

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ
ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ КОКСОВОГО ГАЗА

А. М. МИРОШНИКОВ, В. В. КЛЕЩЕВА, Е. И. СИДОРОВИЧ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

На Кемеровском азототуковом заводе для производства дихлорэтана (ДХЭ) используется этиленовая фракция, получаемая разделением коксового газа при низких температурах по методу Линде. Товарный продукт при этом соответствовал требованиям только низшего сорта ДХЭ.

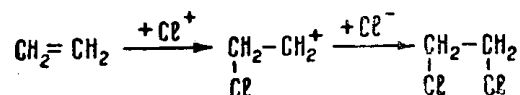
Повышение качества товарного ДХЭ ставило вопрос о точном определении качественного и количественного состава примесей в реакционной массе и изучении путей их образования с целью последующего отделения от основного продукта.

Авторами проведены анализы сырья, товарного ДХЭ, отходов производства и непрореагировавших остатков. Для этой цели был использован комплекс классических методов аналитического контроля в сочетании с газовой хроматографией (газо-жидкостной и газо-адсорбционной). Результаты анализов сведены в табл. 1.

Условия хроматографических анализов приведены в табл. 2. Хроматограммы рассчитывались по методу внутреннего нормирования с применением выведенных коэффициентов чувствительности [9, 10].

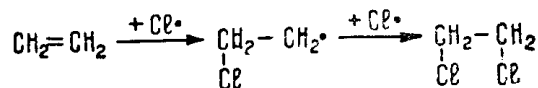
Требования по повышению качества товарного ДХЭ и увеличения его выхода не могли быть выполнены без знания механизма реакций хлорирования этиленовой фракции. Достаточно полные литературные данные по хлорированию этиленосодержащего сырья, близкого по составу к этиленовой фракции, отсутствуют. Но есть указания [3, 6], что высшие гомологи этилена хлорируются в первую очередь. Хлорирование чистого этилена изучалось многократно. Доказано, что присоединение хлора к этилену может происходить по реакциям двух типов [1]:

Ионный тип реакции



Радикальный тип реакции

а) в отсутствие перекисей

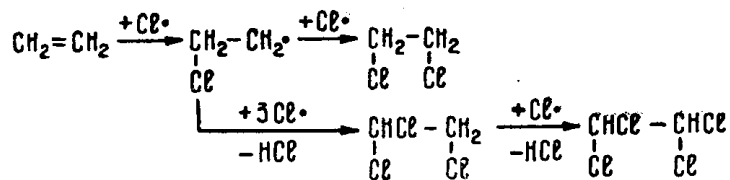


Анализы сырья и продуктов производства дихлорэтана, %

Газообразные продукты		Жидкие продукты					
наименование компонентов	этиленовая фракция	абгаз	наименование компонентов	ДХЭ-сырец	ДХЭ-товарный	растворитель	кубовые
Этилен	38—44	6—10	Хлорметаны	0,1—0,3	—	—	—
Пропилен	1—5	—	Дихлорэтан	88—92	92—96	39—75	30—45
Н. бутилен изобутилен 2,3-бутилен дивинил	0,1—0,5	—	Дихлорпропан 1,2-дихлорбутан 2,3-дихлорбутан 2,3'-дихлорбутан (мезо)	0,2—0,5	следы	0,1—0,3	1—5
Ацетилен	0,3—0,7	0,5—0,7	Тетрахлорэтан	1	—	0,1—0,6	0,8—3
Пределные углеводороды C ₁ —C ₅	40—50	64—78	Гексахлорэтан	*	—	*	*
	0,2—0,6	1,5—2,5	Хлорбензол	0,1—0,2	—	0,03—0,15	2—5
Кислород	2	4—7	Хлорекс	0,1—0,3	—	—	0,7—2
Азот	2—5	5—10					
Водород	2	2—4					
Окись углерода	—	2—3					
Хлористый водород	—	20—60 г/м ³					
Дихлорэтан	—	следы					
Вода	1—2 г/м ³						

* Качественное определение.

б) в присутствии перекисей



Наряду с реакцией присоединения идет реакция замещения. Ни один из авторов не дает четкого разграничения типов реакций и совершенно не учитывает присутствия перекисей при промышленном хлорировании [1].

Таблица 2

Условия хроматографических анализов

Характеристики анализа	Газ		Жидкость	
	приборы		приборы	
	ХТ-2М	Gach 21	GCHF 18/2	ЖЖ-3С катарометр
Колонка	<i>l</i> =6 м, Ф=4 мм	<i>l</i> =8 м, Ф=6 мм	<i>l</i> =3 м, Ф=6 мм	<i>l</i> =4,5 м, Ф 4 мм
Носитель	Al ₂ O ₃	Инд. 600	Инд. 600	Инд. 600
Неподвижная фаза	Триэтилен-гликоль	Эфир Н-масл. кислоты	Силиконовое масло	Силиконовое масло
Сила тока	—	250 ма	200 ма	300 ма
Газ носитель	Воздух	Водород	Гелий, водород	Гелий, водород
Температура термостата	—	20°C	75°C	100°C
Объем пробы	2 мл	до 10 мл	0,04—0,06 мл	0,03—0,06 мл

Данная причина является, видимо, основой различных взглядов ряда авторов на химизм получения ДХЭ и оформление технологического процесса. При этом рекомендуется проводить процесс в условиях часто довольно противоречивых. Например, по одним данным температура хлорирования должна быть не выше 20—30°C [3], а по другим—80—120°C (в гомогенной среде) и даже 150°C (в гетерогенной среде) [7, 8]. Рекомендуют проводить реакцию при избытке этилена [3, 4, 6] и при избытке хлора [3, 4], в безводной среде [8] и в присутствии влаги [3], без добавления катализаторов [3] и в их присутствии [3, 7, 8]. При нашем исследовании в ДХЭ-сырце обнаружен ряд продуктов, образование которых не укладывается в схему хлорирования этилена (табл. 3). Например, замечено образование хлорзамещенных метана, хотя исходное сырье в своем составе метана не содержит. Этот факт указывает на протекание реакции хлоринолиза уже при низких температурах. Вода, по-видимому, ускоряет этот процесс, так как при проведении реакции в водной среде (гипохлорирование) хлорзамещенных метана образуется на порядок больше.

Результаты анализов дихлорэтана-сырца

Характеристика ДХЭ-сырца	Содержание (в %) компонентов в пробах											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Хлорметаны	0,1	0,12			0,2	0,06	0,35	0,04	0,07		0,27	
1,2-дихлорэтан	91,75	91,6	91,2	89,6	89,1	90,9	87,89	90,2	89,9	83,2	90,6	90,21
1,2-дихлорпропан	6,21	6,35	6,22	6,9	7,0	7,57	7,67	8,2	8,4	13,08	4,48	8,19
Дихлорбутаны	0,13	0,13	0,16	0,32	0,30	0,18	0,21	0,13	0,16	0,29	0,23	0,2
Хлорбензол	0,09	0,07	0,09	0,17	—	0,07	0,1	0,1	0,07	0,23	0,13	0,06
Трихлорэтан	0,98	1,01	1,36	1,75	1,59	0,35	3,11	0,46	0,43	1,32	3,12	0,33
Тетрахлорэтан	0,65	0,68	0,85	1,02	0,97	0,8	0,89	0,91	0,92	1,39	0,87	0,91
Этилен в абгазе	5	18	—	—	—	3	10	8	9	—	—	8,3
Содержание Fe, г/л	—	0,027	0,046	—	0,083	—	0,048	—	0,061	—	0,039	—
Вода	—	0,028	—	0,058	0,023	—	0,02	—	—	—	0,044	—
Электропроводность	1,3	1,3	—	—	2,64	3,86	—	—	—	—	—	2,64
Удельный вес d ₄ ²⁰	1,250	1,248	1,250	1,254	1,249	1,250	1,251	—	1,249	—	1,257	1,249

Интересно отметить также появление хлорбензола в продуктах реакции, хотя в исходном сырье бензол отсутствовал. По-видимому, образование хлорбензола происходит через этиленхлоргидрин, так как проведенные нами опыты по хлорированию окиси этилена в среде ДХЭ подтвердили образование хлорбензола.

Во многих пробах содержание тетрахлорэтана больше, чем трихлорэтана, следовательно, образование тетрахлорэтана происходит не только за счет реакции металепсии. Так как ацетилен, имеющийся в сырье, в реакции не участвует (общее содержание его во фракции не изменяется), то источником тетра- (а также пента- и гекса-) хлорэтанов, по-видимому, являются радикалы $\text{CHCl}_2\cdot$ и $\text{CHCl}_3\cdot$, которые могут быть также причиной образования хлорпроизводных метана. Характерно, что увеличение содержания легкой фракции (преимущественно хлорзамещенных метана) в продуктах хлорирования происходит одновременно с ростом количества высокохлорированных углеводородов (табл. 3, пробы 5, 7, 11). В известных пределах добавки солей железа (0,02—0,085 г/л) и воды (0,02—0,058%) не оказывают заметного влияния на результаты хлорирования. Содержание этилена в абгазах в пределах 3—18% не отражается на составе продуктов хлорирования. Замечено также, что увеличение электропроводности ДХЭ-сырца связано с увеличением количества продуктов присоединения.

Данные, полученные в наших исследованиях, позволяют предполагать, что при хлорировании этиленовой фракции имеют место оба механизма, от которых зависит состав продуктов реакции.

Поскольку развитию ионного типа реакции присоединения способствует увеличение концентрации ионов в растворе и повышение электропроводности, нами было проверено влияние добавок хлорного железа и воды. Опыты показали, что активность хлорного железа увеличивается в присутствии воды, что отражается и на увеличении электропроводности системы (рис. 1). При добавлении хлорного железа с водой обычно происходит снижение удельного веса ДХЭ сырца, т. е. уменьшается количество полихлорзамещенных, в отсутствие же воды с FeCl_3 наблюдается рост удельного веса сырца.

Добавка воды в пределах растворимости увеличивает электропроводность, но при дальнейшем увеличении ее содержания она выделяется в отдельную фазу, гидролизует хлорное железо и экстрагирует ионы из органической фазы, что приводит к снижению активности хлорного железа. Замечено, что хлористый цинк каталитической активностью не обладает.

Развитию радикального механизма реакции хлорирования благоприятствует повышение температуры, а также присутствие полихлоридов, которые легче распадаются на радикалы, чем моно- и дихлорпроизводные. Металлы переменной валентности, в том числе железо, могут быть также источниками радикалов. Поскольку установлено, что реакции хлорирования могут быть разветвленными цепными [2], то основной задачей при хлорировании этиленовой фракции является предотвраще-

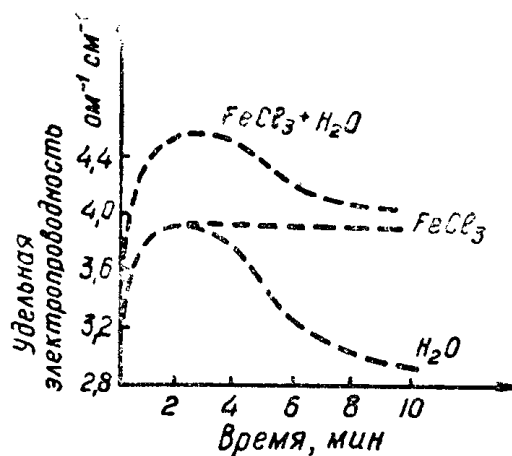


Рис. 1.

ние (или хотя бы ослабление) развития разветвленной цепной реакции, при которой этилен расходуется не только на образование дихлорэтана, но и на другие продукты, например, хлорзамещенные метаны. Это можно сделать либо путем ускорения ионного процесса, что было проверено нами на примере хлорного железа и воды, либо путем торможения цепных реакций добавкой ингибиторов. Нами установлено, что, например, добавка фенола увеличивает выход дихлорэтана на прореагировавший этилен. Учитывая, что металлы переменной валентности могут служить инициаторами как ионной, так и радикальной реакции, необходимо поддерживать концентрацию катализатора в состоянии наибольшей электропроводности системы.

Выводы

1. Исследован состав сырья, продуктов реакции и непрореагировавших остатков в производстве дихлорэтана хлорированием этиленовой фракции коксового газа.
2. Показано, что состав продуктов реакции зависит от соотношения ионного и радикального механизмов реакции и может регулироваться составом сырья и добавками катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Реутов. Теоретические основы органической химии. МГУ, 1964.
2. Б. А. Кренцель. Хлорирование парафиновых углеводородов. Наука, 1964.
3. А. И. Бродович. Этилен коксового газа как сырье для органического синтеза. Металлургиздат, 1963.
4. Ф. Азингер. Химия и технология моноолефинов. Гостоптехиздат, 1960.
5. М. С. Малиновский. Окиси олефинов и их производные. Госхимиздат, 1961.
6. Ю. Руденко. Дихлорэтан. Оборонгиз, 1939.
7. Пат. США 2929852, 1960.
8. Англ. пат. 960083, 1961.
9. В. Г. Мартур и др. Заводская лаборатория, № 9, 1964.
10. З. О. Смолян, Н. Д. Демина. Труды по химии и химической технологии. № 2, 433, Горький, 1964.