

БЛОКОПИТОВ Ю. В., д-р хім. наук, проф.

ДРАЧ О. М.

ВДОВІН В. С.

ОГДАНСЬКА О. О.

ЧЕРНОБАЄВ І. І.

РЕАКЦІЯ ДЕГІДРОГАЛОГЕНУВАННЯ 1,1,2-ТРИХЛОРЕТАНУ НА ГЕТЕРОГЕННОМУ КАТАЛІЗАТОРІ

Досліджено реакцію дегідрогалогенування 1,1,2-трихлоретану на гетерогенних каталізаторах. Показано, що селективність за вініліденхлоридом збільшується зі збільшенням основності поверхні каталізатора.

The reaction of dehydrohalogenation of 1,1,2-trichloroethane on a heterogenous catalyst was investigated. It was shown, that selectivity after vinylidenechloride grows with the increase of basis of surface of catalyst.

Вступ

При промисловому синтезі хлоровмісних вуглеводнів, зокрема вінілхлориду, утворюється значна кількість побічних продуктів. Одним із таких побічних продуктів, що утворюється у значних кількостях, є 1,1,2-трихлоретан. У цій праці запропоновано схему переробки 1,1,2-трихлоретану на дихлоретилені, а саме вініліденхлорид, цис- і транс-1,1,2-дихлоретилен. Найбільш цінним серед указаних продуктів переробки є вініліденхлорид.

Вініліденхлорид — сировина для отримання пластмас, композиційних матеріалів, лаків, клеїв та інших цінних продуктів. Огляд патентів показує, що кополімеризація вініліденхлориду з акриловою або метакриловою кислотою дозволяє отримати синтетичні латекси (еластомери), що поряд з прозорістю мають підвищену ударну в'язкість, покращену вологостійкість, газонепроникність та термостійкість, а також стійкість до дії органічних розчинників. Такі латекси мають підвищену адгезію до фарбників. Завдяки відмінним оптичним властивостям з вініліденхлориду виготовляють світлозахисні маскувальні плівки, які блокують світло відповідної довжини хвилі, а також фоторезистори.

Кополімери вініліденхлориду легко суміщуються з нітроцелюлозою, мають високий рівень зшивання і здатність до диспергування тонкого магнітного порошку, що дає можливість виготовляти магнітні диски з хорошими механічними властивостями.

Вміщуючи захисний шар кополімеру вініліденхлориду між шарами поліетилену або (мет)акрилатів, отримують багатошарові термопластичні, термоусадкові і стійкі до високої температури плівки. Ці плівки газо- і водонепроникні, вони стійкі до проколу та інших механічних пошкоджень, що дає змогу використовувати їх як упаковувальний матеріал.

Модифікуючи латексні вініліденхлоридні покриття додаванням рідкого скла і дисперсійними наповнювачами, виготовляють антикорозійні покриття будівельного призначення. Наприклад, використання їх у бетонних конструкціях, які розташовані нижче рівня підземних вод в зоні кристалізації солей, у багато разів підвищують стійкість конструкцій до агресивного впливу ґрунтових вод.

Розчини кополімеру вініліденхлориду, поліетилену і етиленгліколю є чудовим клеєм для склеювання полімерних плівок і виготовлення клейового шару липких стрічок з гарними адгезійними і вологостійкими властивостями, що не змінюються при довгостроковому зберіганні і використанні.

Відомо ряд способів одержання вініліденхлориду [1]. Так, вініліденхлорид одержують шляхом дегідрогалогенування 1,1,2-трихлоретану на каталізаторі складу $\text{CsMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температурі 325 °С, подаючи реакційну суміш, що містить 101,43 мл метилового спирту і 211,17 мл 1,1,2-трихлоретану, зі швидкістю 10 мл/хв. Ступінь перетворення 1,1,2-трихлоретану становить 88,6 %, вибірковість за вінілхлоридом дорівнює 80,1 %, тобто вихід за вініліденхлоридом становить 71 %.

Недоліком цього способу є низький вихід вініліденхлориду, висока температура реакції, а також використання у процесі метанолу.

Вініліденхлорид можна отримувати шляхом дегідрогалогенування 1,1,2-трихлоретану на каталізаторі, що містить солі CuCl_2 , PdCl_2 і CsCl , при температурі 229 °С [2]. Ступінь перетворення 1,1,2-трихлоретану становить 58 %, вибірковість за вініліденхлоридом дорівнює 94,6 %, тобто вихід за вініліденхлоридом становить 54,91 %.

До недоліків цього способу відносяться низький вихід вініліденхлориду, висока температура реакції, а також використання каталізатора, що містить дорогоцінний метал.

Відомий спосіб одержання вініліденхлориду [3], який полягає в тому, що суміш 5 об. 1,1,2-трихлоретану і 95 об. % азоту пропускають при температурі 280 °С зі швидкістю 150 год⁻¹ над каталізатором, який отримують просоченням силікагелю 3%-вим розчином поліакрилонітрилу в диметилформаміді з подальшим просушуванням та прожаруванням при 600 °С. Ступінь перетворення 1,1,2-трихлоретану становить 25%, вибірковість за вініліденхлоридом становить 20,75 %.

До недоліків вказаного способу належить низький вихід вініліденхлориду та висока температура проведення процесу.

Методика експерименту

У праці досліджено процес дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану на гетерогенному каталізаторі.

Досліди з гетерогенно-каталітичного дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану проводили в проточному металевому реакторі з нерухомим шаром каталізатора на експериментальній установці, схема якої зображена на рис. 1.

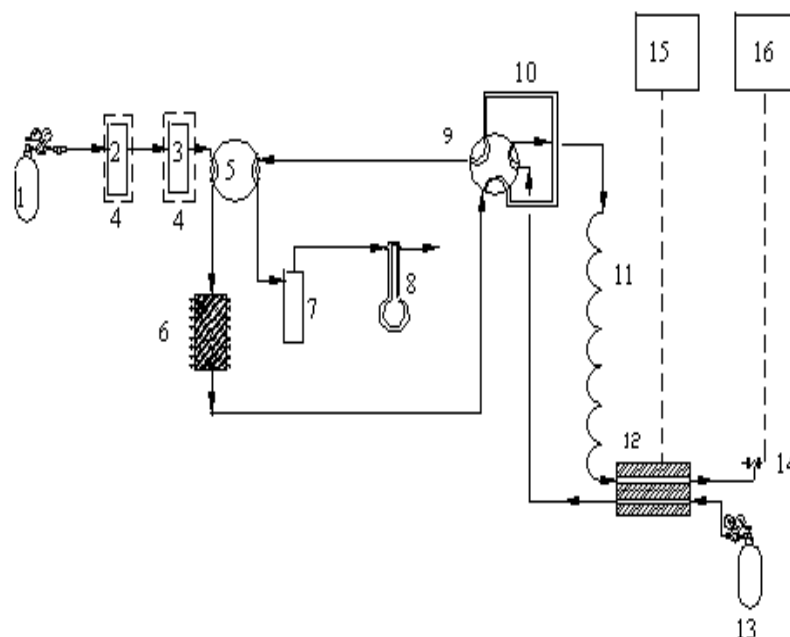


Рис. 1. Схема дослідної установки для вивчення властивостей каталізатора в процесі дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану

Установка складалася з трьох блоків: блока приготування суміші, реакційного блока та блока аналізатора. Реакційна суміш заданого складу готувалася насиченням азоту парою 1,1,2-трихлоретану у системі випарювач (2) — конденсатор (3), через яку із балона (1) подавався азот. Концентрація 1,1,2-три-хлоретану в азоті задавалася температурою конденсатора. Температура конденсатора встановлювалася на 10 °С нижча від температури випарювача, щоб отримати повне насичення азоту парою 1,1,2-три-хлоретану. Далі реакційна суміш надходила через чотириходовий кран (5) у реактор (6), а потім, поступала на кран-дозатор (9) і заповнювала калібрований об'єм (10). Після чого, пройшовши через кран (5), збиралася в уловлювачі продуктів (7). Швидкість потоку визначається за допомогою реометра (8). В блоці-аналізаторі із балона (13) подавався гелій, який, пройшовши кран-дозатор (9), потрапляв на колонку хроматографа (11), далі через катарометр (12) — на полум'яно-іонізаційний детектор (14).

При повороті крана (9) відтиналася проба продуктів реакції і направлялася на хроматографічну колонку (11), сигнал з катарометра (12) та полум'яно-іонізаційного детектора (14) відображався на потенціометрах, відповідно (15) та (16). При такому положенні крана-дозатора (9) реакційна суміш, минаючи калібрований об'єм (10), направлялася на уловлювач продуктів (7).

У разі зміни положення чотириходового крана (5) і відповідного положення крана (9) вихідна реакційна суміш потрапляла у реактор (6), попередньо пройшовши калібрований об'єм (10). Таким чином, при наступній зміні положення крана-дозатора (9) визначений об'єм вихідної суміші направлявся на аналіз у блок-аналізатор. Доза вихідної реакційної суміші, яка подається на аналіз, і доза реакційної суміші, яка виходить із реактора, рівні, що дає можливість точно визначати ступінь перетворення 1,1,2-трихлоретану, виходячи з даних про площі піків, які належать вихідній суміші та продуктам реакції, записаних на потенціометрах (15), (16).

Продуктами реакції були: вінілхлорид (ВХ), вініліденхлорид (ВДХ), транс-1,2-дихлоретилен (транс-ДХЕ) та цис-1,2-дихлоретилен (цис-ДХЕ).

Хроматографічний аналіз продуктів реакції проводився на хроматографічній колонці 3 м завдовжки з діаметром поперечного перерізу 3 мм: OV-225 (3 %) на interton-super (0.16-0.20 мм). Аналіз починався при температурі 40 °С, і потім температура піднімалась до 170 °С зі швидкістю 10 °С/хв (табл. 1).

Таблиця 1

ЧАС ПРОХОДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ ЧЕРЕЗ ХРОМАТОГРАФІЧНУ КОЛОНКУ

Речовина	Час проходження
ВХ	2'44''
ВДХ	3'15''
Транс-ДХЕ	4'14''
Цис-ДХЕ	6'15''

Результати експериментів

Реакція дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану була проведена на трьох каталізаторах: оксиді свинцю PbO, оксиді стронцію SrO та оксиді барію BaO. Результати досліджень подані у табл. 2.

Попередньо було проведено дослідження для визначення основності поверхні каталізатора. В результаті встановлено, що найбільшу основність поверхні серед досліджених зразків має оксид барію BaO (табл. 3).

Таблиця 2

СЕЛЕКТИВНОСТІ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ ДЕГІДРОГАЛОГЕНУВАННЯ 1,1,2-ТРИХЛОРЕТАНУ

№	Каталізатор	Конверсія, %	Селективність, %			
			ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ
1	BaO	100	8,0	92,0	0,0	0,0
2	SrO	100	9,2	88,7	2,1	0,0
3	PbO	100	2,5	83,9	13,6	0,0

Таблиця 3

ОСНОВНОСТІ ПОВЕРХОНЬ КАТАЛІЗАТОРІВ

Зразок	W, г	V _{Ar} , мл	S _{заг} , м ²	S _{питт} , м ² /г	V _{CO2} , мл	B _{CO2} , (моль/м ²)·10 ¹⁹
BaO	1,1363	0,73	3,45	3,03	1,50	1,18
SrO	1,0460	0,70	3,31	3,20	1,33	1,07
PbO	5,8418	0,79	3,72	0,64	0,39	0,28

де W — маса каталізатора; V_{Ar} — об'єм поглинутого аргону; S_{заг} — загальна площа поверхні каталізатора; S_{питт} — питома площа поверхні каталізатора; V_{CO2} — об'єм поглинутого вуглекислого газу; B_{CO2} — основність поверхні каталізатора.

З результатів досліджень випливає, що селективність за вініліденхлоридом збільшується зі збільшенням основності поверхні каталізатора. Це наглядно показано на графіку (рис. 2.)

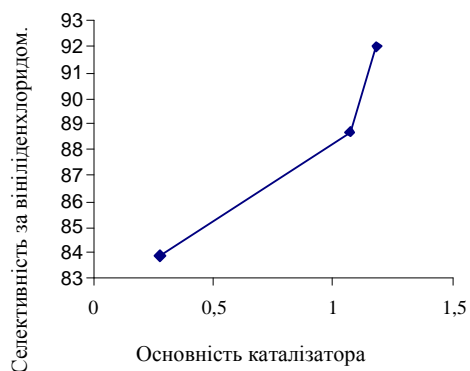


Рис. 2. Залежність селективності за вініліденхлоридом від основності поверхні каталізатора

09.03.1977,
№ 75/104896. Оpubл. 01.09.1979 р.

3. Патент Японії № 58162537 (83162547) МКІ С07С21/08. Заяв. 23.03.1982, № 82/44497. Оpubл. 27.09.1983 р.
4. Milchert E. and Pazdzioch W. // Ind. Eng. Chem. Res. — 1999. — Vol. 38, № 2. — P. 391—395.
5. Shin S.M., Yoshioka T. and Okuwaki A. // Polym. Degrad. Stab. — 1998. — Vol. 61., № 2. — P. 349—353; CA. — 11998. — Vol. 129, № 23, 303117 s.
6. Guo Z., Shi G., Du X., et al. // J. Appl. Polym. Sci. — 1998. — Vol. 70, № 12. — P. 2463—2469; CA. — 1999. — Vol. 130, № 6, 66878 b.
7. Yoshioka T. and Okuwaki A. // Purasuchikkusu. — 1998. — Vol. 49, № 9. — P. 34—40; CA. — 1998. — Vol. 129, 203775 m.
8. Guo Z., Shi G., and Liang Y. // Eur. Polym. J. — 1999. — Vol. 35, № 2. — P. 215—220; CA. — 1999. Vol. 130, 183399 g.
9. Chen C., Puhakka J.A., and Ferguson J.F. // Environ. Sci. Technol. — 1996. — Vol. 30, № 2. — P. 542—547.

Висновки

1. Досліджено ряд каталізаторів, а саме оксид свинцю PbO, оксид стронцію SrO та оксид барію BaO; визначено основність їх поверхні за поглинутим об'ємом CO₂. Максимальну основність поверхні має оксид барію BaO.

2. Встановлено, що зі збільшенням основності поверхні каталізатора селективність за вініліденхлоридом збільшується. Найефективнішим каталізатором, серед досліджених, із найбільшою селективністю за вініліденхлоридом є оксид барію BaO.

ЛІТЕРАТУРА

1. Патент США № 4816609 МКІ С07С17/14 заяв. 26.05.1987, № 53925. Оpubл. 28.03.1989 р.

2. Патент Японії № 7731005 МКІ С07С21/06 заяв.