

## ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ 1,2,2-ТРИХЛОРЕТАНУ ДО ЦИС- І ТРАНС-1,2-ДИХЛОРЕТИЛЕНІВ

Білокопитов Ю. В., Гаєвська Т. А., Драч О. М.

Національний авіаційний університет

bilokopitov@ukr.net

*Вивчено реакцію дегідрогалогенування 1,2,2-трихлоретану до цис- і транс-1,2-дихлоретиленив на гетерогенному каталізаторі на основі FeCl<sub>3</sub> і γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. За результати досліджень та термодинамічними розрахунками запропоновано механізм реакції на поверхні даного каталізатора, який пояснює утворення більшої кількості цис-ізомера у порівнянні з транс-ізомером.*

*The 1,1,2-trichloroethane dehydrochlorination reaction to cis- and trans-1,2-dichloroethenes on a heterogeneous catalyst on the basis of FeCl<sub>3</sub> and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is studied. On the basis of researches results and thermodynamic calculations the mechanism of reaction on the surface of this catalyst, which explains formation of major quantities of cis-isomer in comparison with a trans-isomer, is offered.*

### Вступ

У зв'язку з підвищенням захворюваності на злоякісні новоутворення посилюється увага до стійких органічних забруднювачів, до оцінювання їх реальної небезпеки і її попередження та усунення.

Хімічна промисловість, яка є великим постачальником сировини, напівпродуктів, різних матеріалів, включаючи пластмаси, хімічні волокна, шини, фарби, лаки, барвники, мінеральні добрива та інші вироби в усі галузі промисловості, сільського господарства, у торгівлю, сферу послуг, оборонний комплекс, не могла б існувати без хімії галогенів і, особливо, хлору. Нині більше половини обороту хімічної промисловості безпосередньо або опосередковано пов'язано з хлором [1].

Промислове виробництво хлорорганічних сполук безупинно розвивалося протягом останніх 40 років. Світовий обсяг виробництва хлорорганічних сполук перевищує 30 млн т на рік. Нарощування потужностей виробництва хлорорганічних продуктів, розширення масштабу їхнього використання, стійкість цих сполук до біорозкладання стали факторами їхнього нагромадження в навколишньому середовищі [1—3]. Підприємствами хлорорганічного синтезу щорічно у світі виробляється близько 1,5 млн т відходів, які мають високу токсичність [2—4].

Так, при промисловому синтезі хлорвмісних вуглеводнів, зокрема вінілхлориду на Калуському ЗАТ «Луکور», утворюється значна кількість побічних хлорвмісних продуктів. На сьогодні відходи виробництва хлорвінілу на цьому підприємстві спалюються. Це призводить не тільки до втрати сировини, але і до забруднення навколишнього середовища небезпечними для здоров'я людей хлорвмісними сполуками. Отже, є нагальна вимога до економічно виправданої ути-

лізації та знешкодження небезпечних хлорорганічних відходів з одержанням, наприклад, цінних мономерів та розчинників. Одним з таких побічних продуктів, що утворюється у значних кількостях, є 1,2,2-трихлоретан, який може слугувати сировиною для одержання цінних дихлоретиленив, зокрема цис- і транс-1,2-дихлоретиленив. Цис- і транс-1,2-дихлоретиленив використовують як низькотемпературні екстрагенти, фреонову рідину, розчинники для лаків, фарб, каучуку, а також у процесі синтезу полімерних матеріалів, клеїв, смол тощо [5].

Зараз у світі дослідження каталітичних процесів посідає одне з перших місць за темпами розвитку.

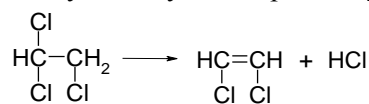
Однак каталітичний процес дегідрохлорування 1,2,2-трихлоретану не до кінця вивчений. Цьому процесу присвячено багато робіт, проте каталізатора, що задовольняв би всі потреби, а саме мав високу селективність за цис-/транс-1,2-дихлоретиленами, забезпечував високий ступінь перетворення 1,2,2-трихлоретану та працював протягом тривалого часу, ще досі не знайдено.

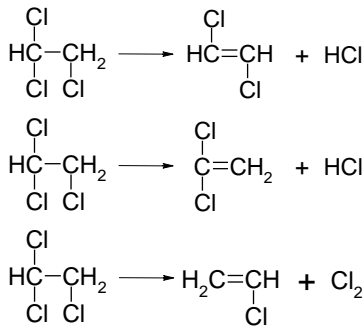
Тільки каталітичні процеси дегідрохлорування ТХЕ можуть задовольнити екологічні вимоги і забезпечити подальше використання головного побічного продукту – хлористого водню.

Каталізатори повинні відповідати таким вимогам:

- бути активним протягом тривалого часу, зазвичай 500 — 1000 год;
- легка і ефективна регенерація, наприклад, продування повітрям при помірній температурі (~300 °С) протягом короткого проміжку часу (1—2 год);
- висока активність (ступінь перетворення ТХЕ має становити понад 50 %).

У процесі розщеплення молекули 1,2,2-трихлоретану можуть відбуватися реакції [6]:





### Методика експерименту

Реакцію дегідрохлорування 1,2,2-трихлоретану за наявності гетерогенного каталізатора на основі  $\text{FeCl}_3$  і  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  проводили при атмосферному тиску, концентрації 1,2,2-трихлоретану в азоті  $0,5 \cdot 10^{-3}$  —  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л, об'ємній швидкості  $70$ — $700$  год<sup>-1</sup>, температурі  $200$ — $280$  °C, вивчали на установці, що зображена на рис. 1.

У реактор з нержавіючої сталі завантажували 100 мл каталізатора, встановлювали певну температуру реактора і пропускали через нього реакційну суміш. Продукти, що виходили з реакто-

ра, збирали у пастці (7), а потім розділяли шляхом ректифікації, відбираючи послідовно фракції з температурами перегонки  $31,7$  °C (фракція 1);  $47,9$  °C (фракція 2) і  $60,8$  °C (фракція 3).

### Результати експериментів

Як показав хроматографічний аналіз, у першій фракції міститься вініліденхлорид, в другій — транс-1,2-дихлоретилен, в третій — цис-1,2-дихлоретилен. Результати досліджень наведено в табл. 1.

Отже, на обраному каталізаторі одержуються переважно цис- та транс-дихлоретилени, причому при підвищенні температури кількість цис-ізомеру зростає.

Розрахунок складу реакційної суміші у рівноважному термодинамічному стані показує, що дійсно переважає цис-дихлоретан. На рис. 2 подано ці розрахунки. Співвідношення цис-ізомерів до транс-ізомерів залежно від температури наведено на рис. 3.

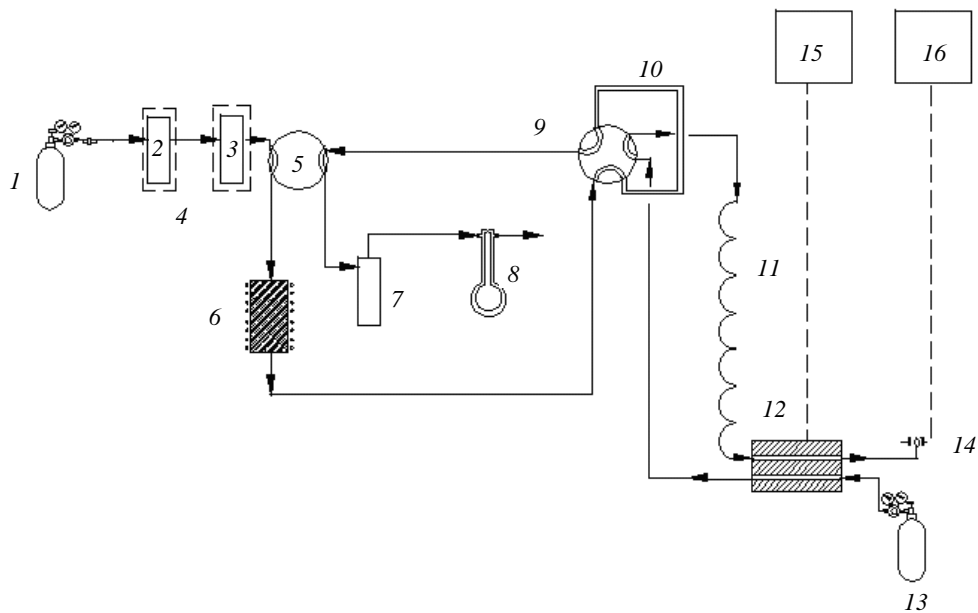


Рис. 1. Схема дослідної установки для вивчення властивостей каталізатора в процесі дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану:

- 1 — балон з азотом; 2 — випарювач з 1,2,2-трихлоретаном; 3 — конденсатор; 4 — термостат; 5 — шестиходовий кран; 6 — реактор у термостаті; 7 — пастка для продуктів виходу з реактору; 8 — реометр; 9 — кран-дозатор; 10 — калібрований об'єм; 11 — хроматографічна колонка; 12 — катарометр; 13 — балон з гелієм; 14 — полум'яно-іонізаційний детектор; 15 та 16 — потенціометри

Ступінь перетворення 1,2,2-трихлоретану (X,%) і селективність (S,%) за вініліденхлоридом (ВДХ), цис-1,2-(ЦИС) і транс-1,2-дихлоретиленом (ТРАНС), а також вихід (Y,%) за вказаними продуктами при дегідрохлоруванні 1,2,2-трихлоретану на катализаторі залежно від температури (t,°C) (T, K) при постійній об'ємній швидкості 170 год<sup>-1</sup> і концентрації 1,2,2-трихлоретану в азоті 1,54 · 10<sup>-3</sup> моль/л

t, K	X, %	S, % ВД	S, % ЦИС	S <sub>2</sub> , % ТРАНС	Y, % ВД	Y, % ЦИС	Y, % ТРАНС	Співвідношення виходу цис- і транс-дихлор- етиленів
473	55,0	4,2	60,1	35,2	2,3	33,0	19,3	1,71
498	73,0	2,5	62,2	35,0	1,8	45,4	25,5	1,78
528	96,4	1,8	64,8	32,2	1,7	62,5	31,1	2,01
538	100	0,2	62,0	30,4	0,2	62,0	30,4	2,04
553	100	0,0	60,2	30,1	0,0	60,2	30,1	2,00

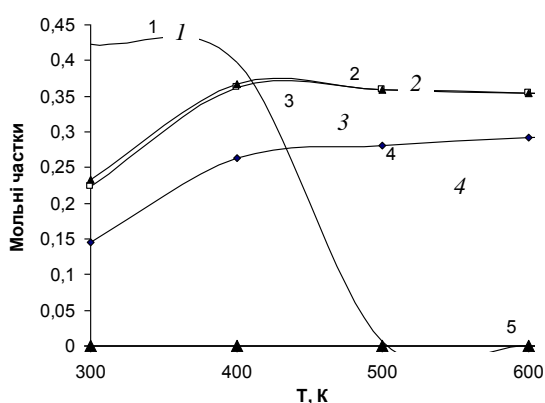


Рис. 2. Термодинамічно-рівноважний склад реакційної суміші при дегідрохлоруванні 1,2,2-трихлоретану залежно від температури реакції: 1 — 1,2,2-трихлоретан; 2 — вініліденхлорид; 3 — цис-дихлоретилен; 4 — транс-дихлоретилен; 5 — хлорвініл

Видно, що зі збільшенням температури кількість цис-дихлоретану зменшується від 1,55 за температури 273 К до 1,1 при 1000 К. Якщо порівняти ці результати з результатами експериментів, то видно, що під час застосування обраного нами катализатора кількість цис-дихлоретану у реакційній суміші зростає.

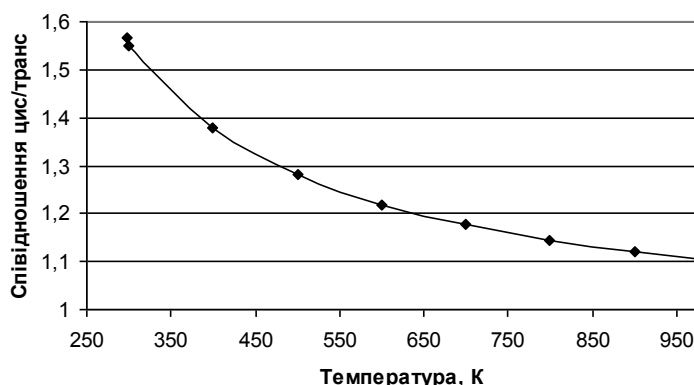
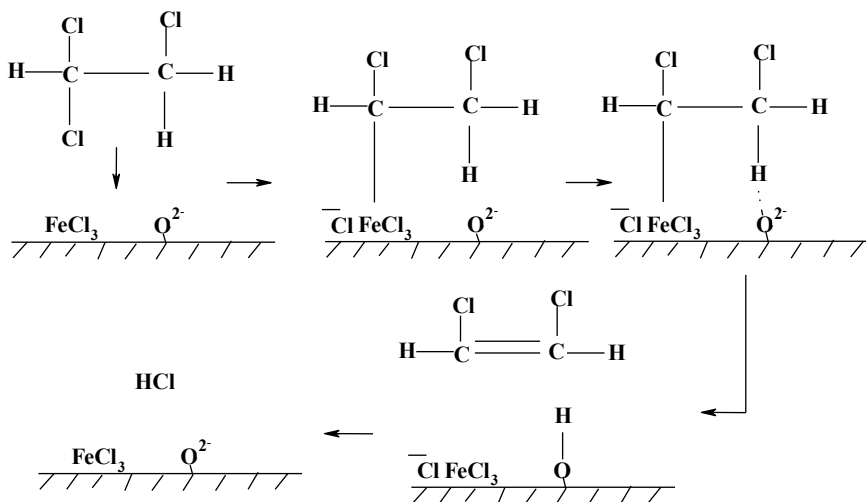


Рис. 3. Залежність співвідношення цис- до транс-дихлоретилену від температури у стані термодинамічної рівноваги за умови перебігу всіх можливих реакцій 1-4

Розглядаючи результати досліджень та термодинамічні розрахунки можна запропонувати такий механізм реакції на поверхні вибраного катализатора.

1,2,2-трихлоретан адсорбується на поверхні катализатора FeCl<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> утворюючи комплекс CH<sub>2</sub>Cl-CHCl [Cl-FeCl<sub>3</sub>].



У подальшому атом водню, що знаходиться біля сусіднього атома вуглецю, утворює з атомом кисню, який входить у ґратку  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , гідроксил на поверхні носія.

У наступних стадіях відбувається десорбція як цис-дихлоретилену, так і хлороводню.

Розглянутий механізм пояснює також утворення більшої кількості цис-ізомера порівняно з транс-ізомером.

### Висновки

Досліджено реакцію гетерогенно-каталітичного дегідрогалогенування 1,2,2-трихлоретану на каталізаторі на основі  $\text{FeCl}_3$  і  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Результати досліджень та термодинамічних розрахунків дали змогу визначити механізм реакції дегідрогалогенування на поверхні запропонованого каталізатора, який включає стадії утворення комплексу на поверхні каталізатора, поверхневого гідроксилу, десорбцію цис-дихлоретилену і хлороводню.

Запропонований механізм пояснює утворення більшої кількості цис-ізомера порівняно з транс-ізомером.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Занавескин Л.Н. Окислительные методы переработки и детоксикации хлорорганических отходов. Курс на ресурсозбережение и экологическую

безопасность // Химическая промышленность / Л. Н. Занавескин, О. А. Конорев, В. А. Аверьянов. — 2002. — № 2. — С. 1—17.

2. Курта С. А. Вивчення дегідрохлорування хлорорганічних відходів на границі розділу фаз // Фізика і хімія твердого тіла / С. А. Курта, О.Ю. Закржевський, О. С. Курта. — 2006. — Т. 7. — № 3. — С. 523—526.

3. Воронков М. Г. Переработка промышленных хлор- и серосодержащих отходов // Химия в интересах устойчивого развития / М. Г. Воронков, Л. А. Татарова, К. С. Трофимова, Е. Н. Верховина, А. К. Халиуллин. — 2001. — Т.9. — № 3. — С. 393—403.

4. Pinard L. Oxidation of chlorinated hydrocarbons over Pt zeolite catalysts 1-mechanism of dichloromethane transformation over PtNaY catalysts // Journal of Catalysis / L. Pinard, J. Mijoin, P. Magnoux, M. Guisnet. — 2003. — V. 215. — P. 234—244.

5. Van der Heijden A.W.A.M., Mens A.J.M., Bogerd R., Weckhuysen B.M. Dehydrochlorination of Intermediates in the Production of Vinyl Chloride over Lanthanum Oxide-Based Catalysts // Catal. Lett. — 2008. — V. 122. — P. 238—246.

6. Siquin G., Petit C., Libs S., Hindermann J.P., Kiennemann A. Catalytic destruction of chlorinated  $\text{C}_2$  compounds on a  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  perovskite catalyst // Applied Catalysis B: Environmental. — 2001. — V. 32. — P. 37—47.

Стаття надійшла до редакції 15.09.09.