

## Дихлорэтан и винилхлорид

Это уже третья из серии глав, посвященных продуктам, связанным между собой, как блины и тесто для них. Вы не сможете испечь блины (винилхлорид), не приготовив сначала теста (дихлорэтан); существует не так много вариантов употребления теста для блинов (дихлорэтана), помимо приготовления блинов (винилхлорида); блины (винилхлорид) нужны только с одной целью — для завтрака (для производства полимеров). И, наконец, если вы позволите еще раз использовать это сравнение, приготовить винилхлорид (блины) в наши дни гораздо проще, чем 40 лет назад.

Сначала технология производства винилхлорида (ВХ) не предполагала участия дихлорэтана (ДХЭ), а основывалась на реакции ацетилен с соляной кислотой. В 1940-е годы этот процесс был внедрен в промышленность, но, как и большая часть химических производств на основе ацетилен в США, в 1950-х и 1960-х годах он уступил место процессу на основе этилена. Реакционно-способный ацетилен является менее устойчивым, более токсичным и, наконец, более дорогостоящим сырьем, чем этилен, поэтому химики с радостью заменили ацетиленовую технологию этиленовой. На всех современных установках для производства винилхлорида в качестве сырья используются этилен и хлор.

Винилхлорид часто называют винилхлоридным мономером (ВХМ). Термин *мономер* (от греческих *mono* — один и *meros* — часть) используют, чтобы подчеркнуть отличие этого вещества от соответствующего полимера. *Винил* — это приставка в названии любого соединения, содержащего винильную группу ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ). Это слово произошло от латинского *vinum*, что означает «вино»; возможно, это как-то связано с родом занятий ученого, открывшего такие соединения.

### Технологическая схема

Винилхлорид получается в результате крекинга ДХЭ в печи пиролиза (аналогично процессу, происходящему при производстве этилена). Это одна из трех стадий процесса, показанных на рис. 9.1. Две другие реакции имеют внушительные названия: хлорирование и оксихлорирование, но в сущности они достаточно просты — это соответственно присоединение хлора и присоединение одновременно хлора и кислорода. Более сложный момент состоит в том, что хлористый водород (HCl), необходимый для получения ДХЭ в третьей реакции, образуется в результате его крекинга во второй. На первый взгляд, это выглядит как замкнутый круг, но лишь до тех пор, пока вы не рассмотрите весь цикл в обратном порядке.

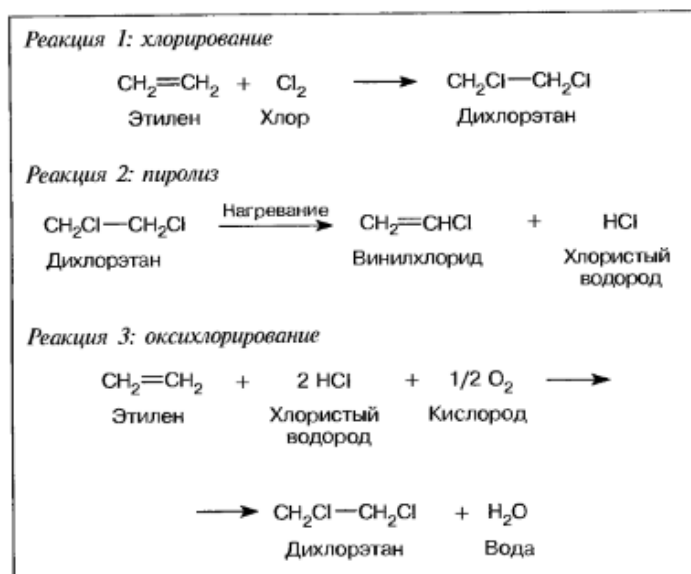


Рис. 9.1. Дихлорэтан и винилхлорид. Реакции

Схема промышленного процесса с тремя реакторами приведена на рис. 9.2. В центре рисунка изображен один из реакторов — печь пиролиза. В верхней части рисунка можно найти основные потоки, поступающие на установку, — этилен, хлор и кислород. Этилена и хлора уже достаточно для получения ДХЭ по маршруту, показанному в левой части рисунка. Этот процесс, которому на рис. 9.1 соответствует «реакция I», происходит в газовой фазе в реакторе с неподвижным слоем катализатора — обычно хлорида железа(III), при температуре всего 100—125°F (около 40—50°C). Затем немногочисленные побочные продукты отделяются в колонне фракционирования, и получается ДХЭ с чистотой 96—98%.

Очищенный ДХЭ проходит через сушильную камеру для удаления воды, а затем поступает в реактор пиролиза, где осуществляется «реакция 2». Печи для пиролиза ДХЭ отличаются от печей, которые используют для получения этилена, наличием катализатора.

Трубки в печи пиролиза ДХЭ заполнены гранулами активированного угля, пропитанными хлоридом железа(III). Дихлорэтан проходит по этим трубкам при температуре 900—950°F (480—510°C) и давлении 50 psi (3,5 атм). Степень превращения ДХЭ (т.е. его доля, расходуемая в реакции) равна 50%, а выход ВХ (т.е. доля прореагировавшего ДХЭ, превратившегося именно в ВХ) составляет около 95—96%, так что количество прочих продуктов относительно невелико, в отличие от производства этилена, особенно в случае крекинга тяжелых жидкостей, когда побочные продукты образуются в избытке.

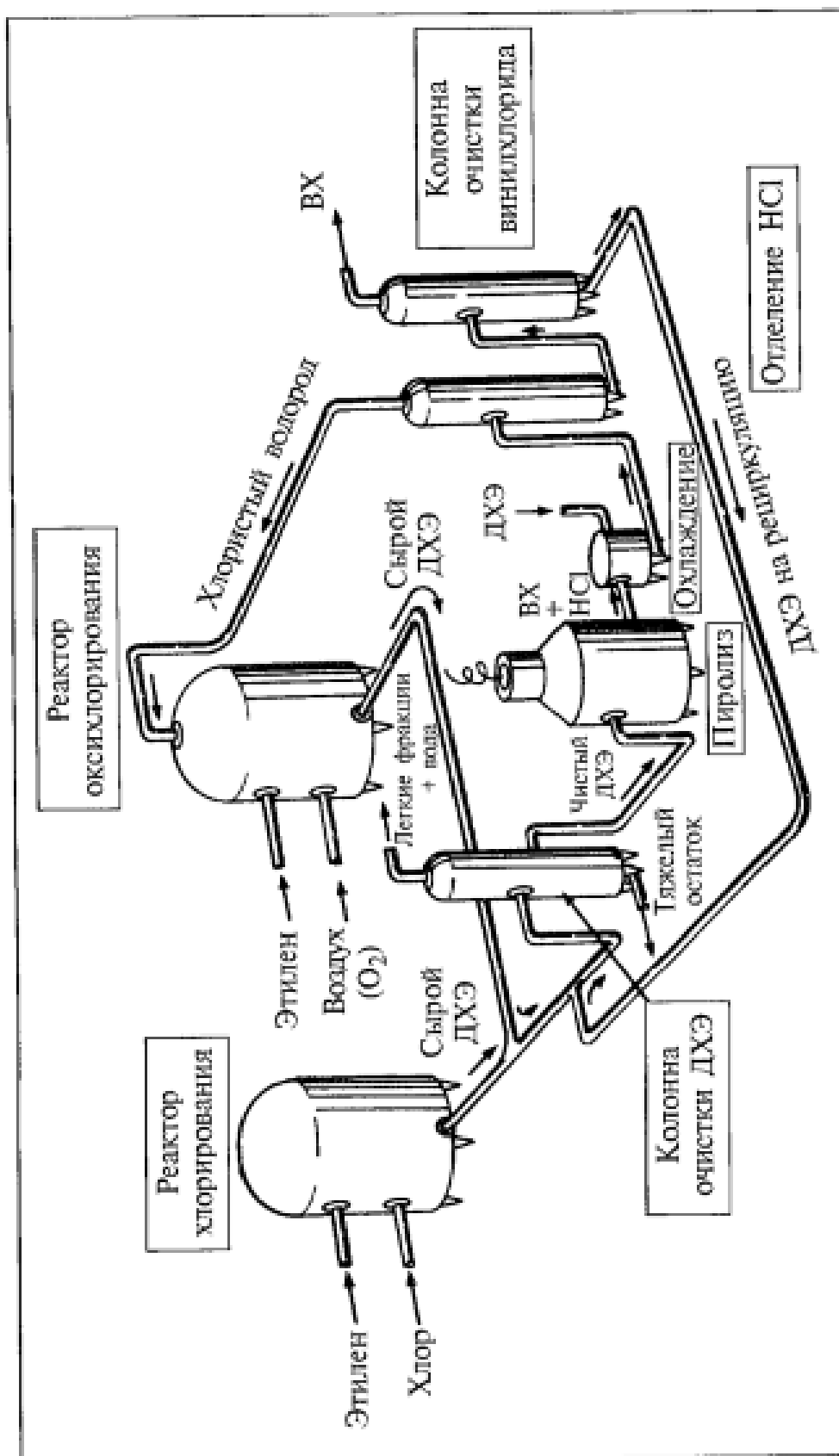


Рис. 9.2. Установка для производства дихлорэтана и винилхлорида

Горячий эфлюент, выходящий из печей, сразу охлаждается — по той же причине, по какой нужно было сразу охлаждать поток из этиленовой печи, — для остановки крекинга на оптимальной стадии. В данном случае в качестве охлаждающей жидкости применяют холодный ДХЭ, а не воду.

В процессе крекинга ДХЭ от соседних атомов углерода отщепляется по одному атому водорода и хлора, они находят друг друга, образуя газообразный хлористый водород (почему отщепляется только по одному, а не оба атома водорода и хлора — еще один вопрос, на который можно ответить, лишь зная электронное строение атомов). Затем охлажденный поток разделяют фракционированием на три компонента: хлористый водород, ДХЭ и ВХ; последний направляют на хранение. Фракция ДХЭ, состоящая из непревращенного сырья пиролиза и того ДХЭ, что был добавлен для охлаждения, возвращается в процесс, сначала в колонну очистки. Хлористый водород, утилизация которого в ином случае представляла бы проблему, отправляется в реактор оксихлорирования, показанный в верхней части рис. 9.2.

В реактор оксихлорирования, заполненный катализатором — хлоридом меди, поступает три вида сырья — газообразный хлористый водород, кислород (в чистом виде или в составе воздуха) и этилен; они взаимодействуют при 600—800°F (315—425°C), образуя ДХЭ и воду. Поток, выходящий из реактора, объединяют с общим потоком ДХЭ, который направляют в колонну очистки. При этом он смешивается с потоком ДХЭ из реактора хлорирования и потоком, направленным на рециркуляцию из ректификационной колонны очистки ВХ.

Материальный баланс	
Сырье	Масса, фунты
Этилен	295
Хлор	750
<b>Продукты</b>	
Дихлорэтан	1000
Побочные продукты	45
<b>Сырье</b>	
Дихлорэтан	1667
<b>Продукты</b>	
Винилхлорид	1000
Хлористый водород	578
Побочные продукты	89

Таким образом, на установке имеется два рециркулирующих потока: хлористый водород и ДХЭ. Дихлорэтан направляют на пиролиз, хлористый водород подают в реактор оксихлорирования для получения ДХЭ. Вполне понятно, что нужно внимательно следить за соотношением потоков на установке. С этой целью используют уравнивательные резервуары, которые на рис. 9.2 не показаны. Однако резервуары могут быстро заполниться, и тогда необходимо прервать одну из реакций для восстановления баланса. Начало и прерывание любого химического процесса на заводе представляет собой

проблему с точки зрения, как производства нецелевого продукта, так и дополнительных затрат энергии.

### Технические аспекты

Имеется достаточное число фактов, доказывающих, что продолжительное воздействие даже малых количеств (миллионных долей) ВХ может вызывать рак печени. Поэтому принимаются все меры, необходимые для исключения каких-либо выбросов ВХ в атмосферу. Работники, занятые в производстве ВХ, должны надевать респираторы всякий раз, когда возникает возможность утечки.

Температура кипения ВХ равна 7°F (— 13,5°C), поэтому при обычной температуре его можно хранить в жидком состоянии только под давлением. Это относится и к транспортировке в железнодорожных цистернах и автоцистернах, которые на протяжении всего маршрута должны быть маркированы соответствующими знаками опасного груза.

Винилхлорид высокоактивен и, как и стирол, начинает самопроизвольно полимеризоваться, даже если просто хранится в цистерне.

<b>Свойства</b>	
<b>Дихлорэтан</b>	
Температура замерзания	−31,7°F (−35,4°C)
Температура кипения	182,3°F (83,5°C)
Относительная плотность	1,253 (тяжелее воды)
Удельный вес	10,5 фунт/гал
<b>Винилхлорид</b>	
Температура замерзания	−244,8°F (−153,8°C)
Температура кипения	7,9°F (−13,37°C)
Относительная плотность	0,9106 (легче воды)
Удельный вес	8,14 фунт/гал

Фенол в незначительных количествах действует как эффективный ингибитор полимеризации, поэтому его обычно добавляют в ВХ перед отправкой на хранение.

Дихлорэтан — гораздо менее неприятный продукт. Он 11С нуждается в перевозке под давлением, но тем не менее он классифицируется как отравляющее вещество и должен храниться в закрытых системах.

### Области применения

Почти весь ВХ идет на производство поливинилхлорида посредством полимеризации, которая описана приблизительно десятью главами ниже. Дихлорэтан в основном используется для получения ВХ, но некоторое его количество идет на получение поглотителя свинца (очиститель) для бензина; на производство перхлорэтилена, который используется в промышленности

как обезжиривающее средство и средство сухой чистки; а также на производство метилхлороформа, являющегося анестезирующим агентом.

Промышленность выпускает ДХЭ и ВХ чистотой 99%. Торговый препарат ВХ чаще всего имеет маркировку «ингибированный», что указывает на наличие в нем фенола.

### Резюме

Дихлорэтан ( $C_2H_4Cl_2$ , ДХЭ) — это нефтехимический продукт, из которого можно получать винилхлорид (ВХ). Процесс производства ДХЭ, образующегося в результате реакции этилена с хлористым водородом, иногда объединяют с производством ВХ.

Винилхлорид ( $C_2H_3Cl$ , или  $CH_2=CHCl$ ) представляет собой этилен, в котором один атом водорода замещен атомом хлора. Его производят двумя способами. Первый из них заключается в том, что дихлорэтан нагревают в крекинг-печи до высоких температур, при этом атом хлора и атом водорода отщепляются и образуется винилхлорид. Появление этого отдельного атома хлора делает целесообразным получение хлористого водорода (HCl), открывающего путь для другого процесса, в котором HCl, этилен и кислород реагируют с образованием ДХЭ и воды.

Почти весь ВХ используется для создания поливинилхлорида — полимера, имеющего множество областей применения в быту.