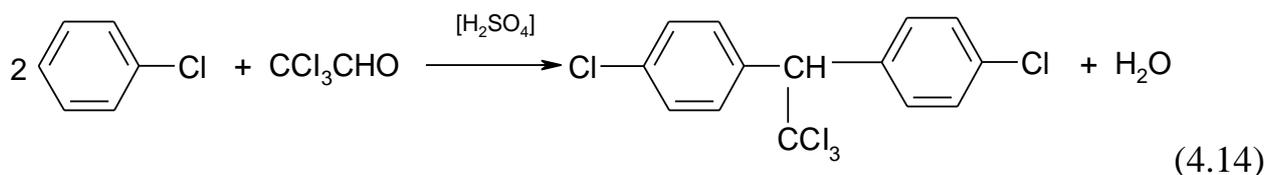
4. Відновлення. При дії відновників, наприклад ізопропілату алюмінію, утворюється трихлоретанол:



5. Окиснення. При впливі окисників, наприклад міцної азотної кислоти, окиснюється до трихлороцтової кислоти:



6. Конденсація. У присутності каталізаторів конденсується з ароматичними вуглеводнями, утворюючи похідні дифенілетану, наприклад 1,1-біс(*n*-дихлордифеніл)-2,2,2-трихлоретан (ДДТ):



7. Полімеризація. При зберіганні повільно полімеризується в білу аморфну масу, нерозчинну у воді, у розведених мінеральних кислотах і більшості

органічних розчинників. Швидкість полімеризації різко зростає в присутності кислотних каталізаторів, наприклад сірчаної кислоти. При сухій перегонці (160–180°C) полімер деполімеризується з утворенням мономерного хлоралю.

8. Розщеплення. При впливі лугів розщеплюється на хлороформ і сіль мурашиної кислоти, аналогічно реагує і полімер хлоралю:



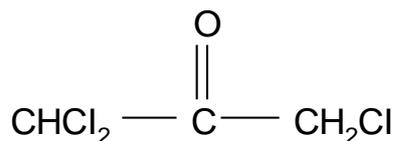
9. Ізомеризація. При обробці водною суспензією карбонату кальцію в присутності ціанистих солей утворюється дихлорацетат кальцію:



4.1.4. Області застосування хлоралю

Хлораль є вихідною сировиною для виробництва інсектицидів (хлорофос, ДДТ), гербіцидів (трихлорацетат натрію, дихлоральсечовина). Значні кількості хлоралю використовують для виробництва особливо чистого хлороформу. У невеликих кількостях він застосовується для одержання фармацевтичних препаратів.

4.2. Способи одержання, властивості та використання 1,1,3-трихлорацетону (C₃H₃Cl₃O)



4.2.1. Фізичні властивості 1,1,3-трихлорацетону

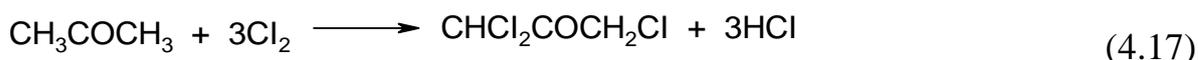
Безбарвна прозора рідина з різким запахом; т.кип. +170–172°C, т.пл. – 96,7 °C. Молекулярна маса – 161,43. Густина при 20 °C $\rho=1359$ кг/м³. Коефіцієнт заломлення $n_D^{20}=1,4925$. 1,1,3. Трихлорацетон горючий:

Температура, °C

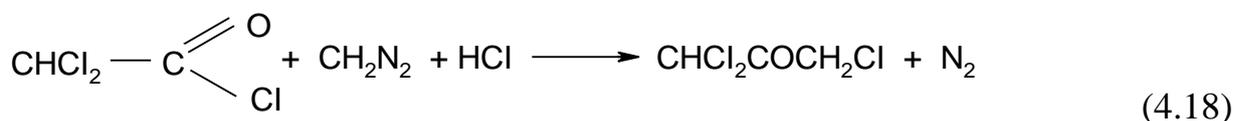
спалахування.....	87
самозаймання	560

4.2.2. Методи синтезу 1,1,3-трихлорацетону

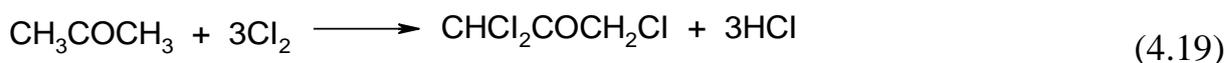
1. Хлорування ацетону з наступним виділенням 1,1,3-трихлорацетону з продуктів хлорування:



2. Синтез з дихлорацетилхлориду і діазометану при обробці хлористим воднем:



Лабораторний метод добування 1,1,3-трихлорацетону



Синтез з ацетону проводять у чотиригорлій колбі ємністю 500 мл, оснащеною мішалкою, термометром, зворотним холодильником і сифоном для підведення хлору. У колбу завантажують 300 мл ацетону і 50 мл води і

встановлюють її на водяну баню. До зворотного холодильника приєднують дві промивні склянки, заповнені водою і лугом, для уловлювання кислих газів.

Включають мішалку і починають подачу хлору зі швидкістю $\approx 0,6$ г/хв, підтримуючи температуру реакційної суміші в межах $25\text{--}35$ °С. У цих умовах ведуть хлорування протягом 10–12 год до появи у вихідних газах значного проскакування хлору (зеленувате забарвлення газового простору). У цей момент підвищують температуру реакційної маси до $50\text{--}60$ °С, підігріваючи водяну баню, і продовжують хлорування ще протягом 10–12 год при тій же швидкості подачі хлору. Процес закінчують, коли густина хлорорганічних продуктів (нижній шар) досягне величини $1470\text{--}1480$ кг/м³.

Охолоджують реакційну суміш до кімнатної температури, переливають її в ділильну лійку, відстоюють 30–60 хв і відокремлюють нижній шар хлорпохідних ацетону від верхнього шару соляної кислоти. Вихід продуктів хлорування складає 660–680 г.

Для виділення чистого 1,1,3-трихлорацетону в ту ж реакційну колбу завантажують 120 мл хлорованих продуктів і 300 мл води. Перемішують суміш протягом 2 год при кімнатній температурі, переносять її в ділильну лійку і відстоюють 30–60 хв. Зливають нижній шар побічних продуктів хлорування. До водяного розчину гідрату 1,1,3-трихлорацетону, що залишився в лійці, додають 120 г нітрату натрію (можна й інші солі з досить високою розчинністю у воді), струшують лійку до повного розчинення солі й екстрагують чотирма порціями хлороформу по 150 мл.

Екстракт поєднують і відганяють хлороформ із колби Вюрца на водяній бані. Залишок переливають у колбу Кляйзена ємністю 100 мл і переганяють у вакуумі, відбираючи цільову фракцію з температурою кипіння $75\text{--}80$ °С при 33,3 кПа (25 мм рт. ст.). Вихід – 1,1,3-трихлорацетону густиною $1535\text{--}1540$ кг/м³ (20 °С) складає 50–55 г.

Промислове виробництво 1,1,3-трихлорацетону

У промисловості 1,1,3-трихлорацетон одержують періодичним хлоруванням 80 %-ного водного розчину ацетону:



Домішки в технічному продукті

1,3-Дихлорацетон



і 1,1,3,3-тетрахлорацетон:



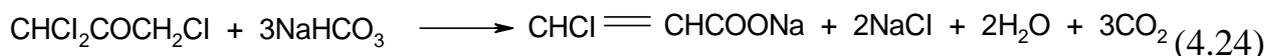
4.2.3. Хімічні властивості 1,1,3-трихлорацетону

1. Галогенування. При хлоруванні при підвищеній температурі перетворюється послідовно в тетра-, пента- і гексахлорацетони, наприклад:



2. Гідратація. Реагує з водою, утворюючи водорозчинний гідрат.

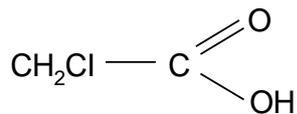
3. Перегрупування Фаворського. У водному середовищі в присутності слабких лугів перегрупується, утворюючи цис- β -хлоракрилову кислоту:



4.2.4. Галузі застосування 1,1,3-трихлорацетону

Основна область застосування 1,1,3-трихлорацетону – вітамінна промисловість, де він являється одним із найважливіших видів сировини у виробництві фолієвої кислоти.

4.3. Способи одержання, властивості та використання монохлороцтової кислоти (хлоретанова кислота) (C₂H₃ClO₂)



4.3.1. Фізичні властивості монохлороцтової кислоти

Голкоподібні кристали білого кольору з різким запахом; існує в трьох модифікаціях: α (стабільна), β і γ; т.кип. 189,35 °С, т.пл. α-модифікації +63 °С, β +56 °С, γ +50 °С. Молекулярна маса 94,50. Густина твердої речовини при 20 °С – 1580 кг/м³.

Густина рідини

t, °С	60	65	75	100	125
ρ, кг/м ³	1374	1370	1358	1326	1293

Коефіцієнт заломлення

t, °С	65
n _D ^t (рідини).....	1.4297

Розчинність монохлороцтової кислоти

У воді легко розчинна: в 100 г води при 4°С розчиняється 265 г. З водою азеотропних сумішей не утворює. Монохлороцтова кислота – горюча речовина:

Температура, °С

спалахування	132
самозаймання	446

Температурні межі займання пари в повітрі, °С

нижній	117-130
верхній	156

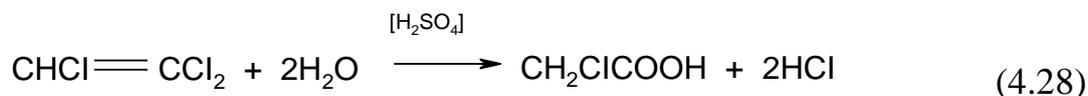
ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень 1 мг/м³. Натрієва сіль монохлороцтової кислоти – тверда порошкоподібна горюча речовина. З повітрям утворює пилоповітряну суміш із нижньою концентраційною межею займання – 308,5 г/м³. Температура займання суміші 940 °С. Токсична.

4.3.2. Способи одержання монохлороцтової кислоти

1. Хлорування льодяної оцтової кислоти в присутності каталізаторів:



2. Сірчаноокислотна гідратація трихлоретилену:



3. Окиснення монохлорацетальдегіду або етиленхлоргідрину, наприклад:



Лабораторний метод одержання монохлороцтової кислоти

Синтез монохлороцтової кислоти здійснюється хлоруванням оцтової кислоти за реакцією (4.27).

У чотирьохгорлу колбу ємністю 500 мл, оснащену термометром, зворотним холодильником, сифоном для підведення хлору й мішалкою, завантажують 250 мл крижаної оцтової кислоти й 15 мл оцтового ангідриду. Колбу встановлюють на масляну баню й послідовно приєднують до неї зворотний холодильник й змієвиковий вловлювач, який поміщений в охолоджуючу суміш з температурою $-10\text{ }^\circ\text{C}$. До виходу із змієвикої пастки послідовно приєднують склянку з водою для поглинання хлористого водню й склянку з розчином лугу для поглинання хлору. Включають мішалку й підігрівають реакційну рідину, пропускаючи слабкий потік хлору.

При досягненні температури $100\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ збільшують подачу хлору до $0,5\text{ г/хв}$ і ведуть хлорування протягом $8\text{--}10$ год. Через $4\text{--}5$ год у реакційну масу додають ще 10 мл оцтового ангідриду й рідину, що сконденсувалася за цей час у вловлювачі. Хлорування закінчують, коли проба хлорорганічного продукту починає кристалізуватися при $35\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$ (густина при $65\text{ }^\circ\text{C}$ $1280\text{--}1300\text{ кг/м}^3$).

Охолоджену до $60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ реакційну масу переносять у склянку, при перемішуванні охолоджують до $15\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$ і витримують при такій температурі протягом двох годин. Отриману пульпу відфільтровують на вакуум-фільтрі,

одержуючи 180–200 г кристалічної монохлороцтової кислоти, ступінь її чистоти 98–99 %.

Промислові способи виробництва монохлороцтової кислоти

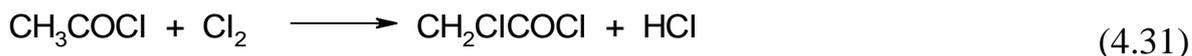
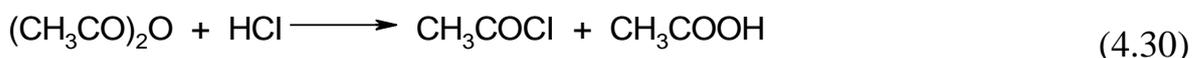
У промисловості монохлороцтову кислоту одержують безперервним хлоруванням оцтової кислоти за реакцією (4.27) або сірчаноокисотною гідратацією трихлоретилену за реакцією (4.28).

Безперервне хлорування оцтової кислоти

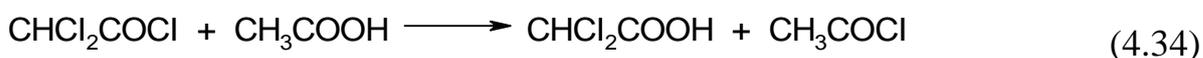
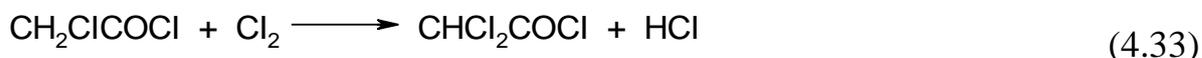
Процес одержання монохлороцтової кислоти з оцтової складається із трьох стадій:

- 1) безперервне рідкофазне хлорування оцтової кислоти,
- 2) виділення монохлороцтової кислоти із продуктів хлорування,
- 3) нейтралізація кислих газів, що виходять.

Як каталізатор використовується оцтовий ангідрид. Реакції, що протікають у процесі, можна представити наступною схемою:



Основним побічним продуктом є дихлороцтова кислота, що утворюється при прогресивному хлоруванні монохлорацетилхлориду.



Домішки в технічному продукті

Дихлороцтова кислота і вода (1–2 %), по реакціях (4.33, 4.34)

Технічні вимоги до готового продукту – монохлороцтової кислоти

	Сорт 1	Сорт 2
Зовнішній вигляд	Безбарвні або жовті на колір кристали	
Температура кристалізації, °С, не нижче . . .	61,5	59,5

Вміст, %

монохлороцтової кислоти	99,0	95,5
дихлороцтової кислоти	0,5	2,5
води	0,004	0,010

Натрієва сіль монохлороцтової кислоти

Зовнішній вигляд Порошок білого чи кремового кольору

Вміст, %

монохлороцтовокислого натрію, не менше . . .	93,0
дихлороцтовокислого натрію, не більше	2,5
хлористого натрію, не більше	1,5
води, не більше	4,0
Лужність в перерахунку на NaCO ₃ , %	0,1-2,5

4.3.3. Хімічні властивості монохлороцтової кислоти

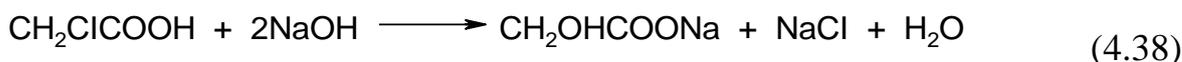
1. Галогенування. Хлорування в присутності каталізаторів при нагріванні понад 100 °С приводить до утворення ди- і трихлороцтової кислот:



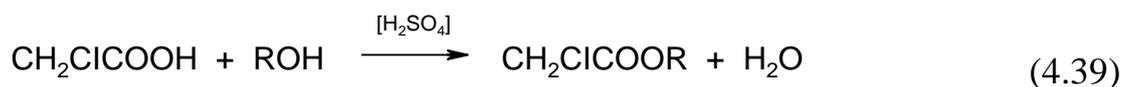
Із хлоридами й оксихлоридами фосфору, сірки й інших елементів утворює монохлорацетилхлорид, наприклад:



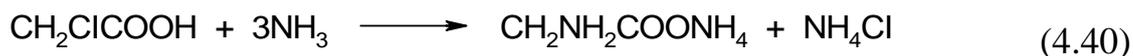
2. Гідроліз. При кип'ятінні з водою або водними розчинами лугів легко обмінює хлор на оксигрупу, утворюючи гідроксіоцтову кислоту:



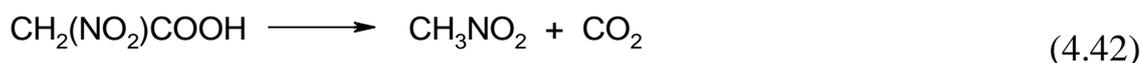
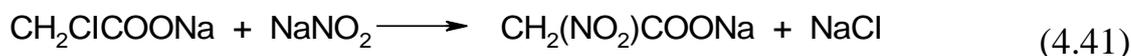
3. Етерифікація. При кип'ятінні зі спиртами утворює ефіри; швидкість етерифікації зростає в присутності кислотних каталізаторів, наприклад сірчаної кислоти:



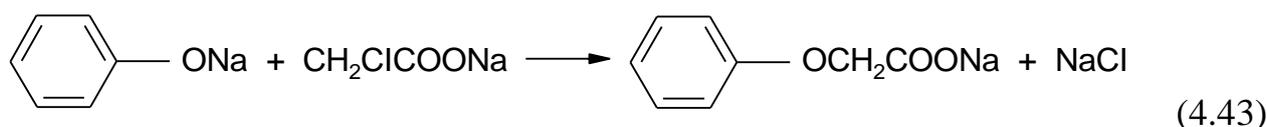
4. Амінування. При кип'ятінні з надлишком аміаку утворює амонійну сіль амінооцтової кислоти – гліцину:



5. Нітрування. При нагріванні з водними розчинами нітриту натрію обмінює хлор на NO_2 -групу, утворюючи нестійку нітрооцтову кислоту, що розщеплюється в ході реакції до нітрометану й вуглекислоти:



6. Конденсація. У лужному середовищі конденсується з багатьма речовинами, наприклад з фенолами утворює солі феноксіоцтової кислоти:



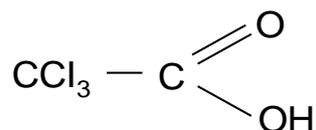
7. Нейтралізація. З оксидами або гідроксидами металів утворює солі; більшість солей водорозчинні, кристалічні речовини, що не мають характерної точки плавлення:



4.3.4. Галузі застосування монохлороцтової кислоти

Монохлороцтова кислота і її натрієва сіль є вихідною сировиною для виробництва карбоксиметилцелюлози, гербіцидів групи феноксіоцтових кислот (2,4-дихлор-, 2,4,5-трихлор-, 2-метил-4-хлорфеноксіоцтових кислот, їхніх солей й ефірів) і комплексонів, наприклад трилон Б. У менших кількостях вони застосовуються в анілінофарбовій, фармацевтичній промисловостях й інших галузях народного господарства.

4.4. Способи одержання, властивості та використання трихлороцтової кислоти (трихлорметанова) (C₂HCl₃O₂)



4.4.1. Фізичні властивості трихлороцтової кислоти

Безбарвна кристалічна речовина зі специфічним різким запахом. Технічний продукт – жовтувата тяжка сироподібна рідина кристалічна маса з різким запахом. Існує в двох модифікаціях: т.кип. 197,55 °С, т.пл. α-модифікації 58 °С, β-форми 49,6 °С. Молекулярна маса 163,39.

Густина рідини

t, °С	25	64	70
ρ, кг/м ³	1620	1622	1624

Розчинність трихлороцтової кислоти

Трихлороцтова кислота розчиняється у воді (в будь-яких співвідношеннях), 1,2-дихлоретані, спирті, ефірі. Натрієва сіль трихлороцтової кислоти (трихлорацетат натрію) добре розчиняється у воді, розчиняється в метиловому й етиловому спирті. Константа дисоціації у водному розчині при 25 °С дорівнює 0,2.

Таблиця 4.1

Склад та властивості азеотропних сумішей трихлороцтової кислоти

Другий компонент		Азеотропна суміш	
название	т. кип., °С	т. кип., °С	Вміст CCl ₃ COOH, %
o-Бромтолуол.....	181,75	180	18,0
n-Дихлорбензол	173,4	174	12,0
Пентахлоретан.....	162	161,8	3,5

Трихлороцтова кислота – тяжкогорючий і малотоксичний продукт: температура самозаймання – +711 °С.

Трихлорацетат натрію – тяжкогорючий продукт з температурою самозаймання 730 °С. Завислий в повітрі пил не вибухає. При нагріванні вище

130°C продукт розкладається самовільно з виділенням оксиду вуглецю й хлороформу. Подразнює і утворює опіки на шкірі

4.4.2. Способи одержання трихлороцтової кислоти

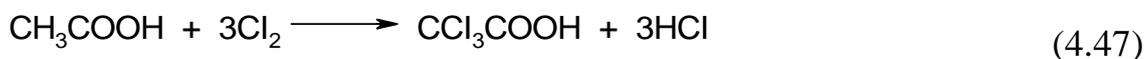
1. Окиснення хлоралю азотною кислотою або діоксидом азоту в рідкій фазі, наприклад:



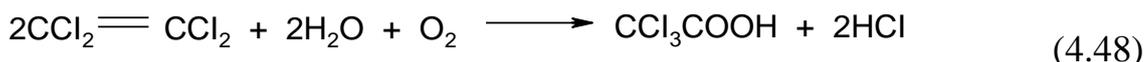
2. Окиснення хлоральгідрату азотною кислотою або іншими окислювачами [KMnO_4 , KClO_3 , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$], наприклад:



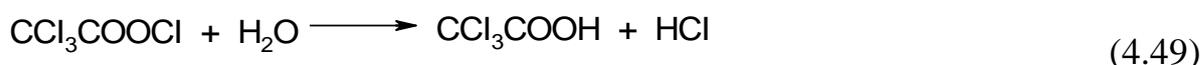
3. Взаємодія оцтової кислоти із хлором у присутності каталізаторів або під дією світла:



4. Окислення 1,1,2,2-тетрахлоретилену у водному середовищі під дією світла або радіаційного випромінювання:



5. Взаємодія хлорангідриду або ангідриду трихлороцтової кислоти з водою:



6. Взаємодія гексахлорацетону з розчином лугу:



Лабораторний метод одержання трихлороцтової кислоти

Трихлороцтову кислоту одержують окисненням хлоральгідрату концентрованою азотною кислотою за реакцією (4.46).

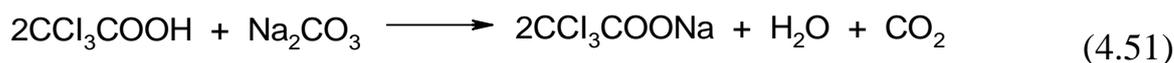
Для цього в тригорлу колбу ємністю 0,5 л зі зворотним холодильником і мішалкою завантажують 295 г перегнаного хлоралю і при перемішуванні поступово доливають 36 мл води. До отриманого хлоральгідрату поступово при постійному перемішуванні протягом 2–3 год доливають 115,6 г 98 %-ної азотної кислоти.

Перемішування продовжують ще 2–3 год, підтримуючи температуру 90–95 °С, до припинення виділення оксидів азоту. Потім через реакційну масу пропускають повітря для видалення оксидів азоту. Далі її піддають вакуумній перегонці на колонці висотою 300 мм, заповненій насадкою Фенске. Збирають фракцію з температурою кипіння 87–89 °С при $P = 1,33$ кПа (10 мм рт. ст.). Ця фракція являє собою чисту (ступінь чистоти більше 99 %) трихлороцтову кислоту; її вихід від теоретичного становить 90 %.

Трихлорацетат натрію одержують змішуванням 95 %-ної кислоти й кристалічного бікарбонату натрію в стехіометричному співвідношенні і подальшою перекристалізацією із безводного етилового спирту.

Промислові способи виробництва трихлороцтової кислоти

У промисловому масштабі трихлороцтова кислота в основному випускається у вигляді її натрієвої солі. Найпоширенішим методом одержання трихлорацетату натрію є окислення хлоральгідрату азотною кислотою (4.46) й нейтралізація отриманої кислоти карбонатом натрію



Процес складається із чотирьох основних стадій:

- 1) одержання хлоральгідрату,
- 2) окислювання хлоральгідрату азотною кислотою,
- 3) випарювання технічної трихлороцтової кислоти,
- 4) нейтралізація трихлороцтової кислоти карбонатом натрію.

В технічній трихлороцтовій кислоті в якості основних домішок присутні хлораль, дихлороцтова кислота, азотна кислота. В технічному трихлорацетаті натрію в якості основних домішок присутні дихлорацетат натрію, карбонат натрію, хлорид натрію, нітрат натрію.

Технічні вимоги до готового продукту – трихлороцтової кислоти

Зовнішній вигляд	Безбарвні кристали
Температура затвердіння °С, не нижче	55–58
Вміст, %	
основної речовини, не менше	98,5

залишку після прокалювання (у вигляді сульфатів), не більше	0,05
хлоридів, не більше	0,05
азотної кислоти	Витримує якісне випробування

Трихлорацетат натрію

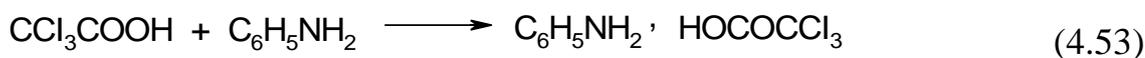
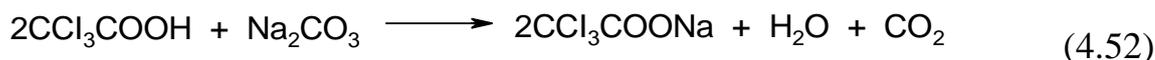
Зовнішній вигляд . . . Кристали від білого до світло-коричнев. кольору

Вміст, %

трихлорацетату натрію, не менше	90,0
нерозчинних у воді домішок, не більше	0,1
хлориду натрію, не більше	0,4
вологи, не більше	3,0
Лужність (в перерахунку на NaCO ₃), %, не більше	3,0

4.2.3. Хімічні властивості трихлороцтової кислоти

1. Нейтралізація. Трихлороцтова кислота є сильною кислотою й легко взаємодіє у водному середовищі з лужними агентами, даючи відповідні солі:



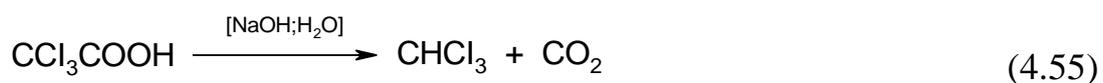
2. Відновлення. Взаємодія трихлороцтової кислоти у водному середовищі при температурі 100 °С із йодистим воднем або амальгамою калію приводить до відновлення до оцтової кислоти.

При взаємодії з порошком цинку або міді у водному середовищі трихлороцтова кислота відновлюється до дихлороцтової кислоти.

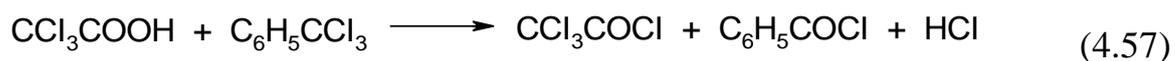
3. Етерифікація. Трихлороцтова кислота взаємодіє зі спиртами в присутності водовіднімаючих засобів з утворенням відповідних ефірів:



4. Декарбоксилювання. При нагріванні трихлороцтової кислоти у водному середовищі з лугами або органічними основами, наприклад аніліном, відбувається відщиплення CO_2 з утворенням хлороформу:



5. Утворення хлорангідриду. Трихлороцтова кислота в безводному органічному середовищі може взаємодіяти з тіонілхлоридом або бензотрихлоридом з утворенням хлорангідриду трихлороцтової кислоти:

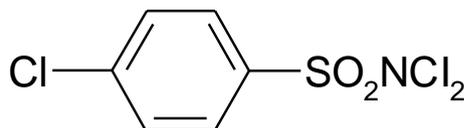


4.2.4. Галузі застосування трихлороцтової кислоти

Найбільш важливою галуззю застосування трихлороцтової кислоти є використання її у вигляді натрієвої солі в якості гербіциду для боротьби з однодольними і деякими дводольними бур'янами (щирицею, суріпицею, марією білою) в посівах цукрового буряка, бавовни, моркви, льону, цибулі, гороху, соняшника, а також в плодкових садах і зрубках. У великих дозах використовується як гербіцид загальної дії. Трихлороцтова кислота використовується самостійно у фармакологічній промисловості і в якості реактиву.

Розділ 5. Синтез, фізичні та хімічні властивості хлорпохідних ароматичних вуглеводнів

5.1. Способи одержання, властивості та використання дихлораміну ХБ (дихлорамід *n*-хлорбензолсульфоїкислоти) (C₆H₄Cl₃NO₂S)



5.1.1. Фізичні властивості дихлораміну ХБ

Кристалічна речовина білого чи світло-жовтого кольору; т. пл. 83 °С, насипна густина при 20 °С 660 кг/м³. Молекулярна маса – 256,47. У воді практично нерозчинний (при 70–75° і 85–90 °С розчиняється відповідно 0,05 і 0,13 %). Добре розчиняється в органічних розчинниках, зокрема в дихлоретані і чотирьохлористому вуглеці; розчинність в дихлоретані при -20, 0 і 20°С складає відповідно 25%, 35% і 46 %.

Дихлорамін ХБ – горюча речовина, горить при контакті з полум'ям, а також при внесенні на розпечену поверхню; температура спалаху – 196–205 °С. У рідкому вигляді горить при температурі 175 °С. При тривалому термостатуванні розкладається зі спалахом при температурі значно нижчій за його температуру спалаху. Недопустимий контакт з органічними речовинами через можливість загоряння.

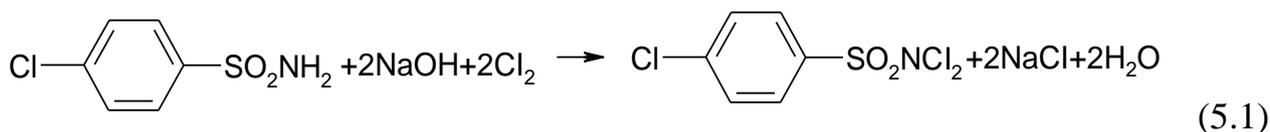
Термічно не стійкий, здатний до спонтанного розкладання (при температурі вище 100 °С), що супроводжується сильним газовиділенням. Температура початку розкладання – 160–162 °С. Продукт може піддаватися термостатуванню тільки під водою при температурі нижче 95 °С.

Дихлорамін ХБ здатний до вибухового розкладання при механічному і тепловому ініціюванні; чутливий до тертя. Пилепоповітряні суміші його

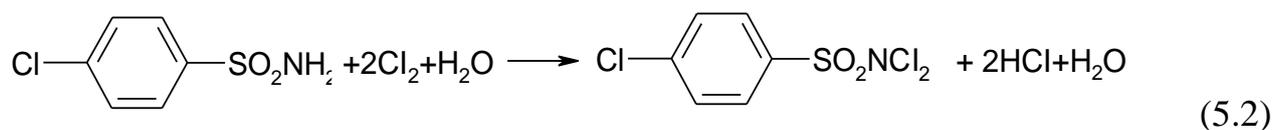
вибухонебезпечні, нижня межа вибуховості – 5,4 г/м³. Температура спалаху пилеповітряної суміші – +795 °С. Пил дихлораміну ХБ подразнює шкіру, дихальні шляхи і слизові оболонки.

5.1.2. Способи одержання дихлораміну ХБ

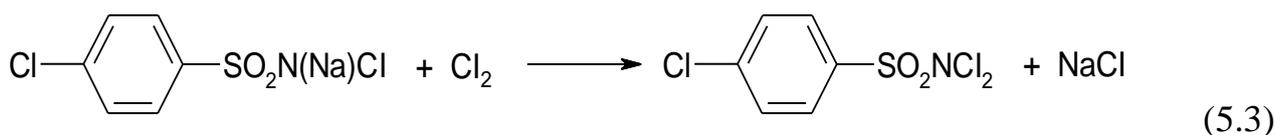
1. Хлорування лужного розчину *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором:



2. Хлорування водної суспензії *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором:



3. Хлорування водного розчину Na-монохлораміну ХБ газоподібним хлором:



Лабораторний метод одержання дихлораміну ХБ

Дихлорамін ХБ одержують при хлоруванні *n*-хлорбензолсульфаміду за реакцією (5.1).

До розчину їдкого натру (57 г NaOH у 350 мл води) додають 109 г *n*-хлорбензолсульфаміду. Поступово при перемішуванні і температурі 25–30 °С через розчин пропускають газоподібний хлор з розрахунку 2 моль хлору на 1 моль *n*-хлорбензолсульфаміду. Відфільтровують осад дихлораміну Б, що виділився, промивають його водою до відсутності хлор-іону в промивних водах і сушать при температурі не вище 45–50 °С. Одержують так 138 г дихлораміну ХБ (вихід 95 %).

Промислові способи виробництва дихлораміну ХБ

У промисловому масштабі дихлорамін ХБ одержують хлоруванням водної суспензії *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором за реакцією (5.1).

Процес одержання дихлораміну ХБ складається з трьох основних стадій:

- 1) хлорсульфування *n*-хлорбензолсульфо кислоти,
- 2) амідування *n*-хлорбензолсульфохлориду,
- 3) хлорування лужного розчину чи водної суспензії *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором. В якості домішок в дихлораміні ХБ може міститися *n*-хлорбензолсульфамід.

Технічні вимоги до готового продукту – дихлораміну ХБ

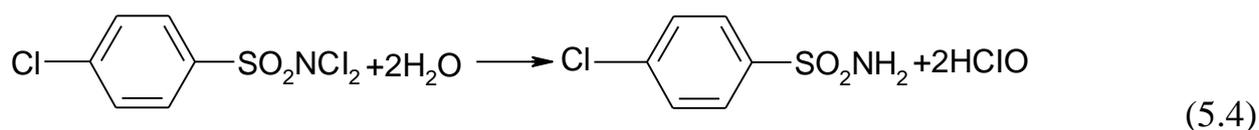
Зовнішній вигляд і колір Лусочки, порошок жовтуватого кольору

Вміст, %

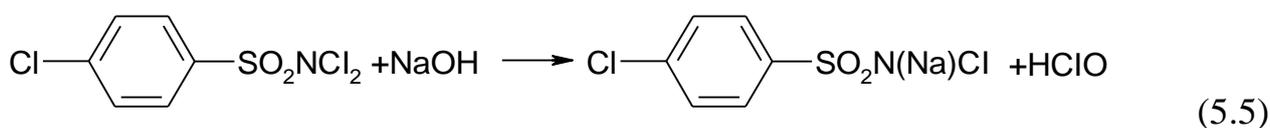
активного хлору, не менше	52,0
вологи, не більше	0,5
заліза, не більше	0,04
нерозчинних у дихлоретані	
домішок, не більше	0,4

5.1.3. Хімічні властивості дихлораміну ХБ

1. Гідроліз. Гідролізується водою, гідроліз прискорюється в кислому середовищі й при нагріванні; продуктами гідролізу є *n*-хлорбензолсульфамід і хлорноватиста кислота:



2. При нагріванні з водним розчином їдкою натру легко перетворюється в натрієву сіль хлораміду *n*-хлорбензолсульфо кислоти:

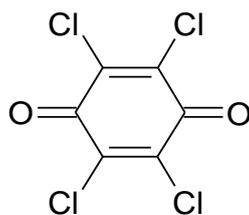


3. Дихлорамін ХБ розкладається на світлі із втратою активного хлору; розкладання прискорюється під дією слідів заліза і при нагріванні.

5.1.4. Галузі застосування дихлораміну ХБ

Дихлорамін ХБ використовується в якості дуже сильно хлоруючого, дезинфікуючого і дегазуючого засобу в різних галузях.

5.2. Способи одержання, властивості та використання хлоранілу (тетрахлорбензохінон) ($C_6Cl_4O_2$)

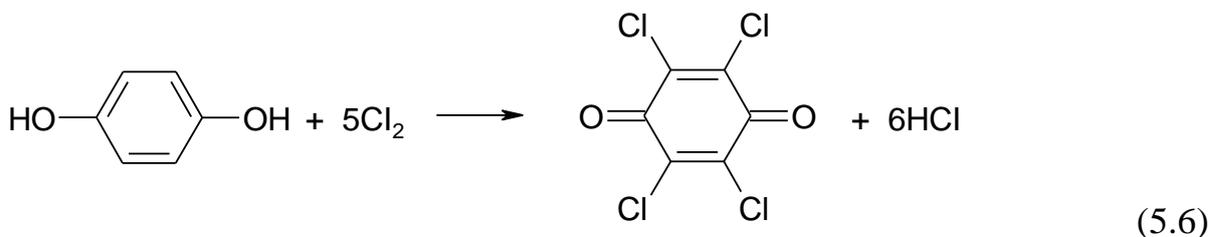


5.2.1. Фізичні властивості хлоранілу

Кристалічний порошок золотисто-жовтого кольору; т.пл. +294–295 °С. Молекулярна маса 245,89. Теплота випаровування $q_{\text{вип}}=366,3$ кДж/кг (87,5 ккал/кг). Теплота згоряння $q_{\text{згор}}=2173$ кДж/моль (519 ккал/моль). Хлораніл – негорюча речовина; пожежо- і вибухобезпечна. Малотоксичний, $L^5_0D = 4000$ мг/кг. ГДК у воді водойм санітарно-побутового користування – 0,2 мг/л.

5.2.2. Способи одержання хлоранілу

1. Хлорування гідрохінону:



2. Хлорування поліхлорпохідних фенолу в середовищі сірчаної кислоти:



Лабораторний метод одержання хлоранілу

У лабораторії синтез хлоранілу здійснюють хлоруванням фенолу за реакцією (5.7).

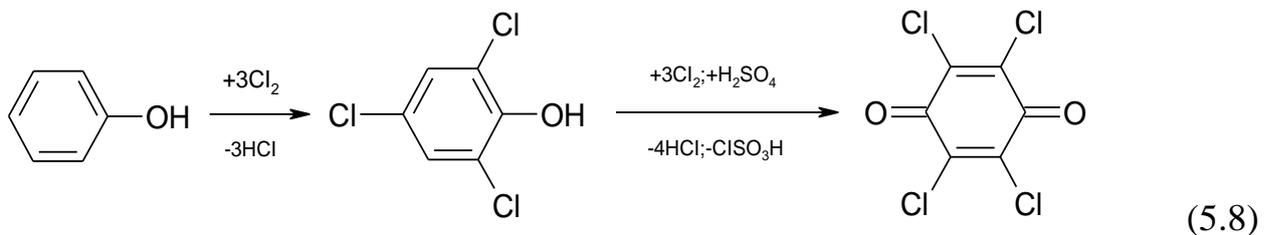
У чотиригорлу колбу ємністю 500 мл, оснащену мішалкою, термометром, зворотним холодильником, крапельною воронкою і сифоном для підведення хлору, завантажують 35 мл фенолу. Установлюють колбу на масляну баню, приєднують зворотний холодильник і потім систему для вловлювання хлористого водню і непрореагованого хлору послідовним промиванням газів водою і розчином луку. Підігрівають вміст колби до 60–70 °С, включають мішалку і починають подачу хлору зі швидкістю 0,2 г/хв.

Хлорування ведуть протягом 7–8 год. Не припиняючи подачі хлору і перемішування, у колбу з крапельної лійки додають 350 мл сірчаної кислоти ($\rho = 1840 \text{ кг/м}^3$) і 50 мл хлорсульфенової кислоти. Підігрівають суміш до 100–110 °С і продовжують хлорування при тій же швидкості подачі хлору ще 7–8 год.

Після закінчення хлорування, не виключаючи мішалки, охолоджують реакційну суміш протягом 2–3 год до кімнатної температури і фільтрують пульпу, що утворилася, на вакуум-фільтрі, використовуючи як фільтруючий матеріал склотканину. Кислі кристали хлоранілу обережно промивають на фільтрі водою до залишкової кислотності продукту не більше 0,1 %. Промитий хлораніл висушують до постійної маси в сушильній шафі при 70–80 °С. Вихід хлоранілу з температурою плавлення не менше 290 °С дорівнює 80–85 г.

Промислові способи виробництва хлоранілу

У промисловості хлораніл одержують хлоруванням фенолу до трихлорфенолу з наступним його хлоруванням у середовищі суміші сірчаної і хлорсульфенової кислот:



Процес складається з трьох основних стадій:

- 1) періодичне хлорування фенолу і поліхлорфенолів,
- 2) виділення хлоранілу з продуктів хлорування,
- 3) нейтралізація кислих відхідних газів.

У технічному продукті хлоранілі є незначні домішки трихлорбензохінону і поліхлорпохідних фенолу.

Технічні вимоги до готового продукту

Зовнішній вигляд. . . . Кристалічний порошок золотисто-жовтого кольору

Температура плавлення, °С, не нижче 289

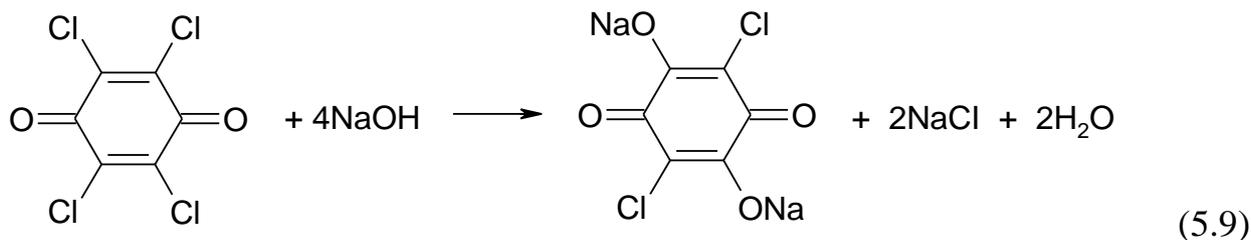
Вміст, %

загального хлору, не менше 54

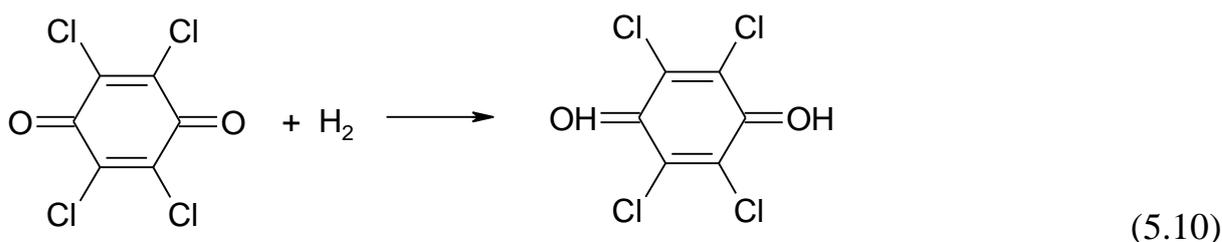
вологи, не більше. 0,5

5.2.3. Хімічні властивості хлоранілу

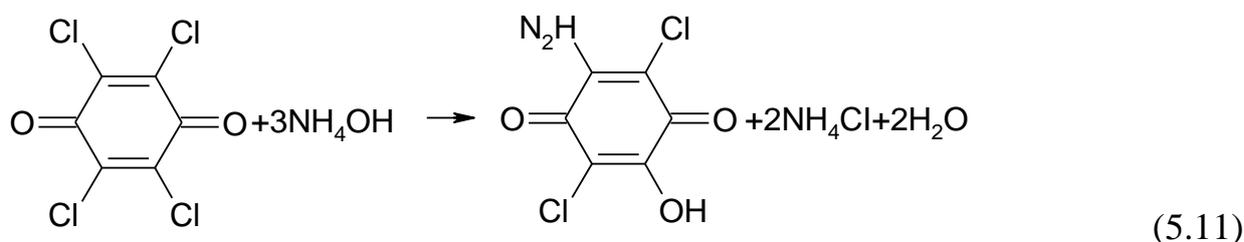
1. **Гідроліз.** У розведених розчинах лугів перетворюється в солі хлоранілової кислоти (3,6-дихлор-2,5-діоксіхінон):



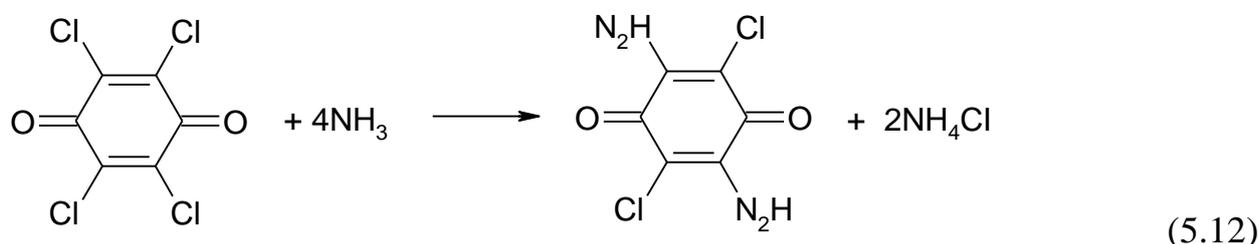
2. **Відновлення.** При впливі відновників, наприклад йодистого водню і червоного фосфору, перетворюється в тетрахлоргідрохінон:



3. **Амінування.** У водному розчині аміаку перетворюється в 3,6-дихлор-2-оксі-5-амінохінон:



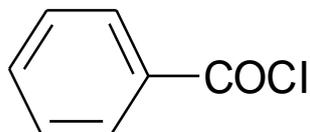
При дії спиртового розчину аміаку утворюється 3,6-дихлор-2,5-діамінохінон:



5.2.4. Галузі застосування хлоранілу

Хлораніл входить до складу композицій для виготовлення гальмових накладок в автомобільній промисловості. Застосовується він також як катализатор у виробництві спецаучуків. У невеликих кількостях використовується як сировина в аніліно-барвниковій промисловості.

5.3. Способи одержання, властивості та використання бензоїлхлориду (бензолкарбонілхлорид, хлорангідрид бензойної кислоти, бензоїл хлористий) (C₇H₅ClO)



5.3.1. Фізичні властивості бензоїлхлориду

Безбарвна рідина з гострим запахом, димить на повітрі; т. кип. 197,2 °С, т. пл. – 0,5 °С. Молекулярна маса 140,52. Густина при 20 °С $\rho = 1212 \text{ кг/м}^3$. Коефіцієнт заломлення $n_D^{20} = 1,5537$.

Розчинність бензоїлхлориду

Розчинний у всіх співвідношеннях в ефірі, сірковуглеці, бензолі; водою розкладається з утворенням хлористого водню і бензойної кислоти. Бензоїлхлорид – горючий продукт:

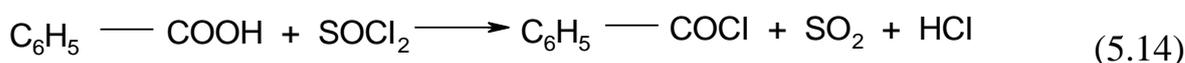
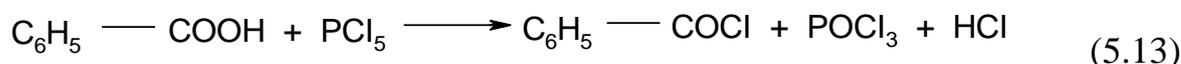
Температура, °С

самозаймання	519
займання	88
спалаху	81

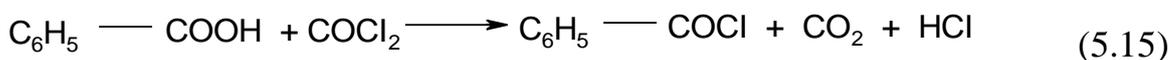
Температурні межі вибуховості парів бензоїлхлориду у суміші з повітрям – 81–99 % (об.). ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень – 5 мг/м³. Викликає зміни у верхніх дихальних шляхах, а також у кровоносній і нервовій системах, володіє сльозоточивою дією, подразнює шкіру.

5.3.2. Способи одержання бензоїлхлориду

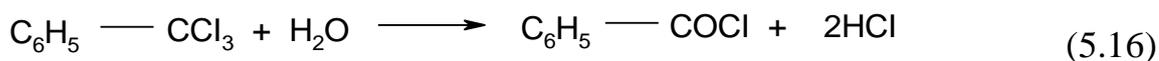
1. Взаємодія бензойної кислоти з хлоридами фосфору чи тіонілхлоридом:



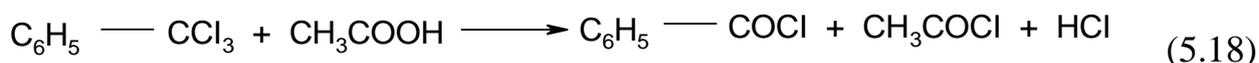
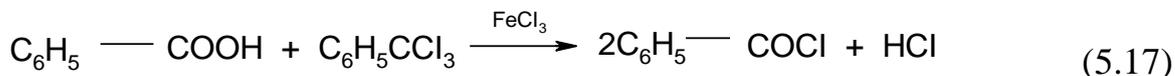
2. Взаємодія бензойної кислоти з фосгеном:



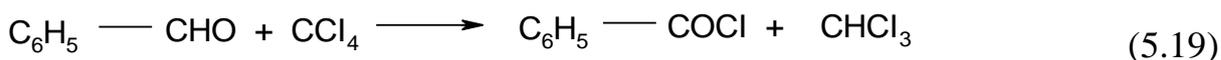
3. Гідроліз бензилідинхлориду водою в присутності каталізаторів (FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 і ін.):



4. Нагрівання бензилідинхлориду з бензойною чи оцтовою кислотами:



5. Взаємодія бензальдегіду з чотирихлористим вуглецем:



Лабораторний метод одержання бензоїлхлориду

Бензоїлхлорид одержують взаємодією бензилідинхлориду з бензойною кислотою в присутності каталітичної кількості хлорного заліза за реакцією (5.17).

Суміш – 69,5 г бензилідинхлориду, 44,1 г бензойної кислоти і 0,23 г хлорного заліза – нагрівають протягом 1 години при 65 – 100 °С і перемішувати. Кількість хлористого водню, що виділився, – 12,5 г (96 %). При перегонці продуктів реакції у вакуумі виділяють 95 г бензоїлхлориду (вихід 95 %).

Промислові способи виробництва

У промисловому масштабі бензоїлхлорид одержують методом фосгенування бензойної кислоти за реакцією (5.15) чи гідролізом бензилідинхлориду водою в присутності хлорного заліза за реакцією (5.17).

Процес одержання бензоїлхлориду з бензилідинхлориду складається з двох стадій:

1) взаємодія бензилідинхлориду з органічною кислотою в присутності сірчаної кислоти чи хлорного заліза,

2) ректифікація бензоїлхлориду-сирцю.

Домішками в технічному продукті бензоїлхлориду є бензойна кислота і *n*-, *o*- і *m*-хлорбензоїлхлориди.

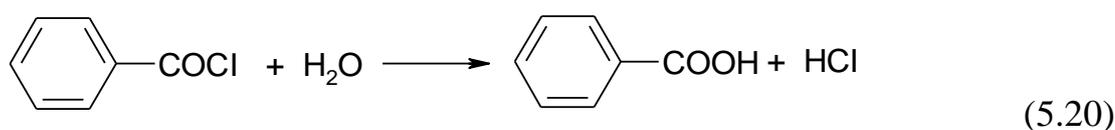
Технічні вимоги до готового продукту

	Сорт 1	Сорт 2
Зовнішній вигляд	Безбарвна чи забарвлена в жовтий колір прозора рідина	Безбарвна чи забарвлена у світло-корич- невий колір прозора рідина
Вміст основної речовини, %, не менше.	97,5	96,0
Температура кристалізації, °С, не нижче	-1,0	-1,4

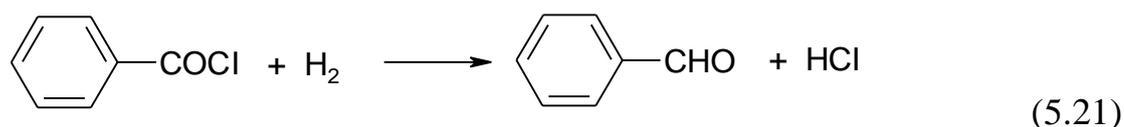
5.3.3. Хімічні властивості бензоїлхлориду

Хлор у бензоїлхлориді відрізняється великою рухливістю, що обумовлює його високу хімічну активність.

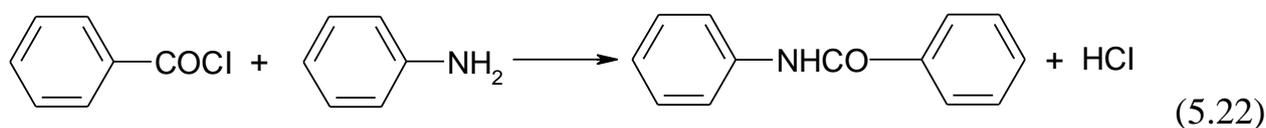
1. Гідроліз. Бензоїлхлорид легко гідролізується киплячою водою і лугами, холодною водою гідролізується повільно; продуктом гідролізу є бензойна кислота:



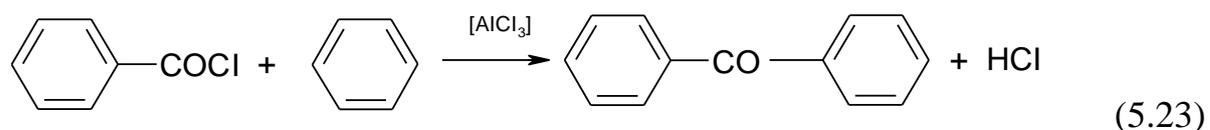
2. Відновлення. Відновлюється воднем у присутності паладієвого каталізатора, утворюючи бензальдегід:



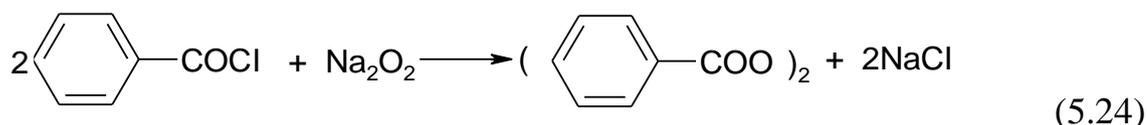
3. Амінування. Реагує зі сполуками, що містять рухливий водень (спиртами, амінами), заміщаючи його на бензоїльну групу (реакція Шоттен-Баумана):



4. Конденсація. Вступає в реакцію конденсації з ароматичними вуглеводнями в присутності еквімолярної кількості безводного хлористого алюмінію з утворенням диарилкетонів:



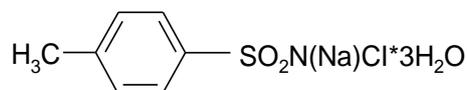
5. Інші реакції. Взаємодія бензоїлхлориду з перекисом натрію при 0 °С призводить до одержання перекису бензойної кислоти:



5.3.4. Галузі застосування бензоїлхлориду

Бензоїлхлорид широко застосовується в якості бензоїлюючого (алкілюючого) засобу при синтезі індигоїдних барвників, для виробництва ангідриду бензойної кислоти, перекису бензоїлу, а також у виробництві медичних препаратів.

**5.4. Способи одержання, властивості та використання
монохлораміну Т (натрієва сіль хлораміду
n-толуолсульфоїкислоти, *N*-хлортолуолсульфамід натрій)
(C₇H₇ClNNaO₂S·3H₂O)**



5.4.1. Фізичні властивості монохлораміну Т

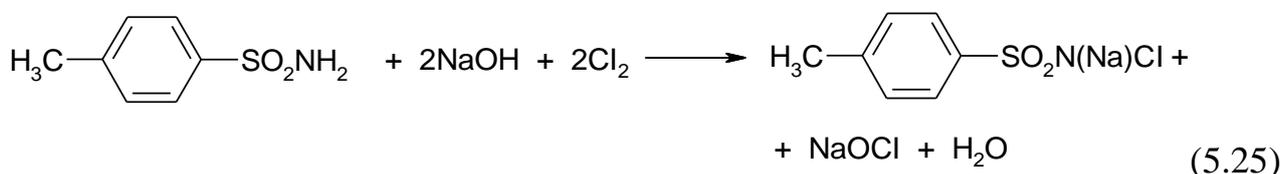
Кристалічна речовина білого кольору з запахом хлору; т. пл. – 160–185 °С (з розкладанням). Молекулярна маса – 281,67.

Технічний монохлорамін Т являє собою кристалогідрат натрієвої солі хлораміду *n*-толуолсульфоїкислоти. В органічних розчинниках нерозчинний; у воді при 20 °С розчиняється до 12 %, водні розчини в темряві досить стійкі. Розчинність у спирті при 20 °С складає 7,5 %, спиртові розчини не стійкі.

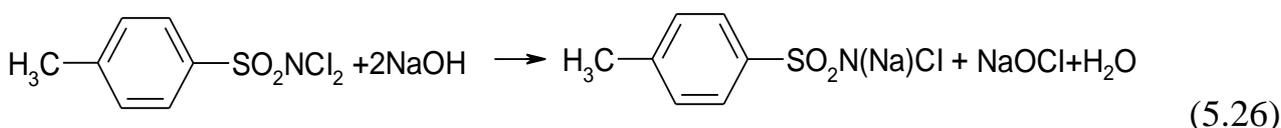
Монохлорамін Т при зберіганні в темряві в звичайних умовах (20 °С) стійкий; тривале нагрівання при 60 °С і вище призводить до розкладання. При 175–180 °С розкладання протікає бурхливо, із займанням. Практично нешкідливий.

5.4.2. Способи одержання монохлораміну Т

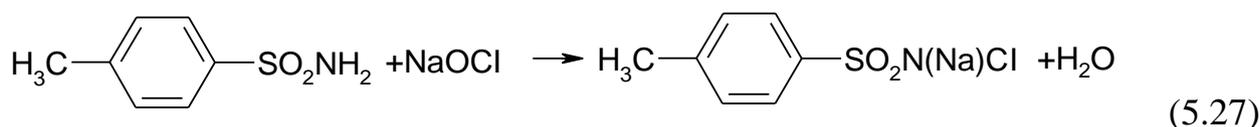
1. Хлорування лужного розчину *n*-толуолсульфаміду хлором:



2. Взаємодія дихлораміду *n*-толуолсульфоїкислоти з водним розчином їдкою натру:



3. Взаємодія *n*-толуолсульфаміду з гіпохлоритом натрію чи кальцію:



Лабораторний метод одержання монохлораміну Т

Монохлорамін Т одержують хлоруванням лужного розчину *n*-толуолсульфаміду за допомогою гіпохлориту натрію (5.27).

До суміші 120 мл води і 120 г вологого *n*-толуолсульфаміду (вміст води ≈ 10 %) поступово додають при 50 °С і перемішуванні 280 мл розчину гіпохлориту натрію (вміст активного хлору 150 г/л). Реакційну масу повільно нагрівають до 65–75 °С до повного розчинення (реакція розчину повинна бути слаболужною), розчин фільтрують від нерозчинних домішок, фільтрат охолоджують, осад монохлораміну Т, що виділився, відфільтровують і сушать при 25–30 °С. Вихід продукту складає 70 % від теоретичного.

Промислові способи виробництва монохлораміну Т

У промисловому масштабі монохлорамін Т одержують хлоруванням водної суспензії *n*-толуолсульфаміду гіпохлоритом натрію за реакцією (5.27).

Процес одержання монохлораміну Т складається з наступних стадій:

- 1) хлорування *n*-толуолсульфаміду за допомогою гіпохлориту натрію,
- 2) кристалізація монохлораміну Т,
- 3) фільтрування монохлораміну на центрифугі,
- 4) обробка розчину бісульфітом натрію.

Домішками в технічному продукті монохлораміну Т є *n*- і *o*-толуолсульфаміди, у яких можуть бути присутніми домішки *n*- і *o*-толуолсульфохлоридів.

Технічні вимоги до готового продукту

Зовнішній вигляд і колір. . . . Білий чи забарвлений в жовтий колір порошок

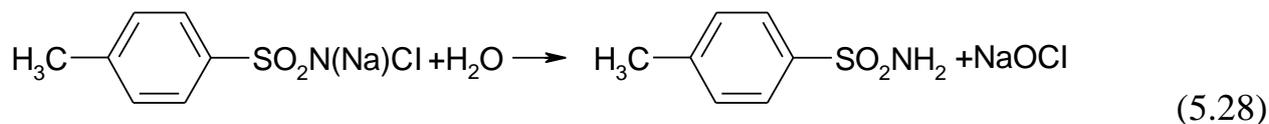
Вміст активного хлору, %, не менше 25

Зовнішній вигляд водного розчину (1:19) . Безбарвний

Реакція на лакмус Розчин повинен забарвлювати
лакмус у синій колір, потім
знебарвлювати його

5.4.3. Хімічні властивості монохлораміну Т

1. Гідроліз. Монохлорамін Т в звичайних умовах відносно стабільний у водних і лужних розчинах; при кип'ятінні з водним розчином їдкого натру повільно гідролізується з утворенням *n*-толуолсульфаміду:

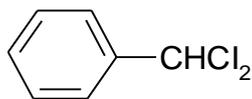


2. Піроліз. При нагріванні до 100 °С повністю втрачає кристалізаційну воду; безводна сіль стійка, при нагріванні не плавиться, *але вибухає*.

5.4.4. Области застосування монохлораміну Т

Монохлорамін Т використовується в якості ефективного дезинфікуючого препарату і відбілюючого засобу. Як дезинфікуючий засіб він застосовується у вигляді 0,2 %-них водних розчинів проти туберкульозних, тифозних та інших небезпечних мікробів. При обробці лікарняної білизни він не руйнує волокно тканини. Білизну намочують зазвичай протягом 2–4 год у 0,5–1 %-му розчині хлораміну (у випадку віспи, холери, сибірської виразки – в 5 %-ному розчині), кип'ятять 0,5 год. Для дезінфекції рук застосовують 0,5 %-ні розчини монохлораміну Т. Монохлорамін Т застосовується для облагороджування текстилю; завдяки його окислюючим властивостям відбувається розшліхтування й відбілювання тканини. Використовується монохлорамін Т і в аналітичній хімії як замітник розчину йоду.

5.5. Способи одержання, властивості та використання бензальхлориду (дихлорметилбензол, бензиліден хлористий, α,α - дихлортолуол) ($C_7H_6Cl_2$)



5.5.1. Фізичні властивості бензальхлориду

Безбарвна олієподібна рідина з різким запахом; т. пл. $-16,4\text{ }^\circ\text{C}$; т. кип. $-+205,2\text{ }^\circ\text{C}$. Молекулярна маса $-161,03$. Коефіцієнт заломлення $n_D^{20} = 1,5502$.

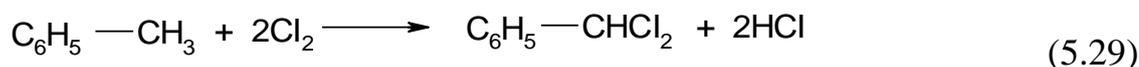
Густина рідини

t, $^\circ\text{C}$	0	13	56	79
ρ , кг/м^3	1270	1257	1212	1188

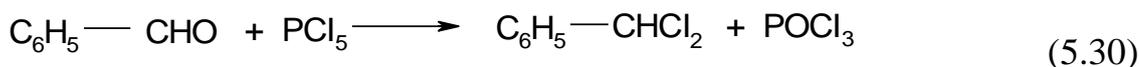
Бензальхлорид добре розчинний у спирті, ефірі, бензолі; у воді нерозчинний, він вибухо- і пожежонебезпечний продукт. За токсичною дією аналогічний бензилу хлористому. Викликає подразнення слизових оболонок ока і шкіри. ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень $-0,5\text{ мг/м}^3$.

5.5.2. Способи одержання бензальхлориду

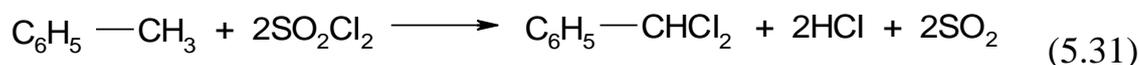
1. Рідкофазне радикальне хлорування толуолу при ультрафіолетовому опроміненні чи в присутності хлоридів фосфору чи ініціаторів, наприклад азобісізобутиронітрилу:



2. Взаємодія бензальдегіду з п'ятихлористим фосфором чи тіонілхлоридом, наприклад:



3. Кип'ятіння суміші толуолу і хлористого сульфурилу в присутності перекису бензоїлу чи азобісізобутиронітрилу:



Лабораторний метод одержання бензальхлориду

Бензальхлорид одержують кип'ятінням суміші толуолу з хлористим сульфурилом за реакцією (5.31). У колбу зі зворотним холодильником і мішалкою поміщають 92 г (1 моль) толуолу, 337 г (2,5 моль) хлористого сульфурилу і 0,3–0,5 % (мол.) азобісізобутиронітрилу. Суміш нагрівають до слабого кипіння і кип'ятять протягом 30 хв до припинення виділення хлористого водню і сірчистого ангідриду. Продукт реакції переганяють у вакуумі. Одержують 130–135г бензальхлориду (вихід \approx 80 % від теоретичного).

Промислові способи виробництва бензальхлориду

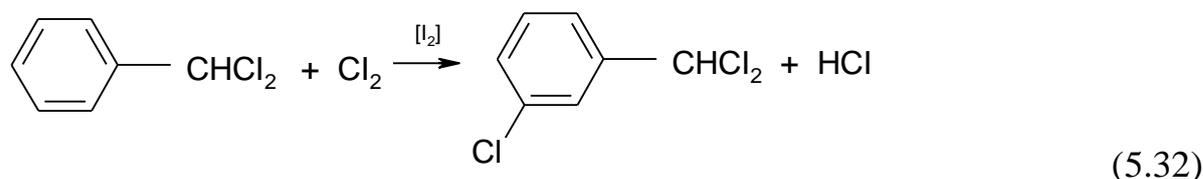
У промисловому масштабі бензальхлорид одержують методом рідкофазного хлорування толуолу в присутності азобісізобутиронітрилу за реакцією (5.29).

Бензальхлорид виходить як побічний продукт при хлоруванні толуолу до бензилу хлористого чи бензилідинхлориду. При густині продукту хлорування 1115 кг/м^3 . Склад його такий: 4,7 % толуолу, 77 % бензилу хлористого, 15,4 % бензальхлориду, 0,1 % хлортолуолу, 1,7 % хлорбензилу хлористого. З продуктів хлорування бензальхлорид виділяють ректифікацією. Домішками в технічному продукті є *n*-, *o*- і *m*-хлорбензили хлористі.

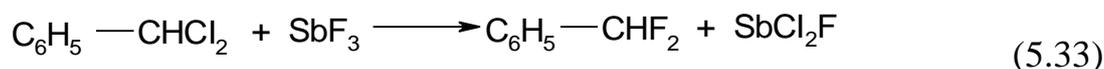
5.5.3. Хімічні властивості бензальхлориду

Бензальхлорид є реакційноздатною сполукою, що обумовлено наявністю рухливих атомів хлору в бічному ланцюзі.

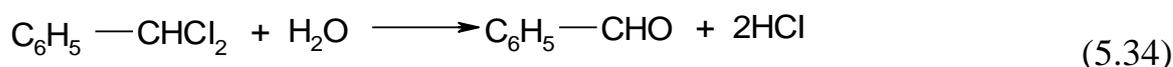
1. Галогенування. Електрофільне хлорування бензальхлориду в присутності йоду, як каталізатора, призводить до утворення переважно *m*-хлорпохідного:



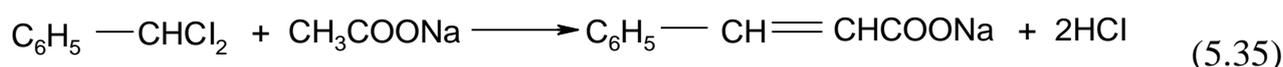
При нагріванні з трифтористою сурмою бензальхлорид перетворюється в бензальфторид:



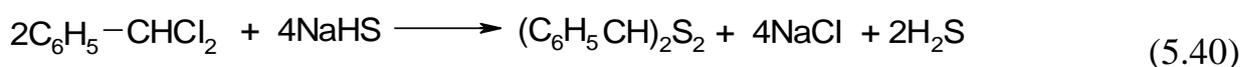
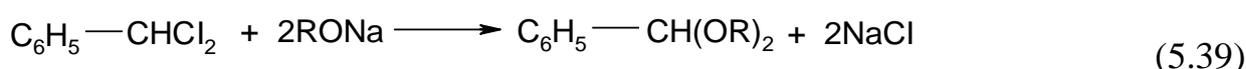
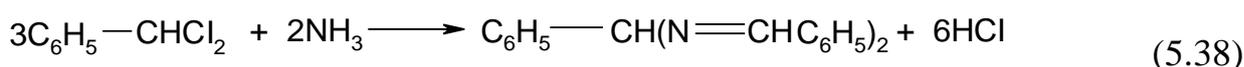
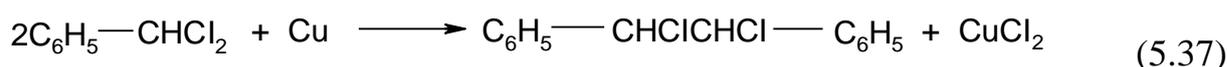
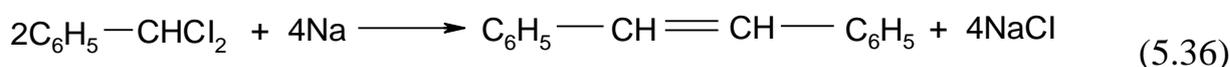
2. Гідроліз. При нагріванні з водою до 140-160 °С бензальхлорид гідролізується в бензальдегід, ця реакція полегшується при дії сильних мінеральних кислот, наприклад сірчаної кислоти чи при кип'ятінні з водним лугом:



3. Конденсація. При взаємодії бензальхлориду з ацетатом натрію протікає реакція конденсації з утворенням солі цинамонової кислоти:



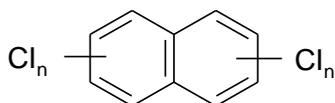
4. Інші реакції. Реакція бензальхлориду з металічним натрієм призводить до одержання стильбену, з міддю – стильбендихлориду, з аміаком – гідробензаміду, з алкоголятом натрію – ацеталу бензальдегіду, зі спиртовим розчином бісульфіту натрію – дибензилдисульфїду:



5.5.4. Области застосування бензальхлориду

Бензальхлорид застосовується як напівпродукт в органічному синтезі, зокрема, для виробництва бензальдегіду і стильбену та інших хлорорганічних продуктів.

5.6. Способи одержання, властивості та використання галоваксу (три- і тетрахлорнафталіну, поліхлорнафталіну)



5.6.1. Фізичні властивості галоваксу

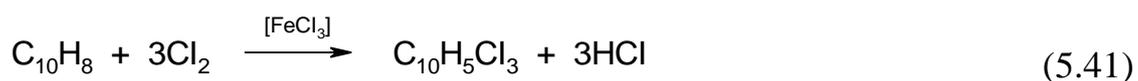
Тверда речовина від світло-жовтого до коричневого кольору; т.пл. від +70 до +130 °С (в залежності від вмісту хлору, що коливається в межах 45–70 %); т.кип. – 250–370 °С. Молекулярна маса 232–266. Густина при 15,5°С $\rho = 1560\text{--}1780 \text{ кг/м}^3$. Коефіцієнт заломлення $n_D^{25} = 1,68\text{--}1,75$.

Розчинність при 20 °С: у воді – 0,002%, в етиловому спирті – 0,6%, у бензині – 7%, у скипидарі – 8%, у бензолі – 54%. Галовакс – важкогорючий продукт: температура спалаху між 120–430 °С.

За характером дії на людський організм аналогічний монохлорнафталіну, однак ця дія виражена більш різко. Викликає токсичний гепатит, зміни ліпоїдно-жирового обміну, сильні шкірні подразнення, дерматити. ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень – 0,5 мг/м³.

5.6.2. Способи одержання галоваксу

Хлорування розплавленого нафталіну хлором в присутності хлорного заліза, наприклад:



Лабораторний метод одержання галоваксу

До 200 г розплавленого нафталіну (5.41) додають 1 г хлорного заліза і через суміш пропускають газоподібний хлор при температурі 95–105°С, а потім 140–145 °С до досягнення густини реакційної маси 1600–1700 кг/м³. Після закінчення хлорування реакційну суміш продувають азотом і перегажують у вакуумі. Вихід продукту складає $\approx 80\%$ від теоретичного.

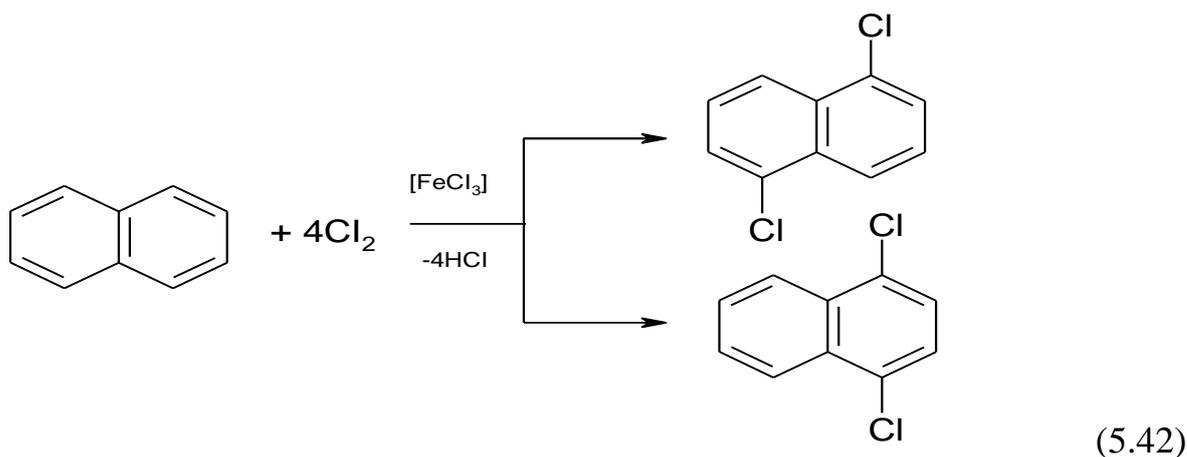
Промислові способи виробництва галоваксу

У промисловому масштабі галовакс одержують рідкофазним хлоруванням нафталіну в присутності хлорного заліза за реакцією (5.41).

Процес складається з двох стадій: 1) хлорування нафталіну, 2) розгонка продуктів хлорування.

Домішки в технічному продукті

1,4- і 1,5-дихлорнафталіни:



Технічні вимоги до готового продукту галоваксу

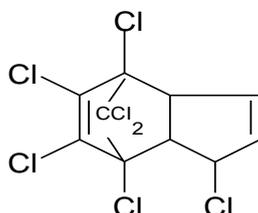
Зовнішній вигляд	Однорідна маса світло-жовтого кольору
Густина при 20 °С, кг/м ³	1550-1700
Температура плавлення, °С	110-113
Вміст, %, не більше: кислот (в перерахунку на НСІ) . .	0,02
золи.	0,05
заліза	0,01

5.6.3. Области застосування галоваксу

Галовакс застосовується як заміник воску, парафіну і смол для просочення тканин, ізоляції проводів, для виготовлення конденсаторів, в точному литті. Використовується він і як флегматизатор та лубрікант і допоміжний пластифікатор для полівінілхлориду.

Розділ 6. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузь застосування поліциклічних хлорпохідних

6.1. Способи одержання, властивості та використання гептахлору (1-екзо-4,5,6,8,8-гептахлор-3а,4,7,7а-тетрагідро-4,7-метаноінден, Е-3314) (C₁₀H₅Cl₇)



6.1.1. Фізичні властивості гептахлору

Білі кристали з камфорним запахом; т.пл. +95 – +96 °С, т.кип. при $6,7 \cdot 10^{-3}$ кПа (0,05 мм рт. ст.) +117 – +126 °С. Технічний продукт – воскоподібна речовина сірого чи коричневого кольору з т.пл. 46–74 °С. Молекулярна маса 373,32.

Густина технічного продукту при 71 °С $\rho = 1590\text{--}1610$ кг/м³. Розчинність гептахлору у воді при +25+29 °С дорівнює 0,056 млн⁻¹. Розчинність в органічних розчинниках при 27 °С:

Розчинник	Розчинність, г/100 мл
Етиловий спирт	4,5
Ацетон	15,0
Ксилол	102
Бензол	106
Циклогексанон	119

Гептахлор – важкогорюча речовина; токсична, висококумулятивна сполука.

ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень – 0,01 мг/м³,

ГДК у воді водойм санітарно-побутового водокористування – 0,05 мг/л.

6.1.2. Способи одержання гептахлору

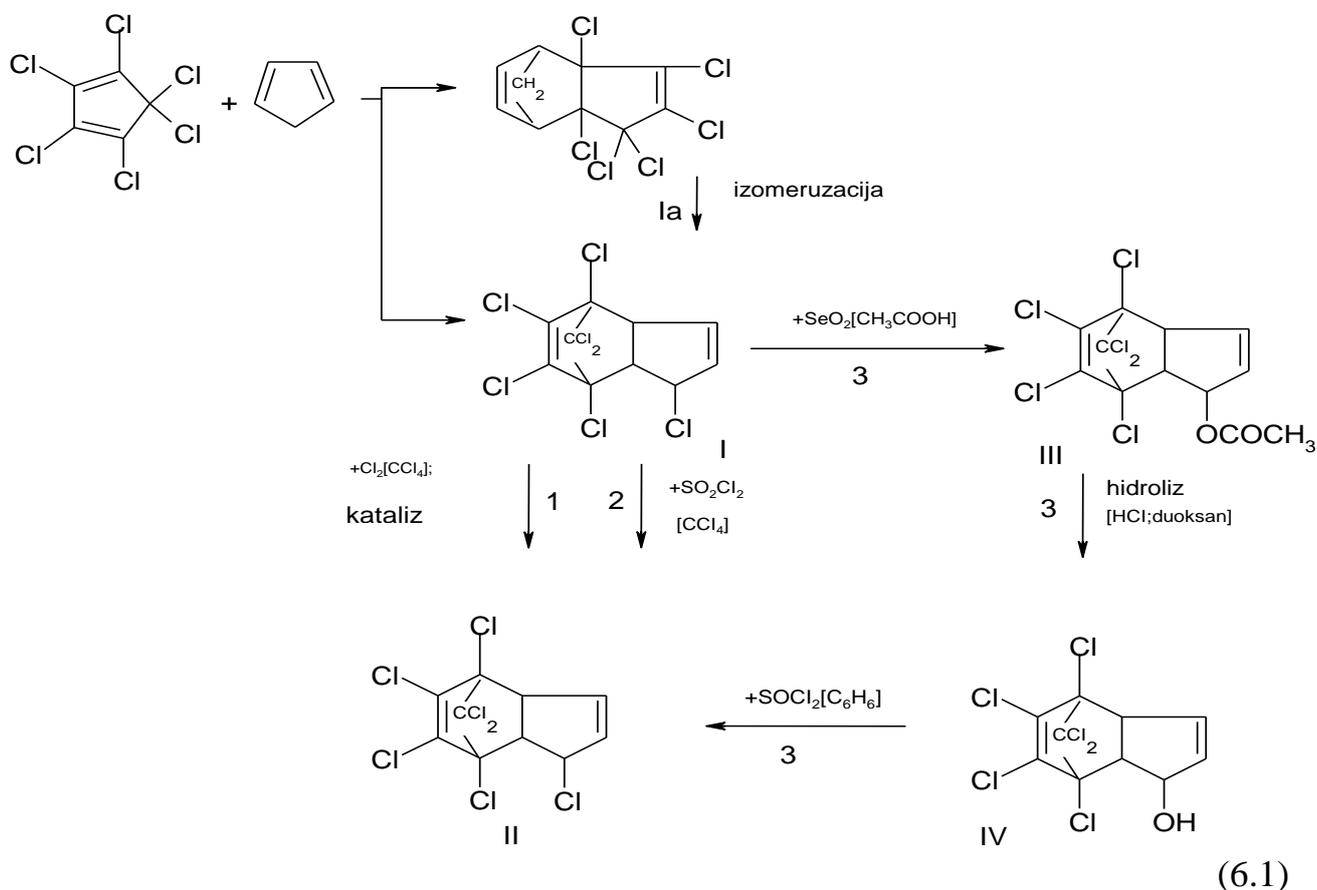
Синтез гептахлору із хлордену(4,5,6,7)8,8-гексахлор-4,7-ендометилен-3а,-4,7,7а-тетрагідроіндену) може бути здійснений трьома методами:

1) хлорування розчинів хлордену (I) у чотирехлористому вуглеці (хлороформі, перхлоретилені й ін.) хлором у присутності каталізаторів з розвинутою поверхнею (фулерова земля, силікагель, активований оксид алюмінію);

2) хлорування розчинів хлордену в чотирехлористому вуглеці за допомогою сульфурилхлориду при нагріванні і в присутності слідів перекису бензоїлу;

3) синтез 1-гідроксі-4,5,6,7,8,8-гексахлор-4,7-ендометилен-3а,4,7,7а тетрагідроіндену (IV) через 1-ацетоксіпохідне (III), що одержується з хлордену дією двоокису селену в оцтовій кислоті з наступною обробкою бензольного розчину (IV) тіонілхлоридом.

Хлорден (I), в свою чергу, одержується реакцією Дільса - Альдера з гексахлорциклопентадієну і циклопентадієну. Схема подана нижче:



Примітки.

1. Адукт Ia (1,1,2,3,4а,7а-гексахлор-3а,4,7,7а-тетрагідро-4,7-метаноіден) ізомеризується в хлорден при температурах $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$, а також при фільтруванні розчинів через шар сорбенту (силікагелю, активованого окису алюмінію). 2. Методи прямого хлорування хлордену (1 і 2) дають низько плавкий продукт, що містить поряд з гептахлором інші споріднені сполуки.

Лабораторний метод одержання гептахлору

Одержання хлордену. 273 г гексахлорциклопентадієну і 30 мл чотирихлористого вуглецю поміщають у чотиригорлу колбу з мішалкою, зворотним холодильником, крапельною лійкою і термометром. Нагрівають суміш до $\approx 100\text{ }^\circ\text{C}$ і при інтенсивному перемішуванні поступово (протягом 40–50 хв) додають 66 г свіжоприготовленого циклопентадієну. Отриману в такий спосіб реакційну масу охолоджують до $80\text{ }^\circ\text{C}$ і додають до неї 600 мл чотирихлористого вуглецю.

Розчин фільтрують через шар силікагелю (розмір часток 0,25 мм, довжина колонки 500 мм, діаметр 24 мм, висота шару сорбенту 200 мм). Додатково промивають хлорден чотирихлористим вуглецем (≈ 500 мл). Перші 150 мл елюату відкидають, решту елюату збирають, розчинник упарюють. Сухий залишок кристалізують з метилового спирту (1 л).

Очищений продукт – білі кристали з температурою плавлення $155\text{ }^\circ\text{C}$. Вихід хлордену дорівнює 270 г (80 % від теоретичного). Вміст основної речовини $\approx 100\text{ }%$ (визначається методом газорідинної хроматографії).

Хлорювання хлордену. 33,9 г хлордену розчиняють у 100 мл чотирихлористого вуглецю, додають 1,7 г силікагелю марки КСК фракційного складу 0,06–0,09 мм, попередньо висушеного до залишкового вмісту вологи не більше 1,0 %. При температурі $10\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$ і інтенсивному перемішуванні пропускають через реакційну масу хлор. Хлорювання закінчують, коли вміст хлордену в реакційній масі в перерахунку на сухий залишок знизиться до 5–2 % (контролюється методом газорідинної хроматографії). Прохлорований розчин поміщають у чашку і розчинник віддувають азотом (чи повітрям).

Залишок після віддувки – в'язка, медоподібна маса, що при стоянні кристалізується. Отриманий продукт (39 г) містить 70–74 % гептахлору, до 2 % хлордену, 22–25 % хлоріндану і 2–3 % нонахлору. Очищення продукту проводиться так само, як описано для хлордену. Продукт, кристалізований тричі з метилового спирту, плавиться при $+ 95\text{--}96\text{ }^\circ\text{C}$. Вихід його дорівнює 18 г (48 % від теоретичного).

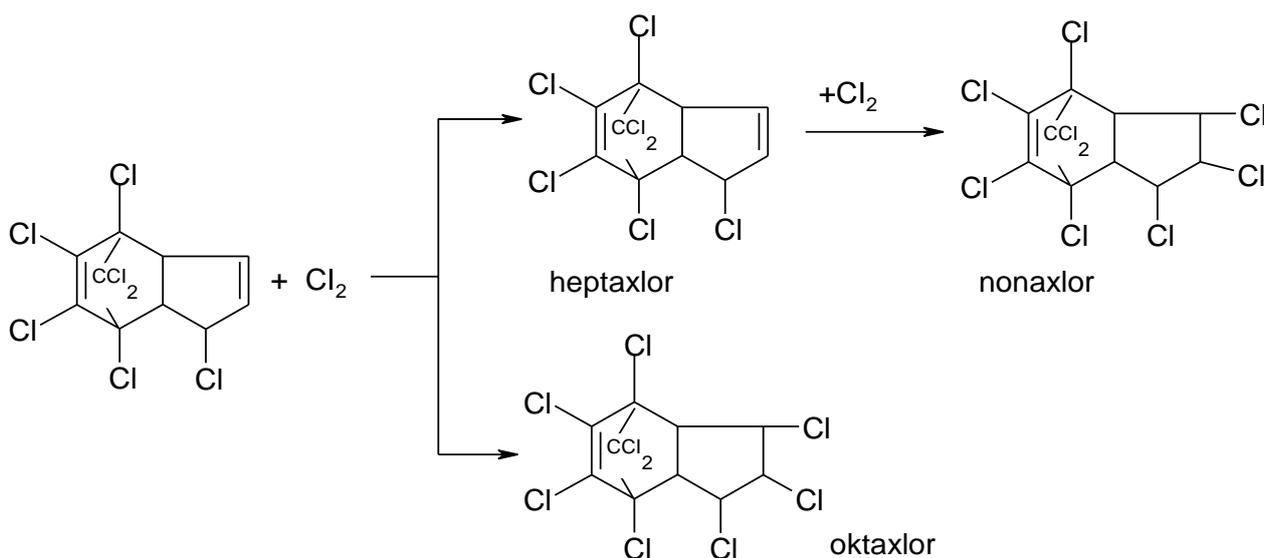
Промислові способи виробництва гептахлору

Для одержання технічного гептахлору в промисловості використовується метод прямого хлорування хлордену. Процес складається з двох основних стадій:

- 1) одержання хлордену,
- 2) хлорування хлордену.

На першій стадії реакцію між гексахлорциклопентадієном і циклопентадієном проводять при температурах вище 100 °С і надлишковому тиску до 0,3 МПа. Мольне співвідношення $C_5Cl_6 : C_5H_6 = 1 : 1$. Для зниження температури кристалізації реакційної маси (хлорден плавиться при +155 °С) реакцію ведуть в присутності чотирехлористого вуглецю (15–25 % від маси гексахлорциклопентадієну).

На другій стадії хлоруванню піддається 20–25 %-ний розчин хлордену в чотирехлористому вуглеці. Завантаження каталізатора складає 3–5 % від маси хлордену. Процес хлорування ведеться при 0 – +20 °С, з підвищенням температури збільшується вихід побічних продуктів – октахлору і нонахлору:



Домішками в технічному продукті є хлорден, октахлор (хлоріндан), нонахлор, чотирехлористий вуглець.

Технічні вимоги до готового продукту

Зовнішній вигляд . . . воскоподібна речовина сірого чи коричневого кольору

Температура плавлення, °С, не нижче. +50

Вміст основної речовини, %, не менше 65*

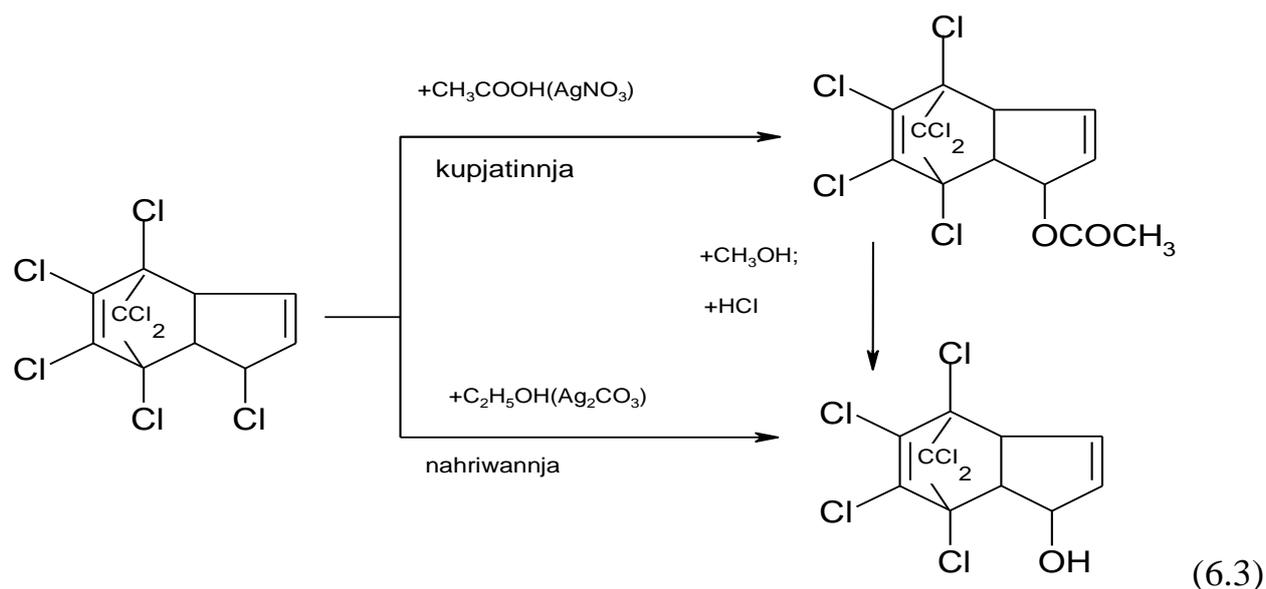
Кислотність у перерахунку на НСІ,

%, не більше 0,2

6.1.3. Хімічні властивості гептахлору

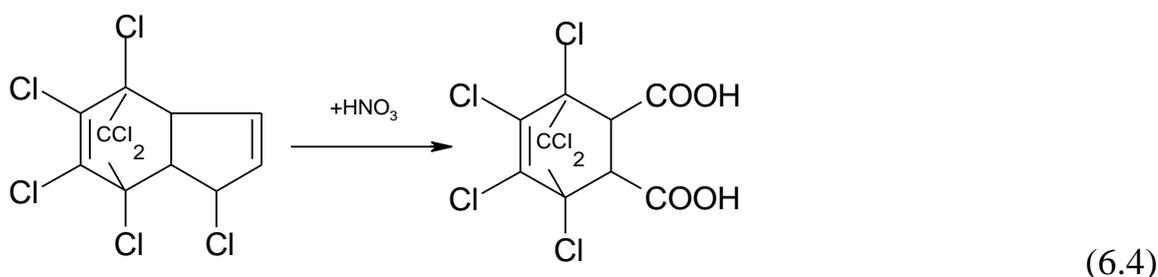
Для гептахлору характерні реакції двох типів: обумовлені рухливістю хлору в положенні 1-екзо (алільного атома хлору) і реакційною здатністю подвійного зв'язку нехлорованого кільця. Нижче подані приклади цих реакцій.

1. Реакції алільного атома хлору. Атом хлору в положенні 1-екзо відносно легко вступає в реакції заміщення. Найбільш характерним прикладом є реакція гідролізу, що специфічна для гептахлору і використовується при його визначенні; гідроліз може бути здійснений двома способами:

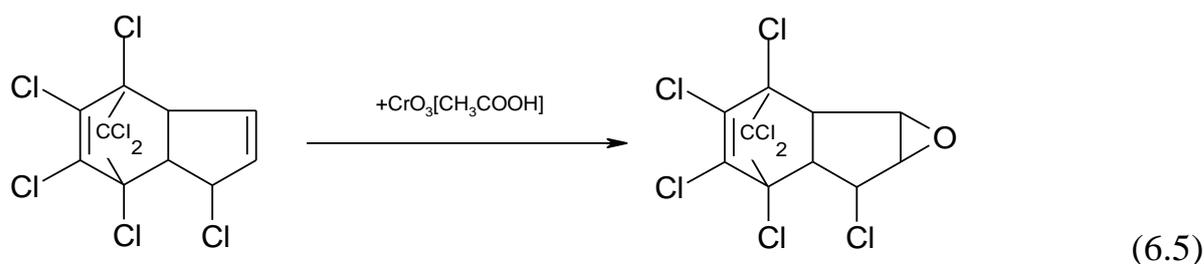


2. Дія окисників. При окисненні міцною азотною кислотою з невеликим виходом утворюється 1,4,5,6,7,7-гексахлорбіцикло[2,2,1]гептен-5-дикарбонова-2,3 кислота (хлорендікова кислота):

* Решта до 2 % хлордену, до 30 % октахлору (хлоріндану) і до 3 % нонахлору.

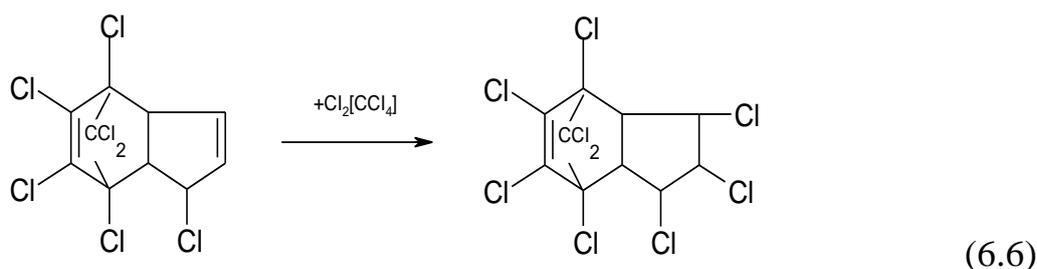


Триоксид хрому в крижаній оцтовій кислоті чи біхромат калію в суміші сірчаної і крижаної оцтової кислот окиснює подвійний зв'язок нехлорованого кільця з утворенням епоксиду гептахлору (епоксигептахлору):

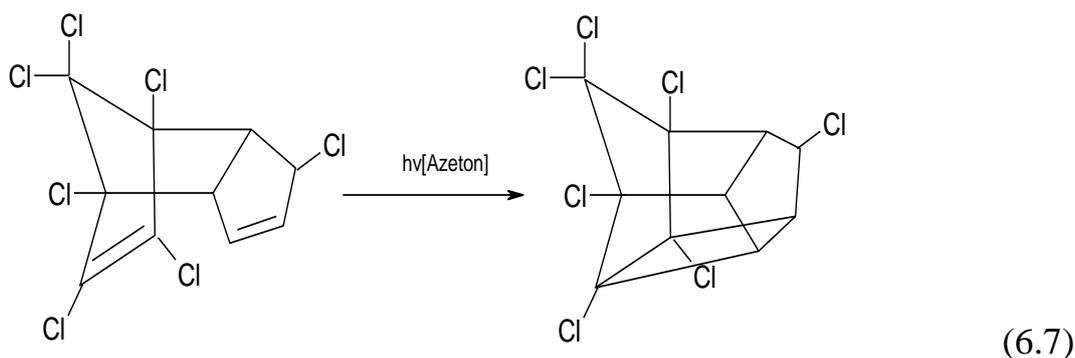


Аналогічне перетворення гептахлору протікає в ґрунті під впливом мікроорганізмів, а також в організмі тварин.

3. Дія хлору. Подвійний зв'язок нехлорованого кільця легко приєднує хлор, утворюючи нонахлорпохідне (нонахлор) :



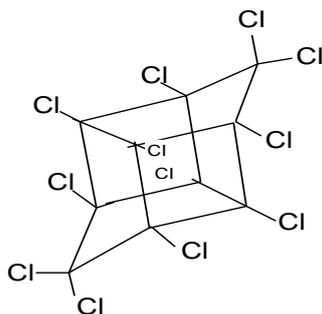
4. Фотоліз. Опромінення розчинів гептахлору сонячним чи Уф-світлом призводить до внутрімолекулярної циклізації з утворенням ізомеру гептахлору, що одержав назву фотогептахлору:



6.1.4. Области застосування гептахлору

Гептахлор – інсектицид, що використовується головним чином для боротьби з комахами-шкідниками, що живуть у ґрунті (проволочники, сірий буряковий довгоносик, личинки травневого і червненого жуків). Застосовується у вигляді дустів (2,5 і 25 %), порошків, що змочуються водою та 22 % концентратів емульсій, масляних розчинів. Входить також до складу комбінованих протравників насіння зернових культур.

6.2. Способи одержання, властивості та використання мірексу (додекахлорпентацикло [5,3,0,0^{2,6},0^{3,9},0^{4,8}] декан, перхлордигомокубан, GC-1283) (C₁₀Cl₁₂)



6.2.1. Фізичні властивості мірексу

Білі кристали легко сублімуються, т. пл. у запаяному капілярі – +485 °С. Молекулярна маса – 545,55. Густина парів при 24,3 °С $\rho=20$ кг/м³.

Розчинність мірексу у воді практично мізерна. Розчинність в органічних розчинниках (у %):

Бензол	12,2	Чотирьохлористий	
Ксилол	14,3	вуглець.	7,2
Діоксан	15,3	Метилетилкетон	5,6

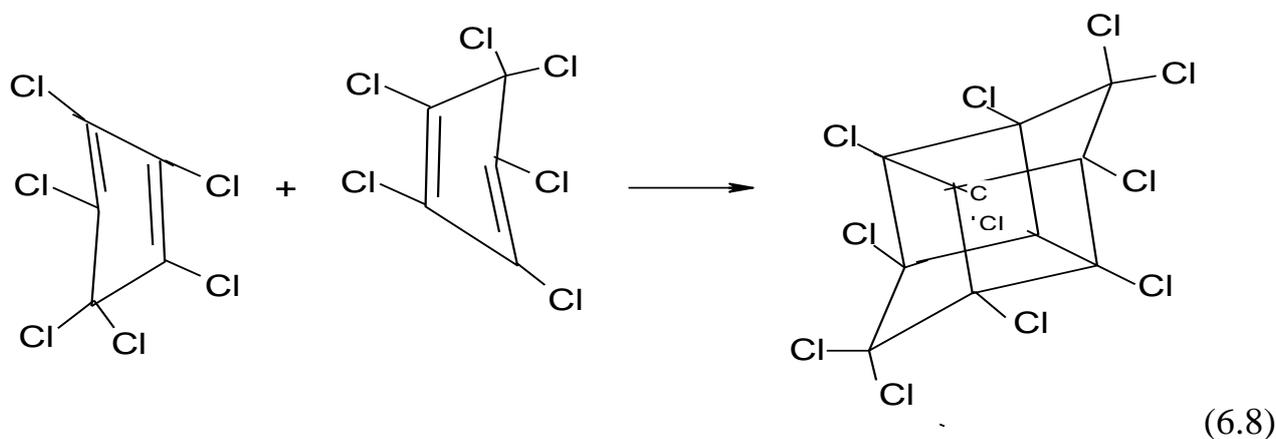
Відрізняється малою токсичністю для теплокровних, висококумулятивний.

6.2.2. Способи одержання мірексу

Димеризація гексахлорциклопентадієну в присутності хлористого алюмінію. Сильно екзотермічна реакція йде з прийнятною швидкістю при +70 – +90°С і витраті хлористого алюмінію 5–10 % від маси гексахлорциклопентадієну. Пропонується вести процес у середовищі розчинника (CCl₄, C₄Cl₆).

Лабораторний метод одержання мірексу

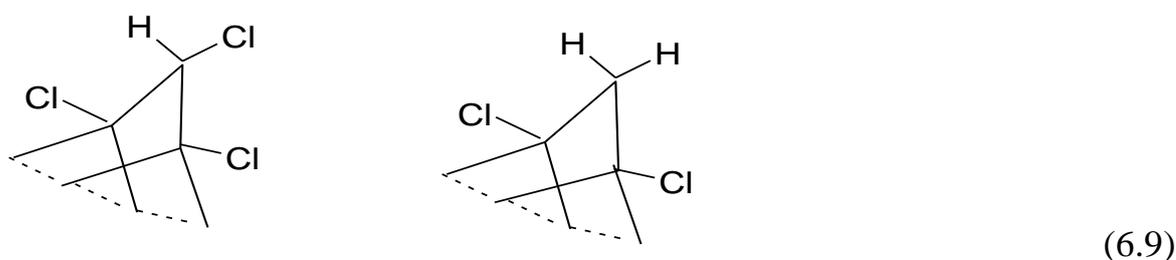
100 г гексахлорциклопентадієну, 20 г чотирьохлористого вуглецю і 10 г хлористого алюмінію поміщають у трьохгорлу колбу зі зворотним холодильником і при інтенсивному перемішуванні нагрівають протягом 5 год при 80 °С. Потім реакційну суміш охолоджують, промивають водою й отримані світло-жовті кристали кристалізують з бензолу. Одержують 80 г світлих кристалів мірексу.



6.2.3. Хімічні властивості мірексу

Мірекс інертний до впливу міцної сірчаної, азотної, соляної кислот, сірчаного ангідриду, хлору. Стійкий до нагрівання; помітне розкладання спостерігається тільки при тривалому впливі високих температур (≥ 500 °C).

Відносно легко піддається відновлювальному дехлоруванню з утворенням гідропохідних мірексу. У м'яких умовах (цинк в органічній кислоті, розчинник – бензол, температура +70 – 75 °C) утворюються моно- і дигідромірекс, що містять атоми водню при гомовуглецевому атомі:



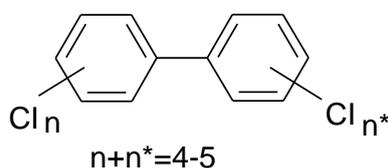
Підвищення температури (до +130 – 150 °C) і збільшення тривалості реакції дає суміш продуктів більш глибокого відновлення. Відновлювальне дехлорування мірексу йде також за допомогою металічного літію в *трет*-бутиловому спирті і трифенілфосфіну в органічній кислоті.

6.2.4. Області застосування мірексу

Мірекс – інсектицид контактної і кишкової дії. Застосовується для боротьби з термітами і червоними мурахами. Використовується як пластифікатор і антипіренна добавка до різних полімерних матеріалів (полівінілхлориду, поліпропілену, полістиролу). Як антипіренна добавка запропонована і для різних бітумних композицій.

Розділ 7. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузь застосування поліхлорованих хлорорганічних речовин

7.1. Способи одержання, властивості та використання соволу (поліхлордифеніли, суміш тетра- і пентахлордифенілів)



7.1.1. Фізичні властивості соволу

Прозорі в'язкі рідини, безбарвні чи жовтого кольору. Молекулярна маса 292–326. Коефіцієнт заломлення n_D^{20} 1,627 – 1,629 1,639 – 1,641.

Фізичні властивості поліхлордифенілів залежать від вмісту в них хлору. Зі збільшенням числа атомів водню в дифенілі, замічених на хлор, температури кипіння і плавлення, густина, в'язкість хлордифенілів збільшуються:

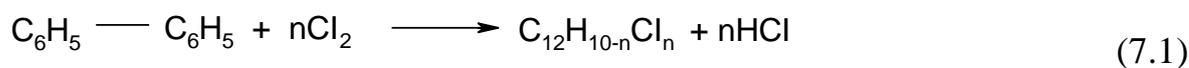
	42 % Cl ₂ у хлордифенілі	54 % Cl ₂ у хлордифенілі
Температура, °C		
кипіння	+325 – 366	+365 – 390
плавлення	-19	-10
Густина при 15,5 °C, кг/м ³	1381 – 1392	1495 – 1505
Тиск пари при 25 °C		
кПа	8·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁴
мм рт.ст.	7·10 ⁻⁵	5,4·10 ⁻⁴
В'язкість динамічна, мПа·с		
при 37,8 °C.	82–92	1800–2000
при 98,9 °C.	34–35	44–48

Розчинність соволу в органічних розчинниках непогана, але він нерозчинний у воді. Поліхлордифеніли є тяжкогорючими речовинами: температура спалаху +176 – +180 °С (при вмісті хлору 42 %); не займаються.

Поліхлордифеніли є високотоксичними сполуками, що викликають ураження печінки і нирок, а також шкіри, добре проникаючи через неї. Хронічна дія подібна до дії хлорованого нафталіну. ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень 1 мг/м³ (у США – 0,5 мг/м³).

7.1.2. Способи одержання соволу

Совол одержують хлоруванням дифенілу газоподібним хлором у присутності каталізатора – хлорного заліза:



Лабораторний метод одержання соволу

Через розплавлений дифеніл пропускають хлор при +100-+110 °С в присутності хлорного заліза (0,5 % від маси дифенілу) до досягнення необхідної густини. Після закінчення хлорування суміш продувають азотом від кислих газів і переганяють.

Промислові способи виробництва соволу

У промисловому масштабі совол одержують хлоруванням дифенілу в присутності каталізатора за реакцією (7.1). Через суміш розплавленого дифенілу і каталізатора (залізнi стружки) пропускають при +100–110 °С хлор. Хлорований продукт нейтралізують розчином їдкого натру і передавлюють у вакуум-апарат. У дистилат, отриманий після відгонки, вводять при +120 °С активну глину для адсорбції домішок і руйнування комплексних сполук хлордифенілу з залізом, після чого продукт фільтрують при підвищеній температурі.

Технічні вимоги до готового продукту – совол пластифікаторний

Зовнішній вигляд	Безбарвна прозора рідина
Густина при 60 °С, кг/м ³	1470–1510
В'язкість за Оствальдом - Пінкевичем при 65 °С, мм ² /с	25–35
Температура, °С	
спалаху, не нижче	190
затвердіння, не вище	9
Вміст, %, не більше	
летких сполук за 6 год при 100 °С.	0,2
механічних домішок.	Відсутні
Кислотне число, мг КОН на г продукту, не вище	0,03

Совол електроізоляційний

Зовнішній вигляд	Прозора безбарвна чи слабо-жовта рідина без механічних домішок
Густина при 65 °С, кг/м ³	455– 515
В'язкість за Оствальдом - Пінкевичем при 65 °С, мм ² /с, не більше	35
Температура, °С	
спалаху, не нижче.	200
затвердіння, не вище	6
Вміст рухливого хлору, %, не більше.	0,1
Кислотне число, мг КОН на 1 г продукту, не вище	0,015
Пробивна напруга при іспиті в стандартній посудині при 65±3 °С, кВ/мм, не менше	20

7.1.3. Хімічні властивості соволу

Совол досить інертний продукт. З лугами реагує лише при підвищеній температурі з утворенням гідроксилвмісних сполук. З кислотами, лугами і водою в звичайних умовах не реагує.

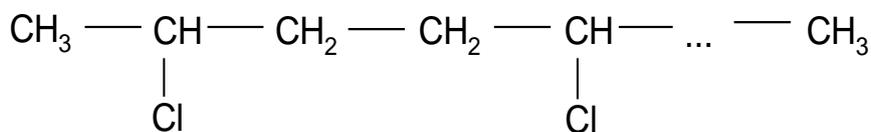
7.1.4. Області застосування соволу

Совол пластифікаторний застосовується як пластифікатор полівінілхлориду у виробництві пластичних мас, нітроцелюлозних лаків (для одержання негорючих плівок), а також для поліпшення пожежостійкості й електроізоляційних властивостей проводів.

Совол електроізоляційний застосовується як електроізоляційна рідина при заливанні конденсаторів.

Поліхлордифеніли використовуються як мастильні матеріали, фунгіциди для захисту дерева і будівельних конструкцій, теплоносії, олії для трансформаторів, а також у гідравлічних рідинах.

7.2. Синтез, фізичні і хімічні властивості та області застосування хлорпохідних парафінів $C_nH_{2n-m}Cl_m$ ($n=10-30$, $m=1-24$), (хлорафін, хлоровакс, карбовакс, церехлор, уніхлор, хлоркозан)



7.2.1. Фізичні властивості

В залежності від агрегатного стану розрізняють хлорпарафіни рідкі й тверді. Рідкі хлорпарафіни – в'язкі медоподібні рідини, безбарвні або світло-жовті, без запаху (таб.7.1). Твердий хлорпарафін – пастоподібний або порошкоподібний продукт білого або кремового кольору, без запаху. Хлорпарафіни стійкі до дії кислот, слабких лугів, розчинів солей. Рідкі хлорпарафіни добре розчиняються в мінеральних оліях і мастилах, технічних хлорорганічних розчинниках, простих і складних ефірах, кетонах, циклогексанолі, касторовому й інших рослинних оліях. Вони сумісні з полівінілхлоридом, натуральним каучуком, хлоркаучуком, синтетичним каучуком, поліефірними і іншими алкідними смолами. Обмежено розчинні в спиртах.

Твердий хлорпарафін обмежено розчинний в ацетоні, бензолі. У воді всі хлорпарафіни практично нерозчинні. Молекулярна маса хлорпарафінів – 350–1200. Хлорпарафіни – важкогорючі речовини:

ХП-13 ХП-600 ХП-418 ХП-470 ХП-1100

Температура спалаху у відкритому

приладі, °С. 170 >270 >270 >270 >360

Температура самозаймання хлорпарафіну ХП-418 дорівнює +357 °С.

Хлорпарафіни – не вибухонебезпечні і не токсичні продукти; є антипіренами (крім ХП-13).

7.2.2. Способи одержання хлорпарафінів

1. Хлорування парафінів в розплаві газоподібним хлором при нагріванні або при ініціюванні реакції УФ- або γ -випропромінюванням.

Фізичні властивості хлорпарафінів

Властивості	Рідкі хлорпарафіни				Твердий хлорпарафін ХП-1100
	ХП-13	ХП-600	ХП-418	ХП-470	
Вміст хлору, %	12–14	40–44	40–42	45–49	70–72
Густина, кг/м ³					
при 20 °С	–	1140–1200	1130–1160	1185–1295	1600
при 50°С	900–920	1120–1180	1110–1140	1160–1210	–
Тиск парів, 65 °С, мПа	–	26,66	26,66	26,66	–
Коефіцієнт заломлення при 25 °С	1,460–1,462	1,505–1,510	1,492–1,496	1,502–1,510	1,550
Температура затвердіння, °С.	33–38	-8 : 12	-30 : 33	-12 : 25	70–76
В'язкість мПа · с					
при 25 °С	–	2500–3000	200–300	1500–5000	–
при 50 °С	14–16	200–1000	30–40	100–500	–
Теплоємність, кДж/(кг·К)					
при 40 °С	–	1,617	–	1,205	–
при 60 °С	–	1,645	–	1,280	–
при 80 °С	–	1,700	–	1,404	–
при 100 °С	–	1,786	–	1,567	–
при 120 °С	–	1,913	–	1,747	–

2. Хлорування парафінів в розчині чотирихлористого вуглецю газоподібним хлором при ініціюванні реакції хімічними ініціаторами.

Лабораторний метод добування

Синтез рідких хлорпарафінів. Установа складається із циліндричного реактора, оснащеного мішалкою, термометром, барботером для подачі газу й відводом для вихідних газів. У реактор завантажують парафін і нагрівають на водяній бані до +70–80 °С; температуру регулюють за допомогою контактного термометра. Після нагрівання подають хлор через маностат і реометр зі швидкістю 100–400 мл/хв.

Хлорування парафіну ведуть при +90–120 °С. Вихідні гази поглинаються в системі водяного й лужного поглиначів. Залежно від необхідної кількості зв'язаного хлору в хлорпарафіні розраховують швидкість подачі хлору й час хлорування.

Контролюють процес хлорування за кількістю виділеного хлористого водню і за коефіцієнтом заломлення хлорпарафіну. По закінченні хлорування реакційну масу охолоджують до +70–60 °С, припинивши подачу хлору, і продувають азотом для видалення розчинених хлору й хлористого водню (відсутність хлору й хлористого водню визначають за допомогою аміаку). Потім додають стабілізатор і перемішують при +50–60 °С протягом 15 хв. Вихід продукту близький до теоретичного.

Синтез твердого хлорпарафіну. Хлорування ведуть у циліндричному реакторі, оснащеному мішалкою, зворотним холодильником, бюреткою для подачі розчину ініціатора, термометром і барботером для подачі газу.

У реактор завантажують парафін, нагрівають до плавлення й додають чотирехлористий вуглець із розрахунку 20 %-ної концентрації парафіну. Суміш нагрівають до +65–70 °С і подають хлор зі швидкістю 200–400 мл/хв. Хлорування ведуть при +72–76 °С з постійною подачею 0,3– 0,5 %-ного розчину ініціатора в чотирехлористому вуглеці. Пари чотирехлористого вуглецю, що попадають у зворотний холодильник, конденсуються в змієвиковій пастці, що охолоджує до -20 °С, а хлористий водень і непрореагований хлор поглинаються в склянках з водою й розчином лугу.

Контролюють процес хлорування за кількістю хлористого водню, що виділився, і за температурою початку пом'якшення проб продукту. Після виділення розрахованої кількості хлористого водню і при температурі початку пом'якшення не нижче +70 °С хлорування припиняють. Реакційну масу продувають азотом для видалення кислих газів до вмісту "кислотності" у продукті в перерахунку на HCl не більше 0,01 %.

Твердий хлорпарафін з розчину виділяють водою. Розчин збовтують із водою в співвідношенні, рівному 1 : 2, і переносять у широкогорлу колбу з

відводом. При нагріванні азеотропна суміш, вода й чотирихлористий вуглець через відвід надходять у прямий холодильник і далі у приймач; відгонку його ведуть до відсутності запаху чотирихлористого вуглецю в пробі конденсату. Виділений продукт у гарячому вигляді витягують із колби, дроблять, розтирають у тонкий порошок і сушать у сушильній шафі при +60 – +80 °С до постійної маси. Вихід продукту близький до теоретичного.

Промислове виробництво хлорпарафінів

Рідкі хлорпарафіни в промисловому масштабі одержують хлоруванням у розплаві. Твердий хлорпарафін одержують при хлоруванні парафіну в розчині чотирихлористого вуглецю в присутності ініціатора з наступним виділенням продукту водним осадженням або за допомогою плівкового випарника .

Технічні вимоги на хлорпарафіни різних марок

Технічні вимоги наведені в таблиці 7.1. Для деяких марок хлорпарафінів є додаткові вимоги.

Для ХП-13:

	Вищий сорт	Перший сорт
Вміст, %, не більше		
води	0,03	0,05
механічних домішок	0,03	0,05
Температура плавлення, °С	33–38	33–38

Для ХП-418:

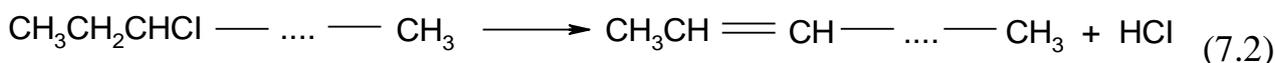
В'язкість при 20 °С, МПа·с, не більше 550

Для ХП-1100:

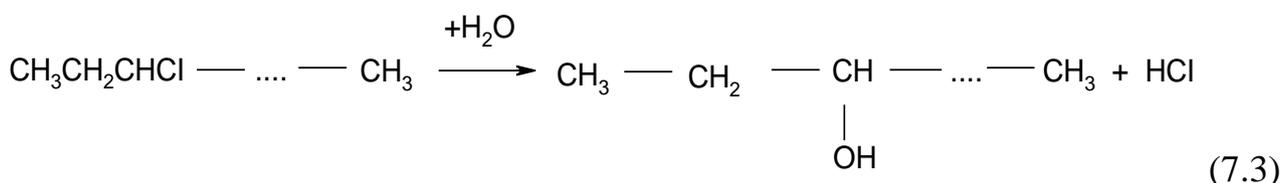
Вміст, %, не більше	
води	10
CCl ₄	2,0
Температура плавлення, °С, не нижче	+70
Залишок продукту при просіванні через сито з розміром отворів 0,4 мм, %, не більше	10

7.2.3. Хімічні властивості хлорпарафінів

1. Дегідрохлорування. При підвищеній температурі ($>+150\text{ }^{\circ}\text{C}$) або при кип'ятінні зі спиртовими розчинами лугів хлорпарафіни піддаються дегідрохлоруванню з утворенням вищих хлоролефінів:



2. Гідроліз в присутності води при підвищених температурах ($> +150\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводять до утворення поліхлоргліколів:



7.2.4. Області застосування хлорпарафінів

Хлорпарафіни є продуктами різнобічного призначення й мають численні області промислового застосування. Вперше вони були використані в якості противозадирних присадок до мастил, розрахованих на надвисокі тиски; їх застосовували як компоненти емульсійних олій, а також як пластифікатори для хімічно стійких лаків і фарб.

За останні 10–15 років сфера застосування хлорпарафінів розширилася. Найбільш важливим є їхнє використання в полімерних композиціях як заміників дорогих і дефіцитних пластифікаторів, таких, як: дибутилфталат, диоктилфталат, трикрезилфосфат і ін.

Рідкі хлорпарафіни добре сполучаються з основними пластифікаторами і їх легко вводити в склад полівінілхлоридних смол, що використовуються для виготовлення м'яких виробів різного призначення (труби, шланги, плівки, погонажні вироби, матеріали для підлог).

Зазвичай вміст хлорпарафіну в пластифікуючих сумішах може досягати 30 – 50 % від загальної маси всіх пластифікаторів, а в ряді випадків, наприклад при виготовленні матеріалів для підлог з полівінілхлориду, хлорпарафін застосовується як самостійний пластифікатор.

Застосування хлорпарафінових пластифікаторів у полівінілхлоридній композиції підсилює її самозагасаючі – антипіренні властивості, зменшує

летючість основного пластифікатора і знижує інтенсивність його запаху, підвищує механічну міцність виробів і стійкість їх до дії таких розчинників, як бензин, що забезпечує гідрофобність виробів.

Велике практичне значення має також використання рідких хлорпарафінів для поліпшення властивостей мастил. Хлорпарафін додають до різних мастил, у тому числі на основі сополімерів октадецену і ізобутену, стиролу й ізопрену. При цьому знижується температура загушення мастил і підвищується їх здатність витримувати тиск, а також збільшується міцність плівок, що змащують, і їхня корозійна стійкість.

Хлорпарафіни застосовуються як добавки у виробництві самопогасаючих пластичних мас й апретур. Просочення тканин, паперу, брезенту, полімерних плівок препаратами на основі хлорпарафінів робить вироби не тільки вогнебезпечними – антипіренними, але й гідрофобними й погодостійкими.

Тверді хлорпарафіни застосовують винятково для підвищення вогнестійкості пластичних мас і каучуків. Їх додають до полістиролу, поліетилену, різних синтетичних каучуків, пропіонату й ацетобутирату целюлози, поліметилметакрилату і ін.

Хлорпарафіни також широко використовують при виготовленні хімічно стійких, водостійких і вогнезахисних фарб на основі перхлорвінілової смоли, хлоркаучуку і інших полімерів.

Розділ 8. Екологічні проблеми утилізації та переробки хлорорганічних відходів виробництва хлорвмісних органічних сполук

Виробництво хлорорганічних сполук є найбільш потужним сектором споживання хлору в промисловості. Це також основний сектор використання хлору, котрий продовжує зростати. До тих пір, поки промисловість не відмовиться від суміщеного виробництва хлору та каустичної соди, виробництво органічних хлорпохідних, імовірно, залишиться основним резервуаром для прийому хлору, оскільки попит на нього в інших секторах знижується.

За останні 10–15 років промисловість прагнула розширити ринки збуту хлорвмісних полімерів: полівінілхлориду (ПВХ), полівініліденхлориду (ПВДХ), хлоропренового каучуку та їх сополімерів в чому було досягнуто суттєвих результатів. На ПВХ замінено чимало традиційних матеріалів, які використовувались для виробництва будівельних профілів та матеріалів, вікон і дверей, упаковочних матеріалів, труб, різного роду покриттів, меблів. та ін. Найближчим часом намічається суттєве зростання ринку збуту ПВХ в країнах, що розвиваються [20].

Нарощування виробничих потужностей з виробництва ПВХ супроводжується зростанням кількості промислових хлорорганічних відходів (ХОВ). В світовому масштабі утворюється приблизно 1,2–1,5 мільйонів тонн ХОВ на рік [21, 22]. Найбільш суттєві кількості хлорорганічних відходів утворюються саме на стадії одержання хлорпохідних метану і етилену, наприклад: хлороформу, 1,2-дихлоретану(1,2-ДХЕ), вінілхлориду(ВХ).

ХОВ, що утворюються на промислових хлорорганічних виробництвах, так чи інакше опиняються в повітрі та воді. Так, повітряна емісія ВХ американською промисловістю згідно її власних даних [20] дорівнює 520 тонн на рік. Ще 240 тонн на рік утворюється, як це не парадоксально, за рахунок виробництв, що утилізують ХОВ спаленням, за рахунок неповного згоряння.

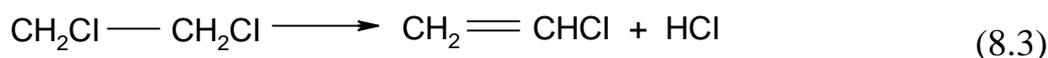
Схема всіх п'яти основних стадій сучасного виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ на ТОВ “Карпатнафтохім” (м. Калуш, Україна) показана на блок-схемах рис.8.1–

8,5. При цьому на кожній стадії утворюються свої специфічні хлорорганічні відходи, які змішуються та спалюються на стадії утилізації хлорорганічних відходів та синтезу абгазної соляної кислоти, рис.8.5.

1,2-дихлоретан на цьому виробництві синтезують за допомогою прямого – реакція (8.1) та оксіхлорування – реакція (8.2):



Термічним дегідрохлоруванням 1,2-дихлоретану в паровій фазі одержують вінілхлорид



При цьому спільно з цільовими продуктами 1,2-дихлоретаном і вінілхлоридом утворюються побічні хлорорганічні продукти, або відходи. Ці відходи утворюються через домішки у сировині, за рахунок неповного протікання основних та протікання побічних процесів. Рідкі ХОВ утворюються на стадіях прямого і оксіхлорування етилену та піролізу 1,2-дихлоретану і виділяються на стадіях ректифікації, обезводнення та очистки. На стадії піролізу ДХЕ утворюється тільки незначна кількість газоподібних ХОВ – 10–20 %.

Рідкі легкокиплячі та висококиплячі ХОВ (з температурами кипіння нижче від ДХЕ та відповідно вище) складають близько 85 % усіх відходів цього виробництва. Крім них, утворюються газоподібні ХОВ та незначна кількість твердих відходів, що виділяються при чистці обладнання. Сумарна кількість усіх утворених ХОВ складає до 3–5 % від кількості одержаного товарного ВХ.

Рідкі ХОВ представляють собою складну, багатоконпонентну суміш хлорованих сполук, які неможливо ефективно розділити за допомогою ректифікації, оскільки вони утворюють азеотропи.

Важливим фактором є те, що хлорорганічні відходи не мають постійного хімічного складу. На склад ХОВ значним чином впливає сировина та технологічні режими роботи стадій прямого та оксіхлорування, а також режими роботи ректифікаційних колон.

Загальна кількість утворених ХОВ при максимальній проектній потужності цього виробництва в 370 тис. тонн ВХ на рік може досягти 6750 т ХОВ у рік. За теперішньою технологією ці всі відходи спалюються з утворенням соляної кислоти [23]. Так, в 2003 році було спалено 6012,6 тонн рідких хлорорганічних відходів, при цьому втрачено 1836 т етилену і 4176 т хлору, тому що отримана соляна кислота, забруднена ХОВ, теж викидається після нейтралізації в стічні води виробництва.

8.1. Промислові викиди виробництва вінілхлориду, дихлоретану та інших галогенпохідних

Тверді і рідкі хлорорганічні відходи утворюються на всіх п'яти стадіях виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду, представлених на рис.8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, а це:

1. Стадія оксіхлорування етилену в 1,2 дихлоретан.
2. Стадія прямого хлорування етилену в 1,2 дихлоретан.
3. Стадії очистки 1,2-дихлоретану, обезводнення і відділення легкокиплячих та ректифікація 1,2-ДХЕ і ВХ.
4. Стадія піролізу дихлоретану і одержання вінілхлориду.
5. Стадія процесу спалювання ХОВ та синтезу абгазної соляної кислоти.

Тверді залишки ХОВ, які утворюються при періодичній очистці фільтрів, ректифікаційних колон, теплообмінників, печей піролізу, емкісного обладнання і після центрифуги, на стадії очистки стічних вод вивозяться в відвал, і в бочках закопуються в землю.

Рідкі хлорорганічні залишки, які утворюються в процесі виробництва хлорвінілу, до яких відноситься легкокипляча фракція із стадії ректифікації ДХЕ та хлорорганічні залишки із збірника системи спорожнення направляються на стадію спалювання хлорорганічних залишків. Регенований хлористий водень поступає на стадію оксіхлорування або у вигляді соляної кислоти утилізується нейтралізацією.

8.1.1. Утворення хлорорганічних відходів

Технологічні стадії окислювального (рис.8.1) та прямого (рис.8.2) хлорування етилену в 1,2-ДХЕ були описані нами в попередніх розділах 1.7 і 2.1. Тут ми зупинимось тільки на тих процесах, при яких утворюються ХОВ і які не були нами наведені раніше.

8.1.1.1. Ректифікація дихлоретану

Рецикловий дихлоретан, який виділяється на стадії ректифікації хлорвінілу (рис.8.3), поступає в колону виділення легкокиплячих поз.С-401. В колону поз.С-401 також поступає дихлоретан верхнього погону колони поз.С-403. Із верху колони поз.С-401 несконцентровані гази виводяться в санітарну колону поз.С-110 або скидаються через повітропровід з іскрогасником, що безперервно продувається азотом в атмосферу. Із куба колони поз.С-401 дихлоретан подається в колону поз.С-402. Сюди ж подається осушений дихлоретан із куба колони поз.С-301. Несконденсовані гази з верхньої частини колони поз.С-402 поступають в конденсатор поз.Е-411 і скидаються через повітропровід, який безперервно продувається азотом. Куб колони поз. С-403 подається на живлення колони поз.С-403. В колоні поз. С-403 зверху відбирається чистий дихлоретан, а із кубу виводяться важкі фракції на стадію спалювання рис.8.5. Несконденсовані пари ДХЕ і інерти (азот, хлороводень) поступають в хвостовий конденсатор поз.Е-404 і через повітропровід, який безперервно продувається азотом, викидається в атмосферу.

8.1.2. Піроліз дихлоретану

Дихлоретан-ректифікат подають в піч для піролізу (рис.8.4). Температура в печі піролізу підтримується в інтервалі +460 – +520 °С згорянням паливного газу. Димові гази, що утворюються при згорянні палива викидаються в атмосферу через трубу розсіювання висотою 38 м.

Піролізу піддається 45–60 % дихлоретану. Реакційні гази, які складаються з вінілхлориду, хлороводню і дихлоретану, після печі піролізу поступають в

закалювальну колону поз. С-501 А, В, С, де відбувається різке охолодження до температури +60 – +90 °С. Частина утвореного дихлоретану охолоджується і подається на зрошування закалювальних колон, інша частина ДХЕ направ- ляється на стадію ректифікації вінілхлориду в колону поз С-601.

Реакційні гази, які містить хлороводень і вінілхлорид з верхньої частини закалювальної колони поз. С–501 А, В, С з об'ємним розходом 300 м³/г поступають на проміжну конденсацію.

8.1.3. Джерела викидів шкідливих речовин

Основними постійними джерелами викидів шкідливих речовин виробництва 1,2-ДХЕ і вінілхлориду є:

Газові викиди: а) абгази колони стадій прямого та оксіхлорування поз.М-202, С-103, які являють собою азот, що містить дихлоретан, етан, легкокиплячі і тяжкокиплячі хлорвуглеводні, окис та двоокис вуглецю, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

б) абгази від колони десорбції і відпарної колони поз.С-104; С-102 А, В, які являють собою азот, що містять дихлоретан і легкокиплячі речовини і поступають на стадію спалювання рис.8.5;

в) відхідні гази прямого хлорування етилену після реакторів поз.Р-201 А, В, що складаються із азоту з добавками дихлоретану, хлору, хлороводню і вуглеводнів (етилену і метану), які направляються на санітарну колону;

г) абгази колони обезводнення поз.С-301, що складаються з води, дихлоретану, азоту, легкокиплячих і важкокиплячих речовин, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

д) абгази продуктової колони поз.С-302, які складаються із дихлоретану і ЧХВ. Працюють періодично при виготовленні товарного ДХЕ, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

е) абгази колони виділення легкокиплячих поз.С-401, що складаються із легкокиплячих речовин: азоту, дихлоретану, бензолу, вінілхлориду, що посту- пають на стадію спалювання рис.8.5;

є) абгази вакуумної колони поз.403, що складаються з азоту і дихлоретану, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

ж) абгази ректифікаційної колони очистки дихлоретану поз.С-402, що складаються з азоту і дихлоретану, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

з) абгази санітарної колони поз.С-110, що складаються з азоту, які містять дихлоретан, кисень, водень, вуглеводні (етилен, етан, метан), хлороводень і хлор, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

и) абгази із промивної колони поз.С-Х03 А, В, які складаються з азоту, що містить вуглекислий газ, кисень, хлороводень, хлор і воду, що поступають на санітарну колону рис.8.5.

Рідкі відходи:

а) легкокипляча рідина із стадії 300 : 400, висококипляча із стадії 400 подається на стадію спалювання хлорорганічних відходів та синтезу абгазної кислоти, рис.8.5;

б) соляна кислота із стадії синтезу абгазної колони поз.С-800 подається на завод хлору і каустичної соди;

в) водний розчин із відділення очистки стічних вод поз.С-906, який містить солі і дихлоретан.

8.1.4. Властивості хлорорганічних відходів

Хімічний склад хлорорганічних відходів виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ, визначений хроматографічним методом, показаний в таблиці 8.1. Σx – залишок висококиплячих ХОВ, що неможливо було розділити та ідентифікувати. ХОВ містять також незначну кількість хлористого водню, що викликає корозію обладнання. Кількість вологи в ХОВ не перевищує 200 ppm.

ХОВ є в значній мірі токсичними для людей та шкідливими для природи. Токсичність властива усьому класу хлорорганічних сполук. Приєднання атомів хлору до “вуглецевого скелету” збільшує розчинність хлорорганічних сполук в ліпідах, що суттєво підвищує їх токсичність на молярному рівні [20].

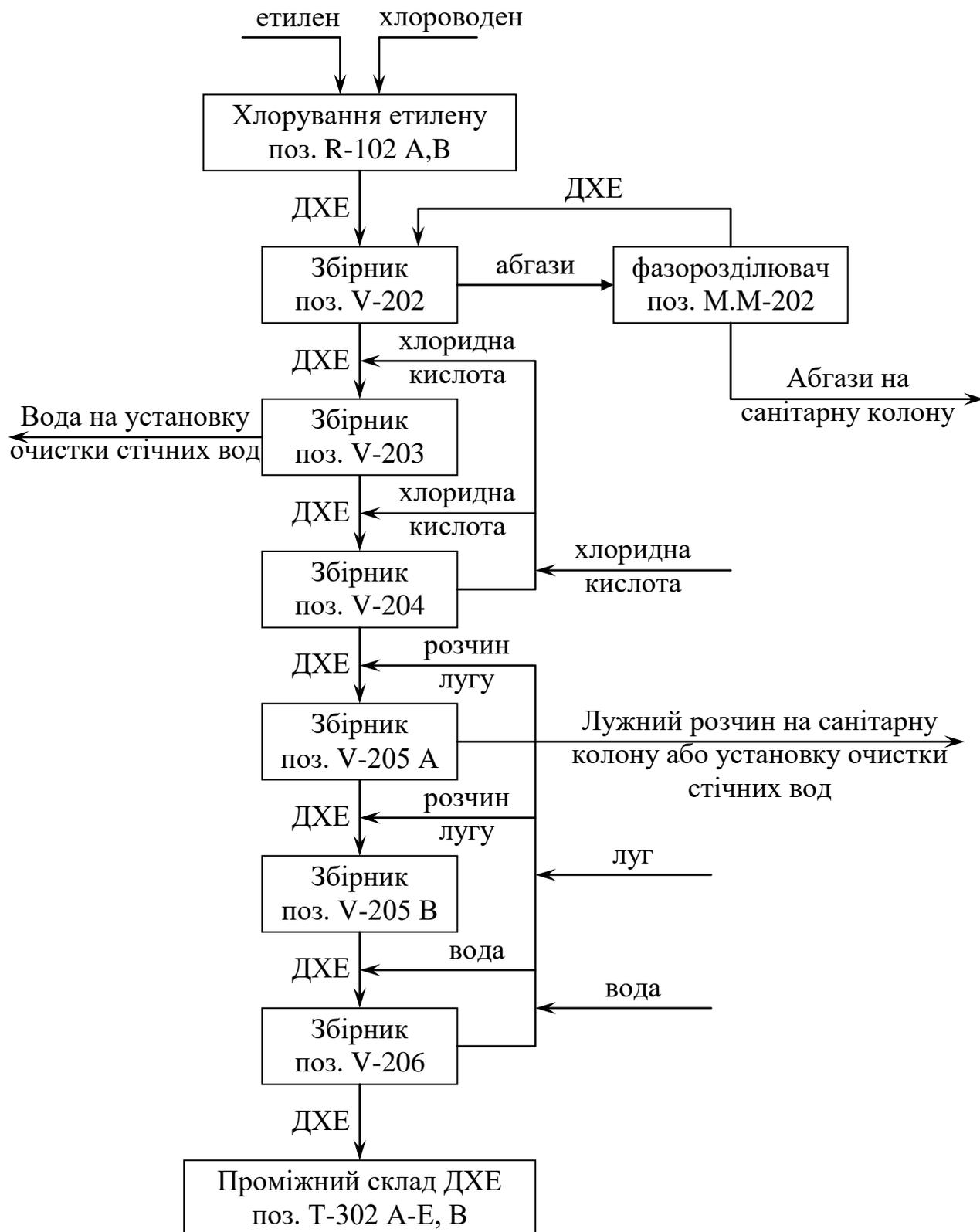


Рис. 8.2. Технологічна блок-схема прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ.

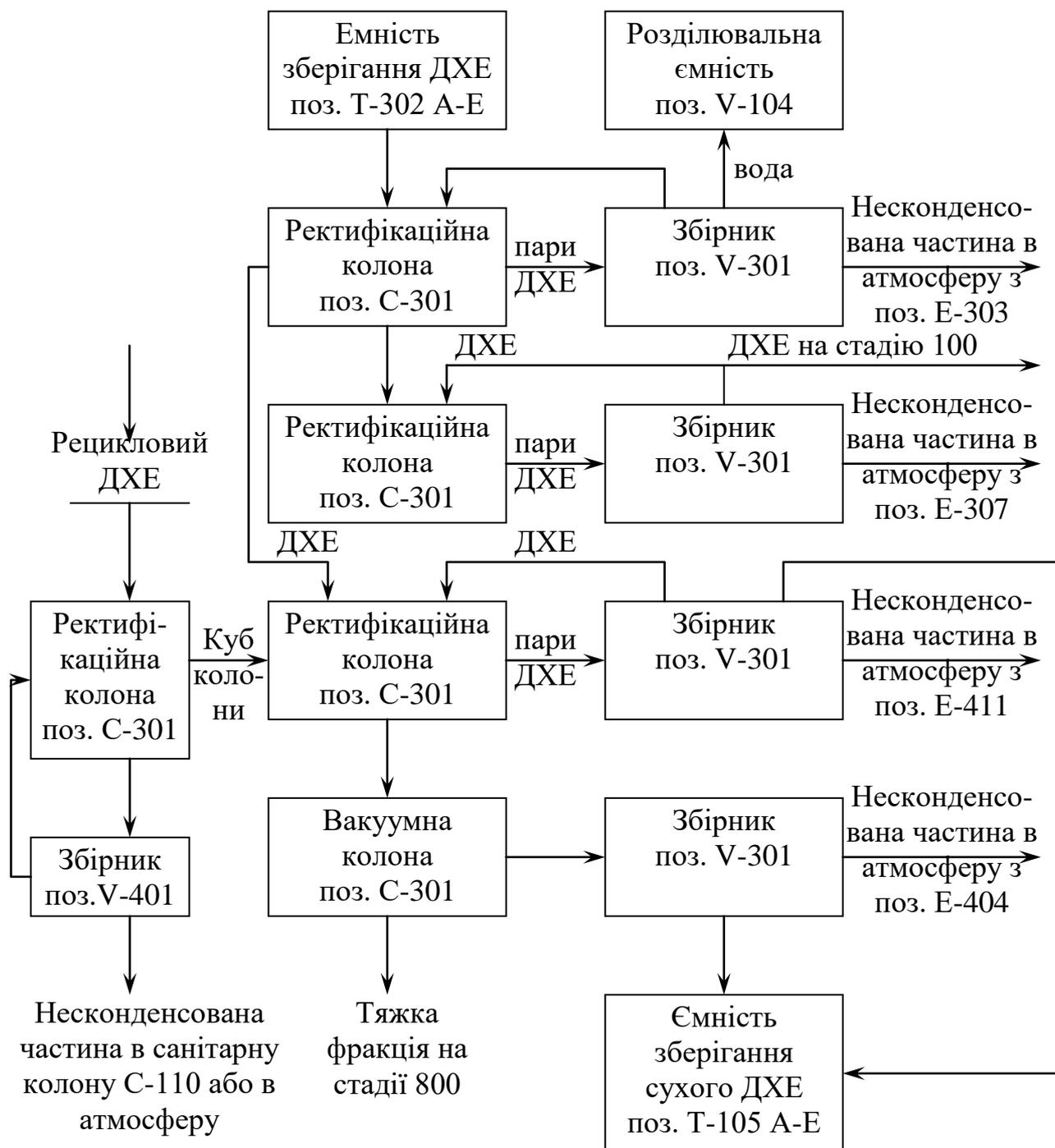


Рис. 8.3. Технологічна блок-схема процесу очистки 1,2-ДХЕ. Обезводнення і відділення легкокиплячих та ректифікація 1,2-ДХЕ

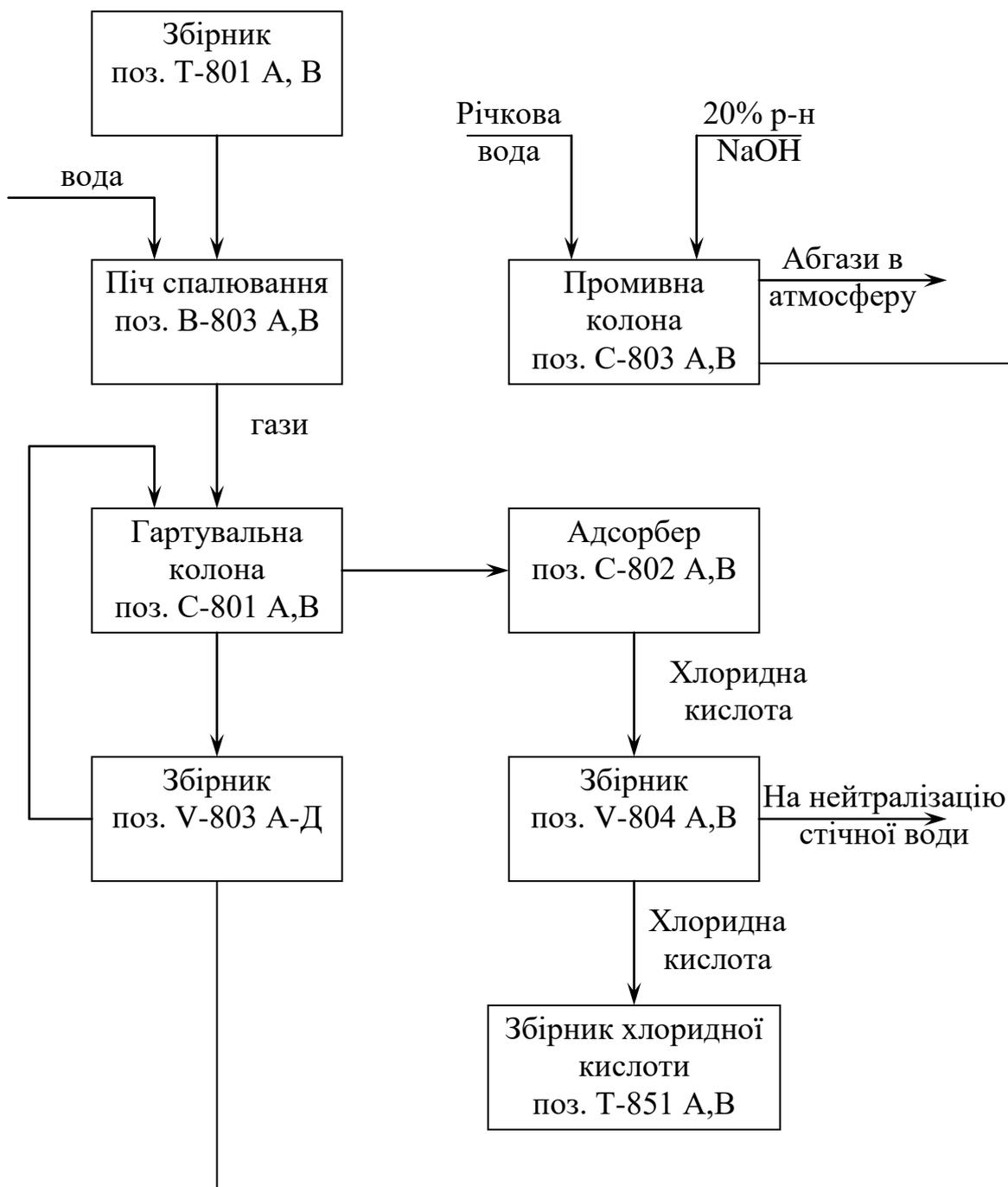


Рис.8.5. Технологічна блок-схема процесу спалювання хлорорганічних відходів та синтезу абгазної соляної кислоти.

Як видно з таблиці 8.1, ХОВ з виробництва ТОВ “Карпатнафтохім”, так і інших хлорорганічних виробництв [24–27] містять компоненти, що відносяться до речовин 1-го та 2-го класу небезпеки.

Вплив, який чинять ХОВ на робітників виробництв ДХЕ і ВХ, викликає суттєву тривогу в США, оскільки дослідження американських вчених зареєструвало зростання ризику захворювання на рак у працівників виробництва ВХ, особливо ангіосаркоми [20].

Крім токсичності, для хлорорганічних відходів властива стійкість до розкладу. За рахунок приєднання атомів хлору до вуглеводневої основи формується «захисний екран», який надає молекулі стійкість до впливу хімічних, фізичних та біологічних факторів. Чим більша кількість атомів галогену приєдана до вуглеводневої основи, тим сильніше молекула захищена від перелічених вище факторів.

Із тої самої причини ХОВ мають тенденцію накопичуватися- акумулюватися, якщо попадають в оточуюче середовище.

Хлоровані органічні речовини, що входять в склад ХОВ, достатньо стійкі до дії високої температури і вогню. Але при цьому їх практично неможливо спалювати без утворення суттєвих кількостей продуктів неповного згоряння.

Більшість хлорорганічних речовин, що входять до складу ХОВ, значно краще розчиняються в жирах, на відміну від води. Приєднання хлору до вуглеводневої основи, як правило, сприяє зростанню ліпофільності (тобто розчинності в жирах). Ці речовини, таким чином, знаходять широке застосування в якості органічних розчинників, препаратів для знежирення тощо.

Ця ж сама властивість зумовлює їх нагромадження в харчовому ланцюжку, де вони нагромаджуються в зростаючих концентраціях в жирових тканинах, материнському молоці, репродуктивних органах та мембранах нервових волокон, що містять високі концентрації ліпідів [20].

Хімічний склад ХОВ виробництва 2-ДХЕ і ВХ

№п\п	Найменування компонента ХОВ	Вміст компонента % мас.
1	Вінілхлорид(хлоретен)	0,0003-0,001
2	Аліл хлористий	0,0039-0,01
3	Транс-1,2-дихлоретилен	0,0009-0,001
4	Чотирьохлористий вуглець(терахлорметан)	0,0215-0,1
5	Бензол	0,01-0,1
6	Хлороформ(трихлорметан)	0,0134-0,1
7	1,1,2-трихлоретилен	0,019-0,1
8	1,2-ДХЕ	16,4-30,4
9	Перхлоретилен(терахлоретилен)	0,418-1,0
10	1,1,2-трихлоретан	36,61-22,61
11	1,1,2,2-тетрахлоретан	2,034-5,034
12	Етиленхлоргідрин (ЕХГ)	0,444-0,7
13	1,1-дихлоретан	0,16-0,2
14	∑х Неідентифіковані поліхлоровані вуглеводні	43,865-39,338
	Всього:	100

Отже, утилізація хлорорганічних відходів внаслідок їх токсичності і стійкості ускладнюється, а вартість знешкодження зростає. На вартість установок для знешкодження ХОВ також значним чином впливає те, що для таких установок необхідно застосовувати корозійно-стійкі матеріали. Тому витрати на утилізацію хлорорганічних відходів на виробництвах хлорорганічного синтезу є значно вищими, ніж для утилізації звичайних органічних відходів. Вартість установок для утилізації ХОВ на виробництвах хлорорганічного синтезу в залежності від кількості відходів, їх властивостей та способу знешкодження становить від 5 до 10 % витрат усього виробництва [26].

8.1.5. Методи утилізації хлорорганічних відходів

В світовій промисловій практиці для утилізації хлорорганічних відходів застосовуються такі методи: регенерація, окиснення, різні варіанти спалювання, хімічна і плазмохімічна переробка, відновлювальний піроліз, електрокрекінг, захоронення [26, 28–32].

Надзвичайно екологічним та перспективним є метод утилізації шляхом **регенерації** найбільш цінних компонентів ХОВ. Однак цей процес можна застосувати тільки для виділення з відпрацьованих сумішей легкокиплячих хлорорганічних розчинників (трихлоретилену, тетрахлоретилену і т. п.), які можуть застосовуватись для знежирення металів. Цей спосіб не підходить для утилізації ХОВ виробництва ДХЕ і ВХ внаслідок низького вмісту в них перелічених вище сполук.

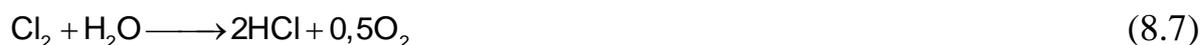
8.1.5.1. Метод спалювання хлорорганічних відходів

Найбільш широко як у СНД, так і в зарубіжній промисловості високорозвинутих країн застосовують різні варіанти **спалювання** хлорорганічних відходів. Незважаючи на те, що цей метод дуже старий, він продовжує вдосконалюватись, і про це періодично виходять нові публікації та патенти [38].

Термічні (вогневі) способи знешкодження ХОВ, за допомогою яких вони окиснюються до H_2O , CO_2 , та HCl , розподіляються таким чином:

- Сумісне спалювання з паливом у діючих промислових установках
- Спалювання в хімічних, металургійних, клінкерних печах [33].
- Термічне спалювання з внесенням лужних добавок для зв'язування кислих продуктів горіння [34];
- Спалювання в спеціальних вихрових, камерних, циклонних печах [36];
- Спалювання в псевдозрідженому (псевдокиплячому) шарі інертного теплоносія або твердого палива [37-42];
- Спалювання в присутності гомогенних чи гетерогенних каталізаторів.

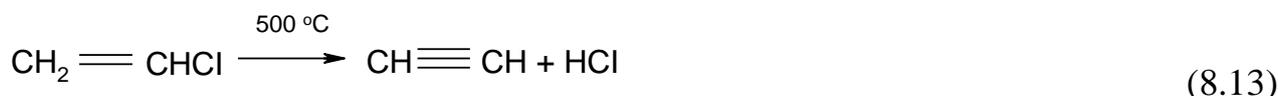
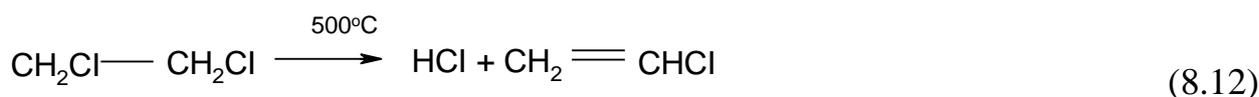
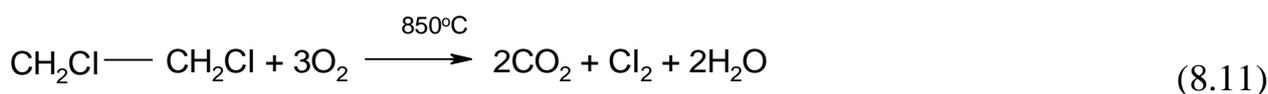
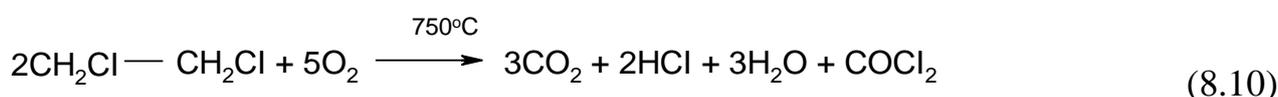
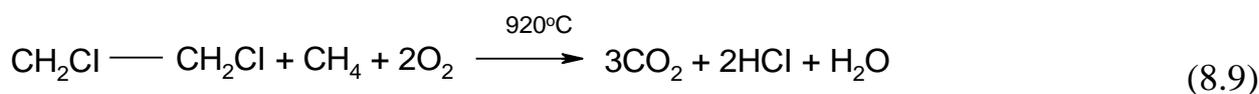
Розглянемо, наприклад, механізм реакцій, що відбуваються при спалюванні перхлоретилену, що міститься в ХОВ:

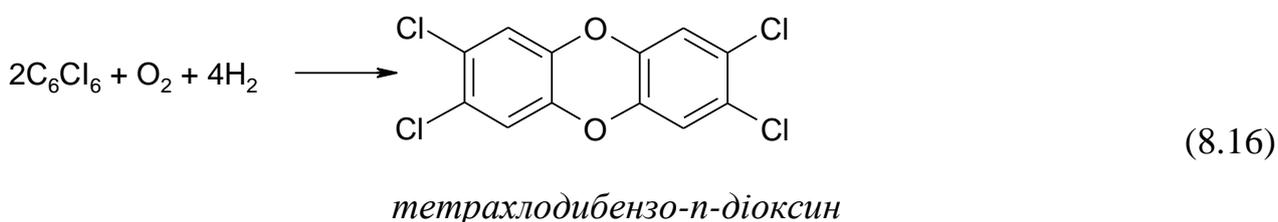


Термодинамічний аналіз показує, що для реакції (8.7), за якої знешкоджується агресивний хлор, $\Delta H^0_{298} = 57,5$ кДж/моль, і для повного проходження реакції вправо необхідна температура вище $+1000$ °С.

Реальні процеси некаталітичного спалювання для багатьох видів відходів потребують температури в інтервалі $+1000$ – 1600 °С. Наводяться дані про те, що в присутності 2 % мас води і надлишку кисню не утворюється вільного хлору і сажі. Відмічено також, що для меншої втрати енергії відходи необхідно спалювати в спеціальному пальнику при 1400 – 2000 °С з використанням палива, наприклад метану. [43-46].

При згорянні ХОВ, на прикладі 1,2-дихлоретану, крім реакції повного згорання (8.9), проходить значна кількість побічних процесів (8.9)-(8.15), внаслідок яких утворюються вільний хлор, фосген на поліхлоровані діоксини, наприклад дибензо-*n*-діоксини (8.16):





Висока токсичність діоксинів добре відома.

8.1.5.2. Опис установки спалювання хлорорганічних відходів

При нормальному режимі роботи системи спалювання (схеми на рис. 8.6, 8.7) окиснюються всі рідкі і газоподібні хлорорганічні відходи, що утворюються на установці виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ. Більша частина тепла спалювання утилізується з отриманням грюючої пари. Хлористий водень, що утворюється при спалюванні, абсорбується з утворенням соляної кислоти. Кислота очищається за допомогою фільтра та іонообмінника і десорбується. Утворений при цьому газ НСІ планувалось повертати на стадію оксихлорування, але це не досягається, оскільки він забруднений хлорорганічними відходами-ХОВ. Можлива також робота стадії без системи десорбції з відкачкою технічної соляної кислоти споживачам.

Рідкі залишки із стадії ректифікації ДХЕ поступають у збірник важкокиплячих залишків поз.1, рис.8.6. Із збірника насосом через фільтри поступають на спалювання до печі поз.2, рис.8.6. В лінію залишків, безпосередньо перед пальником, через регулятор витрати подаються легкокиплячі залишки з різних стадій (в основному із стадії оксихлорування). Крім рідких залишків, безпосередньо в камеру спалювання направляються газоподібні залишки із колекторів вологих абгазів (GWW) і сухих абгазів (GWD). В камері спалювання поз.2 спалюються всі рідкі залишки і абгази з додаванням повітря і технологічної води, а також, якщо необхідно, водню при тиску близько 0,03 МПа (0,3 бар) і температурі 1250°C. При спалюванні утворюються НСІ, СО₂, Н₂О і сліди хлору, можливе утворення низки інших небажаних продуктів (в тому числі діоксинів).

В якості паливного газу використовують метан. Для зменшення утворення вільного хлору під час спалювання рідких залишків у піч подається водень. Максимальна витрата водню складає $107 \text{ м}^3/\text{год}$.

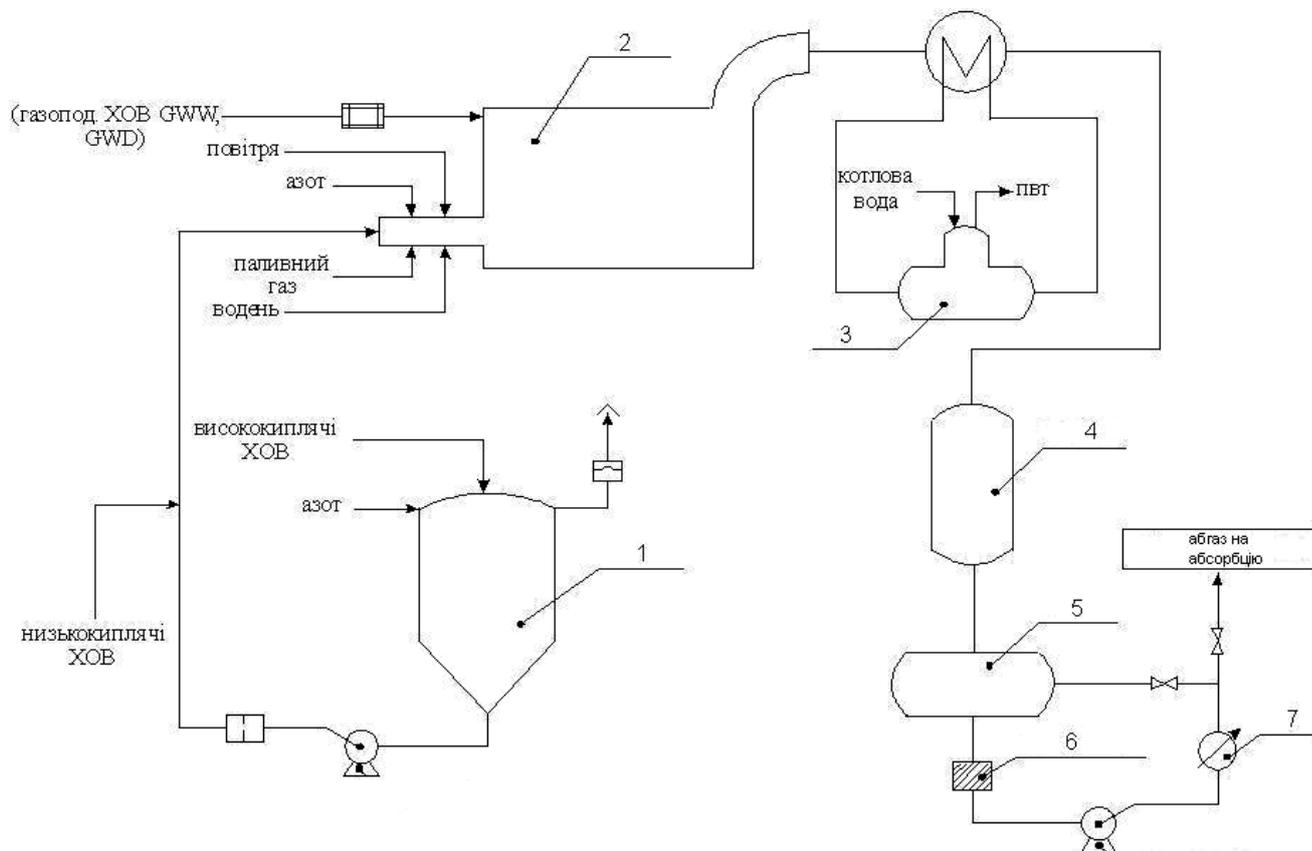


Рис.8.6. Схема стадії спалення хлорорганічних відходів виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ.

1 – збірник важкокиплячих залишків; 2 – камера спалювання; 3 – паровий генератор; 4 – гартувальна колона; 5 – збірник; 6 – фільтр і рН-метр; 7 – водяний холодильник.

Для продувки штуцерів подачі рідких залишків ХОВ і технологічної води після перекриття подачі (при блокуванні чи зупинці печі) використовується азот, який подається автоматично по клапанах після зупинки.

Димові гази із печі спалювання поступають у парогенератор поз.3. В парогенераторі температура димових газів знижується приблизно від $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ до $320\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$. Тепло газів спалювання передається в міжтрубному просторі парогенератора котловій воді. Утворена при цьому пара збирається у паровому

барabanі поз.3 і з тиском до 1,2 МПа (12 бар) виводиться у колектор пари високого тиску.

Гази спалювання із парогенератора поступають у гартувальну колону поз.4, де зрошуються соляною кислотою і проходить процес гартування.. В залежності від складу спалюваних залишків температура димових газів різна. Для охолодження циркулюючої кислоти служить водяний холодильник поз.7 рис.8.6. На лінії виводу охолоджуючої води встановлено аналізатор рН із сигналізацією при зниженні рН до 7. Кислота із куба гартувальної колони 4 самозливом виводиться у збірник поз.5.

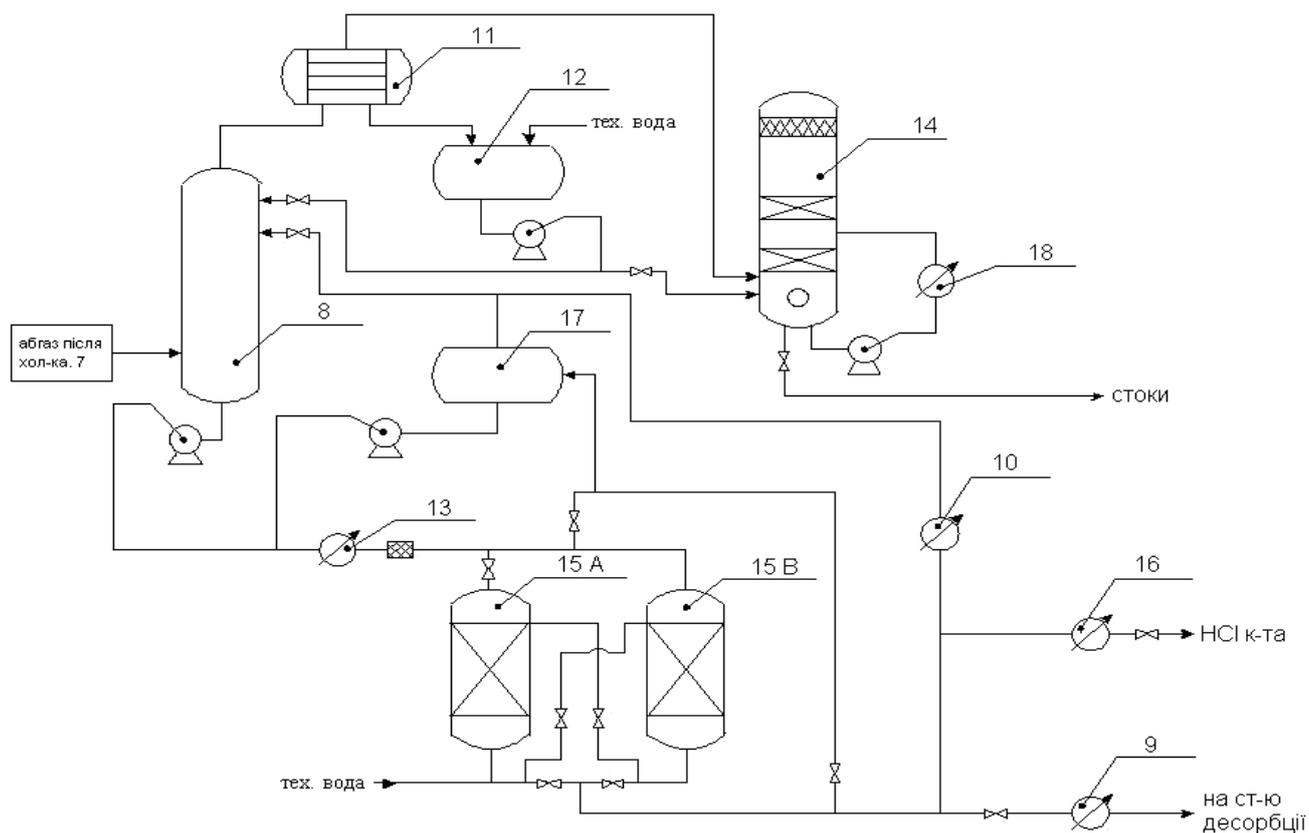


Рис.8.7. Схема вузла абсорбції та промивки димових газів після спалення ХОВ.

8 – колона абсорбції, 9, 16, 10, 13 – трубчаті холодильники або нагрівачі кислоти, 11 – парціальний конденсатор, 12 – збірник конденсату, 14 – колона промивки абгазів, 15а.б. – іонообмінники очистки кислоти, 17 – збірник кислоти, 18 – водний холодильник.

Димові гази із нижньої частини гартувальної колони поз.4 через холодильник поз.7 поступають у кубову частину колони абсорбції, схема вузла абсорбції і промивки димових газів показана на рис 8.7.

Абсорбер поз.8 (рис.8.7) – вертикальний апарат колонного типу, всередині прогумований, складається, згідно із своїм технологічним призначенням, із двох частин. Нижня частина (12 ковпачкових тарілок) є абсорбційною частиною, а у верхній частині (8 тунельних тарілок) вимивається залишковий HCl із димових газів. В залежності від способу роботи можуть бути різні температури і концентрації.

Є два режими роботи системи абсорбції – десорбції:

- а) спалювання залишків із отриманням HCl-газу – нормальний режим (великий контур циркуляції);
- б) при простої оксіхлорування і відсутності споживання HCl-газу (малий контур циркуляції) – режим отримання соляної кислоти.

В якості абсорбційної рідини служить азеотропна соляна кислота із куба десорбера. Кислота за допомогою насосів через каскадні регулятори подається на 12-ту тарілку колони абсорбції поз.8 (рис 8.7). Подача кислоти із збірника десорбера через протиточний теплообмінник поз.13, підігрівач поз.10 у колону абсорбції здійснюється за рахунок перепаду тиску. Температура кислоти регулятором може за допомогою теплообмінника поз.10 приводитись у відповідність з вимогами ентальпії. Циркулюючий потік – абсорбер-десорбер повинен встановитись таким, щоб в кубі десорбера, по можливості, утворювалась концентрована соляна кислота без збільшення вмісту HCl у абгазі.

Димові гази, насичені водяними парами з 20-ї тарілки, охолоджуються у парціальному конденсаторі поз. 11, рис 8.7 до 40 °C. Конденсат збирається у збірнику поз.12. Частина конденсату подається насосом у вигляді флегми на колону абсорбції поз.8. Частина води від насоса може виводитись до промивної колони поз.14. Якщо кількість флегми встановлюється недостатньою, в колону промивки може попасти HCl з димовими газами. Причиною проскоку HCl може бути недостатня кількість абсорбційної рідини, тобто

концентрація кислоти на виході з куба колони абсорбції зависока. По колоні абсорбції ведеться постійний контроль температурного режиму за допомогою приладів (3-я і 15-та тарілки відповідно).

Потік кислоти із куба абсорбера від насоса проходить через водяний холодильник поз.13. Далі кислота проходить послідовно через фільтри для видалення сажі і домішок, що можуть бути в кислоті. При простій стадії оксіхлорування (або, у нашому випадку, неможливості використання HCl-газу) і десорбції, потрібна утилізація HCl у вигляді кислоти. В такому випадку злив із куба абсорбера служить абсорбційною рідиною для ковпачкових тарілок. При необхідності можна через холодильник поз.13, фільтри і іонообмінники 15A/B організувати циркуляцію від насоса назад на 12-ту тарілку колони абсорбції поз.8.

Іонообмінники 15A/B призначені для видалення заліза, що міститься у циркуляційній кислоті. Проходження через іонообмінники здійснюється зверху вниз, зворотна промивка ведеться знизу вгору технологічною водою. Іонообмінники обладнані системою трубопроводів із клапанами – приладами перепаду тиску. Якщо десорбція не працює, то кислота після іонообмінника повертається на абсорбер. Потік кислоти після іонообмінників проходить через міжтрубний простір протитечійного теплообмінника поз.9, де підігрівається кислотою із куба десорбера і через регулятор витрати подається на насадку колони десорбції.

Димовий газ із абсорбера після парціального конденсатора поступає у промивну колону поз.14. Колона промивки являє собою стальний гумований апарат, котрий має всередині два шари насадки. Над нижньою насадкою вводиться промивний розчин, що поступає від циркуляційного насоса через водяний холодильник поз.18. На всмоктування насоса подається розчин NaOH. Колона промивки видаляє залишковий HCl і Cl₂, які можуть проскочити із стадії абсорбції. Вільний хлор шляхом взаємодії з розчином NaOH перетворюється у хлорид і гіпохлорид натрію. Це хімічне перетворення відбувається у нижній частині колони.

Стічна вода із куба колони самозливом поступає на стадію очистки стічних вод. У верхню частину колони по витратоміру подається технологічна вода з метою вимивання частинок NaOH, якщо вони проникли в абгази, а також для кінцевої і тонкої очистки абгазу

Найважливішим параметром печі спалювання ХОВ є час контакту в зоні підвищеної температури. У звичайних камерних, вихрових та інших печах час контакту в гарячій зоні становить 0,8–2,0 с, печі потребують вузлів охолодження продуктів згоряння (“закалка”) та нейтралізації кислих продуктів спалення.

Спалювання в печах ХОВ потребує великих витрат на паливо для створення температури 1000–1600 °С, а товарним продуктом такого процесу може бути тільки абгазна (неочищена) соляна кислота у разі високого вмісту хлору у відходах.

Знешкодження хлорорганічних відходів вогнем включає в себе ще одне важливе завдання: очистку абгазів від фосгену і хлористого водню перед їх викидом в атмосферу. Для цього розроблений спосіб каталітичної гідратації фосгену в присутності вапнякової суспензії [47].

Внесення лужних агентів – водних розчинів чи суспензій – для зв’язування агресивних газів призводить до локальних зон зниження температури, появи в димових газах хлоратів, підвищеної корозії обладнання.

Спосіб спалювання ХОВ при низьких температурах і великих тисках характеризується низькою продуктивністю [33].

В дослідженні авторів [48] доповідається про можливість мінімізації об’ємів відходів, що утворюються на установках по спаленню – таких, як золи, шлаки, пил, стічні води. Для цього, згідно технології TAZAS, в зону горіння вводиться кисень в значних концентраціях при температурі 1300–1400 °С. При цьому руйнуються практично всі органічні речовини і відділяються важкі метали.

В науковій літературі не існує єдиної думки щодо екологічної безпеки спалювання хлорорганічних відходів. Практично в усіх варіантах спалювання

ХОВ необхідна подальша очистка димових газів від слідів фосгену та хлору. Але найбільшу небезпеку становлять хлорзаміщені дибензо-пара-діоксини та дибензофурані, що утворюються при неповному (особливо низькотемпературному) згорянні ХОВ [12, 49]. Діоксини є надзвичайно небезпечними токсикантами. Будова, токсикологія діоксинів та сучасний стан досліджень механізмів їх утворення, розробки технологій, спрямованих на зниження викидів діоксинів, добре висвітлено в огляді [51].

Деякі автори вважають, що при певних умовах можна добитись повноти згоряння ХОВ з утворенням тільки оксидів вуглецю та хлористого водню, отже, процес спалювання ХОВ може бути цілком екологічно безпечним [1, 32]. Автори публікацій [33, 37] посилаються на нормативи Європейського Союзу, а саме на “правило 2-х секунд”. Згідно нього, для гарантованого знищення діоксинів при спалюванні геометрія гарячої зони печі повинна забезпечити перебування газів в зоні з температурою не менше 850 °C на протязі не менше 2-х секунд при концентрації кисню більше 6 %.

Для дотримання цих нормативів на ВАТ “КНДІ”СИНТЕКО” розробили спосіб спалення хлорорганічних відходів в клінкерній печі діаметром 2,5 м та довжиною 75 м (!). Спалення проводиться при температурах 1100–1500 °C. За таких умов досягається відсутність фосгену та хлорорганічних сполук в димових газах [33].

Технологія високотемпературного спалювання, розроблена НДІ “Кристалл”, реалізує виконання умов “правила 2-х секунд” в технології спалювання відходів в шлаковому вспіненому розплаві при подачі кисню в газоліфтному режимі. При цьому відходи, попадаючи на шар вспіненого розплаву шлаку(при співвідношенні 1:100), повністю газифікуються і спалюються при температурі 1500–1600 °C на протязі 10 сек.

Однак в літературі обґрунтовується також протилежна точка зору. На думку авторитетного еколога Л.А.Федорова [52, 53], діоксини практично неможливо знищити спалюванням, оскільки при поступовому охолодженні газової суміші на виході з печі вони здатні до відновлення. Щоб відновлення

діоксинів не відбувалось, закалка (тобто охолодження газової суміші) повинна складати десяти долі секунди, чого практично неможливо досягти на практиці.

Дослідження [54] установки спалювання хлорорганічних відходів на ЗАТ “Каустик” м. Стерлітамак, Росія, показало, що викиди дибензо-пара-хлордіоксинів і дибензофуранів з твердими відходами складає 93–99 % від загальної емісії установки. Захоронення цих відходів створює вторинні джерела забруднення діоксинами.

На установці по спалюванню хлорорганічних відходів в Треді (Франція) димові гази проходять перед викидом у атмосферу 6 стадій очистки: електрофільтр, 4 промивні башти (вапнякове молоко, вода, луг) і мокрий електрофільтр. Повідомляється, що ця установка, вартість якої складає 150 млн. франків, розрахована на спалювання 40 тис. т/рік хлоровмісних відходів, є надзвичайно дорогою як за капіталовкладенням, так і в експлуатації, не приносить доходу [55].

Підсумовуючи недоліки способу спалювання хлорорганічних відходів, можна сказати наступне:

- Метод спалювання є економічно недоцільним, оскільки при цьому втрачається вуглеводнева сировина, органічний хлор, а також паливо.
- Хлористий водень, що утворюється при цьому, забруднений ХОВ і не може бути використаним в процесі оксіхлорування, а збут на технічну соляну кислоту, забруднену ХОВ, в теперішній час обмежений.
- З аналізу публікацій про дані питання можна зробити висновок, що спалення ХОВ достатньо ризиковане в екологічному відношенні.

8.1.5.3. Інші методи знешкодження хлорорганічних відходів

Метод окиснення хлорорганічних відходів [31, 32, 56, 57] здійснюється з застосуванням каталізаторів, що понижують температуру процесу. Каталізаторами процесу служать сполуки, що містять 3-х та 6-и-валентний хром, а також хроміт кобальту із структурою шпінелі [58]. Можливе проведення процесу в псевдокиплячому шарі каталізатора з використанням в якості окисника

повітря або кисню [59]. Кінцевими продуктами окиснення хлорорганічних відходів є не тільки хлористий водень та діоксид вуглецю, але і трихлоретилен, перхлоретилен та поліхлоровані етани, вміст яких в утвореному газі складає до 60 %. Каталітичне окиснення хлорорганічних відходів можна застосовувати тільки для газоподібних або летких відходів, які суттєво розводяться повітрям для запобігання термічної дезактивації каталізаторів.

Пропонується також [60] окиснювати ХОВ, попередньо адсорбовані піском під дією перекису водню в присутності солей заліза. При даних умовах ефективно розкладаються навіть такі стійкі ароматичні сполуки, як пентахлорфенол, при чому органічно зв'язаний хлор виділяється у вигляді хлорид-іону.

Процеси окиснення в результаті призводять до утворення сумішей хлору і хлористого водню, розділення та концентрування яких економічно недоцільно, а нейтралізація вимагає значних кількостей лужних реагентів.

Один з найстаріших методів хімічної переробки хлорорганічних відходів оснований на їх **вичерпному хлоруванні** при підвищених тисках (і температурах) [24, 29, 32]. При вичерпному хлоруванні хлорорганічних відходів одержується суміш перхлорвуглеводнів, головним чином чотирихлористого вуглецю і перхлоретилену [61, 62, 63]. Процес проводять при 500–700 °С в спеціальних циліндричних реакторах і тиску від 200 до 320 атмосфер. В інших патентах процес проводиться з використанням киплячого шару активованого вугілля, перліту, оксиду алюмінію, кремнезему, карбідів металів.

Застосування киплячого шару активованого вугілля [61] Al_2O_3 , SiO_2 , карбідів металів [64], мікросілікагелю [65] дозволяє знизити температуру процесу в межах 240–250 °С, 250–500 °С, 200–700 °С. В патенті [66] використовують в якості каталізаторів хлориди металів. Конструкції реакторів передбачають погашення горіння компонентів реакції.

Для **хлоролізу** можна використовувати тільки однорідні за хімічним складом малов'язкі відходи, що не містять смоли, тверді включення та домішки, що отруюють процес. Вміст хлору в ХОВ повинен бути більше 45 %.

Вичерпне хлорування можливо застосовувати тільки для хлорорганічних відходів, що поступають з великотоннажних виробництв ВХ [24]. Однак ХОВ, що утворюються на ТОВ “Карпатнафтохім”, не задовільняють таким вимогам. Російські великотоннажні виробництва ВХ, наприклад установка в Саянську, також не можуть застосовувати цей метод утилізації для своїх хлорорганічних відходів, оскільки останні збагачені вищими хлорорганічними похідними, а також поліхлорованими бензолами.

На сьогоднішній день значення процесу хлоролізу сильно понизилось. Це пояснюється тим, що основний продукт вичерпного хлорування – чотирихлористий вуглець (ЧХВ) – в основному використовувався для виробництва фторхлорвуглеводнів (фреонів). Згідно Монреальського протоколу про охорону озонового шару Землі, виробництво фреонів скорочено. Отже, ЧХВ став продуктом обмеженого попиту.

Інша група хімічних процесів, що пропонується для утилізації хлорорганічних відходів – **гідрування** [67–72]. Напрямок процесів при гідруванні залежить від умов його проведення, складу ХОВ, природи каталізатора. Основним із процесів гідрування хлорорганічних відходів є добування паливного газу.

НДІ “Синтез” пропонує технологію переробки ХОВ виробництва ВХ методом **газофазного каталітичного гідрування** [5].

Процес здійснюється в присутності паладієвих каталізаторів на носії при температурі 200–300 °С або каталізаторах на основі оксидів нікелю при температурі 350 °С. При проведенні процесу всі основні компоненти хлорорганічних відходів перетворюються, в основному, в легкі вуглеводні, що не містять хлору.

Дослідження процесу гідрування ХОВ на протічній установці ідеального витіснення показали, що паладієві каталізатори, що володіють високою активністю, забезпечують протікання реакцій гідродехлорування дихлоретану та трихлоретану з переважним одержанням етану (50–57 % мол.) В присутності нікель-хромового каталізатора селективність утворення етилену досягає

90–95 %. Нікель-хромовий каталізатор стабільно працює не менше 200 годин, та здатний до регенерації.

Гідрування хлорованих вуглеводнів фракції C_2 протікає практично з повною конверсією всіх компонентів відходів і призводить до утворення етилену і етану (вихід більше 90 %). В оптимальних умовах можливо досягти селективності процесу за етиленом до 90 %.

Реакційна суміш, що містить в основному етилен, етан, хлористий водень і водень, подається в реактор окислювального хлорування етилену. Спосіб, таким чином, дозволяє утилізувати ХОВ та зменшити розхід сировини на виробництво вінілхлориду.

При переробці 1 т освітлених хлорорганічних відходів можна одержати до 200 кг етилену. Розхід водню складає 700–800 н. м³/год.

Технологія та обладнання процесу гідрування достатньо прості. Відходи, що подаються в процес, освітлюються і випаровуються з використанням теплообмінника «труба в трубі». Потім ХОВ змішуються з воднем і подаються в реактор гідрування, а вторинні відходи спалюються.

Процес гідрування здійснюється в кожухотрубному реакторі з системою теплообміну. Пуск реактора і теплообмін проводиться за допомогою високо-температурного органічного носія (оптимальний варіант) або води і пари високого тиску.

Безумовною перевагою процесів гідрування хлорорганічних відходів є збереження вуглеводневої, найбільш цінної, компоненти відходів. Але автори рекомендують даний спосіб для переробки ХОВ, що одержані при роботі стадії піролізу ДХЕ при пониженому тиску, коли в відходах відсутні хлоровані похідні ароматичних вуглеводнів. На практиці ж хлоровані ацени практично завжди містяться в ХОВ.

Реакційні гази пропонується без додаткової обробки подавати на **стадію оксіхлорування**, але можливість цього викликає великі сумніви. Вартість створення вузла гідрування хлорорганічних відходів оцінюється авторами розробки в мільйон доларів США, тобто достатньо висока.

Розроблені наукові основи [72] безкисневого методу переробки ХОВ, основанийого на відновленні хлорорганічних відходів газоподібним аміаком. Процес проходить при 500–600 °С. Перевагами запропонованого процесу є більш низькі капітальні та експлуатаційні витрати, ніж при гідруванні, та можливість переробки широкого спектру хлорорганічних сполук (бойові отруюючі речовини, отрутохімікати).

Але щодо хлорорганічних відходів виробництва ДХЕ і ВХ даному способу властиві ті самі недоліки, що і гідруванню.

Останнім часом увага приділяється дослідженню **піролізу** хлорорганічних відходів. Цей процес дозволяє одержувати з ХОВ безводний хлористий водень, хлорорганічні та деякі інші продукти [73–77].

Деякі з хлорорганічних сполук – компонентів ХОВ – термодинамічно нестабільні і при їх піролізі виділяється енергія, тобто має місце екзотермічний ефект. Цей ефект відомий і застосовується на практиці, при цьому процес проходить автотермічно [74, 77], що сприяє ініціюванню піролізу, який починається при 400–600 °С.

Плазмохімічний спосіб переробки хлорорганічних відходів [24, 26, 31, 32, 78] оснований на піролізі або окисленні відходів у високотемпературному струмені плазмоутворюючого газу – водню, інертного газу або повітря. При цьому в середовищі водню або інертного газу утворюються хлорорганічні речовини, які можна виділити з продуктів піролізу з метою їх утилізації. Саме з цим процесом Міністерство хімічної промисловості колишнього СРСР пов'язувало свої надії, заявляючи, що проблеми утилізації хлорорганічних відходів в нашій країні не існує.

Недоліками плазмохімічного методу переробки ХОВ у водні і інертних газах є дороговизна, висока енергоємність, багатостадійність процесу, складність фракціонування продуктів піролізу, нестабільна робота плазмотронів та плазмохімічних реакторів.

Плазмохімічний спосіб перспективний для великотоннажних хлорорганічних виробництв з відходами постійного хімічного складу. Зміни в складі

відходів негативно впливають на роботу плазмохімічного реактора і якість утворених продуктів [26].

Окремою групою серед перелічених методів утилізації хлорорганічних відходів є знешкодження і знищення їх **біологічною деградацією**. Запатентований також спосіб очистки і схема процесу, щодо забезпечення видалення із зольних залишків продуктів спалювання хлорорганічних відходів. Процес [79] забезпечує видалення з вихідного матеріалу поліхлорованих дибензопарадіоксинів, хлорованих дибензофуранів та планарних дифенілів.

Процес очистки пропонується здійснювати при переміщенні вихідного матеріалу через реактор, що містить біологічні середовища, які забезпечують видалення вказаних хімічних сполук. Процес очистки триває декілька днів, а повна очистка досягається через 30 днів.

Запропонований ще спосіб [80] біологічного розкладу поліхлорованих ароматичних сполук в ґрунті клітинними слизовими грибками, з яких в живильному середовищі одержуються бактерії.

Пропонується очищати вентиляційне повітря за допомогою заселених мікроорганізмами біофільтрів, що здатні перетворювати шкідливі речовини (хлоровані, у тому числі і ароматичні вуглеводні) в вуглекислий газ, воду та солі [81]. Дослідженням виявлено, що швидкість руйнування шкідливих речовин в подібних фільтрах може досягати 30–40 г/м·год, а ступінь розкладу перевищує 90 %.

Біологічні методи здатні ефективно очищати повітря, стічні води та ґрунти від забруднення ХОВ в невеликих кількостях. Однак вони не здатні вирішити проблему утилізації десятків тисяч тонн концентрованих хлорорганічних відходів і, головне, цінні складові ХОВ при такій очистці втрачаються.

В умовах стрімкого зростання кількості відходів хлорорганічного синтезу і відсутності недешевого обладнання для їх утилізації хлорорганічні відходи подекуди захороняють у підземні горизонти [82–83].

У випадку твердих, нерозчинних у воді відходів це допустимо в звичайних екранованих камерах. Але захоронення рідких відходів повинно

здійснюватись в спеціально обладнаних камерах з неперервним контролем їхнього стану. Створення таких полігонів в умовах звичайних ґрунтів є технічно складним завданням і обходиться значно дорожче від спалювання.

8.1.6. Нові методи переробки та утилізації хлорорганічних відходів.

8.1.6.1. Хлорування хлорорганічних відходів

На Україні експлуатувався процес фірми “Спейшем” виробництва перхлоретилену (ПХЕ) і чотирехлористого вуглецю (ЧХВ) методом високотемпературного хлорування вуглецевої сировини при температурі 565–585°C, в якому в якості вуглецевої сировини можуть бути використані рідкі хлорвуглеводні. Це виробництво на сьогоднішній день зупинено через причину нерентабельності. З метою перевірки можливості утилізації основної частини ХОВ виробництва вінілхлориду шляхом їх вичерпного хлорування на цій установці авторами була проведена дана робота [84].

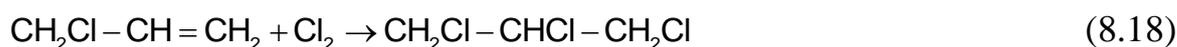
Наявність ненасичених вуглеводнів заважає використанню ХОВ в якості вуглеводневої сировини у виробництві чотирехлористого вуглецю і перхлоретилену. Шляхом хлорування ненасичених сполук можна перевести їх у насичені сполуки [84].

Хімізм хлорування ненасичених вуглеводнів такий:

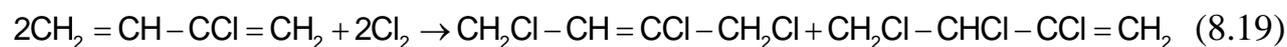
Вінілхлорид (ВХ): реакція хлорування йде з утворенням 1,1,2-трихлоретану:



Хлористий аліл хлорується з утворенням 1,2,3-трихлорпропану:



Хлоропрен хлорується до 1,2,4-трихлор-2-бутену і 2,3,4-трихлор-1-бутену:



Транс-1,2-дихлоретилен: хлорування йде з утворенням 1,1,2,2-тетрахлоретану:



1,2-дихлоретан реагує з хлором з утворенням 1,1,2-трихлоретану:



Бензол з хлором вступає в реакції заміщення з утворенням хлорбензолу:



Можлива також реакція приєднання хлору з утворенням гексахлорбензолу:



8.1.6.2. Лужне дегідрохлорування хлорорганічних відходів

Відомий спосіб [114] одержання вініліденхлориду водно-лужним дегідрохлоруванням 1,1,2-трихлоретану в присутності каталізатора та спиртової добавки відрізняється тим, що водно-лужному дегідрохлоруванню при температурі 15–200 °С в присутності каталізатора диетилаліл-γ-хлорпропеніламоній-хлориду або ди-β-оксіетилаліл-γ-хлорпропеніламоній-хлориду і спиртової добавки ROH, де R – аліл C₂–C₄, ClCH = CH – CH₂OH, при мольному співвідношенні каталізатора до спиртової добавки 1 : 1–3, піддають 1,1,2-трихлоретан (за реакціями 8.24, 8.25) в суміші освітлених хлорорганічних відходів виробництва перхлорвінілу з подальшим виділенням вініліденхлориду, трихлоретилену та 1,1,1,2-тетрахлоретану з органічної фази.

Недоліком цього способу є по-перше те, що для нього потрібно використовувати тільки освітлені відходи виробництва перхлорвінілу. По-друге, складність процесу обумовлюється використанням складного каталізатора міжфазного переносу та спеціальної спиртової добавки, в якості якої використовуються насичені і ненасичені спирти з вмістом вуглецю C₂–C₄, які після синтезу потрібно видаляти з реакційної маси.

Близьким до описаного способу є спосіб одержання вініліденхлориду водно-лужним дегідрохлоруванням трихлоретану [115] дією водного NaOH в присутності каталізатора. Водно-лужному дегідрохлоруванню піддають

трихлоретан, що міститься в освітлених відходах виробництва вінілхлориду, добутого газофазним дегідрохлоруванням дихлоретану, без виділення його з суміші відходів, що містять:

- 1,1,2-трихлоретану – 50–70 %;
- 1,2-дихлоретану – 10–15 %;
- перхлоретилену – 15–20 %;
- тетрахлоретану – 2–3 %;

При температурі 15–20 °С в присутності каталізатора диетилаліл-γ-хлорпропеніламонійхлориду $((C_2H_5)_2 - CH_2 - CH = CH_2; - CH_2 - CH = CHCl - N^+/Cl^-)$ або ди-β-оксіетилаліл-γ-хлорпропеніламоній хлориду $(HOCH_2)_2 - CH_2 - CH = CH_2; - CH_2 - CH = CHCl - N^+/Cl^-)$ з добавкою до нього спирту формули ROH, де R – алкіл C₂–C₄, HOCH₂ – CH = CHCl, при мольному співвідношенні спирту до каталізатора 1 – 3 : 1, з подальшим видаленням випавшого в осад NaCl і органічної фази, розділенням її на індивідуальні продукти, вініліденхлорид, дихлоретан і перхлоретилен.

Складність процесу обумовлена використанням спеціального каталізатора міжфазного переносу в кількості 0,8 % – 1 % до трихлоретану.

Додаткове використання хлорпропенілового спирту в кількості від 1–3 вагових частин у відношенні до 1 вагової частини каталізатора, який потім необхідно відділяти від реакційної маси.

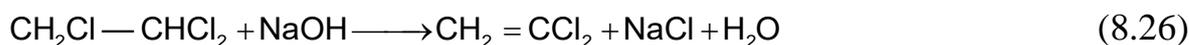
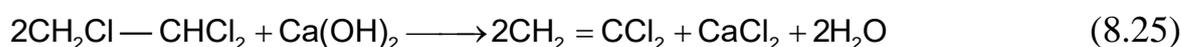
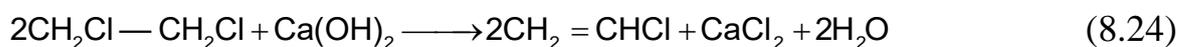
Відносно велика кількість використовуваного NaOH, необхідна кількість якого становить 1,3–1,5 моль на 1 моль трихлоретану, тобто 30 % NaOH від маси реакційної суміші, при цьому вихід вініліденхлориду не перевищує 92–97 %, а конверсія трихлоретану – 98–99 %.

В основу запропонованого авторами книги методу утилізації ХОВ [78] поставлене завдання спрощення та інтенсифікації технологічного процесу лужного дегідрохлорування хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду зі збільшенням кількості виділених з продуктів реакції вінілхлориду і вініліденхлориду і інших ненасичених мономерів та використання для цього процесу суміші лужних компонентів NaOH : Ca(OH)₂ в

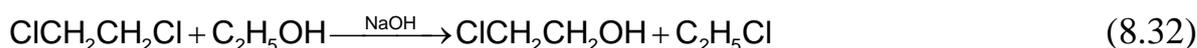
співвідношенні 1 : 2 і кількості, що не перевищує 20–30 % від реакційної маси хлорорганічних відходів, при температурі 50–75 °С на протязі 1–2 годин при інтенсивному перемішуванні $n = 150\text{--}300$ об/хв.

Використання для гомогенізації та інтенсифікації процесу, замість спиртової добавки, високооберткових пропелерних мішалок, які гомогенізують гетерофазну систему рідких хлорорганічних відходів, водного розчину NaOH та свіжоприготовлену суспензію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в одну гетерофазну систему, що приводить до прискорення процесу лужного дегідрохлорування, та збільшення виходу ненасичених мономерів, в тому числі вінілхлориду та вініліденхлориду, а також збільшення конверсії дихлоретану і трихлоретану.

Під час процесу відбуваються наступні основні реакції утворення вінілхлориду і вініліденхлориду :



Крім цього, відбувається утворення побічних продуктів ацетилену, 1,1-дихлоретану, тетрахлор(перхлор)етилену і етиленхлоргідрину:



Можливе також протікання реакцій обміну з утворенням 1,1-дихлоретану і трихлоретану:



8.1.6.3. Сополімеризація хлорорганічних відходів

Промислова установка для лужного дегідрохлорування хлорорганічних відходів у випадку, якщо кінцевими продуктами виробництва були б ВХ і вініліденхлорид, включала б в себе громіздкі стадії з ректифікації та розділенню ВХ і ВДХ, холодильні установки для зрідження одержаних продуктів, газгольдери для зберігання зріджених ВХ і ВДХ, зливно-наливні естакади для транспортування цих продуктів залізничним або автомобільним транспортом.

Перечислені фактори здорожують вартість установки для утилізації відходів на 25–30 %. Крім того, зважаючи на надзвичайну пожежо-вибухо-небезпечність продукції, на такому виробництві повинен діяти постійний складний комплекс заходів техніки безпеки.

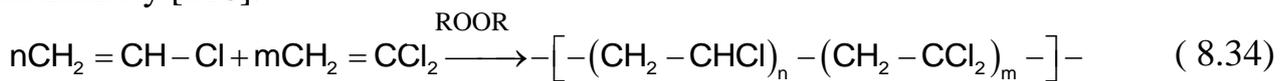
Тому авторами було запропоновано новий спосіб [79] проведення полімеризації одержаних вінілхлориду і вініліденхлориду одразу після стадії лужного дегідрохлорування хлорорганічних відходів, без вузла їх розділення та довготривалого зберігання, що здешевлює капітальні витрати на установку та підвищує промислову безпеку усього виробництва.

На цій стадії ми пропонуємо проводити співполімеризацію вінілхлориду і вініліденхлориду, що утворилися, та частини ХОВ з ненасиченою фракцією C_5-C_9 . Ця фракція є побічним продуктом, що утворюється при піролізі дизельного палива, на виробництві олефінів. Вона утворюється у вигляді дистилляту при розділенні пірогазу при його охолодженні та компримуванні. Фракція C_5-C_9 містить значні кількості цінних дієнових мономерів: ізопрену до 20–25 %, циклопентадієну 20–25%, інших пентадієнів 10–14 %.

Попередньо проводиться лужне дегідрохлорування ХОВ, де в першу чергу реагує 1,1,2-трихлоретан (ТХЕ) потім ДХЕ. Потім в середовищі цих же самих ХОВ, збіднених на ТХЕ і збагачених на вініліденхлорид і ВХ, проводиться співполімеризація з фракцією C_5-C_9 [85–87].

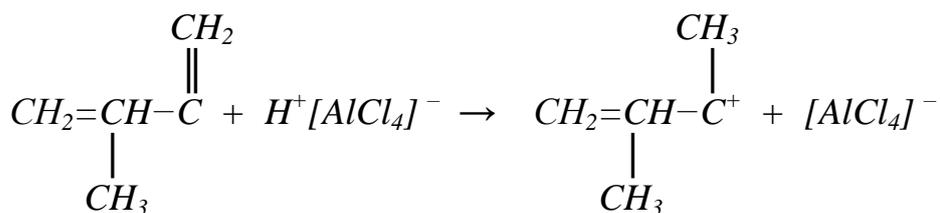
Хімічні процеси утворення полімерних сполук, що відбуваються при сополімеризації хлорорганічних відходів (ХОВ) та ненасиченої фракції C_5-C_9 (30% ізопрена), можна описати такими реакціями [85]:

1. Утворення сополімерів ВХ і ВДХ в складі ХОВ по вільнорадикальному механізму [116]:

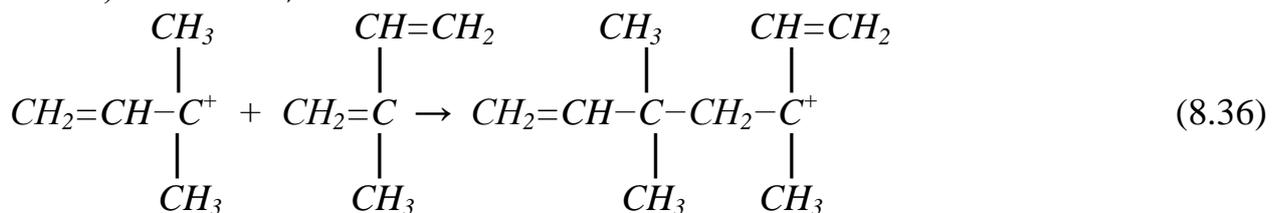


2. Полімеризація ненасичених компонентів фракції С₅-С₉, що відбувається по катіонному механізму на прикладі ізопрена:

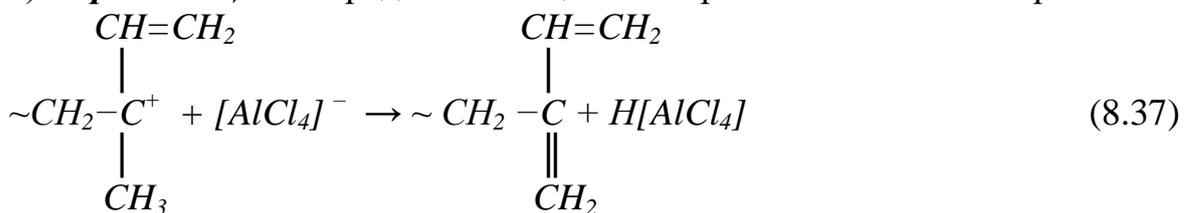
а) *Каталіз* полімеризації ізопрена за участю хлориду алюмінію та хлороводню, що міститься в ХОВ, через стадію утворення карбокатиону:



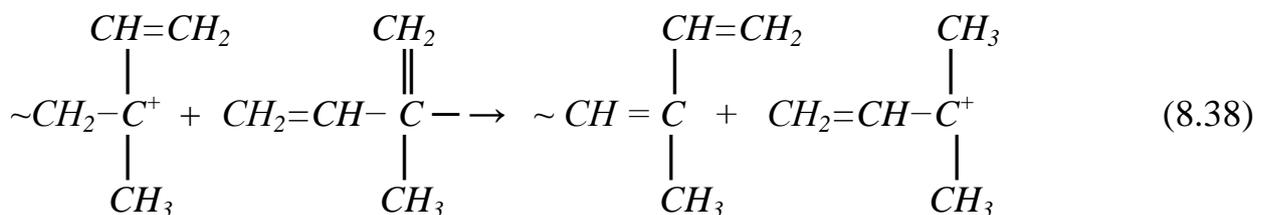
б) *Ріст ланцюга*:



в) *Обрив ланцюга* передачею ланцюга на противоіон каталізатора:



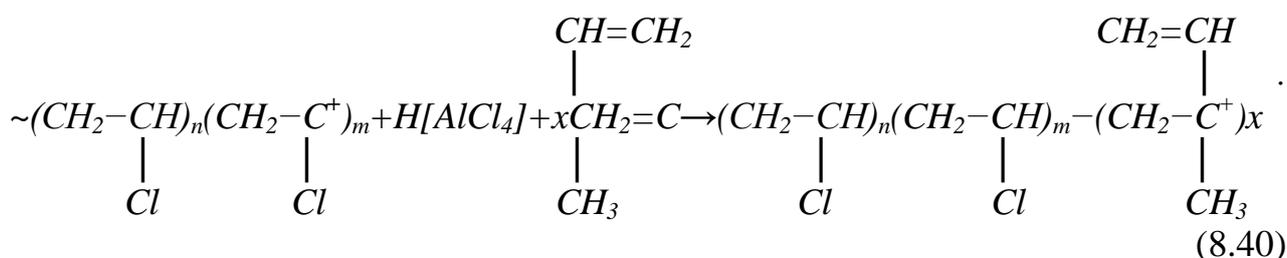
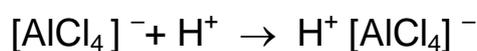
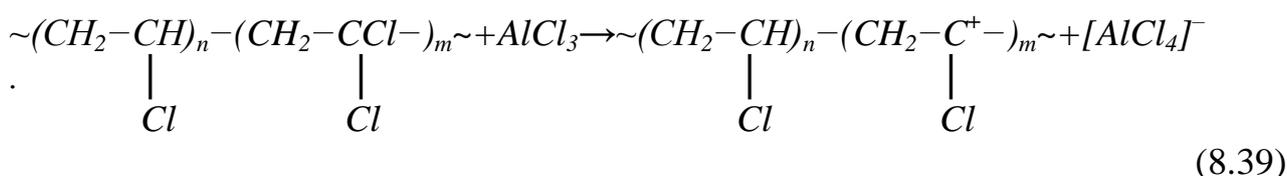
г) *Обрив ланцюга* передачею ланцюга на мономер:



Хімічна взаємодія сополімерів ВХ і ВДХ з апротонною кислотою $AlCl_3$ приводить до утворення карболанцюгових макроіонів, які здатні викликати полімеризацію олефінів і дієнів, що входять до складу фракції C_5-C_9 [86]. Поряд з полімеризацією і сополімеризацією олефінів, що входять до складу ненасиченої фракції C_5-C_9 , протікає також процес іонного прищеплення ізопрену, пентадієну і н-пентену на сополімерах ВХ і ВДХ. Одержання привитих полімерів проводиться в середовищі органічного інертного розчинника, в якості якого автори [117] випробували ксилол, толуол, гептан, чотирьохлористий вуглець та диметилфеніламін.

Привитий сополімер ВХ і ВДХ за рахунок розгалуження та зшивки з вище названими олефінами практично нерозчинний у використаних розчинниках і виділяється як нерозчинна фаза у той час, як сополімери цих олефінів розчинні. Треба також зазначити, що каучуки, одержані сополімеризацією олефінів фракції C_5-C_9 , на відміну від мономерних олефінів, нездатні вступати у хімічну взаємодію з сополімером ВХ і ВДХ [118].

Реакція прищеплення до сополімеру ВХ і ВДХ на прикладі ізопрену протікає [119] за схемою:



8.1.6.4. Утилізація хлорорганічних відходів переробкою їх в сірковмісні полімерні продукти – тіоколи

Запропонований авторами [92] спосіб оснований на поліконденсації ХОВ з розчинами тетрасульфіду натрію або калію в присутності каталізаторів міжфазного переносу. Замість води, при приготуванні розчинів тетрасульфідів використовуються в якості розчинника так звані сульфідовмісні луки, що є відходами виробництва олефінів. Ці відходи утворюються на виробництві етиленпропілену в процесі лужної промивки пірогазу від кислих газів – H_2S , CO_2 . Сульфідовмісні луки містять 12–20 % сульфідів натрію, та 4–6% гідроксиду натрію. На сьогоднішній день для сульфідовмісних лугів відсутні ефективні методи утилізації, а їх кількість, що утворюється на установці з виробництва етиленпропілену потужністю 250 тис.т/ рік, доходить до 7000 тонн/ в рік [88–91].

Поліконденсація хлорорганічних відходів сульфідів натрію і калію протікає за механізмом нуклеофільного заміщення SN_2 хлорних груп полісульфідів і сульфід-аніонами. Нуклеофільне заміщення атомів хлору в похідних алканів протікає без ускладнень, при невисоких температурах і атмосферному тиску. В той же час хлорзаміщені етилені і ароматичні сполуки, що входять в склад ХОВ, малоактивні в реакціях нуклеофільного заміщення. Тому для повної нейтралізації ХОВ в м'яких умовах необхідно застосовувати каталізатори міжфазного переносу. Каталізаторами процесу міжфазної поліконденсації широко застосовуються похідні тетраорганіл-амонію (четвертинні солі амонію). Відомо [88], що активність похідних тетраорганіл-амонію (ТОА) в якості каталізатора міжфазного переносу зростає із збільшенням об'єму катіону тетраалкіламонію внаслідок збільшення його ліпофільності. Встановлено, що таке порівняння може бути коректним лише при однаковому аніоні. Однак зміна природи аніона каталізатора суттєво змінює його активність [93]. На прикладі похідних тетрабутиламонію показано, що їх ефективність зростає при переході від броміду до гідроксиду і далі до перхлорату та йодиду. При цьому йодид тетрабутиламонію виявляється більш активним, ніж деякі ТОА з більш об'ємними катіонами, але які містять в якості аніонів хлорид, бромід,

або метилсульфат. В двофазній системі неполярний органічний розчинник і вода в присутності ТОА в м'яких умовах можливо втягнути в реакцію навіть малоактивні дихлорбензоли при використанні добавки малих кількостей нітрохлораренів. В якості активуючої добавки можуть бути використані також хлоралкани, що відрізняються високою лабільністю атомів хлору в реакціях нуклеофільного заміщення. Так, індивідуальний гексахлорбензол утворює з тетрасульфідом натрію лише олігомерні сірковмісні продукти (не більше декамеру). При введенні в реакційну суміш тетрахлоретану або гексахлоретану в поліконденсацію втягуються усі хлорпохідні.

Таким чином, багатокомпонентність хлорорганічних відходів є фактором, що полегшує процес їх утилізації методом сульфідкування. Коливання в складі ХОВ вимагають лише незначної корекції параметрів технологічного процесу. В той же час для більшості відомих методів складність і непостійність складу відходів ускладнюють і навіть роблять неможливою їх утилізацію. Зміна складу хлорорганічних відходів пояснюється двома причинами. Перша причина – зміна технологічних параметрів процесів прямого і оксіхлорування, а також ректифікації 1,2-дихлоретану, таких як температура, навантаження, перехід на більш досконалі каталізатори. Друга причина полягає в постійному вдосконаленні самого виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду, що відбувається під час чергових реконструкцій. Так, на сьогоднішній день, кубові залишки виробництва 1,2-дихлоретану практично не містять хлорованих ароматичних сполук, що полегшує їх переробку.

Переробка хлорорганічних відходів, що містять значні кількості ароматичних та ненасичених хлоридів, є більш складною хімічною задачею. В цьому випадку процес сульфідкування необхідно проводити або в присутності значної кількості каталізатора міжфазного переносу (до 3 % від маси хлорорганічних відходів), або застосовувати біполярний апротонний розчинник.

Реакції заміщення атомів хлору в ароматичних хлорпохідних протікають при температурах вище 200 °С в середовищі біполярних апротонних розчинників: N-метилпіролідону, диметилсульфоксиду, гексаметаполу, сульфолану,

N,N-диметилформаміду і т.д. Це значно ускладнює процес і збільшує його вартість через високу вартість розчинників та великої енергоємності як процесу поліконденсації, так і регенерації розчинників. Більшість розчинників токсичні, що викликає необхідність додаткової очистки стічних вод від домішок розчинника.

Найбільшою активністю володіють ТОА з несиметричними катіонами, які містять один довгий алкільний радикал: гексадецилтриметиламонійбромід, алкілбензилтриметиламонійхлорид (промисловий продукт катамін АБ), де алкіл включає 10–16 атомів вуглецю.

В якості каталізаторів у вказаному процесі можуть також використані водорозчинні полімерні електроліти (полікатіони): диметилдіаліламонійхлорид (промисловий ВПК 402), полігексаметиленгуанідинійгідрохлорид (промисловий метоцид), полівінілтриазонійметилсульфат, полівінілпіридинійетилбромід та ін. Активність полімерних каталізаторів дещо вища, ніж низькомолекулярних ТОА. При їх застосуванні процес реалізується при вмісті каталізатора 0,5 % від маси хлорорганічних ароматичних сполук. При застосуванні полімерних каталізаторів показана можливість переробки суміші органічних поліхлорпохідних, що містять до 50 % ароматичних похідних.

Порівняно низький (до 3 % від маси ХОВ) розхід каталізатора міжфазного переносу в порівнянні з розчинником (для N,N-диметилформаміду – 38 %) забезпечує суттєве зростання економічного ефекту в результаті виключення застосування апротонних диполярних розчинників. Відпадає необхідність в вузлі регенерації N,N-диметилформаміду та виключаються його втрати, що складають близько 20 %. Значно підвищується також і екологічна безпека.

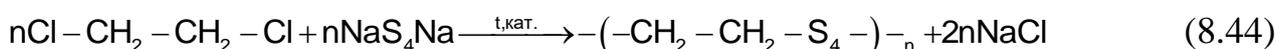
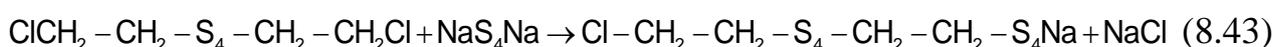
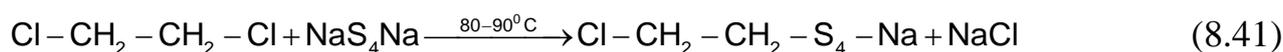
Застосовуючи власний оригінальний каталізатор Імідостат О, що є похідним 1,3-діазолу, каталіз відбувається в результаті повторюваного переносу катіоном імідостату аніонів $S^{2-}-S_4^{2-}$ з водної фази до органічної.

Реакція між хлорорганічними аліфатичними похідними і полісульфідами натрію і калію протікає з виділенням теплоти. Регулювання температури полегшується проведенням поліконденсації в інертному дисперсійному середовищі.

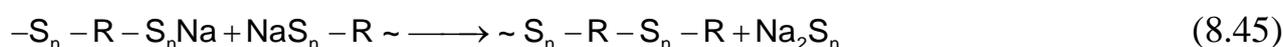
Доцільно також проводити реакцію в присутності диспергуючого засобу, щоби продукт реакції одержувався у вигляді водної дисперсії, а не в формі компактної маси, яка внаслідок практичної нерозчинності поліконденсату ускладнювала б наступні операції обробки.

Авторами [92] було застосовано в якості дисперсійного засобу СаО, який у водному середовищі утворює суспензію Са(ОН)₂. В промисловому виробництві тіоколів в якості диспергуючих засобів часто використовується гідроксид магнію, а також дрібнодисперсні оксиди, гідроксиди або карбонати лужноземельних металів [94–95]. Спирт додається до дисперсійного середовища з метою збільшення розчинності вихідних речовин в дисперсійному середовищі. Застосування в якості дисперсійного середовища водних розчинів спиртів (в даному випадку) чи ацетону або їх сумішей, має також на меті зменшити неприємний запах полімеру (низькомолекулярні домішки, що надають запах, розчиняються в дисперсійному середовищі і видаляються разом з ним).

Під час утилізації ХОВ на прикладі 1,2-дихлоретану і сульфідів натрію відбуваються наступні реакції, що забезпечують ріст полімерного ланцюга:

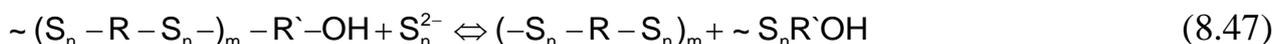


Характерна відмінність цього процесу від класичних реакцій поліконденсації полягає в тому, що полімери з високою молекулярною масою ($2-5 \cdot 10^5$) одержуються тільки при застосуванні надлишку полісульфіду натрію [95]. Надлишок неорганічного полісульфіду забезпечує одержання макромолекули з кінцевими групами $-\text{S}_n\text{Na}$, взаємодія яких між собою призводить до зростання молекулярної маси полімеру:



Завдяки реакціям міжланцюгового обміну, що протікають в умовах процесу поліконденсації за механізмом нуклеофільного заміщення між полі-

сульфідними зв'язками різних полімерних молекул з кінцевими –SH групами, а також з неорганічним полісульфідом, зі сфери реакції видаляються полімерні фрагменти з гідроксильними кінцевими групами: останні є інгібіторами росту ланцюга і можуть утворюватись в результаті побічної реакції – гідролізу галогенних кінцевих груп органічного мономеру лужним полісульфідом або гідроксидом натрію, що міститься в сульфідовмісних лугах [90]:



Сукупність реакцій (8.41–8.45) забезпечує одержання полімера з високою молекулярною масою в процесі поліконденсації при застосуванні надлишку полісульфіду натрію.

В процесі поліконденсації поліхлорпохідних ХОВ з полісульфідами натрію і калію, як і в будь-якому іншому поліконденсаційному процесі, поряд з утворенням ланцюгових молекул протікає реакція циклоутворення. Особливість цього процесу полягає в тому, що незалежно від ступеня полісульфідності застосованого полісульфіду натрію завжди утворюються тільки циклічні моноссульфіди. Кількість утворених циклів з моноссульфідним зв'язком залежить як від структури використаних хлорпохідних, так і від ступеня полісульфідності неорганічного полісульфіду [94].

Не можна виключити при цьому можливість утворення макроциклів з ді- і полісульфідними зв'язками. Але ці сполуки в умовах проведення процесу легко полімеризуються з розкриттям циклу, утворюючи високомолекулярні ланцюгові молекули [95].

Ступінь полісульфідності полімеру відповідає ступеню полісульфідності вихідного неорганічного полісульфіду. В залежності від вмісту сірки в складі полісульфідного ланцюга розрізняють тетрасульфідні і дисульфідні полімери. Фізичний стан полімеру визначається будовою органічного радикалу і числом атомів сульфуру у полісульфідному ланцюгу. Всі тетрасульфідні полімери, незалежно від будови органічного радикалу, каучукоподібні; всі полімери з моноссульфідними ланцюгами некаучукоподібні, порошкоподібні. Дисульфідні полімери володіють властивостями еластомерів, якщо в органічному радикалі

міститься 4 і більше атомів вуглецю [95]. В залежності від величини молекулярної маси полімеру тетрасульфідні і дисульфідні полімери-тіоколи можуть бути рідкі або тверді.

Реакційна здатність три- і тетрасульфідних зв'язків в 10^3 разів вища, ніж дисульфідного зв'язку, а енергія дисоціації відповідно в 2 рази менша. Зв'язки в полісульфіді нерівноцінні, тому що міжатомна відстань центрального зв'язку відрізняється від відповідної відстані у крайніх зв'язках [95].

Під час реакції відбувається поліконденсація ХОВ з моноссульфідом натрію, що присутній в розчині:



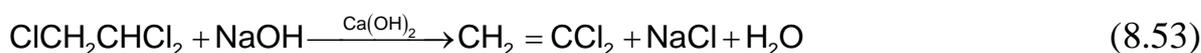
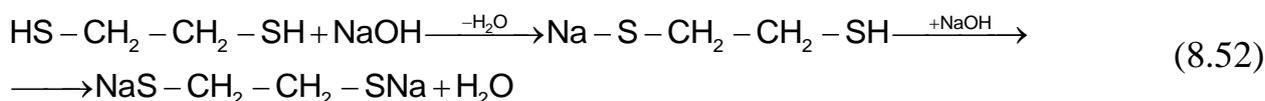
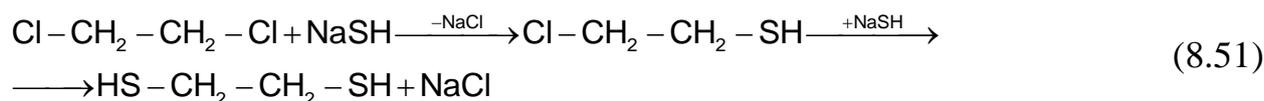
Проходить також значна кількість побічних реакцій, утворення тіоефірів:



гідроліз сульфиду натрію до гідросульфиду:



Утворення хлормеркаптанів, дитіолів і їх натрієвих солей, вініліденхлориду і вінілхлориду в лужному середовищі (8.51–8.54):



З наведених рівнянь реакції (8.41) – (8.45) відповідальні за утворення тіоколоподібного полімеру. Інші реакції конкурують з ними, замінюють вихідні речовини або ланцюг полімеру, що росте, на неактивні угруповання. Реакції (8.49) – (8.54) призводять до гальмування росту полімерного ланцюга. Однак реакції (8.41) – (8.45) здебільшого домінують, про що свідчить значна молекулярна маса полімерних продуктів, одержаних даним методом.

8.1.7. Висновки по екології утилізації хлорорганічних відходів

В підсумку можна зробити такі висновки і рекомендації щодо екології синтезу хлорорганічних сполук та зменшення кількості хлорорганічних відходів виробництв хлорвмісних продуктів та їх переробки і утилізації.

1. Удосконалення виробництва хлорорганічних сполук суттєво зменшить кількість шкідливих хлорорганічних відходів, що можна досягнути шляхом реконструкції виробництв хлорорганічних продуктів та перейти на мало-відходні та екологічно безпечні безвідходні технології синтезу хлорорганічних сполук.

2. Зменшення викидів шкідливих речовин існуючих виробництв хлорвмісних сполук під час їх експлуатації досягається вдосконаленням технологічних вузлів уловлення, переробки та утилізації хлорорганічних відходів із відхідних газів, стічних вод з метою видалення хлорорганічних сполук з абгазів та стоків, що скидаються в атмосферу та у водний басейн Землі.

3. Проведення екологічної та техніко-економічної оцінки процесу отримання хлорвмісних продуктів при хлоруванні метану, етану, етилену та іншої сировини дасть реальні пропозиції, що до їх удосконалення.

4. Покращити процес очистки хлорорганічних сполук зі зменшенням кількості рідких, твердих і газоподібних відходів шляхом їх рекуперації, переробки або екологічного спалювання з одержанням чистої соляної кислоти та регенерацією сировинних матеріалів – вуглеводнів.

5. Зменшити викиди каталізаторів хлорування і гідрохлорування парафінів і олефінів шляхом їх ефективнішого уловлення, регенерації та повторного використання.

6. Знизити закоксування печей піролізу хлорорганічних сполук на стадії їх синтезу шляхом оптимізації процесів та використання каталізаторів піролізу і інгібіторів коксування;

7. Підвищити чистоту вихідної сировини та проміжних продуктів, які використовуються в процесах одержання хлорорганічних сполук, що приведе

до зменшення кількості утворення побічних хлорорганічних речовин і відходів.

8. Використовуючи вище описані новітні технології синтезу хлорорганічних сполук та утилізації хлорорганічних відходів, можливо буде переробляти концентровані рідкі, тверді та газоподібні хлорорганічні відходи виробництва хлорорганічних продуктів, з конверсією до 60–98 % в нетоксичні продукти.

9. На основі запропонованих методів утилізації можна одержати з хлорорганічних відходів, що на даний час спалюються, дешеві та нетоксичні полімерні продукти, з виходом 50–78 %, які можуть використовуватися в різних сферах промисловості, техніки та сільського господарства.

10. Представлені в розділі методи переробки хлорорганічних відходів дозволяють одночасно сумісно утилізувати сірко- та сульфідовмісні відходи інших виробництв, для яких на сьогоднішній день відсутній ефективний метод утилізації. Використання каталізаторів міжфазного переносу дозволяє перетворити до 98 % хлорорганічних та сульфідовмісних відходів у малотоксичні полімерні продукти.

11. Оцінка стану та перспектив технології виробництва хлорорганічних продуктів вимагає подальшого детального вивчення та аналізу, тому що вже сьогодні 5–30% всіх фінансових затрат цих виробництв потребує уловлення, очистка, переробка та утилізація хлорорганічних відходів, які при цьому утворюються.

Список літературних джерел

1. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник / Под. ред. Л.А.Ошина. – М.: Химия, 1978. – 624 с., ил.
2. Петров А.А. и др. Органическая химия / Під ред. А.А. Петрова. – Вид. 3-е, – М.: Вища школа, 1973.
3. Технологічний регламент виробництва вінілхлориду і дихлоретану. №594-77, Калуського п/о “Хлорвініл” від 3.06. 1977 р. ст. 770.
4. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – Изд. 2-е. – М.: Химия, 1975. – 734 с.
5. Флид М.Р. Ресурсосберегающие, сбалансированные по хлору технологии получения винилхлорида из этан-этиленового сырья. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.17.04. – М.: НАКРА ПРИНТ, 2002. – 50 с.
6. Курта С.А., Хабер М.В., Микитин І.М. Дослідження роботи промислового катализатора оксіхлорування етилену // Хімічна промисловість України. – 2003. – №2 (55). – С. 9–14.
7. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие для вузов. – 20-е издание исправленное / Под ред. В.А.Рабиновича. – Л.: Химия, 1979. – 720 с.
8. Курта С.А., Микитин І.М., Хабер М.В, Скакун П.Т. Спосіб одержання катализатора оксіхлорування етилену // Заявка на патент України №а 20065 11892 від 12.12. 2005 р.
9. Курта С.А., Микитин І.М., Хабер М.В. Дослідження впливу Fe^{+3} на процес отруєння катализатора $CuCl_2$, нанесеного на $\gamma-Al_2O_3$ // Фізика і хімія твердого тіла. – Івано-Франківськ, 2004. – №4, т.5. – С.804–809.
10. Курта С.А., Микитин І.М., Курта О.С. Будова активних центрів катализаторів $CuCl_2/\gamma-Al_2O_3$. // Фізика і хімія твердого тіла. – Івано-Франківськ, 2008. – №3, т.9. – С. 577–582.
11. Курта С.А., Хабер М.В., Микитин І.М. Розчинність промислового катализатора процесу прямого хлорування етилену та вплив його вмісту на якість 1,2-дихлоретану //Хімічна промисловість України. – 2003. – №6. – С.33–38.
12. С.А.Курта, І.М.Микитин, М.В.Хабер, О.Б.Проник. Дослідно-лабораторна установка для моделювання процесу оксіхлорування етилену // МПК В01J 10/00.. С07С17/08 Патент України на корисну модель № 24933 від 25.07.2007 р. Бюл.№ 7.

13. Василенко Г. Д., Грунін Г. Н. Переробка і використання відходів виробництва присадок до змазок. – Черкаси: НД/ТЕХІМ, 1987. – С.50–56.
14. Микитин І.М., Курта С.А.. Будова реакційних центрів на поверхні дисперсного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з нанесеними хлоридами міді // Матеріали XI міжнародної наукової конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем” (Україна, 7–12 травня 2007 р.). – Івано-Франківськ, 2007. – С.91–92.
15. Курта С.А., Закржевський О.Ю., Курта О.С. Вивчення дегідрохлорування хлорорганічних на границі розділу фаз // Фізика і хімія твердого тіла. ISSN 1729-4428. – Т.7, № 3(2006). – С.523–526.
16. Курта С.А., Чухрій М. Вивчення впливу інгібуючих добавок бензолу та гексахлорбензолу на піроліз 1,2-дихлоретану / Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. Хімія. – 1999. – Вип. 3. – С.157.
17. Курта С.А.. Хабер М.В., Микитин І.М. Розчинність промислового каталізатора процесу прямого хлорування етилену та вплив його вмісту на якість 1,2-дихлоретану // Хімічна промисловість України. – 2003. – №6 (59). – С.33–38.
18. Пат. 4849393 США, МКИ В 01 J27/122. Катализатор и процесс для оксихлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан в псевдосжиженном слое / Eden Jamal S., Cowfer J. A., The B.F. Goodrich Co. – №140272; Заявл. 31.12.87; Опубл. 18.07.89 // Химия РЖ.- 21 Л 218 П.
19. Курта С.А., Хабер М.В. Дослідження ініціюючого впливу хлору на процес піролізу 1,2-дихлоретану / Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. Хімія. – 1999. – Вип.4. – С.148–152.
20. Применение стратегии практической ликвидации к сырью химической промышленности – хлору: Специальное исследование. Сообщение для рабочей группы по практической ликвидации промышленного производства и использования вредных химических веществ / Т.Muir, Т.Eder, Р.Muldoon, S.Lerner / Пер. Е.Маркова. “Байкальская экологическая волна”, 1993. – С.14–15, 9.
21. Коптюг В.А. Химия в интересах устойчивого развития. – Сибирское отделение РАН, 1993. – №1. – С.309.
22. Форд А.М. Химия в интересах устойчивого развития. – Сибирское отделение РАН, 1993. – №1 – С.89.
23. Постійний технологічний регламент цеху по виробництву вінілхлориду. Виконання “Фрідріх Уде” і АТ “Хімінтерінженірінг” В-35/95, 1991–1995. м. Калуш Івано-Франківська обл., ВАТ “Оріана”. – 125 с.
24. Трегер Ю.А., Гужновская Т.Д. Интенсификация хлорорганических производств // Высокоэффективные каталитические системы. Химия. – М., 1989.

25. Измерение содержания диоксинов в остатках летучей золы из печей для сжигания отходов. Ward D. B., Lee P. H., Nasserzadeh V. Measurement of dioxins in waste incinerator fly as residues and their destruction by sintering // *Solid Waste Technol. and Manag.*, 2002, 28, №1, С. 9–15.
26. Дмитриев В. И. // *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*. – №38. – 1988. – С.586.
27. Ayres R. U. // *J. Industrial Ecology*, №2, 1998, С. 91.
28. Абрамова В. И., Крашенникова А. А. Переработка, использование и уничтожение отходов в производстве хлорорганических продуктов. – М.: НИИТЭХИМ, 1977.
29. Трегер Ю.А. // *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*. – №30. – 1985. – С. 242.
30. Мальцева А.С., Фролов Ю.Е., Розловский А.И. // *ЖВХО им. Д.И.Мендеева*. – №27. – 1982. – С.7.
31. Баширова С.Г., Савчук А.М., Соловьева Т.А., Либман В.Я. Химическая промышленность. – №2. – 1990. – С.81.
32. Муганлинский Ф.Ф., Трегер Ю.А., Люшин М.М. Химия и технология галогенорганических соединений. – М.: Химия, 1991.
33. Небезпечні відходи. Спалювання в клінкерних та випалювальних печах / О.П.Мантуло, І.М.Новиков, Ю.М.Сидоренко та ін. // *Хімічна промисловість України*. – №6. – 2004. – С. 41–43.
34. Сидоренко Ю.Н., Мантуло А.П., Цурган А.А. Глубокое окисление хлоруглеводородов в присутствии известняка // *Докл. АН УССР. Серия Б: Геологические, химические и биологические науки*. – К., 1982. – №10. – С.46–48.
35. Сидоренко Ю.Н., Мантуло А.П. // *Хим. технология*. – 1985. – №2. – С.14–15.
36. Ковальчук О.В., Сербін В.В. Дослідження процесу переробки непридатних пестицидів термічним методом // *Збірник наукових праць “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин. Міжнародна науково-практична конференція”*. – Черкаси, 2004. – С.210–211.
37. Экологически чистая технология переработки ТБО / М.Г.Васильев, И.П.Иванов, Б.М.Лапшин, В.А.Чернорот и др. Научно-исследовательский инженерный центр “КРИСТАЛЛ” / *Сборник инвестиционных предложений I Международного инвестиционного конгресса “Новейшие технологии в системе интегральных процессов территорий стран АТР”*, 30 мая – 2 июня 2000 г. Координационный Совет Международного Конгресса территорий стран АТР. – Владивосток: Дальневосточная государственная морская академия, 2000. – 276 с.
38. Патент Российской Федерации № 2087820 опубл. 17. 11. 1987.

39. Патент Российской Федерации № 2111275 опубл. 16. 07. 1996.
40. Патент Российской Федерации № 1819434А3 опубл. 17. 11. 1987.
41. Патент Российской Федерации № 21009215 опубл. 11. 01. 1995.
42. Патент Российской Федерации № 2122155 опубл. 25. 06. 1997.
43. Авторское Свидетельство СССР № 303860 СССР, Реф.Журн.Химии, 1975, Реф.16Н30П.
44. Патент ФРН № 1920848, 1969, Р.Ж.Х, 1974, Реф. 17Н30П.
45. Патент Англии № 1174583, 1969, Р.Ж.Х, 1976, Реф. 2Н13П.
46. Патент Англии №1250894, 1969, Р.Ж.Х, 1972, Реф. 8Н12П.
47. Патент Швейцарии №481012, 1969.
48. Сжигание отходов с концентрированной подачей кислорода для разрушения или отделения вредных веществ. Abfallverbrennung mit Konzentriertem Sauerstoff unter Zerstörung bzw Abtrennung der Schadstoffe / Ringel H. // Chem. – Ind. – Techn. – 1992, №9. – С.791–792.
49. Диоксины в окружающей среде. Докл. Межведомственной рабочей группы по полихлорированным дибензо-пара-диоксинам (ПХДД) и полихлорированным дибензо-фуранам (ПХДФ). Научный доклад по загрязнению №27. – Лондон, 1989.
50. Вредные вещества в промышленности. Органические вещества. – Изд. 7-е / Под общ. ред. Н.В.Лазарева и Э.Н.Левиной. – Л.: Химия, 1976. – Т. 1. – 592 с; Т. 2. – 624 с.
51. Современные состояния исследований в области контроля за диоксинами. Такэнака Махао. Seifuti daijesuto = Safety and Health Dig. 2001. – 47, №5. – С.27–37.
52. Федоров Л.А. В Уфе знают про диоксины // Проблемы химической безопасности. Химия и жизнь. Сообщение UCS-INFO 819, 4 января 2001.
53. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. – М.: Наука, 1993. – 266 с.
54. Воздушная и неводушная эмиссия полихлорированных дибензо-пара-диоксинов и дибензофуранов / И.Р.Хасанова, Ф.Ф.Хизбуллин, Л.Н.Чернова и др. // Башкирский экологический вестник. – 1999, №4. – С.39–43.
55. Печь для сжигания хлорорганических отходов. Pierre L. Des dechets chlores pour amortir l'incinerateur // Usine nouv. – 1991. – №2338. – С.100.
56. Копорев О.А., Занавескин Л.Н. Переработка жидких отходов хлорорганических производств методом каталитического окисления. // Успехи в химии и химической технологии: Тез. докл. 15 Междунар. конференции молодых ученых по

- химии и химической технологии “МКХТ-2001”. – М., 2001. – Т. 15, Вып. 4; М.: Изд-во РХТУ, 2001. – С.106–109.
57. Утилизация связанного хлора из компонентов отходов производства хлорорганических продуктов / М.А.Гликин, Д.А.Кутакова, В.В.Семиборода и др. // Тез. докл. “2-й Международный конгресс по управлению отходами Вэйст-Тэк-2001” (Москва, 5–8 июня 2001) . – М.: СИБИКО Инт., 2001. – С.180–181.
58. Новый катализатор для процессов окисления хлорсодержащих органических соединений. Kim Dae-Chul, Ihm Son-Ki. Application of spinel-type cobalt chromite as a novel catalyst for combustion of chlorinated organic pollutants // Environ. Sci. and Technol. – 2001, 35, №1. – С.222–226.
59. Конорев О.А. Реактор для окисления хлорорганических отходов в псевдосжиженном слое катализатора. Автореф. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук: 2003. – М.: Московский государственный университет инженерной экологии, 2003. – С.15.
60. Химическое окисление хлорорганических соединений перекисью водорода в присутствии песка. Ravi Kumar Jeseeph X., Gurol Mirat D. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand // Environ. Sci. and Technol. – 1994. – 28, №3. – С.394–400.
61. Авторское Свидетельство СССР № 695685, Бюлл. изобр., №41, 20. 1979.
62. Авторское Свидетельство СССР № 556830, Бюлл. изобр., №17, 23. 1977.
63. Чухаджян Г.А., Бабаян Н.Т. Способ и технология получения хлоропрена из бутадиена // Инструкция НПО “Наирит”. – Ереван, 1980. – С.155, 156, 179.
64. Авторское Свидетельство СССР №114120, Бюлл. изобр. №27, 1988.
65. S.Kohjiya., Y. Imoto., S. Yatashita. Polymer J., //vol.18, №3, 1986, p.203-210.
66. Авторское Свидетельство СССР №303860, Реф.Журн.Химии, 1975, Реф.16Н30П
67. Khaliullin A. K., Trofimova K. S., Voronkov M. G. Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 153–154, 1999. – С. 421.
68. Гидрогенолиз полихлорорганических соединений в присутствии биметаллических катализаторов / В.И.Симагина, И.В.Стойнова, А.Г.Генцлер и др. // Тез. докл. 4 Всероссийского симпозиума по органической химии “Органическая химия – упадок или возрождение?” (теплоход Москва–Углич, 5–7 июля 2003). – М.: Cambridge Corporation, 2003. – С.142.
69. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А. Способ утилизации хлоруглеродов и их смесей на Ni- и Co- содержащих катализаторах // Региональный научно-практический семинар “Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности” (Казань, 26–28 ноября, 2002). – Казань: Уни-ПРЕСС, 2002. – С. 118.

70. Процесс переработки хлорорганических отходов в производстве хлорбензола / В.А.Аверьянов, Л.Н.Занавескин, С.А.Попов // Химия и химические продукты: Тез. докл. Отчетной конференции Российского химико-технологического университета (Москва, 2001). – М.: Изд-во РХТУ, 2002. – С.58.
71. Термический гидрогенолиз галоидированных органических соединений. Louw Robert, Milder Peter. Gas-phase and activated carbon mediated thermal hydrogenolysis of halogenated organics // J. Environ Sci. and Health A. – 1990, – 25, №5. – С.555–569.
72. Технология аммиачного восстановления хлорсодержащих веществ / А.Д.Зорин, Е.Н.Каратаев, Л.В.Степанова и др. (НИИ Химии ИНГУ) // Тез. докл. Международного симпозиума “Контроль и реабилитация окружающей среды” (Томск, 17–19 июня, 1998). – Томск, 1998. – С.182.
73. Дубовой Л.И., Адитайс Э.Р., Берлин Э.Р., Трегер Ю.А. // Химическая промышленность. – 1982. – №11. – С.18–19.
74. Мазанко А.Ф., Антонов В.Н., Рожков В.И., Заликин А.А. // Химическая промышленность. – 1986. – №5. – С.272–275.
75. Мальцева А.С., Фролов Ю.Е., Жарова Н.Н., Розловский А.И. // Химическая промышленность. – 1984. – №1. – С.19–22.
76. Курта С.А., Закржевський О.Ю., Курта О.С. Екологічна ресурсозберігаюча технологія сумісної утилізації хлорорганічних та сульфідовмісних відходів // Матеріали наук. практичної конференції “Екологічні проблеми промислових підприємств і перспективи їх вирішення в рамках співробітництва з Євросоюзом” (Україна, м.Поляна Закарп. обл., 19–23 лютого 2007 р.). – К.: Знання, 2007. – С.70–71.
77. Курта С.А., Закржевський О.Ю., Скакун П.Т., Курта О.С. Спосіб утилізації хлорорганічних відходів. МПК C07C17/25, C07C21/00. Патент України на корисну модель №21838 від 10.04.2007 р. Бюл.№4
78. Курта С.А., Закржевський О.Ю., Хабер М.В., Курта М.С. Заявка на патент України на винахід “Спосіб виділення вінілхлориду та вініліденхлориду з хлорорганічних відходів лужним дегідрохлоруванням” №a2006 03302 від 27.03.2006.
79. Патент України на корисну модель “Спосіб переробки хлорорганічних відходів шляхом співполімеризації продуктів, їх дегідрохлорування з ненасиченими мономерами в присутності каталізаторів” №24612 / Курта С.А., Закржевський О.Ю., Скакун П.Т., Курта О.С. МПК C08G 11/02. опуб. 10.07.2007 р. Б.№10,2007 р.

80. Способ разложения хлорированных ароматических вредных веществ с помощью слизевых грибов. Патент ФРГ № 4115351. 0; опубл. 12. 11. 92.
81. Эффективная для окружающей среды очистка отходящего воздуха от хлоруглеводородов с помощью биофильтров. Buser M. O Koeffiziente Reinigung von Chlorkohlenwasserstoffen aus Abluft mit Hilfe eines adaptierten Bio-Tricklingfilters // Chem. Ing. – Techn., 2002, 74, №5. – С.632.
82. Ризнич И. И., Томили А. М. Результаты опытно-фильтрационных работ по локализации ореола загрязнения подземных вод хлорорганическими отходами // Материалы 2-й Республиканской научно-практической конференции “Проблемы захоронения промотходов” (Саратов, 17–20 сентября, 2001). – Саратов: Научн. книга, 2001. – С.84.
83. Жигалин А.Д. К вопросу о захоронении высокотоксичных и радиоактивных отходов // Материалы международной конференции “Экология северных территорий России. Проблемы, прогноз ситуации, пути развития, решения” (Архангельск, 17–22 июня, 2002). – Архангельск: Изд-во Института экологических проблем Севера УРО РАН, 2002. – С.134–137.
84. Вивчення властивостей ХОВ з виробництва 1,2-дихлоретану / С.А.Курта, О.Ю.Закржевський // Вісник Прикарпатського університету. – Івано-Франківськ, 2004. – Вип.IV. – С.47–49.
85. Kurta S., Zakrzhevsky A. / Utilization of the chlororganic waste by the method polymerization of there // III Polish-Ukrainian Conference “Polymers of special applications”, Radom, Poland, 2004, p. 9.
86. Закржевський О., Курта С.А. Дослідження процесу ректифікації хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду // Восточно-європейський журнал передових технологій. // №6/3(24) 2006 р. – С.41–45.
87. Курта С.А., Закржевський О.Ю. Технологічні особливості переробки хлорорганічних відходів шляхом їх сополімеризації з ненасиченою фракцією C_5-C_9 , Курта М.С. // Східно-Європейський журнал передових технологій, 2007.
88. Воронов М.Г., Татарова Л.А., Трофимова К.С., Верховина Е.Н., Халиуллин А.К. Переработка промышленных хлор- и серосодержащих отходов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – 9 (№3). – С.393–403
89. Закржевский А.Ю., Курта С.А. Получение тиоколоподобных полимеров из хлорорганических отходов производства 1,2-дихлорэтана. // Тези доп. III Всеукраїнської конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – Харків, 2005. – С.42.

90. Курта С.А., Закржевський О.Ю. Вивчення сумісної утилізації сірковмісних і хлорорганічних відходів // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ, 2006. – №2. – С.158–161.
91. Курта С.А., Закржевський О.Ю., Хабер М.В., Курта О.С. Хлорорганічні відходи, синтез та властивості сірковмісних полімерів на їхній основі // Хімічна промисловість України. – 2007. – №1(78). – С.49–55.
92. Патент України на корисну модель “Спосіб утилізації хлорорганічних відходів” / Курта С.А., Закржевський О.Ю., Скакун П. Т., Курта О.С., №2138, МКП С07С17/25,21/00, заяв. 28.08. 2006,опуб.10.04.2007 р., Бюл.№7.2007 р.
93. Халиуллин А. К., Султангареев Р. Г., Халиуллина О. А. и др. // Журнал органической химии. – 1994. – №30. – С.1825.
94. Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков. – М: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959. – С.487–488.
95. Синтетический каучук / Под. ред. И.В.Гармонова. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983. – С.472–474.
96. Пат. 52922703 США, МКИ В 01 J23/72, В 01 J 23/78. Катализатор и процесс для оксихлорирования этилена до этилендихлорида / Young George H., Cowler Joseph A., Johnston Victor J., The Geon Co. – №920721; Заявл. 28.07.92; Опубл. 08.03.94 // Химия РЖ. - 9 Л 85 П.
97. Андреас Ф., Гребе К. Химия и технология пропилена: Пер. с нем. – Л.: Химия, 1973. – 367 с.
98. Бадасян Е.Б., Рахманькова Т.Н. Основы технологии синтеза хлоропренового каучука. – М.: Химия, 1971. – 200 с.
99. Безобразов Ю.Н., Молчанов А.В., Гар К.А. Гексахлоран, его свойства, получение и применение. – М.: Госхимиздат, 1958. – 315 с.
100. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – Изд. 2-е. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
101. Вацулик П. Химия мономеров. – Т. 1. Пер. с чешск. / Под ред. И.Л.Кнунянца. – М.: Издательство, 1960. – 738 с.
102. Гордон Г.Я. Хлористый винилиден и его сополимеры. – М., Госхимиздат, 1957. – 123 с.
103. Горшин С.Н., Телятникова Б.Н. Пентахлор фенол и его применение для защиты древесины. – М.: Госхимиздат, 1962. – 213 с.
104. Гофманн В. Вулканизация и вулканизирующие агенты: Пер. с нем. / Под ред. И.Я.Поддубного. – Л.: Химия, 1968. – 461 с.

105. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 472 с.
106. Киевский М.И., Лерман Е.А. Очистка сточных вод хлорных производств. – К.: Техника, 1970. – 150 с.
107. Мамедов М. Винилхлорид. – Баку: Азернешр, 1964. – 128 с.
108. Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. – М., 1974. – С.766.
109. Получение и свойства поливинилхлорида / Под ред. Е.Н.Зильбермана. – М.: Химия, 1968. – 432 с.
110. Справочник химика. – Изд. 3-е. – Л.: Химия, 1971. – Т.1. – 1071 с; Т.2. – 1168 с.
111. Трегер Ю.А., Пименов И.Ф., Гольфанд Т.А. Справочник по физико-химическим свойствам хлоралифатических соединений C_1-C_5 . – Л.: Химия, 1973.
112. Якименко Л.М., Пасманик М.И. Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов. – Изд. 2-е. – М.: Химия, 1976. – 440 с.
113. Brooks G. T. Chlorinated Insecticides, v. 1. Technology and application. Cleveland, CRC Press, 1974. – 258 p.
114. Патент № 2167141 МКИ С1, заяв. 08.10.1999 р., Росія.
115. Патент №2167140 МКИ С1, заяв. 08.10.1999 р., Росія.
116. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. – Л.: Химия, 1975. – С.185–202.
117. S.Kurta., A.Zakrhevsky, M.Kurta. Utilization of chloroorganic waste by their catalytic copolymerization. // Polimery. ISSN0032-2725 // Polska, 2007. – 52, №1. – P.51–55.
118. S.Kurta, A.Zakrhevsky, M.Chaber. Utilization of chloroorganic waste by method their catalytic copolymerization. // Polymers of special applications // Radom university of technology. – Radom (Polska), 2007, monografie ISSN 1642-5278. – P.100–107.
119. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія та технологія високомолекулярних речовин: навчально-методичний посібник. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2006. – 132 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. №25394 від 20.08.2008 р.
120. Закржевський О.Ю., Курта С.А. Переробка хлороорганічних відходів промислового виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення. Збірник наукових статей III Міжнародної наук. конференції (Алушта, АР Крим, 10–14 вересня 2007 р.) . – Харків, 2007. – Т.ІІ. – С.24–27.
121. Курта С.А. Наповнювачі-синтез властивості та використання. // Навчальний посібник. ISBN 947-966-640-337-0, вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. ім.

- В.Стефаника, м.Івано-Франківськ, 2012р.-296с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 52698, від 19.12.2013 р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
122. Федорченко С.В., Курта С.А. Хроматографічні методи аналізу // Навчальний посібник. УДК 543.544, ББК24.471, вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. ім. В.Стефаника, м.Івано-Франківськ, 2012р.-146с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 52697, від 19.12.2013 р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
123. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 52578, від 13.12.2013 р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
124. Курта С.А., Микитин І.М., Курта О.С. Характеристика та активність каталізаторів окислювального хлорування етилену різного походження. // Фізика і хімія твердого тіла. - Івано-Франківськ, -2008, №1, т.9 с. 143-148.
125. Курта С.А., Микитин І.М., Курта О.С. Будова активних центрів каталізаторів $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. // Фізика і хімія твердого тіла. Івано-Франківськ, -2008, №3, т.9 с. 577-582.
126. Курта С.А., Закржевський О.Ю., Курта О.С. Методи утилізації хлорорганічних та сульфідовмісних відходів // Екологія и промышленность, №1, 2009р., с.64-68.
127. Курта С.А. Екологічні ресурсозберігаючі технології утилізації хлорорганічних відходів. Вісник НІАЦ НАТО Прикарпатського нац. У-ту. Ім. В.Стефаника МОН України, №3 с.94-101, видав. "Симфонія форте" м. Івано-Франківськ 2009 р.
128. С.А.Курта, О.Ю.Закржевський, М.С.Курта, О.Л.Воронич, Н.В. Іванишак // Поліконденсація хлорорганічних та сульфідовмісних відходів на поверхні розділу фаз. // Фізика і хімія твердого тіла. Івано-Франківськ. ISSN 1729-4428 // 2010р., т.11, №3, с.696-701.
129. С.А.Курта. Исследование активных центров промышленных катализаторов окислительного хлорирования этилена на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Катализ в промышленности, №2 2011 г. с. 15-21. Изд. ЗАО «Калвис» г.Москва, Россия ISSN 1816-0387.
130. Sergey Kurta . Catalysis of ethylene oxychlorination into 1,2-dichloroethane in the presence of $\text{CuCl}_2/\text{CuCl}$ active centres on the surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // CHEMISTRY

& CHEMICAL TECHNOLOGY / Vol. 6, No.1, 2012.p.1-8. ISSN: 1996-4196.
Publisher. Nat .. Univ "Lviv Polytechnic" str. Bandera, 12, Lviv, Ukraine, 79013.

131. С.А.Курта, Т.Р.Татарчук, І.М.Микитин. Кристалоквазіхімічний механізм каталізу окисного хлорування етилену // Український хімічний журнал, вид. ІЗНХ НАН України м. Київ, т.79, № 6, 2013 р. с.101-106.
132. Kurta S.A., Volinsky A.A., Kurta M.S. // Environmentally-friendly organochlorine waste processing and recycling // Journal of Cleaner Production, volume 54, issue , year 2013, pp. 150 – 156. USA.
133. Курта С.А. Механізм окислювального хлорування етилену на поверхні каталізаторів // Матеріали І Української конференції “Реакції окислення. Наука і технологія”. 6–9.09. 2010 р.м. Рубіжне Україна.с. 75-77.
134. Курта С.А. Екологічні, ресурсозберігаючі технології синтезу 1,2-дихлоретану, вінілхлориду та утилізації хлорорганічних відходів // Матеріали міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (АРСТОС), Україна, Львів, 6–8 листопада 2012р. с.65.
135. Kurta S.A.,Tatarchuk T.R., Mykutyin I.M. Crystalquasichemical Mechanism of Catalysis in the Surface Layer of Nanostructures CuCln/Al₂O₃. XIV international conference on physics and technology of thin films and nanosystems. 20-25.05.2013 , Ivano-Frankivsk, Ukraine, p.496.
136. Курта С.А.,Микитин І.М., Федорченко С.В. Екологічні ресурсозберігаючі технології синтезу органічних продуктів з рециклінгом відходів виробництва // Zbior raportow naukowych konferencji “Wplyw badan naukowych” 28-30.04.2013, Bydgoszcz, Polska p.99-100.
137. Kurta S. A. The mechanism of catalysis of oxidative chlorination of ethylene in nanostructural surface layer CuCln/Al₂O. // The International research and practice Conference “Nano-technology and nanomaterials (NANO-2013)”, 29.08 – 01.09. 2013, Radison Blu Re-sort Hotel Bukovel,Ukraine, p.315-316.

Абетковий показчик

1. Алілхлорид – 127
2. Бензальхлорид (Бензиліден хлористий, Дихлорметилбензол, α,α -Дихлортолуол) – 183
3. Бензоїл хлористий (Бензоїлхлорид, Бензоїл хлористий, Бензолкарбонілхлорид, Хлорангідрид бензойної кислоти) – 176
4. Бензойна кислота – 176
5. Бензолкарбонілхлорид – 176
6. Боноформ – 83
7. Вестрон – 83
8. Вінілхлорид – ВХ
(Монохлоретилен, Хлористий вініл, Хлоретен) – 94
9. Галовакс (Поліхлорнафталіни, Три-і тетрахлорнафталін) – 186
10. Гексахлорбутадиєн – 1,3
(Перхлорбутадиєн) – 134
11. Гексахлорциклопентадиєн
(Перхлорциклопентадиєн) – 138
12. Гексахлоретан (Гексоран, Перхлоретан) – 91
13. Гептахлор (1-екзо-4,5,6,7,8,8-Гепта-хлор-3а,4,7,7а-Тетрагідро-4,7-метаноінден, Е-3314, Velsicol-104) – 188
14. Дихлорамід *n*-хлорбензолсульфо кислоти – 168
15. Дихлорамін ХБ (Дихлорамід *n*-хлор бензолсульфо кислоти) – 168
16. Дихлорметан – 22
17. Дихлорметилбензол – 183
18. 1,4-Дихлорнафталін – 187
19. 1,5-Дихлорнафталін – 187
20. Дихлороцтова кислота
(Дихлоретанова кислота) – 161
21. 1,2-Дихлоретан, 1,2-ДХЕ (*сим*-Дихлоретан, Хлористий етилен, Етилендихлорид) – 47
22. Дихлоретанова кислота – 161
23. Додекахлорпентациклодекан – 194
24. Діоксин – 221
25. Етилендихлорид – 47
26. Етилентетрахлорид – 83
27. Етилхлорид – 37
28. Метиленхлорид (Дихлорметан, Фреон-30, Хладон-30, Хлористий метилен) – 22
29. Метилхлорид – 17
30. Мірекс (Додекахлорпентацикло [5,3,0,0^{2в}, O^{3,9}, O^{4,8}] декан, Перхлордигомокубан, GC-1283) – 194
31. Монохлорамін Т (Натрієва сіль хлораміду *n*-толуолсульфо кислоти, N-Хлортолуолсульфаміднатрій) – 180

- 32. Монохлорамін ХБ** (Натрієва сіль хлораміду *n*-хлорбензолсульфокислоти) – **168**
- 33. Монохлорацетилхлорид** (Хлорангідрид монохлороцтової кислоти) – **159**
- 34. Монохлороцтова кислота** (Хлоретанова кислота) – **158**
- 35. Монохлоретилен** – **94**
- 36. Натрієва сіль хлораміду *n*-хлорбензолсульфокислоти** – **168**
- 37. Октахлорциклопентен** – **191**
- 38. ОХЕ- оксіхлорува. етилену** – **49**
- 39. Пенталін** (Пентахлоретан) – **88**
- 40. Пентахлоретан** (Пенталін) – **88**
- 41. Перхлорбутадиєн** – **134**
- 42. Перхлордигомокубан** – **194**
- 43. Перхлорметан** – **31**
- 44. Перхлорциклопентадиєн** – **138**
- 45. Перхлоретан** – **83**
- 46. Перхлоретилен** (Тетрахлоретен, Тетрахлоретилен, Етилентетрахлорид) – **83**
- 47. Поліхлордифеніли** – **196**
- 48. Поліхлорнафталіни** – **186**
- 49. Совол** (Поліхлордифеніли, Тетра- і пентахлордифеніли суміш) – **196**
- 50. Трихлорацетальдегід** – **150**
- 51. 1,1,3-Трихлорацетон** – **155**
- 52. Трихлороцтова кислота** – **163**
- 53. Трихлоретилен** (ТХЕтен.) – **117**
- 54. Трихлороцтовий альдегід** – **150**
- 55. Тетрахлорметан** – **31**
- 56. 1,1,1,2-Тетрахлоретан** (Ацетилідентетрахлорид, *несим*-Тетрахлоретан) – **83**
- 57. 1,1,2,2-Тетрахлоретан** (Ацетилентетрахлорид, Ацетозол, Боноформ, Вестрон, *сим*-Тетрахлоретан, Целлон) – **83**
- 58. *несим*-Тетрахлоретан** – **84**
- 59. *сим*-Тетрахлоретан** – **85**
- 60. Тетрахлоретен** – **123**
- 61. Тетрахлоретилен** – **123**
- 62. 1,1,2-Трихлоретан** (β -Трихлоретан, Хлоретилідендихлорид) – **79**
- 63. Три- і тетрахлорнафталіни суміш** – **186**
- 64. Хладон-10** – **31**
- 65. Хладон-20** – **26**
- 66. Хладон-30** - **22**
- 67. Хладон-40** – **17**
- 68. Хлораль** (Трихлорацетальдегід, Трихлороцтовий альдегід) – **150**
- 69. Хлорангідрид дихлороцтової кислоти** – **162**
- 70. Хлорангідрид монохлороцтової кислоти** - **161**
- 71. Хлорангідрид оцтової кисл.** – **161**
- 72. *n*-Хлорбензолсульфамід** (Амід *n*-хлорбензолсульфокислоти) – **169**
- 73. 2-Хлорбутадиєн-1,3** – **135**
- 74. Хлоргідрин етиленгліколю** – **42**

- 75. Хлористий аліл (3-Хлорпропен-1, Алілхлорид, Хлористий пропілен) – 127**
- 76. Хлористий ацетил – 161**
- 77. Хлористий вініл – 94**
- 78. Хлористий вініліден – 111**
- 79. Хлористий метил (Метилхлорид, Фреон-40, Хладон-40, Хлорметан) – 17**
- 80. Хлористий метилен – 22**
- 81. Хлористий етил (Хлоретан, Етилхлорид) – 37**
- 82. Хлоропрен (2-Хлорбутадієн-1,3, β-Хлоропрен – 144**
- 83. Хлороформ (Трихлорметан, Фреон-20, Хладон-20) – 31**
- 84. Хлоретан – 47**
- 85. Хлоретанова кислота – 160**
- 86. 2-Хлоретанол – 42**
- 87. Хлоретен – 94**
- 88. Хлоретилідендихлорид – 111**
- 89. β-Хлоретиловий спирт – 42**
- 90. 3-Хлорпропен-1 – 144**
- 91. ХОВ-хлорорганічні відходи – 206**
- 92. Фреон-10 – 31**
- 93. Фреон-20 – 26**
- 94. Фреон-30 – 22**
- 95. Фреон-40 – 17**
- 96. Фосген – 226**
- 97. Целон – 72**
- 98. Чотирьохлористий вуглець (Перхлорметан, Тетрахлорметан, Фреон-10, Хладон-10) – 31**
- 99. Е-3314 – 188**
- 100. GC-1283 – 178**
- 101. Velsicol-104 – 194**

Наукове видання

КУРТА Сергій Андрійович

**ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ
ХЛОРООРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

Монографія

В авторській редакції

Головний редактор – **Головчак Василь Михайлович**

Літературна редакція – **Логойда Ганна Олексіївна**

Комп'ютерна верстка – **Яремко Віра Дмитрівна**

Підп. до друку 30.12.2008. Формат 60x84/16. Папір офсетний.

Гарнітура “Times New Roman”. Ум. друк. арк. 15,85.

Тираж 300 пр. Зам. № 137.

ISBN 978-966-640-255-7

Видавець і виготовлювач
Видавництво “Плай” ЦІТ

Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника

76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери, 1

Тел. 71-56-22. E-mail: vdvcit@pu.if.ua.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 2718 від 12.12.2006.