

Ф.Ф.МУТАНЛИНСКИЙ, Ю.А.ТРЕГЕР, М.М.ЛЮШИН

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



МОСКВА «ХИМИЯ» 1991

ББК 6П7.50
М 89
УДК 66.094.40:547

Рецензент докт. хим. наук А. М. Рожнов

Муганлинский Ф. Ф. и др.

М 89 Химия и технология галогенорганнических соединений
Ф. Ф. Муганлинский, Ю. А. Трегер, М. М. Люшин. — М
Химия, 1991. — 272 с.: ил.

ISBN 5—7245—0540—1

Описаны методы получения важнейших галогенорганнических соединений. Проведена их технико-экономическая оценка. Рассмотрены вопросы создания мало- и безотходной технологии. Даны рекомендации по подбору материалов оборудования, освещены вопросы техники безопасности.

Для инженерно-технических и научных работников, занятых разработкой и использованием галогенорганнических соединений.

М 2804010000-149
050(01)-91 — 46-90

ББК 6П7.50

Производственное издание

**Муганлинский Фаик Фуадович,
Трегер Юрий Анисимович,
Люшин Михаил Михайлович**

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Редактор Г. Н. Гостеева
Художник Е. В. Бекетов
Художественный редактор Н. В. Носов
Технический редактор Л. Н. Богданова
Корректор Л. В. Лазуткина**

ИБ № 2073

Сдано в набор 12.06.90. Подписано в печать 18.12.90. Формат 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 2
Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 17,0. Усл. кр.-отт. 17,0. Уч.-изд. л.
18,62. Тираж 2200 экз. Заказ 340. Цена 1 р. 50 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
107076, Москва, Стрмынка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11 Государственного комитета СССР по печати.
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

ISBN 5—7245—0540—1 © **Ф. Ф. Муганлинский, Ю. А. Трегер
М. М. Люшин, 1991**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Хлорорганические соединения	7
Радикально-цепное и ионно-каталитическое хлорирование углеводородов и их производных	7
Прямое хлорирование алифатических углеводородов	7
Хлорирование ароматических углеводородов	17
Гидро-дегидрохлорирование	29
Окислительное хлорирование	38
Другие методы получения хлорорганических производных. Специальные методы хлорирования	48
Хлорирование альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Синтез хлорангидридов органических кислот	53
Электрохимический синтез хлорпроизводных	59
Производство хлоруглеводородов	62
Метилхлорид	62
Метиленхлорид	65
Хлороформ	68
Четыреххлористый углерод	71
Винилхлорид	75
Винилиденхлорид	86
Этилхлорид	89
Дихлорэтан	91
Три- и тетрахлорэтилен	95
Метилхлороформ	102
Гексахлорэтан	108
Аллилхлорид	110
Металлилхлорид	115
Гексахлорбутadiен	116
Гексахлорциклопентадиен	119
Хлоропрен	124
Хлорбензол	130
Дихлорбензолы	135
Три- и тетрахлорбензолы	138
Гексахлорбензол	143
Гексахлорциклогексан	145
Бензилхлорид	149
Хлортолуол и хлорсилолы	152
Бензотрихлорид	154
n-Ксилилендихлорид	156
Гексахлор-n-кислол	157
Хлорпроизводные нафталина и бифенила	159
Хлорпарафины	160
Производство хлорпродуктов, содержащих кислород	165
Этиленхлоргидрин	165
Моно- и дихлорметилловые эфиры	168
Монохлоруксусная кислота	169
Дихлоруксусная кислота	174
Трихлоруксусная кислота	176
Хлораль	178
Пропиленхлоргидрины	181
Эпихлоргидрин	183
Дихлоргидрины глицерина	186

Хлорпропионовые кислоты	188
Хлорацетопы	191
Пентахлорфенол. Хлоранил	192
Бензоилхлорид. Фталоилхлориды. Тетрахлорфталево- ый ангидрид	196
Переработка и уничтожение отходов в производстве хлороргани- ческих соединений	202
Рекомендуемые материалы для оборудования процессов получе- ния хлорорганических соединений	215
Броморганические соединения	217
Производство брома и бромоводорода	217
Радикально-цепное и ионно-каталитическое бромирование и гид- робромирование	220
Методы бромирования	227
Производство броморганических соединений	231
Бромалканы	231
Бромароматические продукты	239
Броморганические соединения, содержащие другие функции	241
Полибромированные соединения	244
Иодорганические соединения	249
Производство иода и иодоводорода	249
Гомолитическое и ионно-каталитическое иодирование	252
Производство иодорганических соединений. Фторид- и хлориодал- каны	257
Библиографический список	260

ПРЕДИСЛОВИЕ

Галогенорганические соединения используются практически во всех сферах промышленности, сельского хозяйства, бытовой техники. Их потребителями являются производства пластических масс, синтетических волокон и смол, машиностроительная, электронная, металлообрабатывающая, химико-фармацевтическая промышленность, бытовая химия и т. д. Наиболее распространены соединения хлора.

В основе производства большинства хлорорганических продуктов лежат реакции прямого и окислительного хлорирования, гидрохлорирования и дегидрохлорирования. Характерной чертой современных производств хлорорганического синтеза является полное использование хлорного и углеводородного сырья, т. е. достижение высокой селективности процессов и создание безотходных технологий. В последние годы особенно значительные исследования были проведены по разработке окислительного хлорирования низших углеводородов — метана, этана, этилена, пропилена и их хлорпроизводных. К настоящему времени разработаны процессы получения таких многотоннажных продуктов, как винилхлорид, хлорметаны, перхлорэтилен, метилхлороформ, по сбалансированным по хлору схемам, включающим стадии окислительного хлорирования и гидрохлорирования.

В книге приведены некоторые сведения о динамике производства и потребления описываемых соединений, а также, в ряде случаев, и технико-экономический анализ методов их производства. Совершенно очевидно, что в современных условиях удельная энергоемкость метода производства становится, наряду с показателями себестоимости и удельных капиталовложений, наиболее значимым критерием его эффективности. Приведенные в книге данные по удельному расходу сырья и энергоресурсов позволяют провести качественный анализ конкретного производства. Учитывая актуальность экологических проблем, авторы изложили основные методы уничтожения и переработки отходов промышленности хлорорганических соединений. Акцентируя основное внимание на технологических аспектах промышленности хлорорганических продуктов, авторы не могли обойти общетеоретические вопросы производства, не обсуждая их, однако, детально.

По сравнению с хлором объем производства брома и иода невелик, что отразилось на характере информации о промышленности органических бром- и иодпроизводных. Авторы попытались обобщить и систематически изложить теоретические аспекты процессов синтеза базовых бром- и иодорганических соединений, методы и технологию их получения, тенденции производства и структуру потребления.

Существовавший долгое время дефицит отечественной информации по химии и технологии галогенорганических соединений был в определенной степени ликвидирован благодаря появлению ряда монографий и обзоров, из которых назовем следующие:

Промышленные хлорорганические продукты. Справочник./Под ред. Л. А. Ошина. М.: Химия, 1978, 655 с.

Моцарев Г. В., Успенская И. Н.//Хлорпроизводные алкилароматических углеводов. М.: Химия, 1983, 152 с.

Трегер Ю. А., Карташов Л. М., Кристаль Н. Ф.//Основные хлорорганические растворители. М.: Химия, 1984, 224 с.

Сергеев Г. Б., Смирнов В. В.//Молекулярное галогенирование олефинов. Изд-во МГУ, 1985, 240 с.

Трегер Ю. А., Гужновская Т. Д.//Интенсификация хлорорганических производств. Высокоэффективные каталитические системы. М.: Химия, 1989, 80 с.

ЖВХО им. Д. И. Менделеева, № 3, 1985.

Однако перечисленные работы либо не дают цельного представления о всем направлении хлорорганического и тем более галогенорганического промышленного синтеза, либо уже частично устарели. В предлагаемой книге изложены результаты исследований отечественных и зарубежных авторов в области синтеза галогенорганических продуктов и промышленной реализации процессов их получения с учетом предъявляемых к ним современных требований и наметившихся тенденций их развития.

Авторы выражают глубокую признательность Е. А. Гольфанд и к. х. н. Э. М. Гусейн-заде за помощь в работе над книгой. Все замечания по содержанию монографии авторы примут с благодарностью.

Хлорорганические соединения

Рассмотрены теоретические аспекты реакций, лежащих в основе производства хлорорганических соединений, в том числе прямого хлорирования, гидрохлорирования, окислительного хлорирования углеводородов; пиролиза, хлоролиза и дегидрохлорирования хлорсодержащих соединений, специальные методы хлорирования. Приведены высокоэффективные каталитические системы для реализации указанных процессов.

Описаны современные методы получения и технология промышленных производств основных хлорорганических продуктов. Приведены расходы сырья, энергетических ресурсов и вспомогательных реагентов на единицу продукции. На основе технико-экономического анализа процессов получения хлорорганических продуктов выявлены основные тенденции их развития. Рассмотрены актуальные экологические проблемы, возникающие при реализации производств и применении ряда продуктов хлорорганического синтеза. Приведены технологические схемы современных установок переработки хлорорганических отходов, варианты организации производства по безотходной технологии, а также перечень рекомендуемых материалов для изготовления оборудования производств хлорорганического синтеза. Даются сведения по структуре применения, динамике производства и потребления ряда продуктов.

Радикально-цепное и ионно-каталитическое хлорирование углеводов и их производных

Прямое хлорирование алифатических углеводов

Реакции хлорирования парафиновых и олефиновых углеводов при высокой температуре в газовой фазе, а также реакции хлорирования в жидкой фазе в присутствии инициаторов протекают, как правило, по радикально-цепному механизму. Энергия, необходимая для гомолитического разрыва химической связи, определяется как природой разрываемой связи, так и стабильностью образовавшихся свободных радикалов. Ниже приведены энергии диссоциации связей C—H и C—Cl (в кДж/моль) в соединениях типа A—X (где X=H, Cl) [1].

A	Cl	H	A	Cl	H
CH ₃ —	352	436	CH ₂ =CH—CH ₂ —	287	369
R—CH ₂ —	339	411	CCl ₃ —	306	402
R ₂ CH—	339	398	CH ₂ =CH—	486	—
R ₃ C—	331	385			

Слабая эндотермичность стадии отрыва водорода и независимость хода реакции от природы связи C—H определяют реакцию хлорирования как низкоселективную [2]. Основные положения процесса хлорирования парафиновых углеводов молекулярным хлором, сформулированные Хассом, Макби, Вебером, заключаются в следующем:

монохлорпроизводные сохраняют углеродный скелет углеводорода, хлорированием которого они получены, если при выбранной температуре не протекает крекинг;

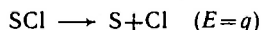
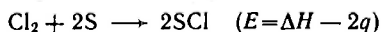
легкость замещения водорода у углеродного атома хлором уменьшается в ряду: третичный > вторичный > первичный;

повышение температуры приводит к выравниванию скорости замещения водорода при различных атомах углерода.

Постулат Хасса о затрудненности хлорирования атома углерода, содержащего атом хлора, оказался несостоятельным, так как повторное хлорирование углеродного атома энергетически более предпочтительно (на 17 кДж), чем хлорирование соседних с ним углеродных атомов [3]. Возможность получения α, α -дихлорпроизводных подтверждена практически на примерах этана, пропана и бутана.

Газофазное хлорирование метана в объеме и в присутствии пористых заполнителей протекает по радикально-цепному механизму. Проведение процессов в присутствии заполнителей позволяет снизить энергию активации с 117—132 кДж/моль (объемное хлорирование) до 75—92 кДж/моль, что характеризует его как каталитический [253].

Влияние на скорость реакции удельной поверхности заполнителя проявляется при ее увеличении до $\approx 2 \text{ м}^2/\text{г}$, а общие закономерности реакции не зависят от природы сорбента [4, 5]. Экспериментально установлено ускоряющее действие заполнителя на реакцию. Иницирующее действие поверхности (стенки, S) В. Н. Кондратьев представил двухстадийной схемой [6]:

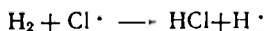
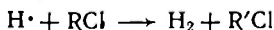


где ΔH — теплота диссоциации молекул хлора, равная 238,5 кДж/моль; q — теплота адсорбции атомного хлора; E — энергия активации отдельных стадий и суммарной реакции иницирования; S — стенка.

На примере хлорирования метилхлорида до четыреххлористого углерода показано, что атомы водорода могут образоваться только на стадии иницирования и участвуют лишь в зарождении цепей по реакциям [6]:

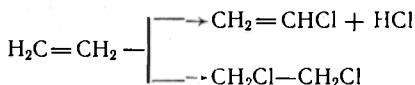


Участие атомов водорода в продолжении цепи



маловероятно, поскольку энергия активации взаимодействия атома водорода с молекулой хлора не превышает 11,3 кДж/моль, в то время как энергия разрыва связи C—H с образованием водорода составляет 29,3—41,9 кДж/моль. Скорость реакции зависит от концентрации ингибитора и инициатора [7, 8].

При хлорировании олефиновых углеводородов происходит заместительное хлорирование с образованием хлоролефинов, а также присоединительное хлорирование по двойной связи с образованием дихлорпарафинов:

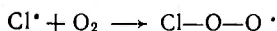
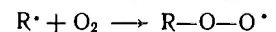


Для олефинов нормального строения существует температурный предел перехода присоединительного хлорирования в заместительное (T , °C):

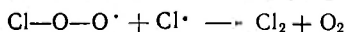
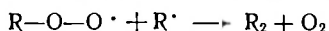
Этилен	250—350
Пропилен	200—350
Бутен-2	150—225
Пентен-2	125—200
Изобутен и другие третичные олефины	40

Хлорирование разветвленных углеводородов при низкой и высокой температурах приводит к образованию лишь ненасыщенных хлорпроизводных углеводородов [9].

Конкурирующие реакции замещения — присоединения протекают по радикально-цепному механизму. Для подавления реакции замещения необходимо понижать температуру или вводить ингибитор, например кислород, который в триплетном состоянии особенно активен по отношению к радикалам:



Скорость образования пероксидных радикалов в 5000 раз выше скорости роста цепи. Такие радикалы достаточно устойчивы и неактивны в развитии цепного процесса, они легко рекомбинируют с другими радикалами, приводя к обрыву цепи:



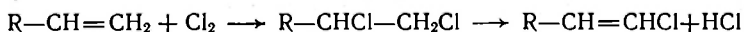
Таким образом, добавки кислорода существенно замедляют заместительное хлорирование, протекающее по радикально-цепному механизму, не оказывая влияния на присоединительное хлорирование, развивающееся по молекулярному механизму.

При высокой температуре небольшие количества кислорода инициируют заместительное хлорирование; при низкой температуре кислород выступает в качестве ингибитора. Ингибирующее действие кислорода при температурах выше 300 °C прекращается вследствие снижения термической стабильности пероксидных радикалов ROO^\cdot . В случае хлорирования этилена при температуре 280 °C, т. е. в условиях, когда преобладает заместительное хлорирование, малые добавки кислорода ускоряют реакцию, а при концентрации 2—5% (об.) кислород тормозит реакцию.

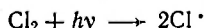
Особенности высокотемпературного хлорирования олефиновых углеводородов в присутствии малых добавок кислорода объясняются механизмом с вырожденным разветвлением, но которому разветвление осуществляется за счет мономолекулярного распада на радикалы молекулы хлорпероксида, образовавшейся в результате реакций колебательно-возбужденных частиц. Одной из основных реакций, приводящих к разветвлению, является, по мнению А. Ф. Ревзина, присоединение радикала ClOO^\bullet по кратной углерод-углеродной связи [5, с. 19].

При хлорировании олефиновых углеводородов свободные радикалы замещают обычно «аллильный» водород, затем водород при насыщенных атомах углерода, наиболее удаленных от двойной связи, и лишь в незначительной степени при ненасыщенном углероде. По этой причине хлорирование пропилена протекает с образованием хлорпропенов со значительным преобладанием аллилхлорида.

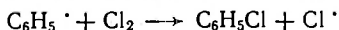
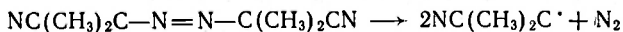
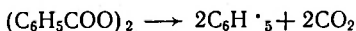
Реакции присоединительного и заместительного хлорирования протекают по двум независимым направлениям. Это объясняет разницу в составах продуктов высокотемпературного хлорирования пропилена (более 80% 3-хлорпропена-1) и дегидрохлорирования пиролизом 1,2-дихлорпропана (63,6% 3-хлорпропена; 35,6% 1-хлорпропена-1; следы 2-хлорпропена-1) [1, с. 703] и исключает предположение о возможном образовании продуктов заместительного хлорирования по схеме



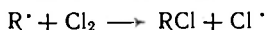
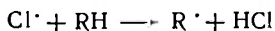
Хлорирование парафиновых углеводородов в жидкой фазе при иницировании УФ-облучением или в присутствии химических инициаторов протекает по свободно-радикальному механизму [10]. В первом случае иницирование осуществляется за счет поглощения молекулой хлора кванта энергии:



во втором — за счет взаимодействия молекулярного хлора с радикалом, образовавшимся при распаде химического инициатора:

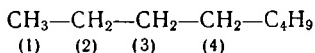


Продолжение цепи происходит при участии радикалов:



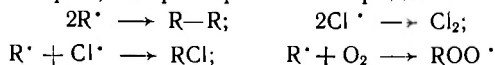
В отличие от газофазного хлорирования, когда обрыв цепи часто происходит на стенке, при жидкофазном хлорировании возможны квадратичный обрыв на одноименных радикалах, перекрестный обрыв на разноименных радикалах, а также об-

Таблица 1. Соотношение изомеров хлороктана при хлорировании *n*-октана [1, с. 549]



Условия хлорирования	Содержание монохлорида в смеси, %			
	(1)	(2)	(3)	(4)
Cl ₂ , свет, 20 °С	14,3	30,4	28,4	26,7
трет-С ₄ H ₉ ОСl, свет, 20 °С	6,3	38,2	28,7	26,2
<i>N</i> -Хлорсукцинимид пер- оксида бензоила, 98 °С	15,0	30,9	28,5	25,4

рыв на ингибиторах, например на кислороде:



Кроме традиционных методов иницирования, таких как УФ-облучение и химическое иницирование, в настоящее время все большее внимание привлекает метод, основанный на реакционной способности ненасыщенных соединений [5, с. 29]. Так, например, хлорируют 1,2-дихлорэтан, а также 1,2,2,3-тетрахлорпропан в присутствии 2,3-дихлорпропена.

Соотношение изомеров монохлорпроизводных при гомолитическом хлорировании парафинов (насыщенных, или предельных углеводородов) мало зависит от способа генерирования хлор-радикала (табл. 1). Введение инициатора позволяет повысить вдвое конверсию хлоралканов и снизить энергию активации процесса в 1,5—2 раза. Тот факт, что при заместительном хлорировании различных хлоралканов в присутствии индуктора 2,3-дихлорпропана получены сопоставимые энергии активации, свидетельствует об определяющей роли в данном процессе активности двойной связи в молекуле индуктора.

Состав продуктов хлорирования зависит от относительной реакционной способности связей С—Н [5, с. 14, 26, 29].

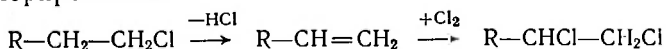
Реакционная способность RН в реакции определяется действием трех факторов: энергетического, полярного и пространственного. Вследствие высокой экзотермичности процессов хлорирования реакция мало чувствительна к изменению энергетического фактора в то время как полярные эффекты заместителей играют преобладающую роль. Пространственный фактор слабо сказывается на реакционной способности связи С—Н. Для определения относительной реакционной способности связей С—Н в реакции отрыва водорода возможно использование уравнения Гаммета—Тафта, учитывающее взаимосвязь перечисленных факторов с селективностью:

$$\lg RS_Y^X = \rho^* (\Sigma \sigma_X^* - \Sigma \sigma_Y^*) + h(N_X - N_Y) + \Delta \psi,$$

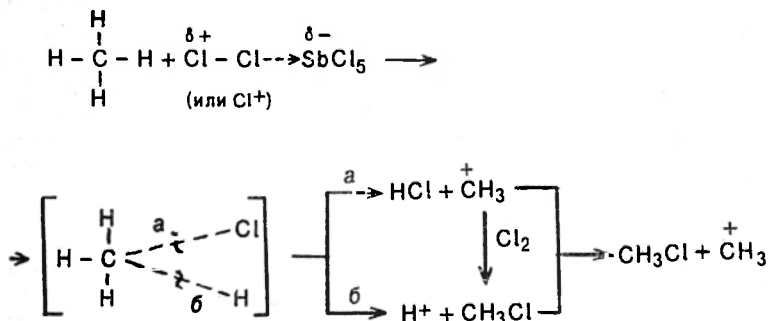
где $\Sigma \sigma_X^*$, $\Sigma \sigma_Y^*$ — сумма индуктивных констант заместителей при реакционных центрах X и Y; ρ^* — параметр, характеризующий чувствительность реакции к электронной плотности на реакционном центре; N_X , N_Y — число С—Н-связей,

участвующих в сверхсопряжении с полувакантной орбиталью радикалов при X и Y; h — параметр, характеризующий чувствительность реакции к стабилизации за счет сверхсопряжения; $\Delta\psi$ — разность эффектов сопряжения с полувакантной орбиталью радикала при X и Y.

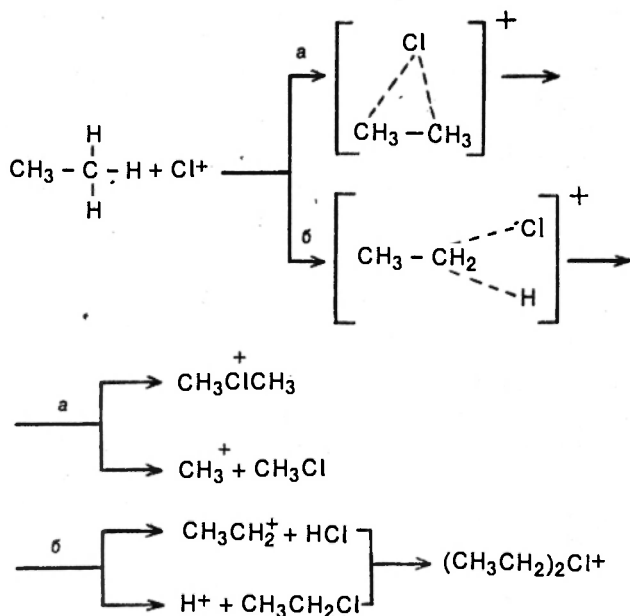
Существенную роль в увеличении селективности свободно-радикального хлорирования играет растворитель. Эффект растворителя определяется прочностью донорно-акцепторного комплекса, образуемого радикалом Cl и растворителем. Прочность данного комплекса зависит от природы растворителя, его основности и поляризуемости. Донором электронов могут служить π -связи или неподеленные электронные пары растворителя [11]. Именно поэтому применение ароматических растворителей приводит к увеличению селективности в реакциях заместительного хлорирования алканов. Комплексы атомов хлора с ароматическими соединениями обнаружены в замороженных растворах при 77 К [12]. Таким образом, растворитель, выступающий в роли комплексообразователя по отношению к хлору, уменьшает экзотермичность реакции хлорирования и повышает селективность процесса. Так, при повышении мольной концентрации растворителя сероуглерода с 2 до 12 при хлорировании 2,3-диметилбутана селективность атаки галогена по третичному углероду увеличилась в 15 раз [2]. Присутствие катализаторов — кислот Льюиса — приводит к образованию полихлорпроизводных через стадию дегидрохлорирования — присоединительного хлорирования.



Повышенная чувствительность первичного продукта хлорирования к галогенидам металлов вызывает побочные реакции — перегруппировки, элиминирование, полимеризацию, протекающие через стадию образования карбениевых ионов. Показано, однако, что возможно электрофильное хлорирование алканов в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта различной силы, таких как $SbCl_5$, $AlCl_3$ и $AgSbF_6$. В качестве сильного электрофильного агента применялась система SbF_5-Cl_2 в SO_2ClF при $-78^\circ C$, обеспечивающая образование устойчивых комплексов с SbF_5 , а также карбениевых или диалкилхлорениевых ионов:



Электрофильное хлорирование метана по С—Н-связи протекает через переходное состояние с образованием CH_3^+ и HCl (направление а) или H^+ и CH_3Cl (направление б). В условиях, способствующих стабилизации ионов, образуется ион диметилхлорония. Хлор может участвовать в реакции также в виде частиц Cl^+ и Cl_2^+ . Этан в тех же условиях образует ионы диметил- и диэтилхлорония в соотношении 7 : 3. Ионы диалкилхлорония идентифицировали методом ПМР по повышению интенсивности сигнала при добавлении растворов, содержащих определяемый ион.



Хлорирование и хлоролиз этана происходит по той же схеме. Хлоролитическая активность связи С—С выше, чем С—Н-связи.

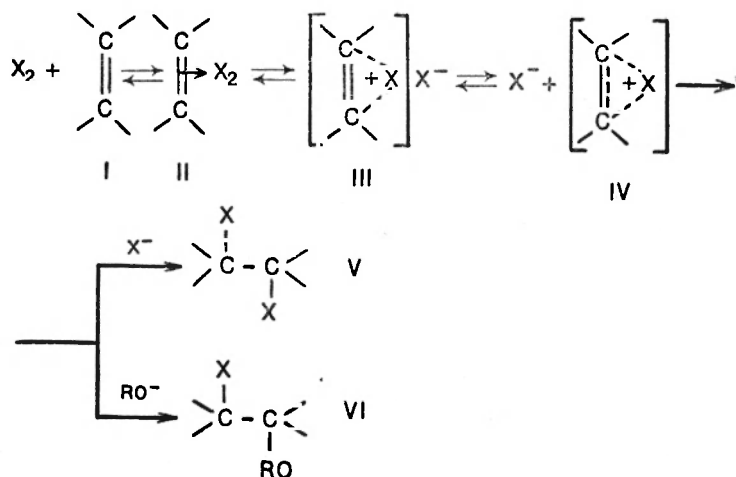
В условиях электрофильного хлорирования парафинов C_4 — C_8 наблюдается в основном образование стабильных третичных алкилкарбениевых ионов и в меньшей степени — диалкилхлорониевых ионов. Алкилхлориды в условиях опыта нестабильны, далее они превращаются в диалкилхлорониевые ионы или более устойчивые третичные алкилкарбониевые ионы соответственно.

В присутствии AlCl_3 большинство первичных продуктов хлорирования парафинов претерпевает перегруппировки, реакции элиминирования, присоединения, полимеризации и конденсации. AlCl_3 является более слабым катализатором хлорирования, чем SbF_5 . Разница между этими катализаторами заключается в различной реакционной способности по отношению к связям С—Н и С—С. В присутствии SbF_5 генерируется электрофильный хлор,

обладающий высокой активностью, но низкой селективностью. На примере C_2H_6 показано, что имеет место хлорирование (замещение связи $C-H$) и хлоролиз (расщепление $C-C$ -связи). Однако в присутствии $AlCl_3$ хлор реагирует с этаном исключительно путем замещения по связи $C-H$, образуя C_2H_5Cl и полихлорированные продукты (например, 1,2-дихлорэтан) в результате реакций элиминирования — присоединения. Стерические факторы играют значительную роль в процессе хлорирования. Система $AlCl_3-Cl_2$ предпочтительна для хлорирования $C-H$ -связи, но не подходит для стерически более затрудненной атаки $C-C$ -связи (хлоролиз). Результат хлорирования, таким образом, зависит от катализатора. SbF_5 является наиболее сильным катализатором электрофильного хлорирования (замещение) и хлоролиза (хлоролитическое расщепление) по связям $C-H$ и $C-C$ алканов. $AlCl_3$, координируя с хлором, является слабым электрофилом, который катализирует только реакции замещения с алканами. В присутствии $AgSbF_6$ хлор является наиболее слабым, а потому наиболее селективным агентом в рассмотренных каталитических системах и реагирует только с третиными изоалканами (циклоалканами) [13].

Несмотря на высокую температуру ($200-300^\circ C$), в присутствии модифицированного силикагеля происходит не радикально-цепное, а каталитическое хлорирование этана [14].

Механизм электрофильного присоединения галогенов к двойной связи включает образование из исходных галогена и олефина I π -комплекса II и его превращение в «тесную» ионную пару III:

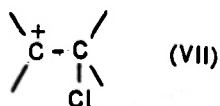


Последующая диссоциация III в среде с высокой сольватирующей способностью приводит к образованию двух сольватированных ионов — аниона X^- и катиона IV. В неполярной слабосольватирующей среде образующийся интермедиат имеет ха-

рактен сольватноразделенной пары IV/X⁻. Лимитирующей стадией процесса является ионизация π-комплекса II с образованием ионных пар. Образование продуктов V и VI происходит по параллельным маршрутам, скорость их образования зависит не только от скорости превращения интермедиатов III и IV, но и от их абсолютной концентрации. Эффективная энергия активации меньше нуля, что хорошо согласуется с предположением о равновесном образовании интермедиатов III и IV со значительным экзо-эффектом.

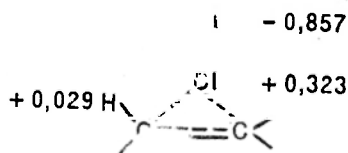
Энтальпия образования донорно-акцепторного комплекса II зависит от природы олефина и галогена и, в среднем, колеблется в пределах 8,4—41,9 кДж/моль. Следует отметить высокую стереоспецифичность реакции галогенирования чистых *цис*- и *транс*-изомерных олефинов. При использовании в качестве исходных олефинов *цис*- и *транс*-бутена-2 и диизопропилэтилена антиприсоединение галогена к олефину протекает на 99,5%.

Структура интермедиатов определяет направление и скорость электрофильного присоединения по кратной связи. Наиболее предпочтительной структурой интермедиата является циклический хлорониевый ион. Образование открытых карбониевых ионов типа VII маловероятно.

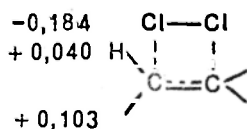


В виду высокой скорости взаимодействия галогена с олефином реакция электрофильного присоединения считается необратимой. Основная трудность регистрации интермедиатов, а, следовательно, установления их структуры заключается в соизмеримости скоростей образования интермедиатов III и IV и их превращения в продукты V и VI.

Для донорно-акцепторных комплексов симметрии C₂ и состава 1:1 имеют место две структуры: 1) аксиальная, когда молекула галогена находится на оси симметрии этилена, перпендикулярной связи углерод—углерод; 2) связь галоген—галоген параллельна плоскости углерод-углеродной связи. Первая структура предполагает существование трехцентрового промежуточного состояния, вторая—четырехцентрового и предполагает *цис*-присоединение молекулы галогена и кратной связи:



III



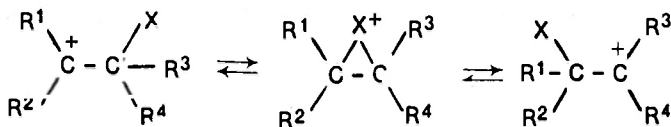
IX

В случае хлора интермедиат структуры VIII энергетически более выгоден по сравнению с IX, поскольку в нем происходит большее разделение заряда.

Существование циклической структуры интермедиата VIII позволяет объяснить *транс*-специфичность электрофильного галогенирования в неполярной среде. В то же время, в полярной среде может стабилизироваться «открытый» ион VII, что, соответственно, приведет к нарушению стереоспецифичности. Квантомеханические расчеты показали, что для катиона $C_2H_5^+$ открытая форма $CH_3CH_2^+$ на 28,1 кДж/моль более стабильна, нежели циклическая.

Введение алкильных заместителей к α -углеродному атому приводит к стабилизации мостикового иона.

В системах хлор — этилен и хлор — бутилен интермедиат имеет мостиковую структуру, а для системы хлор — пропилен структура открытого хлорониевого иона более предпочтительна. Мостиковая и открытая формы интермедиата находятся в состоянии динамического равновесия [12]:

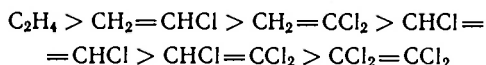


Каталитическое хлорирование в жидкой фазе применяется, главным образом, для аддитивного хлорирования ненасыщенных соединений — ацетилен, этилена, хлоролефинов и т. д. — с получением хлоралканов. Как правило, хлорирование протекает при умеренных температурах (30—120 °C) и давлении 0,1—0,5 МПа в присутствии катализаторов — кислот Льюиса, например хлорида железа (III).

Единого мнения о механизме хлорирования ненасыщенных соединений нет. Полагают возможным хлорирование по двум путям: радикально-цепному и ионному. В настоящее время на основе детального изучения реакций галогенирования олефинов в жидкой фазе получил развитие так называемый молекулярный механизм, предполагающий образование продуктов реакции из молекулярных комплексов, минуя стадию диссоциации на ионы или радикалы. Относительный вклад того или иного направления реакции зависит в конечном счете от условий проведения процесса: температуры, концентрации реагентов, полярности среды и т. д. Механизм действия хлорида железа связан с предварительным образованием комплекса с хлором и углеводородом. В этом случае скорость реакции хлорирования алкенов описывается уравнением третьего порядка:

$$w = k [FeCl_3] \left[\begin{array}{c} \diagup \\ C = C \\ \diagdown \end{array} \right] [Cl_2].$$

Реакционная способность этилена и его хлорпроизводных должна снижаться по мере накопления хлора в молекуле:



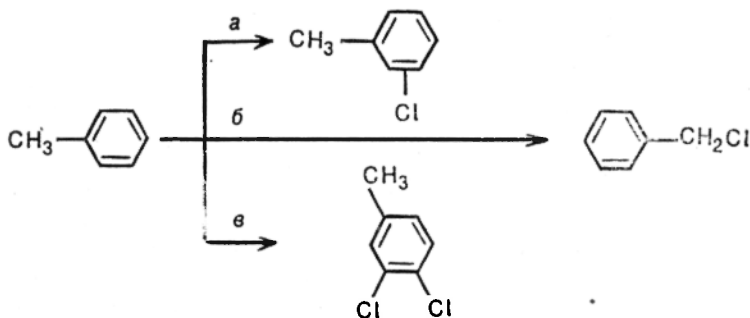
Несмотря на огромный промышленный опыт эксплуатации процесса жидкофазного хлорирования этилена, кинетика и механизм его изучены мало. Установлено лишь, что с повышением температуры увеличивается выход продуктов заместительного хлорирования. В работе [15] представлена модель процесса хлорирования этилена, включающая реакции хлорирования этилена и продуктов его хлорирования и представляющая сложную систему параллельно-последовательных реакций. За основу принята пленочная теория протекания процесса в барботажном реакторе в системе жидкость — газ. Полагают, что все реакции идут в жидкой фазе, кинетика их сложна, но скорости всех реакций описываются уравнениями второго порядка. Для хлорирования винилхлорида в интервале температур 43—85 °C в среде продуктов реакции уравнение скорости также имеет второй порядок [16].

Интенсификация жидкофазного процесса хлорирования возможна, прежде всего, за счет применения катализаторов, не загрязняющих реакционный продукт и тем самым исключающих трудоемкую стадию отмывки. Перспективными в этом направлении представляются иммобилизованные катализаторы, когда гомогенный катализатор нанесен на твердый носитель. Идея «гетерогенизации» гомогенных катализаторов, возникшая в начале 70-х годов, основана на сочетании высокой активности гомогенного катализатора с высокой технологичностью гетерогенного. Имеется в виду закрепление комплекса хлорида металла на поверхности твердого сорбента (минерального или органического). Иммобилизованные катализаторы, в которых хлориды металлов введены в полимерные гели, представляют большой практический интерес, так как позволяют регулировать активность, варьируя вид металла, растворители и способ приготовления полимерного лиганда. Таким образом, гетерогенизация катализаторов открывает широкие возможности для разработки катализаторов с запрограммированными свойствами.

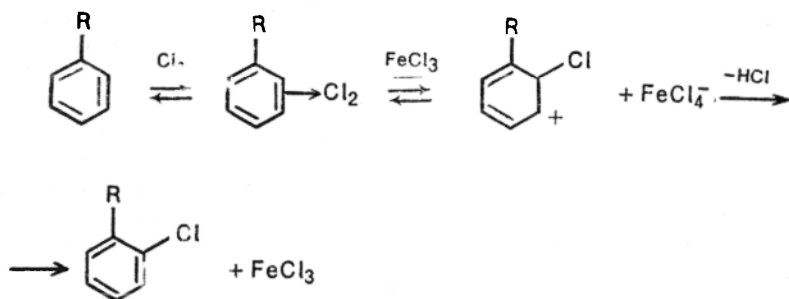
Хлорирование ароматических углеводов

Взаимодействие ароматических углеводов с хлором может происходить по трем направлениям, приводящим к образованию продуктов заместительного хлорирования с атомом хлора в ароматическом кольце (*a*) или в боковой цепи углеводорода (*b*), а также продуктов аддитивного хлорирования по двой-

ным связям ароматического кольца (в), согласно схеме:



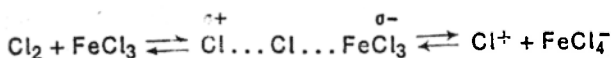
Реакция ароматических соединений с хлором с образованием продуктов замещения в кольце происходит сравнительно медленно, но галогениды металлов ее сильно ускоряют. В присутствии катализаторов хлорирование ароматических соединений в кольцо протекает в соответствии с общепринятым механизмом электрофильного замещения:

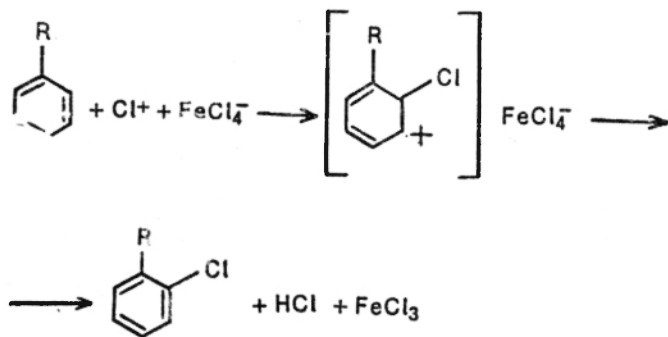


т. е. через стадии образования и превращения π - и σ -комплексов.

Первоначально образующийся π -комплекс ароматического соединения с хлором под влиянием катализатора переходит в σ -комплекс, который стабилизируется за счет выделения HCl, что приводит к получению хлорпроизводного.

Другая версия базируется на следующей последовательности элементарных реакций:





Согласно этому объяснению, сначала молекула хлора образует комплекс с катализатором, при этом один из атомов хлора приобретает высокую электрофильность. Далее хлор-катион реагирует с ароматическим кольцом, образуя в присутствии аниона FeCl_4^- комплекс, который разлагается с регенерацией катализатора и образованием хлорароматического соединения. Таким образом, преимущество должны иметь катализаторы, комплексы которых в условиях реакции максимально диссоциированы. Скорости реакции для обоих механизмов выражаются одним и тем же уравнением, хорошо описывающим экспериментальные данные. Обычно это уравнение третьего порядка, причем по каждому из реагентов соблюдается первый порядок.

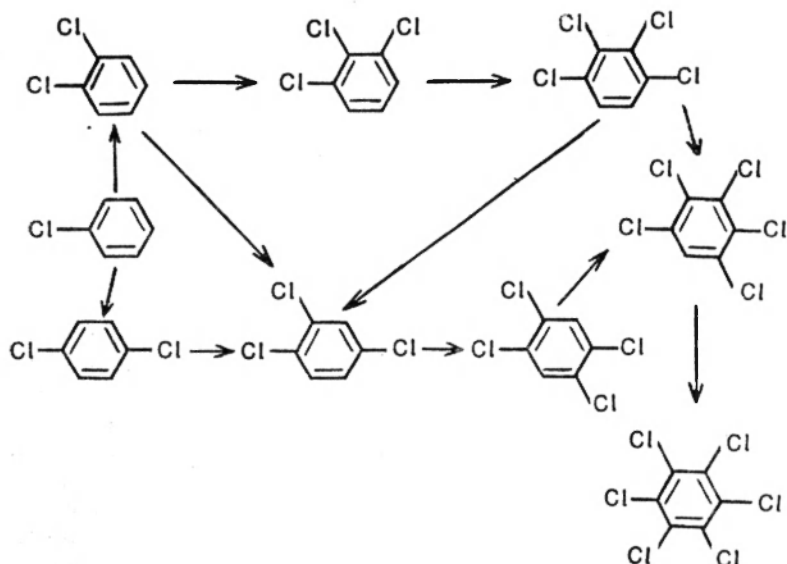
$$w = k [\text{FeCl}_3] [\text{ArH}] [\text{Cl}_2].$$

В качестве катализатора применяют также другие хлориды металлов, например алюминия, олова (IV), т. е. соединения типа кислот Льюиса. Практикуют добавки металлов, которые быстро хлорируются до хлоридов и являются истинными катализаторами реакции. Ускоряет реакцию иод, но и в этом случае полагают, что первоначально образуется ICl или ICl_3 , каталитический эффект которых подобен действию хлоридов металлов.

Третьим методом введения хлора в ароматическое кольцо является применение хлор-катиона, поставляемого, например, хлорноватистой кислотой. Выбор метода обусловлен нуклеофильностью ароматического субстрата [2].

Электронодонорные заместители ароматического кольца ($-\text{R}$, $-\text{OR}$, $-\text{OH}$ и др.) облегчают хлорирование и являются *орто*- и *пара*-ориентантами хлора. Электроноакцепторные группы ($-\text{COOR}$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CN}$ и др.), напротив, затрудняют реакцию и направляют хлор в *мета*-положение. Наконец, третья группа заместителей замедляет реакцию электрофильного замещения и ориентирует в *орто*- и *пара*-положение (F, Cl, Br, I). Для рассмотрения реакций полихлорирования эта группа представляет наибольший интерес. Приведенная ниже схема иллю-

стрирует последовательность заместительного хлорирования бензола:



Алкильные группы, обладающие положительным индуктивным эффектом, способны стабилизировать σ -комплекс делокализацией положительного заряда, что способствует понижению свободной энергии образования бензолий-катиона.

Способность присоединения электрофила пропорциональна основности алкилароматических углеводородов, которая была оценена по скорости протонирования их системой $\text{HF} + \text{BF}_3$ [21]. Как видно из табл. 2, относительная скорость галогенирования метилбензолов согласуется с их относительной основностью [17].

Предпочтительное присоединение протона зависит от положения алкильной группы. Облегчено его присоединение в *орто*-

Таблица 2. Зависимость скорости галогенирования метилбензолов от относительной основности

Углеводород	Отн. основ- ность	Отн. скорость реакции	
		[18, 19]	[20]
Бензол	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	1
Толуол	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	344
<i>о</i> -Ксилол	1,0	2,1	$2,10 \cdot 10^3$
<i>п</i> -Ксилол	1,0	1,0	$2,08 \cdot 10^3$
<i>м</i> -Ксилол	$3,6 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^2$	$1,85 \cdot 10^5$
1,2,3-Триметилбензол	$1,26 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^2$	
1,2,4-Триметилбензол	$1,26 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^2$	
1,3,5-Триметилбензол	$2,0 \cdot 10^5$	$8,0 \cdot 10^4$	
1,2,3,4-Тетраметилбензол	$5,0 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$	
1,2,3,5-Тетраметилбензол	$1,8 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^5$	

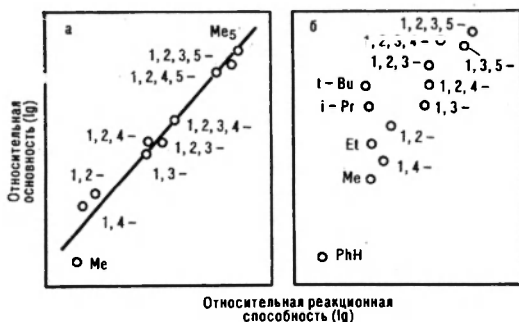


Рис. 1. Соотношение между скоростью галогенирования алкилбензолов и стойкостью их σ -комплексов (система HF-BF_3) (а) и π -комплексов (HCl) (б). Цифры указывают положение метильных групп в бензольном кольце

и *para*-положение к алкильной группе, присоединение по *meta*-положению менее выгодно. Поэтому играет роль не только число алкильных групп, но и их взаимное расположение. Так, в *m*-ксилоле три положения, а в мезитиле все положения имеют совпадающую ориентацию [21]. Поэтому именно эти метилбензолы проявляют максимальную основность и наибольшую реакционную способность в реакции электрофильного хлорирования [22].

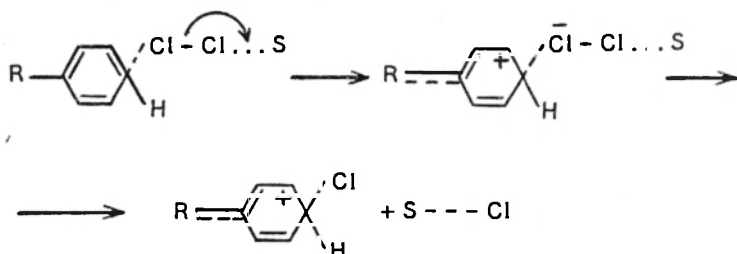
Как видно из рис. 1, а, наблюдается линейная зависимость между логарифмами скоростей галогенирования метилбензолов и логарифмами их относительных основностей, оцененных в системе HF-BF_3 (σ -комплекс). Если основность определялась в системе с участием HCl (π -комплекс), то указанная линейность не соблюдается (рис. 1, б). Поэтому можно сказать, что скорость галогенирования определяется главным образом стойкостью σ -комплекса [23, 24].

На хлорирование замещенных ароматических соединений могут оказывать влияние не только полярный, но и пространственный эффект заместителя. Так, скорости хлорирования бензола, толуола и *трет*-бутилбензола относятся как 1 : 346 : 88, что можно объяснить различным экранированием двойной связи ароматического кольца, препятствующего образованию σ -комплекса. Понятно, что разница в скоростях монозамещенных бензолов по сравнению с бензолом при взаимодействии с электрофилами будет проявляться тем сильнее, чем более слабой кислотой Льюиса является электрофильный агент. Хлор реагирует с толуолом в 350 раз быстрее по сравнению с бензолом (хлор — слабая кислота Льюиса). Отсюда ясно также влияние основности ароматического соединения (субстрата) на скорость реакции хлорирования и высокая селективность реакции хлор-катиона в *орто*-, *para*-положения в замещенных бензолах (согласно правилу Брауна). Ориентация хлора зависит от природы растворителя (табл. 3).

Таблица 3. Зависимость скорости и распределение изомеров реакции хлорирования толуола от природы растворителя

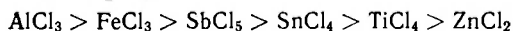
Условия	$k_{\text{толуол}}$ $k_{\text{бензол}}$	Изомеры хлортолуола, %		
		орто	мета	пара
Cl ₂ ; CH ₃ COOH; 25 °C	344,0	59,8	0,5	39,7
Cl ₂ ; CH ₃ NO ₂ ; 25 °C	2425,0	33,6	—	66,4
HOCl; HClO ₄ ; H ₂ O; 25 °C	60,0	74,6	2,2	23,2
Cl ₂ ; FeCl ₃ ; CH ₃ ; O ₂	13,5	67,8	2,3	29,9
Cl ₂ ; FeCl ₃ ; избыток толуола	14,8	63,0	2,2	34,8
Cl ₂ ; AlCl ₃ ; CH ₃ NO ₂	18,3	63,2	2,0	34,8

Опыты, проведенные в растворителях с сильно различающимися свойствами (для уксусной кислоты и нитрометана диэлектрическая проницаемость ϵ равна соответственно 6,15 и 37,5), показывают, что реакции протекают с различными энергетическими параметрами, т. е. тем самым подтверждается участие растворителя (S) в переходном состоянии:



Поскольку имеет место пространственно затрудненное переходное состояние, выход *орто*-изомера при этом снижается.

При использовании катализаторов роль растворителя на скорость и состав продуктов нивелируется, так как этапом, лимитирующим скорость реакции, является образование π -комплекса. По акцепторной способности катализаторы хлорирования размещаются в ряд [25]:



Итак, оценка влияния заместителей должна учитывать полярный, пространственный и мезомерный эффекты [26]. Такая оценка основана на уравнении Гаммета:

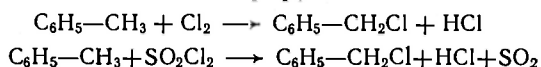
$$\lg(k/k_0) = \rho_1 \sigma_1 + \rho_R \sigma_R + \rho_S E_S,$$

где σ_1 , σ_R^0 и E_S — константы заместителя, отражающие индуктивный, резонансный и стерические эффекты; ρ_1 , ρ_R , ρ_S — реакционные константы (мера чувствительности); k_0 , k — константы скорости (или равновесия) для стандартного соединения и любого другого члена реакционной серии.

К образованию хлорароматических углеводородов, содержащих хлор в боковой цепи, приводят следующие реакции:

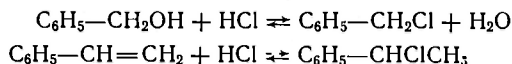
1) прямое хлорирование (термическое, фотохимическое, радиационное, инициированное) ароматических углеводородов

хлором или специальными хлорирующими агентами:

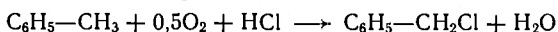


2) хлоралкилирование ароматических углеводородов действием CH_2O , $(\text{CH}_2\text{O})_3$, CH_3CHO и HCl , а также $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$, $(\text{ClCH}_2)_2\text{O}$;

3) взаимодействие с HCl соединений типа бензилового спирта или гидрохлорирование алкенилароматических углеводородов:

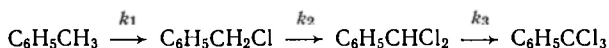


4) окислительное хлорирование алкилбензолов:



Термическое хлорирование в боковую цепь ароматических углеводородов сопровождается разложением продуктов реакции. Например, хлорированием толуола в газовой фазе получают бензилхлорид с умеренным выходом. В присутствии хлоридов фосфора можно получить бензилхлорид при температуре 50°C [27]. При фотохимическом хлорировании источником света может быть солнечный или рассеянный дневной свет, ртутная лампа, видимые ультрафиолетовые лучи с длиной волны более 300 нм. Температура фотохимического хлорирования ароматических углеводородов должна быть не ниже 100°C , чтобы избежать возможного замещения в ароматическом кольце. Нежелательно присутствие даже минимальных количеств кислорода, ввиду его ингибирующего действия, а также любых других соединений, способных катализировать реакцию хлорирования в ароматическое кольцо. Лимитирующей стадией фотохлорирования является стадия зарождения цепи.

В присутствии роданидов натрия, кальция и аммония и небольшого количества воды при ультрафиолетовом облучении можно получать замещенные в боковой цепи хлорароматические углеводороды с выходом более 97% (Пат. № 5208, Яп., 1981). При хлорировании толуола соотношение констант скоростей отдельных стадий $k_3:k_2:k_1$ составляет 1:5,7:34,3 (при 100°C [28]).



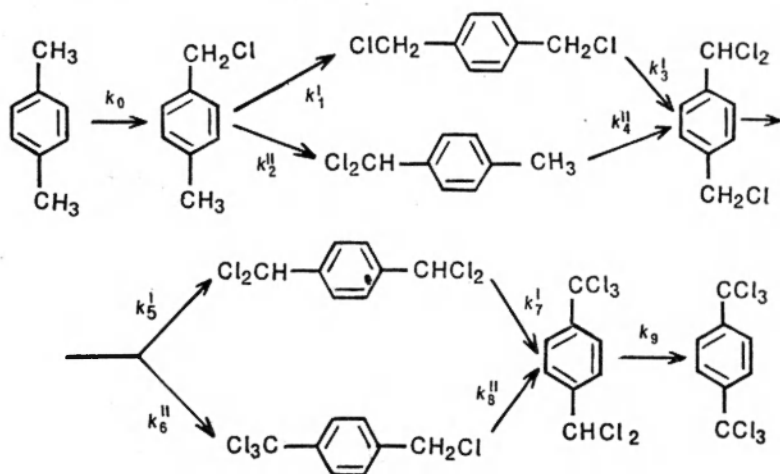
Для получения хорошего выхода бензотрихлорида при фотохимическом хлорировании толуола рекомендуется ступенчатое хлорирование (Пат. 2530094, ФРГ, 1979).

Предварительная обработка сырья карбамидом (мочевинной), биуретом или триуретаном обеспечивает селективное хлорирование в боковую цепь ароматического углеводорода независимо от присутствия железа (Пат. 12642, Яп., 1984). Аналогичное дейст-

Таблица 4. Относительные скорости последовательного хлорирования *n*-ксилола в боковую цепь при 50 °С [31]

Связь С—Н принадлежит группе	Группа в пара-положении			
	CH ₃	CH ₂ Cl	—CHCl ₂	—CCl ₃
—CH ₃	1,0	0,47	0,79	—
—CH ₂ Cl	0,26	0,12	0,10	—
—CHCl ₂	—	—	0,025	0,021

вие оказывают добавки в реакционную среду производных карбаминовой кислоты, аминов, соединений типа $\text{NH}_2-(\text{CONH})_n-\text{CO}-\text{NH}_2$, где ($n=1\div 2$) (Пат. 20927, Яп., 1982). При введении хлора в боковую цепь 2-метилнафталина (170—200 °С) хорошие результаты получаются при применении хлорированного ароматического растворителя (Пат. 12846, Яп., 1978). Высокая селективность хлорирования в боковую цепь достигается при применении ультрафиолетового света (50—90 °С) в присутствии солей щелочного или щелочноземельного металла лимонной, щавелевой, угольной или сернистой кислот (Пат. 49055, Яп., 1980). Изучена кинетика фотохлорирования толуола [29] и ксилолов [30]. Как видно из данных, приведенных в табл. 4, наличие хлора в метильной группе заметно понижает ее способность к дальнейшему хлорированию. Это находит подтверждение в том, что фотохлорирование *n*-ксилола идет предпочтительнее по маршруту I, нежели II в приведенной ниже последовательности превращений *n*-ксилола [32]:



Значения констант скоростей стадий фотохимического хлорирования ксилолов приведены в табл. 5 (Пат. 4031147, США, 1977).

В реакции фотохлорирования ксилолы по реакционной способности располагаются в ряд: *мета*->*пара*->*орто*-. Чрезмер-

Таблица 5. Относительные константы скорости реакции фотохимического хлорирования ксилолов при 120 °С

Измер	Степень хлорирования	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
орто-	3,28	1,0	0,239	0,043	0,047	0,154					
	2,83	1,0	0,240	0,044	0,051	0,144					
мета-	2,70	1,0	0,230	0,049	0,067	0,15	0,027	0,004	0,011	0,003	0,003
пара-	2,63	1,0	0,350	0,078	0,110	0,19	0,045	0,007	0,027	0,020	0,015

ная интенсивность облучения может уменьшить селективность процесса, так как радикалы хлора начинают рекомбинировать в молекулярный хлор.

Исследование глубокого хлорирования *n*-ксилола в боковую цепь (Пат. 4029560, США, 1977) показывает, что протекающая первоначально с большой скоростью реакция далее замедляется, а для получения гексахлор-*n*-ксилола требуется повышение температуры до 130—140 °С и избыток хлора. В боковую цепь этилбензола при фотохлорировании SO_2Cl_2 удастся ввести только четыре атома хлора [33]. Применение PCl_3 позволяет провести исчерпывающее хлорирование этилбензола и обеспечивает высокую скорость фотохлорирования [34]. При облучении мезитилена ультрафиолетом образуется в основном 1,3,5-трис (ди-хлорметил)бензол [35].

Радиационно-химическое хлорирование изучено значительно менее.

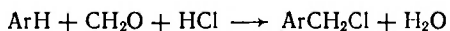
При поглощении хлором ионизирующего γ -излучения он распадается на атомы. Такой метод хлорирования при низкой температуре приводит к продуктам аддитивного хлорирования ароматических углеводородов, а при повышенной — к продуктам замещения в боковую цепь. Радиационно-химическое хлорирование имеет в основном те же закономерности, которые присущи фотохимическому хлорированию, однако без присущих последнему практических преимуществ [36]. В целом справедливо считают [37], что недостатки фотохимического хлорирования (трудности создания реакторов большой единичной мощности, использование сложных в изготовлении и эксплуатации специальных источников света, повышенная пожароопасность процесса, высокая чувствительность его к примесям) препятствуют распространению его в промышленности.

Удобным способом иницирования является использование химических инициаторов (бензоилпероксид, гипериз, порофор и др.). Для иницирования реакции хлорирования толуола и ксилолов в боковую цепь при 70—120 °С предпочтение отдают порофору в количестве 0,1—0,2% [38]. Примеси Fe^{III} в количестве более $0,4 \cdot 10^{-4}\%$ способны резко ингибировать процесс и уменьшать его избирательность в связи с появлением продуктов хлорирования в ароматическое кольцо [39]. Во избежание

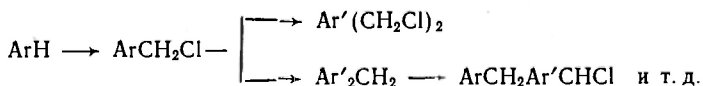
этого применяют добавки, способные связать Fe^{III} в неактивный комплекс, такие как амиды, уротропин, триэтилфосфат, пентаэритрит (Пат. 3836445, США, 1974). Непрерывное иницированное хлорирование ксилолов проводят в последовательно расположенных реакторах с противоточной подачей хлора с изменением температуры по ступеням контакта от 110 до 155 °C (Пат. 2926202, США, 1960). Двухступенчатым иницированным хлорированием *о*-хлортолуола сначала при 90 °C, а затем при 115 °C получают 2-Cl-C₆H₄-CHCl₂ (Пат. 71093, СРР, 1980).

Выбор температуры при проведении иницированного хлорирования алкилароматических углеводородов имеет решающее значение для состава продукта хлорирования. Так, для *п*-ксилола на начальной стадии хлорирования оптимальная температура равна 80 °C. При низкой температуре (не выше 50 °C) из-за замедленного распада инициатора на радикалы развиваются процессы, приводящие к продуктам, содержащим хлор в ароматическом кольце. Излишне высокая (более 100 °C) температура вызывает столь быстрый распад инициатора, что появившиеся радикалы рекомбинируют, не успевая прореагировать с углеводородом [38]. На последней стадии хлорирования температуру необходимо поднять до 110—120 °C для ускорения реакций дальнейшего хлорирования CH₂Cl-групп. Реакции иницированного хлорирования *м*-ксилола изучены менее детально, чем реакции с участием *п*-ксилола [40]. Обнаружено, что при последовательном хлорировании *м*-ксилола в боковую цепь реакционная способность CH₃-группы в четыре раза выше, чем у CH₂Cl-группы. Влияние CH₂Cl-группы на соседнюю CH₃-группу выражается в том, что скорость хлорирования последней замедляется вдвое по сравнению с начальной скоростью хлорирования *м*-ксилола. Кинетические параметры процессов иницированного хлорирования *п*- и *м*-ксилолов совпадают, т. е. взаимное расположение метильных групп в ароматическом кольце не влияет на их реакционную способность.

Открытая Бланом реакция хлорметилирования



широко используется в синтетической химии и промышленности. Хлорметилпроизводные ароматических углеводородов являются исходными соединениями для многочисленных превращений, так как атом хлора в боковой цепи ароматических углеводородов обладает высокой подвижностью и легко обменивается на другие функции. Основная реакция сопровождается рядом последовательно-параллельных побочных реакций:



Электронодонорные заместители в ароматическом кольце (—R, —OR, —OH) увеличивают скорость реакции. Так, если

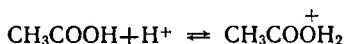
хлорметилирование ароматических углеводородов протекает, в основном, в присутствии катализаторов, то для хлорметилирования фенолов и их простых эфиров катализаторы не требуются. Электроноакцепторные заместители ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COR}$), напротив, не только уменьшают ее, но и делают иногда невозможным введение CH_2Cl -группы.

Часто реакция не останавливается на стадии монохлорметилпроизводного, а продолжается дальше, приводя к образованию ди-, три- и т. д. хлорметилпроизводных, так как CH_2Cl -группа почти не влияет на вступление в ароматическое кольцо следующей группы. Невысокая селективность процесса по монохлорметилпроизводному является одним из его недостатков.

Количественные оценки реакции в литературе встречаются редко [41—43]. Что касается кинетических исследований, то из имеющихся нескольких работ [44—47] следует, что при соблюдении общих закономерностей реакции в каждом случае проявляется определенная специфичность, обусловленная природой ароматического углеводорода и выбранной каталитической системы. Механизм хлорметилирования, предложенный на основе исследования реакции мезитилена с уксуснокислым раствором формальдегида [44], является базовым при рассмотрении процесса хлорметилирования с участием других ароматических углеводородов. Показано, что реакция относится по типу к S_E2 , а лимитирующей стадией является электрофильная атака гидроксимелкационом ароматического углеводорода.

Так как HCl в реакции выполняет роль реагента и катализатора, то при избытке HCl изменением кислотности среды можно пренебречь. Если исходные концентрации углеводорода и HCl равны, при расчетах необходимо вводить поправку на кислотность [45].

В присутствии хлоридов металлов переменной валентности скорость хлорметилирования простых эфиров фенолов складывается из скоростей некаталитической и каталитической реакции. Как известно, галогениды металлов переменной валентности способны образовывать комплексы кислоты типа $\text{H}_2[\text{SnCl}_4(\text{OCOCH}_3)_2]$ (не уступающие по силе минеральным) [48], что должно усиливать протонирование формальдегида и скорость лимитирующей стадии. Применение уксусной кислоты в качестве растворителя в процессе хлорметилирования объясняется не только тем, что она предотвращает выпадение хлорметилпроизводного из реакционной среды, но и ее способностью быстро образовывать ион оксония



который протонирует CH_2O быстрее, чем H_3O^+ [49].

При рассмотрении реакции хлорметилирования бензола триоксаном в хлороводородной (соляной) кислоте в присутствии катализатора ZnCl_2 предложен механизм, включающий перво-

начальное разложение триоксана на линейные мономерные продукты под действием воды и катализатора [50].

Значения относительных скоростей хлорметилирования низкомолекулярных гомологов бензола, полученных реакцией с формальдегидом в водных растворах HCl при 85 °C, приведены ниже.

Бензол	1,0	<i>n</i> -Ксилол	33,9
Толуол	30,0	Псевдокумол	800
<i>o</i> -Ксилол	46,5	мол	
<i>m</i> -Ксилол	1220	Мезитилен	8470
		Этилбензол	7,81

Проведенная корреляция полученных результатов по уравнению Гаммета — Брауна — Тафта позволила найти величину $\rho = -4,87$. Обнаружена линейная зависимость между логарифмом относительной скорости хлорметилирования гомологов бензола и константами σ -заместителей. Большая отрицательная величина ρ свидетельствует о высокой «чувствительности» реакции к индукционным эффектам заместителей ароматического кольца, а также протекания реакции по механизму электрофильного замещения. По отношению к скорости монохлорметилирования бензола скорости введения второй хлорметильной группы составляют следующие величины:

Бензол	0,447	Псевдокумол	12,80
<i>o</i> -Ксилол	2,56	Мезитилен	320
<i>m</i> -Ксилол	11,70	Этилбензол	0,333
<i>p</i> -Ксилол	1,50		

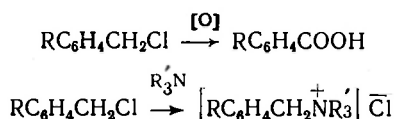
Энергии активации реакции хлорметилирования *m*-ксилола и псевдокумола составили 97,3 и 84,7 кДж/моль соответственно.

Электрофильное взаимодействие радиолитически образованных частиц CH_2Cl^+ с бензолом в газовых гомогенных системах, содержащих большой избыток CH_3I и низкую концентрацию бензола в присутствии акцептора (O_2) и основания, изучено в работе [51].

Если для хлорметилирования низших гомологов бензола чаще используют некаталитические системы, то для алкилбензолов с длинными боковыми цепями применение эффективных катализаторов (ZnCl_2 , ZnCl_4 , SbCl_5 , H_2SO_4 , HClO_4 и т. д.) необходимо. Хорошо изучено хлорметилирование бифенила, дифенилметана, нафталина и их производных [52]. Хлорметилирование стирола происходит аномально, по β -углеродному атому, обладающему максимальной электронной плотностью; реакция идет иначе, чем реакция Принса [53].

Создание промышленных процессов хлорметилирования сдерживается их недостатками, такими как низкая селективность, дезактивация катализатора, сложность регенерации катализатора и непревращенных CH_2O , HCl, относительно высокая стоимость формальдегида.

Хлорметилпроизводные алкилароматических углеводородов с длинными боковыми цепями могут быть превращены в соответствующие спирты, амины, альдегиды, но особый интерес они представляют как исходные вещества для синтеза алкиларилкарбоновых кислот и замещенных солей четвертичного аммония.



Алкиларилкарбоновые кислоты нашли применение в производстве эмульгаторов, пластификаторов, присадок к маслам, лекарственных препаратов и других ценных продуктов. Установлено, что алкилбензойные кислоты можно получить непосредственным окислением *трет*-алкилароматических углеводородов, так как наиболее устойчива к окислению боковая цепь, имеющая в α -положении к ароматическому кольцу четвертичный углеводный атом. Поскольку другие алкильные группы окисляются и являются источником карбоксильной группы —COOH, их длину желательно ограничить, т. е. использовать для синтеза алкиларилкарбоновых кислот *трет*-алкилпроизводные толуола, ксилолов.

Пригодность для синтеза только третичных алкилароматических углеводородов создает определенные трудности при получении этих соединений с числом углеродных атомов в алкильной группе больше четырех, а также ограничивает ресурсы по олефинам. К тому же такие продукты устойчивы в процессе биodeградации, что создает экологические проблемы. Но если учесть, что хлорметильная группа, сама по себе или предварительно гидролизованная, окисляется легче алкильной, а первая карбоксильная группа сильно пассивирует окисление других алкильных групп, то ясно, что эти трудности в синтезе алкиларилкарбоновых кислот можно обойти. Целый ряд свойств замещенных солей четвертичного аммония представляет практический интерес (фунгицидные, консервирующие, бактерицидные, антикоррозионные). Особый интерес к ним проявляется в настоящее время как к катализаторам фазового переноса [54, 55].

Гидро-дегидрохлорирование

Реакция гидрохлорирования может протекать по правилу Марковникова (а) или против него (б):

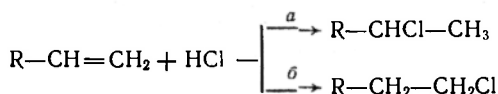


Таблица 6. Энергия Гиббса (ΔG , кДж/моль) и константа равновесия K реакции гидрохлорирования пропилена

Т, К	По направлению (а)		По направлению (б)	
	ΔG	K	ΔG	K
300	-29,3	$1,4 \cdot 10^5$	-20,1	$7,5 \cdot 10^3$
400	-13,8	66,0	-5,8	5,6
500	1,0	0,78	7,8	0,15
600	15,7	0,04	21,1	0,003

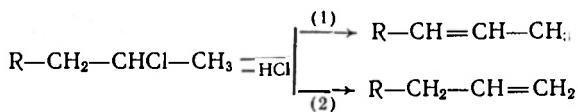
Термодинамическая вероятность протекания реакции по двум направлениям определена на примере пропилена (табл. 6) [56]. Вероятность протекания реакции изомеризации первичного продукта гидрохлорирования может быть оценена уравнением

$$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl} \xrightleftharpoons{K} \text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_3$$

$$RT \ln K = -\Delta H + T\Delta S$$

Установлено, что до 500 К наибольший вклад в величину K вносит энтальпийная составляющая ($-\Delta H/T$). При более высокой температуре эта величина начинает убывать, а энтропийная составляющая ($\Delta S/T$), которая практически не меняется во всем температурном интервале, начинает преобладать. Величина ΔG для реакции отрицательна до 500 К и соответствует максимальному содержанию 2-хлорпропана в смеси. Так, равновесное содержание 1-хлорпропана возрастает с 2% при 300 К до 15% при 500 К. При изомеризации высших хлоралканов влияние энтропийного фактора ослабевает в связи с появлением оптических изомеров, поэтому, например, 1-хлорбутана в смеси хлорбутанов будет меньше, чем 1-хлорпропана в смеси хлорпропанов [57].

Для интерпретации результатов, получаемых при дегидрохлорировании, существуют два правила: Зайцева и Гофмана, причем по первому предпочтительно образуется олефин с большим числом алкильных групп, а по второму, наоборот, — с меньшим [252]:



Как и в случае гидрохлорирования, на конечный состав продуктов может повлиять изомеризация.

В основном результат реакции дегидрохлорирования определяется легкостью отщепления протона от соседних с C—Cl углеродных атомов, устойчивостью образовавшегося олефина и разветвленностью исходных хлоралканов (стерический фактор). В жидкой фазе реакция дегидрохлорирования чаще подчиняется правилу Зайцева.

Избирательность дегидрохлорирования при переходе от монохлоралканов и вторичных *гем*-дихлоралканов к вицинальным вторичным производным повышается и может достигать 90—100% (мол.).

Устойчивость связи C—Cl снижается в ряду



Установлено, что если для оценки реакции дегидрохлорирования оперировать величиной бессимметричного изменения энтропии, определяемого соотношением

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_r + \Sigma R \ln \sigma_i$$

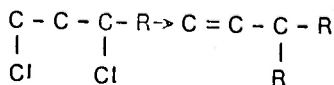
т. е. равного изменению энтропии реакции с поправкой на изменение симметрии системы в результате реакции, то независимо от природы хлоралкана она оказывается величиной постоянной и равной $140,3 \pm 4$ Дж/(моль·К). Для определения константы равновесия применяют удобные для практических расчетов формулы, например, в случае монохлоралканов и дихлоралканов:

$$\ln K = (1/R)[(-73690/T + 140,3) - \Delta \Sigma \ln \sigma_i];$$

$$\ln K = (1/R)[(-65320/T + 140,3) - \Delta \Sigma \ln \sigma_i]$$

для первичной и вторичной C—H связи соответственно [58]. Термодинамический расчет показывает, что исключительно по Зайцеву должны дегидрохлорироваться дихлоралканы, содержащие связи $\text{C}_{\text{трет}}-\text{Cl}$ или $\text{C}_{\text{трет}}-\text{H}$, причем с образованием термодинамически устойчивых изомеров, что обусловлено высоким эффектом гиперконъюгации алкильных групп.

Однако практически первичный продукт дегидрохлорирования подвергается далее побочным превращениям (изомеризация, диспропорционирование и т. д.) и содержание ожидаемого по расчету изомера не превышает 50—80% (мол.) [59]. Для дегидрохлорирования вторичных моно- и дихлоралканов можно достичь избирательности по правилу Зайцева до 100% (мол.). 1,3-Дихлоралканы, дегидрохлорируемые в условиях термодинамического контроля, превращаются в смесь хлоралкенов с примерно равным содержанием изомеров, а в условиях кинетического контроля превращаются, в основном, по Гофману:



1,2-Дихлоралканы дегидрохлорируются в условиях термодинамического контроля (при $T > 523$ К) с высокой селективностью, образуя термодинамически устойчивый изомер. Наоборот, в кинетической области (при $T < 473$ К, высокая объемная скорость) образуется сложная смесь изомеров.

В области повышенных температур для олефинов C_2-C_4 имеет место бимолекулярная реакция и высокое значение энергии активации (106—167 кДж/моль) [60]. При температурах

меньше 373 К реакция второго порядка может трансформироваться в реакцию более высокого порядка [61]; при этом энергия активации приближается к нулю [62] и даже может стать отрицательной [63]. Если при нормальной температуре реакция развивается медленно, то при низких температурах скорость ее может увеличиваться в 10^9 раз. При высоких температурах преобладает дегидрохлорирование алкилхлорида. Образование продукта гидрохлорирования против правила Марковникова на 30 кДж/моль энергетически менее выгодно, чем «нормального» алкилхлорида [60].

Каталитическое дегидрохлорирование пентахлорэтана в присутствии кислорода описано в работе [64]. Показано, что имеет место экспоненциальная зависимость между константой скорости и концентрацией хлорида меди:

$$k = k' e^{-0,248 C_{CuCl_2}}.$$

Гидрохлорирование в неполярных растворителях протекает с малой скоростью, имеет отрицательный температурный коэффициент и высокие суммарные порядки [65]. Например, для реакции с участием изобутена кинетическое уравнение имеет вид

$$\omega = k [C_4H_8] [HCl]^3.$$

Кинетическое уравнение гидрохлорирования в полярных растворителях имеет два слагаемых

$$\omega = k_1 [C_n H_{2n}] [HCl] + k_2 [C_n H_{2n}] [HCl]^2,$$

соотношение между которыми зависит от природы растворителя. Общий порядок реакции при жидкофазном гидрохлорировании колеблется от 2 [66] до 3,5 [67]. Энергия активации реакции в полярных растворителях изменяется в широких пределах, от 25 до 100 кДж/мол.

При гидрохлорировании олефинов в хлорсодержащих растворителях имеет место предварительная ассоциация HCl. В случае применения концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты в качестве гидрохлорирующего агента (хлорид) наблюдается первый порядок по HCl и нулевой или первый по олефину [68, 69]. В качестве катализаторов реакции гидрохлорирования применяют галогениды металлов $AlCl_3$, $SnCl_4$, $FeCl_3$ [70, 71]. Каталитическое действие оказывает вода, однако до определенных количеств, выше которых начинается торможение [72]. В случае применения неполярных или слабополярных растворителей следует учитывать образование ассоциатов хлороводородом, а также его димеризацию.

Скорость реакции при умеренных температурах и низкой концентрации HCl описывается кинетическим уравнением четвертого порядка

$$\omega = k [C_6H_{10}] [HCl]^2 [SnCl_4],$$

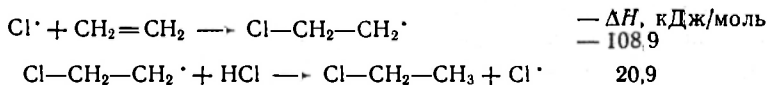
а при низких температурах и высоких концентрациях HCl трансформируется в уравнение третьего порядка [73].

Обычно энергия активации реакции гидрохлорирования составляет 40—90 кДж/моль, а при низких температурах может быть равной нулю или отрицательной величиной. Ассоциация HCl с образованием ди-, три- и тетрамеров доказана во многих работах [74—77]; ее реализации способствует низкая температура, повышенная концентрация HCl, слабополярный растворитель. В виде мономера HCl существует только при 400-кратном разбавлении [78]. Линейную структуру димера HCl подтверждает квантовомеханический расчет [77, 78]; она изучена методом импульсной спектроскопии ПМР [79], а также ИК- и КР-спектроскопией [80].

Реакция гидрохлорирования осложнена образованием комплексов непредельных углеводородов с хлороводородом. В соответствии с современными представлениями такие комплексы имеют лабильную структуру без фиксированной ориентации в нем молекул [81].

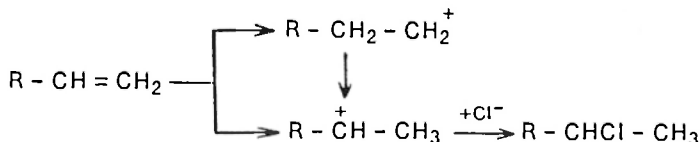
Необходимо также отметить образование комплексов с участием растворителя. Так, установлено наличие комплексов HCl с ароматическими, хлорорганическими, кислородсодержащими соединениями [82, 83]. Наиболее прочные комплексы с HCl образуют FeCl₃ и AlCl₃ (энтальпии образования —16 и —41 кДж/моль соответственно). Имеет место также образование комплексов галогенидов металлов с непредельными соединениями [84, 85].

Гомолитическое гидрохлорирование олефинов (на примере этилена)



практически протекает очень редко, так как стадия присоединения экзотермична, а стадия передачи цепи эндотермична [2].

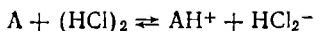
Согласно ионному механизму



образуются продукты, состав которых согласуется с правилом Марковникова, так как карбокатион с терминальным расположением заряда неустойчив и быстро изомеризуется [86]. Ионный механизм подтверждается ускорением гидрохлорирования, происходящим с увеличением полярности среды, и величиной

изотопного эффекта, равной 1, свидетельствующей, что в переходном состоянии связь H—Cl разорвана.

Отсутствие индукционного периода позволяет предположить, что лимитирующей стадией реакции гидрохлорирования является образование ионных частиц. Появление ионов возможно под действием, например, растворителя (A):

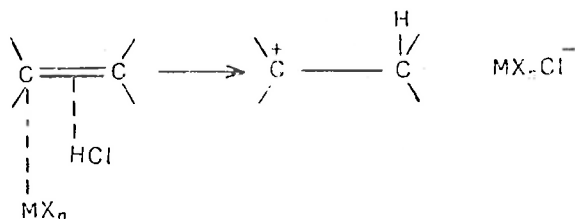


Сродство к протону у углеводородных и галогенсодержащих растворителей меньше, чем у неопределенного соединения, причем образование ионов наиболее вероятно для кислородсодержащих растворителей, обладающих большим сродством к протону [87]. Однако, как правило, кинетический порядок по HCl — второй, что не согласуется с вышеприведенной схемой ионизации под действием растворителя A. Поэтому образование ионов скорее можно объяснить взаимодействием HCl с неопределенными соединениями. Ионная пара возникает при разложении такого комплекса либо при столкновении молекул HCl и соединения с краткой связью, что не отражается на кинетике реакции.

Карбокатионы могут иметь открытую мостиковую структуру:



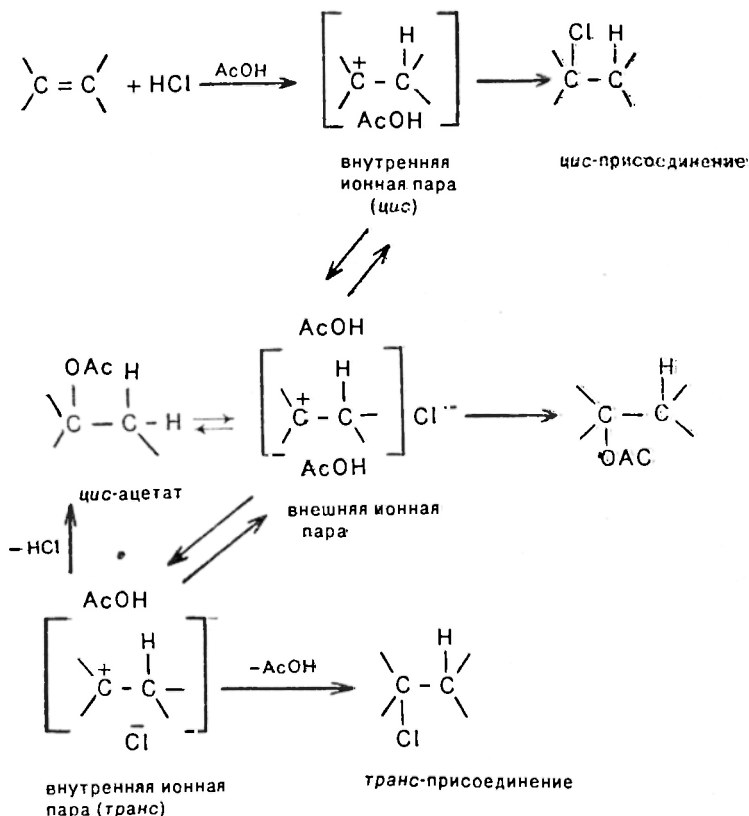
В растворах стабильность первого иона повышается в связи с делокализацией заряда. Как правило, гидрохлорирование приводит к продукту *цис*-присоединения. В присутствии катализатора наиболее вероятна следующая схема взаимодействия:



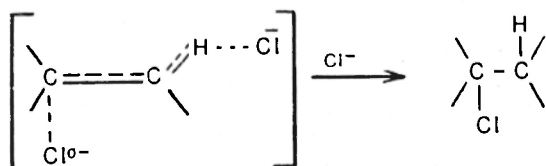
Установлена прямая зависимость между каталитической активностью галогенидов металлов и прочностью тройных комплексов $MX-HCl-C_2H_2$ [88].

Исключительно высокие выходы продуктов *цис*-гидрохлорирования позволяют предположить, что они образуются непосредственно из ионной пары [89—90]. Гидрохлорирование через стадию образования ионной пары может протекать по меха-

низмам Ad_E2 или Ad_E3 . Первый представлен для случая гидрохлорирования олефина в уксусной кислоте:



Реализации механизма Ad_E2 способствует невысокая концентрация ионов Cl^- , повышенная температура и делокализация заряда катиона [90]. При высокой концентрации HCl , пониженной температуре (или добавка тетраалкиламмонийхлоридов) и в сильнополярных растворителях, способствующих появлению Cl^- , имеет место механизм Ad_E3 через следующее переходное состояние:

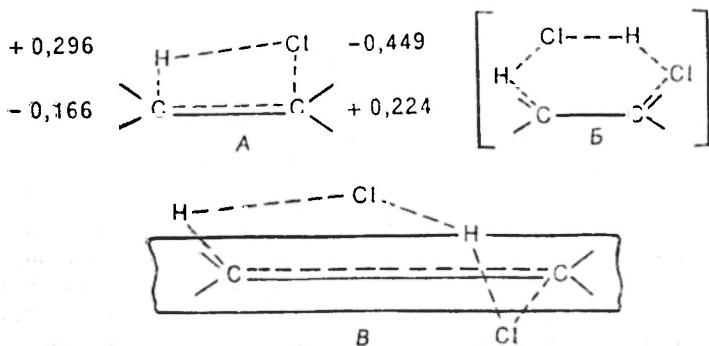


По такому пути *цис*-присоединение будет иметь стерические затруднения [91]. Таким образом, вероятность проявления того или другого механизма гидрохлорирования зависит от природы

растворителя и строения неопределенного соединения. Хорошо объясняя и прогнозируя многие результаты по гидрохлорированию, ионный механизм иногда не согласуется с появлением различных продуктов реакции в случае образования одного и того же катиона, полученного протонированием олефина. Не согласуется он также с практическим отсутствием зависимости скорости реакции от полярности среды, наличием кинетического изотопного эффекта [92]. Он оказывается неприменимым для слабополярных сред и низких температур.

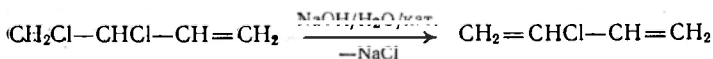
Согласно молекулярному механизму реакции, неопределенное соединение и HCl образуют цикл в переходном состоянии с последующей синхронной перегруппировкой связей без предварительного образования ионов или радикалов. Разрыв прежних и образование новых связей энергетически компенсируется [93].

В случае второго порядка реакции переходному состоянию отвечает четырехчленная структура несимметричного цикла (А) [94], а третьему порядку реакции — шестичленная структура цикла (Б). Такое переходное состояние доказано на примере реакции Дильса — Альдера [95]. Ему соответствует значение энергии активации, близкое к нулю, отрицательная энтропия активации и наличие заметного изотопного эффекта. Цикл Б приводит к образованию продукта *цис*-присоединения, а цикл структуры В — к получению продуктов *транс*-присоединения.

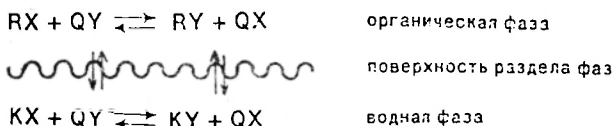


Итак, в сильнополярных и гидроксилсодержащих растворителях предпочтителен ионный механизм гидрохлорирования, но в растворителях средней полярности возможен переход к молекулярному механизму [95].

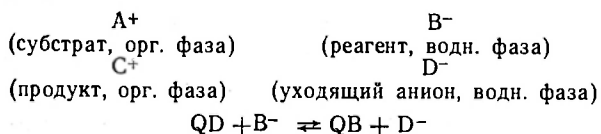
Большой интерес вызывает процесс дегидрохлорирования в условиях межфазного катализа [96, 97]. Применение межфазных катализаторов в реакции дегидрохлорирования 3,4-дихлорбутена-1 оказалось высокоэффективным (Пат. 3981937, США, 1970).



Классическая схема межфазного катализа состоит в следующем:



Катализатор должен транспортировать один реагент KY из одной фазы в другую (из водной в органическую), где находится второй реагент RX . Предполагается, что происходит быстрая реакция QY с высоко реакционноспособным RX , после чего катализатор регенерируется и возвращается в первую фазу. Каталитический цикл замыкается. Старкс считает, что реакцию с участием гидроксил-аниона лимитирует стадия межфазного переноса [98]:

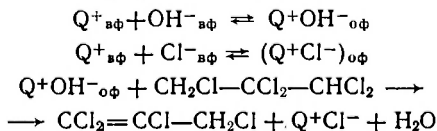


Реакция должна иметь нулевой порядок по субстрату; отклонения от него будут вызваны конкуренцией между анионом реагента и уходящим анионом за катион катализатора Q^+ . Такая версия была подтверждена в дальнейшем низким значением энергии активации реакции щелочного элиминирования (35,6 кДж/моль), влиянием скорости перемешивания на скорость реакции, нелинейной зависимостью ее от концентрации катализатора, что говорит о влиянии диффузии на лимитирующую стадию [99]. Необходимость достижения некоторой равновесной концентрации Q^+OH^- в органической фазе в начале реакции подтверждается наличием индукционного периода. Влияет на лимитирующую стадию и природа ониевой соли.

Изучение кинетики элиминирования, выполненное в основном на трех субстратах — 1,1,2,2,3-пентахлорпропане (I), α -изомере гексахлорциклогексана (II) и 3,4-дихлорбутене-1 (III), показало, что несмотря на однотипность изучавшихся реакций и аналогичные условия их протекания, а также структурную близость применявшихся катализаторов, кинетика этих реакций не укладывается в рамки единственной всеобъемлющей модели. Это вызвано, по всей вероятности, различиями в SH -кислотности элиминируемых субстратов: даже простое сравнение структур показывает, что кислотность α -углеродного атома в $SHCl_2CCl_2CH_2Cl$ должна быть выше кислотности атомов водорода α -гексахлоране и, возможно, γ -водородного атома в $SH_2-SHCl-SH=CH_2$. Установлено, что возможны два основных механизма межфазного катализа — экстракционный и на поверхности раздела фаз. Как известно, топология реакции во многом определяется кислотностью субстрата. Отсюда и

различия в кинетических схемах элиминирования близких на первый взгляд соединений. Достаточно кислые, т. е. легко депротонирующиеся субстраты (к которым можно отнести и I) реагируют, по-видимому, на поверхности раздела фаз. В случае низкой СН-кислотности субстрата (несомненно II и, возможно, III) реализуется экстракционный механизм.

Нулевой порядок по субстрату определен также для реакции каталитического дегидрохлорирования гексахлорциклогексана [100] и подтверждено, что лимитирует процесс стадия межфазного переноса Q^+OH^- (экстракционный механизм). Возможен также механизм реакции, при котором Q^+OH^- не переходит из водной фазы (ВФ) в органическую фазу (ОФ), а остается на поверхности раздела фаз [101]. Для реакции дегидрохлорирования пентахлорпропана предложена схема:



и получено уравнение, описывающее этот процесс. Авторы предполагают, что при этом происходит «всаливание» субстрата в водную фазу под действием катализатора. Эти результаты подтверждают версию протекания реакции в водной фазе, очевидно, характерную для субстратов с высокой растворимостью в воде (10^{-3} — 10^{-2} моль/л).

Получают распространение процессы трехфазного катализа, когда катализатор иммобилизован на полимерной «подложке» и обладает рядом преимуществ по сравнению с «двухфазным»: простотой отделения от реакционной массы, легкостью регенерации, высокой активностью, термостабильностью [102].

Найдено корреляционное уравнение для описания активности катализатора как функции его структуры для реакции дегидрохлорирования пентахлорпентана [96]:

$$\begin{aligned} \lg kK_I &= -1,80 \pm 0,47 + (0,53 \pm 0,16)\pi_R + \\ &+ (0,11 \pm 0,06)\pi_{R_3N} - (0,04 \pm 0,019)\pi^2_{R_3N}, \end{aligned}$$

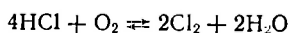
где π — константы гидрофобности Ханша — термодинамические параметры, связанные со свободной энергией переноса функциональной группы из одной фазы в другую [102].

Ряд работ показывает, что реакция водно-щелочного дегидрохлорирования может протекать также по мицеллярному механизму [103].

Окислительное хлорирование

Получение хлоруглеводородов методом прямого хлорирования приводит к образованию побочного продукта — абгазного хлороводорода, не находящего до настоящего времени квали

фицированного применения и загрязняющего окружающую среду. Одним из перспективных методов его переработки являются процессы окислительного хлорирования различных углеводов и их хлорпроизводных, в основе которых лежит реакция окисления хлороводорода до молекулярного хлора, известная как реакция Дикона:



Неоспоримым достоинством процесса окислительного хлорирования является, прежде всего, возможность создания на его основе сбалансированных по хлору процессов, что в настоящее время приобретает первостепенное значение в связи с ужесточением требований к технологическим процессам по охране окружающей среды. При этом экономится сырье (хлор) и снижается себестоимость целевых продуктов.

Окисление HCl до хлора протекает обычно при температурах $380\text{--}400^\circ\text{C}$. Температурная зависимость константы равновесия (K) реакции Дикона для интервала $300\text{--}460^\circ\text{C}$ приведена в работе [104]:

$$\lg K = 5881 \cdot 7/T - 0,93035 \lg T + (1,370 \cdot 10^{-4})T - \\ - (1,758 \cdot 10^{-8})T^2 - 4,1744$$

или

$$\lg K = 6104,0/T - 7,0994$$

Теоретические и технологические аспекты процесса окислительного хлорирования парафиновых, олефиновых и ароматических углеводов, а также их хлорпроизводных рассмотрены в сообщениях [105—107].

Катализатором реакции Дикона являются солевые системы на основе хлоридов меди и щелочных металлов. Каталитическая активность смешанных солевых систем зависит от природы и концентрации введенных добавок. Наиболее активной добавкой к хлориду меди является хлорид калия. Введение хлорида калия снижает летучесть хлорида меди. Солевые системы в виде $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ могут быть нанесены методом пропитки на носители или используются непосредственно в виде расплава солей. Первые известны как трегерные солевые катализаторы. В качестве носителей для трегерных солевых катализаторов используются оксид алюминия, силикагель, синтетические и природные алюмосиликаты, различные глины и т. д. На селективность процессов окислительного хлорирования углеводов сильное влияние оказывают химическая природа и физико-химические свойства носителя. Носитель играет существенную роль при формировании структуры комплексных ионов. Нанесение $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ на SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к изменению структуры комплексных ионов, причем оказалось, что Al_2O_3 сильнее воздействует на комплексы меди (II), переводя их в ионы одновалентной меди. Исследование солевых катализаторов спектральными методами позволило авторам (Пат. 54-1128, Яп. 1979) сделать

предположение, что сам хлорид меди имеет структуру комплекса CuCl_6^{-4} с O_n -симметрией. Введение хлорида калия приводит к образованию новых биядерных комплексов $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{-2}$ с C_s -симметрией.

Активная масса $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ в условиях оксихлорирования находится в виде расплава. В системе $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ эвтектика плавится при 350 °С. Хлорид никеля вызывает более быстрое понижение температуры плавления смеси до 200 °С. Поскольку температурой начала перехода $\text{Cu}^{+2} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$, необходимой для осуществления процесса оксихлорирования, авторы (Пат. 3965202, США, 1973) предлагают использовать в качестве активной массы эту солевую систему.

Ранее [108] было показано, что активная масса покрывает поверхность носителя в виде пленки расплава. Затем было установлено [109], что расплавом занята не вся поверхность носителя, а лишь ее часть, причем жидкая фаза объемно заполняет поры носителя. Была подсчитана поверхность солевых кластеров, которая составляет лишь 4—6% поверхности носителя; с увеличением количества наносимой активной массы возрастает толщина слоя солевых кластеров, но их поверхность остается практически неизменной [110]. По мнению авторов [109], формирование активных центров солевых трегерных катализаторов происходит в результате взаимодействия поверхности носителя с каталитически активными солями.

Относительно механизма реакции Дикона имелись различные мнения. Одни авторы считали, что хлор образуется при термическом разложении хлорида меди, а кислород участвует на стадии реокисления катализатора (стадийный механизм). Другие отдавали предпочтение слитному механизму, согласно которому хлор образуется в результате окисления хлорида меди, координационно связанного с хлороводородом.

Последующими исследованиями было показано, что взаимодействие с кислородом селевого комплекса сопровождается выделением в объем хлора. Полученные результаты дают основание считать, что в условиях совместного взаимодействия HCl и O_2 с комплексами меди происходит промотирование электрона с иона хлора через катион меди на кислород, приводящее к образованию промежуточных пероксидных соединений, с последующим разрывом в них связи $\text{O}-\text{O}$. Определяющей скоростью стадий является разрыв связи $\text{O}-\text{O}$ в промежуточных пероксидных соединениях [107].

Совмещение реакций окисления хлороводорода и хлорирования углеводов приводит к сдвигу равновесия реакции Дикона вследствие расходования хлора. Значения констант равновесия K и изменения свободной энергии ΔG для некоторых реакций окислительного хлорирования в интервале температур 298—900 К приведены в табл. 7 [111]. Более подробно термодинамические функции для хлоралифатических углеводов

Таблица 7. Изменение свободной энергии и константы равновесия для некоторых реакций оксихлорирования(III)

Реакция	—ΔG, кДж/моль, при T		
	600 К	700 К	800 К
$\text{CH}_4 + \text{HCl} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	125,8	120,1	114,2
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	113,2	85,46	55,06
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	138,6	135,2	132,7
$\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	119,7	96,76	72,81
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{HCl} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	208,5	205,4	203,5

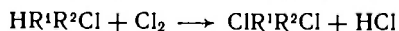
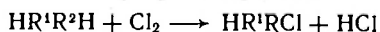
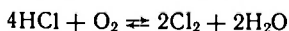
Продолжение

Реакция	Константа равновесия при T		
	600 К	700 К	800 К
$\text{CH}_4 + \text{HCl} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$9,7 \cdot 10^{10}$	$9,7 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^7$
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$7,8 \cdot 10^9$	$2,5 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^3$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$1,3 \cdot 10^{12}$	$1,3 \cdot 10^{10}$	$4,8 \cdot 10^8$
$\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$2,8 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^7$	$5,9 \cdot 10^4$
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{HCl} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$1,7 \cdot 10^{18}$	$2,4 \cdot 10^{15}$	$2,1 \cdot 10^{13}$

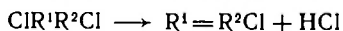
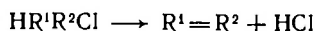
приведены в [112]. Все реакции оксихлорирования необратимы (см. табл. 7) в интервале применяемых температур.

В целом процесс окислительного хлорирования углеводородов или их хлорпроизводных представляет собой сложную систему последовательно-параллельных реакций дегидрохлорирования, хлорирования, хлоролиза, дехлорирования, окисления и ряда других. А. А. Гельбштейном сформулированы четыре обобщенные схемы переноса хлора в реакциях окислительного хлорирования.

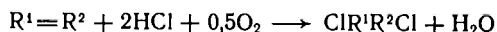
1. Сопряжение реакции окисления хлороводорода с реакцией заместительного хлорирования предельных углеводородов:



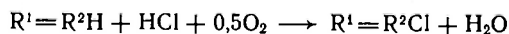
2. Сопряжение реакций хлорирования с дегидрохлорированием:



3. Реакции аддитивного оксихлорирования непредельных углеводородов:



4. Реакции заместительного оксихлорирования непредельных углеводородов:

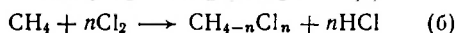
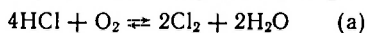
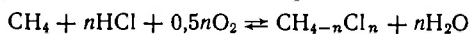


Как видно из предложенной схемы, реакции заместительного хлорирования алканов и сопряженные с ними реакции де-

гидрохлорирования включают в качестве необходимого этапа образование хлора по реакции Дикона.

Наиболее подробно реакция оксихлорирования изучена на примере простейшего углеводорода метана в присутствии твердых солевых катализаторов. Согласно современным воззрениям, реакция оксихлорирования метана представляет собой совокупность двух последовательных, независимо протекающих реакций окисления хлороводорода до молекулярного хлора (а) и заместительного хлорирования метана с образованием хлорметанов (б).

Если для реакции Дикона (а) наличие активной массы необходимо, то для реакции хлорирования (б) ее присутствие не обязательно; это свидетельствует о том, что реакции (а) и (б) протекают на разных активных центрах.



Реакция (а) протекает с участием объема солевого расплава, в то время как реакция (б) протекает на его поверхности.

Катализаторами реакции оксихлорирования метана служат те же солевые системы, которые катализируют реакцию окисления хлороводорода. Исследования кинетических закономерностей реакции окислительного хлорирования метана и этана показали, что совмещение реакций (а) и (б) не отражается на кинетике реакции (а) и могут рассматриваться как протекающие независимо.

Еще более существенно, что, в отличие от реакции (а), скорость которой пропорциональна содержанию хлорида меди в единице объема катализатора и зависит от состава медьсодержащей солевой системы, скорость реакции хлорирования (б) сохраняет постоянство не только при изменении содержания на носителе солевой композиции, но и при изъятии из нее хлорида меди [107].

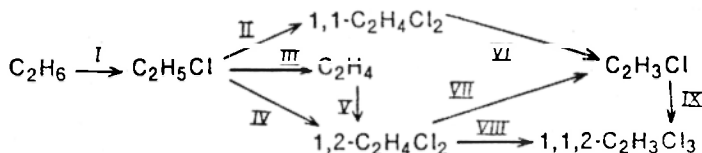
В присутствии $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ процессы прямого и окислительного хлорирования подчиняются одним и тем же кинетическим закономерностям. Обе реакции имеют первый порядок по метану, дробный — по хлору и отрицательный, зависящий от температуры, порядок по кислороду. Наблюдаемая величина энергии активации равна 108 кДж/моль. В присутствии солевых катализаторов реакция хлорирования метана при температуре ниже 425 °С протекает по гетерогенному механизму; при повышении температуры начинает преобладать гетерогенно-гомогенный механизм с квадратичным обрывом цепи по хлору [113].

Низкотемпературному окислительному хлорированию метана посвящено лишь небольшое количество публикаций. Они касаются оксихлорирования метана с использованием в качестве катализатора хлорида платины. Процесс можно проводить на нанесенных катализаторах, например SiO_2 , или в гомогенных

условиях. Температура процесса 100 °С. Механизм реакции предполагает образование промежуточных платино-алкильных комплексов [114].

При оксихлорировании этана наряду с реакциями окисления хлороводорода и заместительного хлорирования имеют место также реакции дегидрохлорирования и аддитивного хлорирования [106, с. 78; 115; 249].

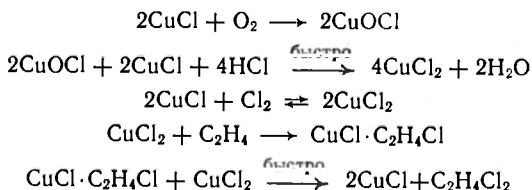
В присутствии катализатора $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ /носитель при температурах 350—525 °С окислительное хлорирование этана можно представить в виде следующей схемы:



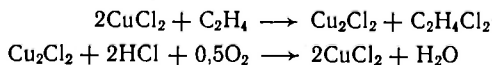
Скорости превращения по всем направлениям, за исключением VI, подчиняются уравнению вида

$$x_i = k_i p_i p^{0.5} \text{Cl}_2$$

Полученный половинный порядок по хлору предполагает стадию диссоциации хлора. Образовавшийся этилен присоединяет хлор по гетерогенному механизму с участием катиона меди по следующей упрощенной схеме:

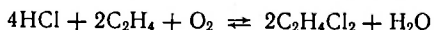


Несмотря на большое число публикаций, посвященных оксихлорированию этилена, мнения авторов относительно кинетики и механизма этой реакции противоречивы. Реакция оксихлорирования этилена протекает при температурах порядка 200—230 °С ($E=63$ кДж/моль), в то время как для реализации реакции Дикона необходима температура 350—400 °С ($E=117$ кДж/моль). Катализирует реакцию оксихлорирования этилена хлорид меди, причем хлорирующим агентом является сам хлорид меди [116], а не хлор, полученный по реакции Дикона:



Кинетика реакции окислительного хлорирования этилена на двух образцах носителей, обработанных $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$, отличающихся по химической природе и величине удельной поверхнос-

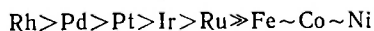
ти, была подробно исследована в работе [117]:



Авторами работы было показано, что для реакции аддитивного окислительного хлорирования этилена, как и для реакции Дикона и реакции окислительного хлорирования алканов, катализ осуществляется при участии меди, координационно связанной с KCl и HCl . В отличие от Аллена [118], авторы работы [117] считают, что реакция окислительного хлорирования этилена не зависит от реакции Дикона. Сделано также предположение, согласно которому основное отличие реакции аддитивного окислительного хлорирования этилена от высокотемпературного процесса алканов заключается в различной природе лимитирующих стадий этих реакций.

Интересные исследования были проведены Шарпом и Викерманом [119], которые показали, что необходимым условием протекания реакции окислительного хлорирования в присутствии CuCl_2 является наличие ионов меди и электронной подвижности. Реакция имеет первый порядок по кислороду и низкий отрицательный порядок по HCl и C_2H_4 . Совершенно иного мнения придерживаются Карруба и Спенсер [120], которые исходили из механизма с участием этилена в присутствии катализатора $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Они предположили, что лимитирующей стадией является взаимодействие этилена с кислородом на поверхности катализатора с образованием этиленоксида или другого этилен-кислородного комплекса. При описании процесса окислительного хлорирования этилена авторы основывались на уравнении Ленгмюра—Хиншельвуда. Энергия активации составила 102,9 кДж/моль. Для производства винилхлорида значительный интерес представляет также окислительное хлорирование этана [121].

Одним из перспективных способов получения аллилхлорида является процесс окислительного хлорирования пропилена. Он протекает в присутствии катализаторов, представляющих собой металлы платиновой группы, нанесенные на различные носители. Фуджимото [122] был определен следующий ряд активности металлов в реакции окислительного хлорирования пропилена:



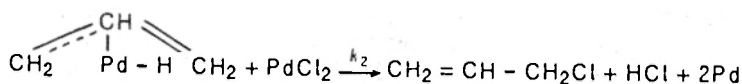
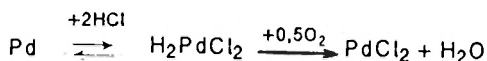
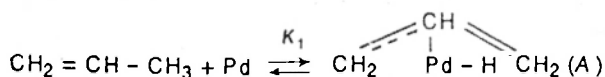
В отличие от традиционных хлоридов меди, хлориды металлов платиновой группы характеризуются низкой величиной энергии диссоциации $\text{M}-\text{Cl}$, что обеспечивает их высокую активность в реакции оксихлорирования при более низких температурах. В табл. 8 приведены значения теплот образования хлоридов различных металлов. Теплоту образования следует рассматривать как меру прочности связи $\text{M}-\text{Cl}$.

Предполагается, что аллилхлорид образуется при окислительном хлорировании пропилена в присутствии палладия че-

Таблица 8. Теплота образования хлоридов металлов

Хлорид	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-E$, кДж/моль в расчете на 1 атом хлора	Хлорид	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-E$, кДж/моль в расчете на 1 атом хлора
FeCl ₃	405,3	135,2	PtCl ₂	148,6	74,53
CoCl ₂	325,7	162,9	PdCl ₂	190,1	95,05
NiCl ₂	316,1	158,3	IrCl ₃	257,5	85,83
RuCl ₂	263,8	87,93	TiCl ₄	323,2	80,80
RhCl ₃	234,5	78,30	CuCl ₂	206,0	130,0

рез стадию π -аллильного комплекса (А); палладий в процессе частично хлорируется:



В итоге скорость образования аллилхлорида можно представить уравнением

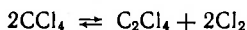
$$\omega = k_2 K_1 [\text{PdCl}_2][\text{Pd}] p_{\text{C}_3\text{H}_6}.$$

Изопропилхлорид, являющийся побочным продуктом, образуется непосредственно из пропилена и хлороводорода. Катализирует этот процесс хлорид палладия, который образуется в ходе окислительного хлорирования. Другим побочным продуктом является диоксид углерода, который в основном образуется из аллилхлорида [122].

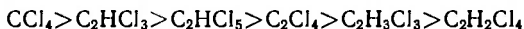
Кинетика и механизм реакции окислительного хлорирования ди- и трихлорпропана в присутствии $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ на носителе исследованы в работах [123—125], в которых показана активная роль носителя в формировании структуры катализатора. Химическая природа, пористоструктурная характеристика, кислотность носителя оказывают сильное влияние на образование продуктов глубокого окисления и соотношение в продуктах реакции хлорпроизводных C_1 и C_2 [125].

Для реакции окислительного хлорирования 1,2-дихлорпропана в системе $\text{Cl}_2 - \text{O}_2$ при 310—340 °С получены зависимости для скоростей убыли исходных реагентов, из которых следует, что с повышением температуры скорость реакции окисления возрастает быстрее скорости хлорирования [124]. Преобладание хлорэтиленов в продуктах реакции, по сравнению с хлорме-

танами, авторы объясняют различной способностью этих соединений к окислению, а также протеканием реакции:



Относительная реакционная способность хлоруглеводородов $\text{C}_1\text{—C}_2$ на катализаторе $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ /носитель изменяется в следующей последовательности [125]:

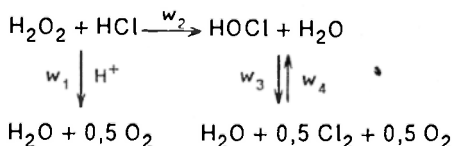


Авторы предполагают, что тетрахлорэтилен образуется при хлорировании трихлорэтилена до пентахлорэтана с последующим его дегидрохлорированием. Реакция окислительного хлорирования ди- и трихлорпропанов протекает как в объеме, так и на поверхности катализатора, что согласуется с результатами работ по превращению углеводородов C_2 и их производных. Газофазное хлорирование тетрахлорэтилена приводит к образованию гексахлорэтана с выходом 40% при 400 °С [126].

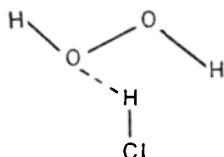
Показано, что добавки хлоридов Fe, Ni, Cr в 1,5—2 раза повышают активность и селективность катализатора $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ /носитель при оксихлорировании 1,2-дихлорэтана [127], причем в этом случае более предпочтительны реакторы со стационарным слоем катализатора. Показатели процесса окислительного хлорирования 1,2-дихлорэтана в системе $(\text{Cl}_2 + \text{O}_2)$ не уступают таковым в системе $(\text{HCl} + \text{O}_2)$. Оптимальной является температура 400 °С и время контакта 20 с, при которых получают смесь три- и тетрахлорэтилена 70% за проход [127].

Кинетика и механизм реакции оксихлорирования трихлорэтилена подробно описаны в сообщении [128]. На основе проведенных расчетов делается предположение, что лимитирующей стадией является окисление HCl. Установлено, что в процессе оксихлорирования хлорзамещенных углеводородов в присутствии каталитической системы $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ предпочтение можно отдать силикагелю в качестве ее носителя [129].

Проведение процесса окислительного хлорирования с использованием в качестве исходного сырья $\text{HCl—H}_2\text{O}_2$ позволяет также получить хлор. Однако, в отличие от реакции Дикона, процесс оксихлорирования в этой системе протекает в жидкой фазе при температуре 0—80 °С. Система $\text{HCl—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ имеет свои особенности, заключающиеся прежде всего в необходимости концентрационных ограничений по реагентам. Предложена следующая схема взаимодействия HCl и H_2O_2 [37, с. 340]:

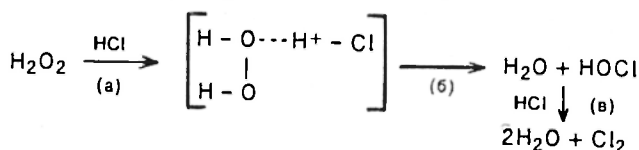


Соотношение скоростей w_1/w_2 в значительной степени зависит от концентрации воды. Увеличение содержания воды в реакционной среде препятствует взаимодействию H_2O_2 и HCl , вследствие увеличения степени диссоциации HCl . Изучение особенностей взаимодействия пероксида водорода с хлороводородом показало, что наиболее вероятной является следующая структура ассоциата:



На реакцию низкотемпературного окислительного хлорирования влияет порядок введения реагентов. При подаче H_2O_2 в среду HCl при соблюдении условий $[HCl] \gg [H_2O]$ в основном протекает реакция избирательного хлорирования. Обратный порядок (добавление HCl и H_2O_2) ведет к соотношению $[HOCl] \gg [HCl]$ и, следовательно, к избирательному образованию хлоргидринов.

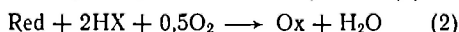
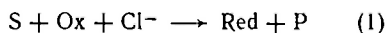
В оптимальных условиях низкотемпературное хлорирование с образованием хлора протекает по следующей схеме:



где стадия (в) является лимитирующей.

Окислительному хлорированию в системе $HCl-H_2O_2$ могут быть подвергнуты oleфиновые углеводороды C_2-C_6 и ароматические углеводороды. Эффективным катализатором окислительного хлорирования алкилароматических углеводородов являются водные растворы триоксида хрома CrO_3 .

Процессы окислительного жидкофазного каталитического хлорирования в растворах хлоридов и комплексов металлов уступают по скорости процессу прямого хлорирования, но превосходят последние по селективности. Они протекают в две стадии: первая стадия — оксихлорирование субстрата с образованием хлорорганического продукта, вторая — восстановление начальной формы окислителя [37, с. 331]:



где S — субстрат, P — продукт, Ox — окислитель, Red — восстановитель. В качестве оксихлорирующего агента на первой стадии используют $CuCl_2$, $PdCl_2$, CrO_2Cl_2 , $AuCl_3$, $SbCl_5$, $CeCl_4$ и другие. К перечисленным хлоридам металлов добавляют обычно

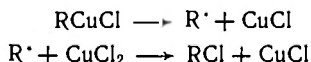
HgCl_2 и CuCl_2 , которые, не обладая оксихлорирующими свойствами, катализируют стадию (1). Оксихлорирование, подобно хлорированию, протекает в двух направлениях: аддитивное и заместительное. Так, в водном растворе CuCl_2 — CuCl — KCl при 150°C , давлении 2,1 МПа образуется дихлорэтан с выходом 99%.

Заместительное хлорирование этилена с образованием винилхлорида протекает при катализе PdCl_2 в растворителе формамиде при температуре 100°C , давлении 2,1 МПа в присутствии окислителя хлоранила.

Уравнение скорости образования дихлорэтана в водных растворах хлорида меди в интервале температур 130 — 185°C и давлении 1,0—1,8 МПа приведено в работе [130].

Был исследован синтез трихлорэтана в системе CuCl_2 — CuCl — H_2O — NH_4Cl при постоянном давлении ацетилен и температуре 80°C . В системе CuCl_2 · CuCl возможно образование RCuCl , $\text{ClCuC}\equiv\text{CH}$, $\text{ClCuCH}=\text{CHCl}$ и др. RCuCl образуется в реакциях между RCu и CuCl_2 за счет переноса электрона от RCu к CuCl_2 через хлоридные мостики [131].

Возможен также гомолиз связи Cu—R



и восстановительное элиминирование RCl под действием второй молекулы окислителя



Механизм взаимодействия CuCl_2 с ненасыщенным субстратом, а также природа интермедиатов до настоящего времени не ясны.

Другие методы получения хлорорганических производных. Специальные методы хлорирования

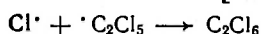
Современная промышленность хлорорганических соединений базируется не только на классических реакциях прямого хлорирования, гидрохлорирования и т. д., но и на многочисленных процессах, связанных с переработкой комбинированного сырья, отходов производств хлорорганического синтеза в ценные химические продукты [70, 248]. При всей сложности и многообразии реакций превращения полихлоруглеводородов можно выделить несколько простых: расщепление, хлоролиз, дехлорирование, дегидрохлорирование.

Энергия Гиббса становится отрицательной для реакции дехлорирования при температурах выше 500°C , дегидрохлорирования при 250°C , расщепления по связи C—C (200°C) (рис. 2). Все эти реакции являются эндотермическими, и только хлоролиз сопровождается выделением тепла. Реакция протекает по радикально-цепному механизму. Зарождение цепи происходит

Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакций:

1 — $C_2H_5Cl \rightleftharpoons C_2H_4 + HCl$; 2 — *трет.* $C_4H_9Cl \rightleftharpoons$ *изо.* $C_4H_8 + HCl$; 3 — $1,1-C_2H_4Cl_2 \rightleftharpoons C_2H_3Cl + HCl$; 4 — $C_2Cl_6 \rightleftharpoons C_2Cl_4 + Cl_2$; 5 — $C_2Cl_6 \rightleftharpoons C_2Cl_4 + CCl_4$; 6 — $2CHCl_3 \rightleftharpoons C_2Cl_4 + 2HCl$; 7 — $C_2Cl_6 + Cl_2 \rightleftharpoons 2CCl_4$

при разрыве связи C—Cl или в присутствии хлора (разрыв связи Cl—Cl) [132]. Был исследован пиролиз гексахлорэтана и получено уравнение скорости расхода гексахлорэтана. Показано, что лимитирующей стадией является разрыв связи C—C, а обрыв цепи протекает по схеме [133]



По приведенному уравнению скорости и экспериментальным данным вычислена энергия связи C—Cl в C_2Cl_6 и π -связи в C_2Cl_4 , равные соответственно 294 и 220 кДж/моль [134].

Кинетические и активационные параметры процесса пиролиза C_2HCl_5 определены в работе [135].

Кинетика дегидрохлорирования хлорпроизводных описывается простым уравнением

$$w = kp_{RCl},$$

а в случае инициирования хлором — уравнением

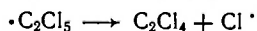
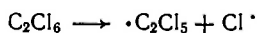
$$w = kp_{RCl}^{0,5 \div 1,0} \cdot p_{Cl_2}^{0,5},$$

т. е. соответствует квадратичному обрыву цепи. Возможен также молекулярный механизм, например, в случае дегидрохлорирования этилхлорида, когда отщепление хлора от промежуточно образующегося радикала затруднительно

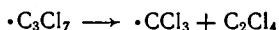
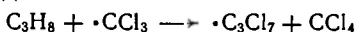


Дегидрохлорирование протекает по правилу Зайцева, т. е. когда атом водорода отрывается от наименее гидрогенизованного атома углерода.

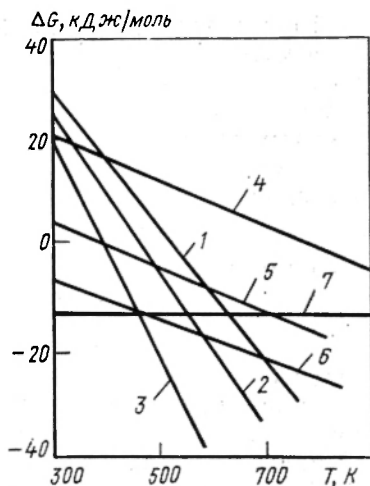
Дехлорирование развивается согласно следующей схеме:



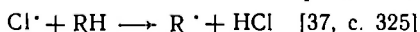
и при разложении хлоруглеродов по связи C—C с участием трихлорметильного радикала:



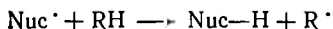
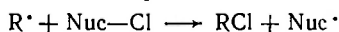
Чрезмерная активность атома хлора в процессе радикального цепного хлорирования иногда препятствует достижению его вы-



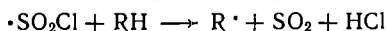
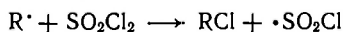
сокой селективности [136]. Повысить селективность можно, применяя другие хлорирующие агенты, такие как сульфурилхлорид, *трет*-бутилгипохлорит, арилхлоридонийхлориды, пентахлорид фосфора, N-хлорсукцинимид, трихлорметансульфонилхлорид, трихлорметилсульфенилхлорид, комплексные соединения хлора (например, с N,N-диметилдихлорметилениминийхлоридом) и другие, образующие более стабильный радикал, чем атом хлора:



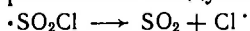
Таким образом, на стадии развития цепи



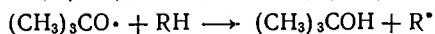
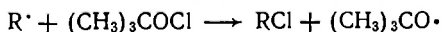
в процессе галогенирования соединениями, содержащими слабосвязанный хлор (с атомами O, S, N, P и др.), отрыв водорода происходит с меньшим выделением тепла, чем при хлорировании радикалом Cl^\cdot . Так, при хлорировании сульфурилхлоридом SO_2Cl_2 в отрыве водорода участвует радикал $\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$, что связано с меньшей затратой энергии, а, следовательно, и более селективно, нежели отщепление водорода свободным атомом хлора:



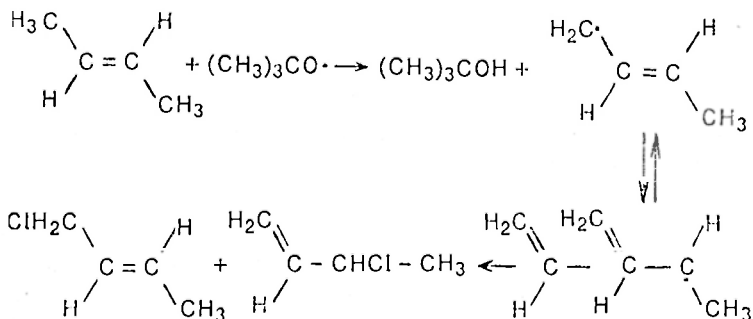
Однако возможно протекание следующей реакции:



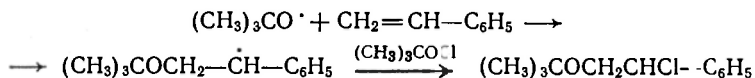
Следовательно хлорирование может осуществляться за счет как $\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$, так и Cl^\cdot , причем конкурентоспособность двух механизмов хлорирования зависит от концентрации растворителя. При хлорировании хлорангидридом $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ отщепление водорода происходит за счет радикала $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$:



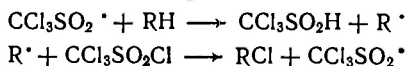
В случае хлорирования алкенов наиболее доступным для атаки является аллильный водород. Например, при хлорировании *транс*-бутена-2 при 40 °C образуется смесь *транс*-1-хлор-2-бутена-2 и 3-хлор-бутена-2:



Отличительной особенностью аллильного хлорирования является то, что аллильные радикалы в смеси сохраняют свою конфигурацию. Хлорирование смеси *цис*- и *транс*-изомерных алкенов в присутствии этого агента приводит к образованию смеси аллильных углеводородов с сохранением конфигурации алкена. При отсутствии аллильного водорода бутокси-радикал присоединяется по двойной связи:



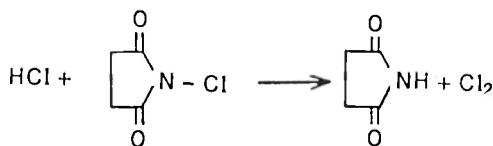
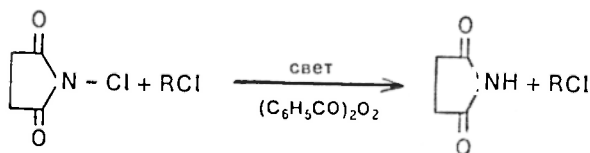
Алканы и ароматические углеводороды хлорируются при иницировании светом или пероксидами по следующей схеме:



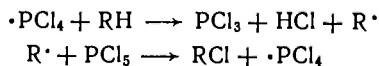
CCl_3SCl служит хлорирующим агентом для иницированного хлорирования алканов:



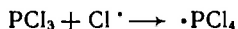
Предполагаемый механизм хлорирования CCl_3SCl включает отщепление водорода радикалом $\text{CCl}_3\text{S}^\bullet$, который в этом отношении сходен с радикалом $\text{CCl}_3\text{SO}_2^\bullet$. N-Хлорамиды используются для хлорирования углеводородов иницированием на свету или в присутствии пероксидов. Действительным хлорирующим агентом является молекулярный хлор, вследствие чего N-хлорамиды менее селективны по сравнению с хлором:



PCl_5 применяется для иницированного бензоилпероксидом хлорирования алканов и алкилароматических углеводородов при температуре 100°C . По реакционной способности PCl_5 сравним с $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Отщепление водорода осуществляется за счет радикала $\bullet\text{PCl}_4$:

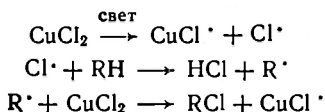


Подобная селективность замечена при хлорировании алканов трихлоридом фосфора PCl_3 . Вероятно, в обоих случаях хлорирование осуществляется за счет радикала $\cdot\text{PCl}_4$, который образуется по реакции:



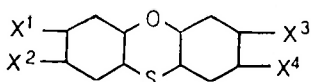
поскольку PCl_3 обладает способностью образовывать комплекс с $\text{Cl} \cdot$.

Хлорид меди (II) используется для фотохимического хлорирования углеводородов в растворителе — ацетонитриле с добавками CuCl_2 и LiCl . Введение LiCl в данную систему приводит к увеличению растворимости CuCl_2 .

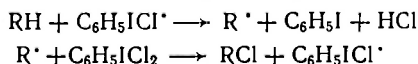


Перечисленные хлорирующие агенты используются для проведения процесса в жидкой фазе. С экономической точки зрения стоимость этих хлорирующих агентов значительно превышает стоимость хлора, что, несмотря на высокую селективность этих хлорирующих агентов, затрудняет их практическое использование.

Для избирательного хлорирования алкилбензолов в *n*-положении по отношению к алкильной группе применяют катализатор



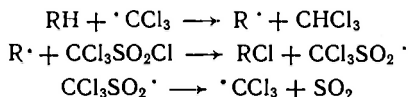
где X^1 , X^2 , X^3 и X^4 — протонакцепторная или протодонорная группа и кислота Льюиса. Катализатор аналогичного действия получают взаимодействием S_2Cl_2 с толуолом (Пат. 889975, Бельг., 1980) или хлортолуолом в присутствии FeCl_3 (Пат. 4250122, США, 1981). При использовании арилхлориодонийхлорида процесс протекает по следующему механизму:



Фенилхлориодонийхлорид обеспечивает селективное получение третичных хлоридов, а также α -хлоралкилбензолов. Так, его применение приводит к образованию исключительно α -хлорэтилбензола и *трет*-октилхлорида из 2,2,4-триметилпентана [137, 138].

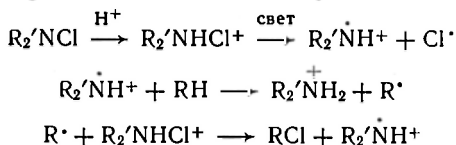
Трихлорметансульфохлорид проявляет высокую селективность в процессах получения монохлоридов без осложняющих побочных реакций. Нечувствительность радикала $\cdot\text{CCl}_3$ к полярным эффектам позволяет применять $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ для хлорирования соединений, содержащих электроноакцепторные груп

пы по третичным связям C—H:

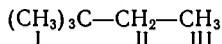


Таким образом, отрыв водорода происходит под действием радикала $\cdot\text{CCl}_3$, который реагирует на изменения энергии C—H-связи в зависимости от структуры субстрата [139].

При использовании хлораминов в качестве хлорирующего агента реакция протекает по механизму:

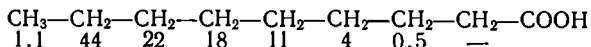


Хлорамины чувствительны к пространственным затруднениям; например, относительные скорости хлорирования углеводорода



составили $k_{\text{I}} : k_{\text{II}} : k_{\text{III}} = 0,9 : 1,36 : 1$.

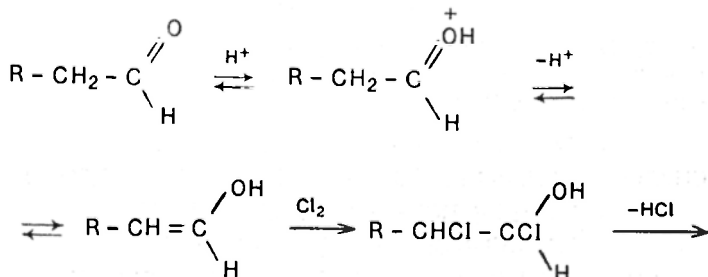
Скорость хлорирования хлораминами изменяется при наличии электроноакцепторной группы; так, скорости хлорирования октан-1-карбоновой кислоты составили [37, с. 315; 140, 141]:

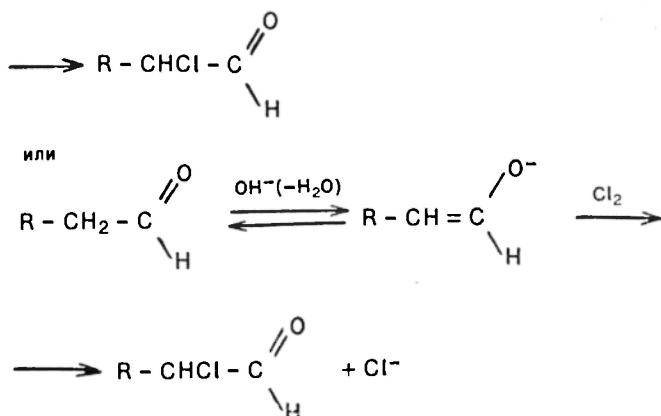


Оксид хлора позволяет получать α, α -дихлорэтилбензол из этилбензола без образования других продуктов хлорирования. Установлено, что реакцию «ведет» $\text{ClO}\cdot$ —радикал умеренной электрофильности [142].

Хлорирование альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Синтез хлорангидридов органических кислот

Хлорирование альдегидов ускоряют присутствием кислот, оснований или галогенидов металлов:





Лимитирующей считают стадию енолизации карбонильного соединения, так как порядок реакции по галогену равен нулю. Атака хлора происходит по α -углеродному атому и может привести к замещению всех атомов водорода на хлор.

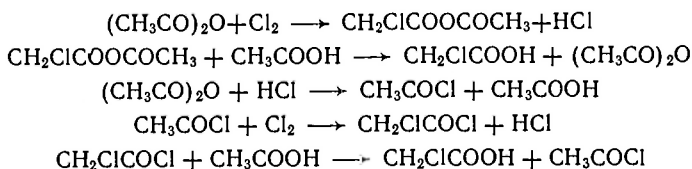


Варьируя условия проведения реакции хлорирования карбонильных соединений, получают продукты, содержащие различное число атомов хлора. Например, монохлорацетальдегид является основным продуктом при хлорировании ацетальдегида в кислой среде (HCl) (Заявка 159437, Яп., 1983), а монохлорацетон получают по методу (Пат. 4439623, США, 1984). При хлорировании альдегидов в диметилформамиде получают исключительно 2,2-дихлоральдегиды [143]. 1,3-Дихлорацетон образуется при хлорировании ацетона в присутствии промотора иода (Пат. 4251467, США, 1981).

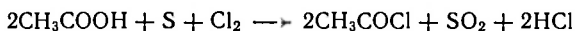
Различают хлорирование по углеводородному радикалу и карбоксильной группе органических карбоновых кислот. Введение хлора в углеводородный радикал карбоновых кислот затруднено, но ускоряется добавками их ангидридов или хлорангидридов. Кинетическое уравнение реакции хлорирования уксусной кислоты (Заявка 2906069, ФРГ, 1979)

$$w = k[\text{CH}_3\text{COCl}][\text{Cl}_2]$$

показывает, что скорость ее не зависит от концентрации кислоты, так как хлорируется не сама кислота, а ее ангидрид или хлорангидрид [146, с. 84]:



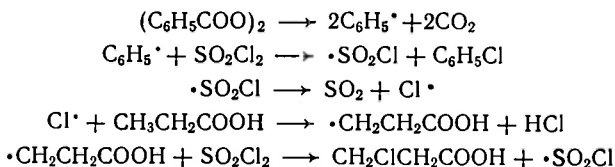
Реакция ускоряется добавками S, P, I₂, PCl₃, которые, как известно, являются хлорирующими агентами по карбоксильной группе:



образуя тем самым более реакционноспособный ацетилхлорид.

Образующаяся монохлоруксусная кислота хлорируется медленнее, однако примеси ди- и трихлоруксусных кислот трудно-отделимы от основного продукта. Поэтому основная проблема состоит в подборе ингибиторов, подавляющих образование ди- и трихлоруксусных кислот.

При хлорировании монокарбоновых кислот, содержащих больше двух атомов углерода, реакция осложняется образованием изомеров. Как правило, атака хлора происходит по α -углеродному (по отношению к карбоксилу) атому, но результат во многом определяется условиями процесса. Так, при хлорировании карбоновых кислот SO₂Cl₂ в присутствии пероксидов β - и γ -хлорпроизводные образуются в больших количествах, чем α -производные. Результат во многом определяет природа катализатора. В присутствии пероксидов или при облучении реакция развивается по механизму:

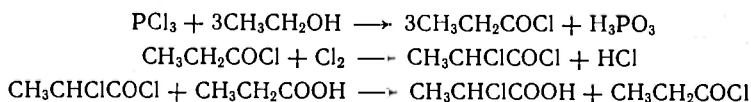


т. е. образуется β -производное. Таким образом, применение инициаторов при получении α -хлоркарбоновых кислот нежелательно.

Анализ литературы показывает, что α -хлорирование органических кислот успешно протекает в присутствии галогенидов и оксигалогенидов фосфора, оксидов P, As, Sb, S, Se, галогенидов Sn, Fe, Al (Пат. 868943, Канада, 1971).

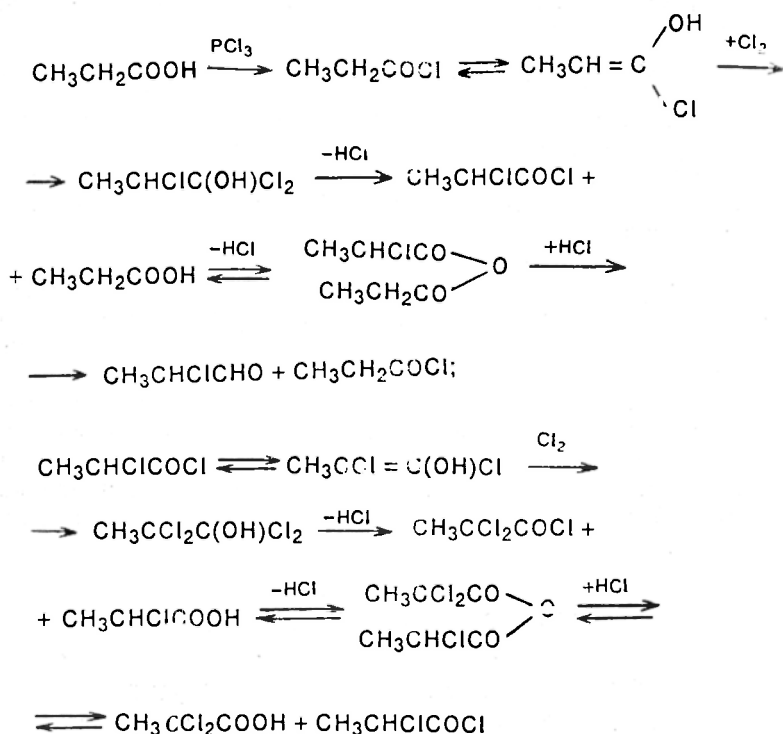
Для получения α,α -производных кислот рекомендованы добавки ароматического оксисоединения (Пат. 17769, Яп., 1971), диметилформамида, пиридина (А. с. 825496, СССР, 1981).

Получение α -хлоркарбоновых кислот в присутствии PCl₃ протекает аналогично схеме Зелинского — Гелля — Фольгарда [144]:

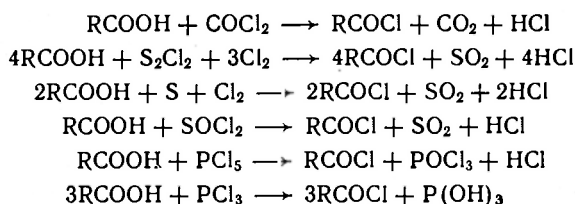


При исследовании кинетики реакции последовательного хлорирования пропионовой кислоты определены константы скорости образования моно- и дихлорзамещенной кислоты и установ-

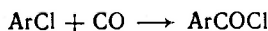
лена следующая последовательность элементарных стадий [145]:



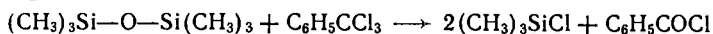
Кроме традиционных хлорирующих агентов, применяемых для введения хлора в карбоксильную группу алифатических и ароматических кислот



применяют также другие методы синтеза хлорангидридов кислот. Так, при действии ZrCl_4 на ангидриды кислот в эфире или тетрагидрофуране образуются хлорангидриды (Заявка 7438, Ян., 1982). Аналогичный результат получают при использовании SiCl_4 (Пат. 4136113, США, 1979). При 300°C и давлении ≈ 30 МПа в присутствии катализатора благородного металла протекает реакция (Заявка 3035201, ФРГ, 1982)



При действии гексаметилдисилоксана на соединения, содержащие трихлорметильные группы, получают хлорангидриды кислот [147]:

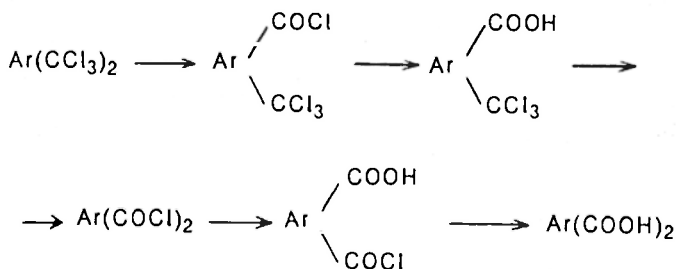


Хлорангидриды карбоновых кислот получают, применяя тетрахлорэтан и гексахлорпропен (Пат. 4093638, США, 1978). Поскольку подвижность атомов хлора в CCl_3 -группе боковой цепи ароматического соединения выше, чем в случае алифатических соединений, то к перечисленным методам нужно добавить методы, пригодные для синтеза хлорангидридов ароматических кислот.

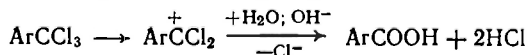
Реакция гидролиза трихлорметилпроизводных ароматических соединений легко протекает как в кислой, так и в щелочной среде, причем в первом случае ее можно остановить на стадии получения хлорангидрида кислоты.



При использовании каталитического гидролиза (H_2SO_4 , H_3PO_4 , ZnCl_2 , SbCl_3 и т. д.) процесс не требует жестких условий. Часто применяют дешевый и доступный катализатор FeCl_3 в различных модификациях (безводный, гидратированный, водный раствор), который обеспечивает высокий выход хлорангидрида кислоты при умеренных температурах гидролиза [148]. Установлено, что бис(трихлорметил)производные гидролизуются в следующей последовательности:



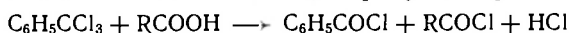
Можно получить хлорангидрид из трихлорметилпроизводного, применяя олеум. Состав продуктов гидролиза определяется соотношением воды и бис(трихлорметил)производного. Показано, что скорость гидролиза трихлорметильной группы не зависит от pH водных растворов, освещения, присутствия кислорода. Это реакция типа S_N1 , а лимитирующей является стадия образования карбокатиона [149]:



Электроноакцепторные заместители ($-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$), находящиеся в *пара*-положении к CCl_3 -группе снижают скорость гидролиза, а электронодонорные увеличивают ее. Технологически

гидролиз трихлорметильной группы до COCl -группы прост и эффективен, но явным недостатком его является нерациональное использование хлора. Возможно получение бензоилхлорида гидролизом гидрата бензотрихлорида в среде бензоилхлорида и бензойной кислоты в присутствии катализаторов типа Фриделя — Крафта при $80\text{--}180^\circ\text{C}$ и содержании бензотрихлорида в реакционной смеси $10\text{--}70\%$ (Заявка 19929, Яп., 1979).

Трихлорметилпроизводные ароматических соединений реагируют с органическими кислотами, образуя хлорангидриды:

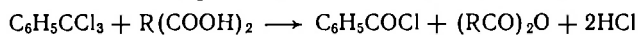


Хлориды металлов переменной валентности располагаются в следующий ряд по убыванию активности [150]:

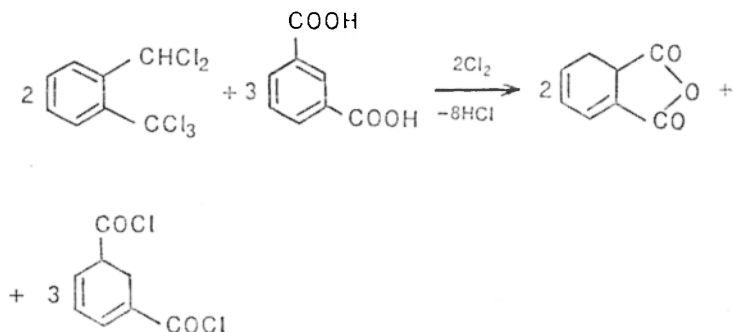


Указанная последовательность катализаторов установлена для реакции взаимодействия *m*-толуиловой кислоты с бензотрихлоридом, когда AlCl_3 абсолютно неактивен. Применение FeCl_3 приводит к высоким выходам хлорангидридов, что объясняется его способностью образовывать легкоотделимые стабильные комплексы с хлорангидридами, что обеспечивает высокую чистоту целевых продуктов [151]. Перед перегонкой хлорангидрида рекомендуется добавить комплексообразователь.

Дикарбоновые кислоты, взаимодействуя с бензотрихлоридом, превращаются в ангидриды (Пат. 45058, Яп., 1980):

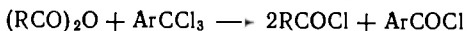


С помощью процесса взаимодействия пентахлорксилола с фталевой кислотой в атмосфере хлора при $100\text{--}130^\circ\text{C}$ на свету в присутствии катализатора FeCl_3 получают легко разделяемые фталевый ангидрид и изофталойлхлорид (Пат. 25142, Яп., 1972):



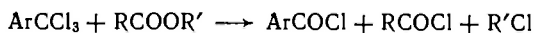
Реакцией ангидридов кислот с трихлорметилпроизводными также можно синтезировать хлорангидриды кислот. Например, алифатический ангидрид, смешанный с ароматическим соединением, имеющим трихлорметильную группу, нагревают в присутствии H_3PO_4 или H_2SO_4 до тех пор, пока алифатический хлоран-

гидрид не начнет отгоняться; далее извлекают ароматический хлорангидрид (Пат. 4163753, США, 1979):

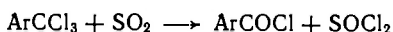
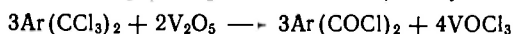
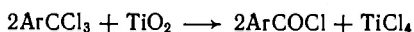


Аналогично реагируют полиангидриды [152]. В качестве катализаторов применяют хлориды железа, цинка, алюминия при 170—250°C и соотношении полиангидрид : трихлорметилпроизводное, равном 2 : 1 (мол.).

Вместо карбоновых кислот для превращения CCl_3 -групп можно использовать сложные эфиры [153] (катализаторы — металлы переменной валентности, а также их оксиды и хлориды):



Для удаления катализатора из реакционной смеси перед дистилляцией ее обрабатывают комплексообразователем типа бензоимида или бензофенона. Результат тем лучше, чем меньше число атомов углерода в радикале $R\cdot$ и его разветвленность. Для реакции с трихлорметильными группами применяют также TiO_2 , V_2O_5 при 200—300°C, причем выход хлорангидридов достигает 90%. Аналогично протекает реакция с участием оксидов серы и фосфора.



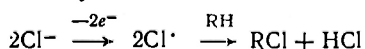
Если взаимодействие трихлорметилпроизводных бензола с TiO_2 и V_2O_5 требует высокой температуры и давления, то с SO_2 реакция протекает гладко при 25—50°C.

Из рассмотренных процессов с участием оксидов различных элементов практический интерес может представить (по соображениям доступности и дешевизны, а также технической ценности получаемых побочно образующихся хлорсодержащих соединений) только процесс на основе SO_2 [32, с. 103].

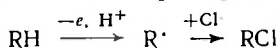
Электрохимический синтез хлорпроизводных

Реакции электросинтеза органических веществ разделяют на две группы: 1) прямые электрохимические процессы, при которых исходное вещество выступает в роли акцептора или донора электронов и таким образом участвует в первичной электрохимической реакции; 2) непрямые электрохимические процессы, когда на электроде генерируются соединения, реагирующие с исходным веществом. Эффективность процесса характеризуется выходом по току и по веществу [154].

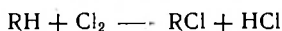
Считают, что электрохимическое хлорирование протекает по радикальному механизму:



На аноде в присутствии, например, RH, возможна реакция



а также электрохлорирование по вторичному механизму [155], т. е. реакцией образовавшегося на аноде хлора с углеводородом:

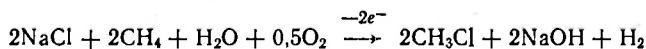


Возможен процесс с участием ион-радикала:



Материал анода: платина, графит, электроосажденная платина на графите [156, 157]. Хлорирование проводят в водных растворах, хлорирующим агентом является электролит. Практикуют добавки растворителей CH_3CN , CH_3COOH , CH_3OH , $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ [158—159] и др., с целью повысить растворимость хлорируемого соединения. Применяют также системы из двух несмешивающихся жидкостей в присутствии межфазных катализаторов [160]. Хлорирующими агентами являются хлороводородная (соляная) кислота, растворы NaCl , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$. Электрохимическое хлорирование протекает при умеренных температурах, но иногда процесс проводят при 100°C и выше.

Электрохимическое хлорирование метана (рис. 3) позволяет получить метилхлорид без примесей продуктов глубокого хлорирования (Пат. 323754, США, 1966):



Данная схема обеспечивает избирательное хлорирование метана до метилхлорида с одновременным получением NaOH и водорода. При электрохимическом хлорировании циклогексана

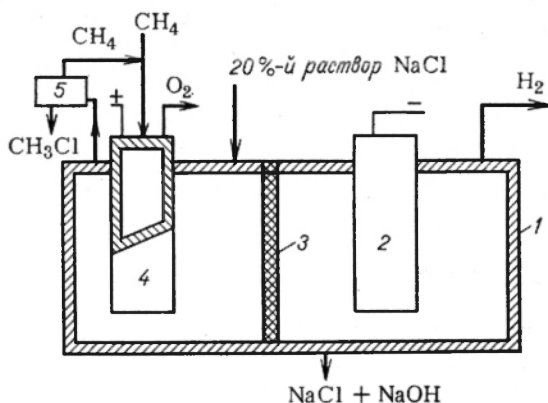


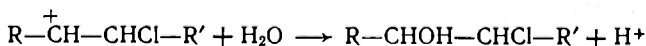
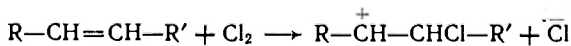
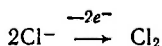
Рис. 3. Схема электрохлорирования метана:
1 — корпус; 2 — катод; 3 — диафрагма; 4 — анод; 5 — конденсатор

в ацетонитриле при анодном потенциале 2,1 В образуется преимущественно дихлорциклогексан [161]. Оптимальный выход соответствует эквимольному соотношению циклогексан: $(C_2H_5)_4NCl$ (электролит). Селективно протекает электрохлорирование бензола в ледяной уксусной кислоте в смеси с 12 н. HCl (1:1). Наряду с моноклорбензолом образуется смесь *o*- и *n*-дихлорбензолов (Пат. 3692646, США, 1972). Дихлорбутены образуются с высоким выходом по току при электрохимическом хлорировании дивинила с помощью $CoCl_2/CH_3CN$ и NH_4Cl/H_2O (католита) при разделении электродных пространств анионообменной мембраной [162].

Проведены опытно-промышленные испытания электрохимического синтеза дихлорэтана с использованием хлороводородной кислоты [5, с. 218]. Принцип работы установки состоит в том, что 15—27%-ю HCl подвергают электролизу в бездиафрагменном электролизере с графитовыми электродами.

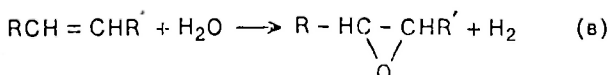
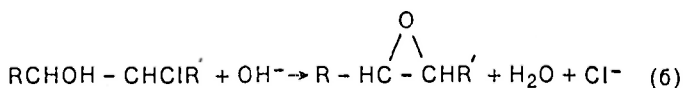
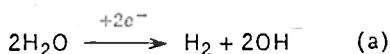
При плотности тока 0,5—12 $кА/м^2$ получают дихлорэтан чистой не ниже 99%; отходящий газ ($H_2 + 3\% C_2H_4$) практически не содержит Cl_2 , что исключает образование взрывоопасной смеси. При этом выделяющийся на аноде хлор реагирует с этиленом, подаваемым в прианодное пространство. Установка компактна и экологически безопасна. Капитальные затраты в случае электрохимического способа получения дихлорэтана пока значительно выше, чем при традиционных способах. Однако при острой необходимости утилизации абгазного HCl (кислоты) электрохимический синтез может оказаться выгодным. Следует учесть тенденцию неуклонного дорожания природоохранных мероприятий, а, следовательно, и себестоимости хлорорганических продуктов, поэтому разработка экологически чистых электрохимических производств представляет большой практический интерес. Такой процесс можно проводить до концентрации хлороводородной кислоты 15%; далее ее подают в следующий электролизер для синтеза пропиленхлоргидрина из пропилена или для получения дихлоргидрина глицерина из аллилхлорида [163, 164].

При электрохимическом синтезе хлоргидринов олефинов протекают следующие реакции (анодное пространство электролизера):



Одновременно на катоде выделяется водород, а в катодном пространстве образуется щелочь (стадия «а»), которую используют для омыления хлоргидрина (б); возвращая хлорид (стадия

«б») на электролиз, получают замкнутую схему производства оксида олефина, суммарно выражаемую уравнением (в).



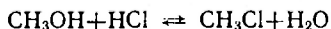
В электрохимическом синтезе хлоргидрина обычно используют пористые графитовые или платинотитановые аноды. Газообразный олефин подают во внутреннюю полость анода. В качестве электролита для получения хлоргидрина применяют хлорид натрия (50—90 г/л). Значение pH должно быть оптимальным для образования в данных условиях хлорноватистой кислоты и гипохлорита. Средняя температура процессов получения хлоргидрина 50 °С.

Электролиз оксида пропилена через пропиленхлоргидрин описан в сообщениях [165] (Пат. 1064966, Англ., 1967; 3394859, США, 1968; 3427232, США, 1969). Вопросам механизма и кинетики электрохимического синтеза хлорорганических соединений посвящена монография Г. А. Теодорадзе [166].

Производство хлоруглеводородов

Метилхлорид

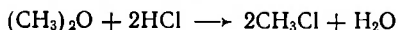
Метилхлорид получают взаимодействием HCl с метанолом в газовой или жидкой фазе:



В качестве катализатора газофазного процесса применяют Al_2O_3 (Заявка 3016220, ФРГ, 1981), Al_2O_3 с 0,5%-й добавкой Fe_2O_3 (Заявка 88204, Яп., 1979), смесь Al_2O_3 и SiO_2 (Заявка 84505, Яп., 1979), природный или синтетический цеолиты (Заявка № 27644, Яп., 1987). Введение в реактор вместе с метанолом кислорода позволяет в 14 раз уменьшить дезактивацию оксида алюминия за счет отложения кокса. Результаты исследования каталитической активности хлоридов металлов (Mg, Ca, Ba, Cd, Bi, Ni, Cu, Zn), нанесенных на Al_2O_3 и активированный уголь, приведены в работе [167], где показано, что по активности и избирательности лучшим является катализатор Al_2O_3 с 30% ZnCl_2 . Найдено, что указанные катализаторы эффективны и для реакции гидрохлорирования диметилового эфира. При проведении процесса в жидкой фазе

применяют в качестве катализатора 60%-й водный раствор ZnCl_2 при 60—135 °С; в этих условиях HCl превращается практически полностью (Заявка 3106983, ФРГ, 1982). Возможен также вариант некаталитического гидрохлорирования в жидкой фазе (Заявка 146727, Яп., 1982).

Метилхлорид можно получить гидрохлорированием диметилового эфира или метилацетата:



Так, если метанол предварительно дегидратировать в присутствии катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащего 0,05—2,00% (масс.) оксида щелочного металла, и образовавшийся диметиловый эфир гидрохлорировать в присутствии того же катализатора в адиабатическом реакторе, то получают метилхлорид чистой 99,9% с выходом более 95% (Пат. 21165, Яп., 1982). Метанол реагирует с HCl в присутствии соли четвертичного аммония при 130—150 °С и атмосферном давлении (Заявка 150026, Яп., 1981).

В качестве гидрохлорирующего агента можно применять также NH_4Cl . При 300—500 °С метанол реагирует с NH_4Cl в газовой фазе; непревращенный NH_4Cl селективно улавливают из реакционного газа, содержащего CH_3Cl и метиламины (Заявка 130930, Яп., 1982). В качестве катализаторов взаимодействия NH_4Cl с CH_3OH предлагаются соединения, содержащие щелочные или щелочноземельные металлы Zn , Zr , Cu , Al , Fe или металлы платиновой группы на активированном угле (Заявка 146519, Яп., 1983). Для синтеза метилхлорида при 250—450 °С применяют NH_4Cl и CH_3OH в соотношении (0,5—1,5):1 (мол.). Метанол, а также побочно образующиеся метиламины промывают горячей водой (60—100 °С) для растворения NH_4Cl , который затем эффективно регенерируют, используя горячую воду (Заявка 194823, Яп., 1983). Метиламины реагируют с NH_4Cl в паровой фазе в присутствии оксидов Al , Si , Mg , Sr или цеолитов. Метилхлорид образуется в процессе совмещенного дегидрохлорирования 1,1,2,2-тетрахлорэтана и гидрохлорирования метанола при 240—250 °С в присутствии катализатора — синтетического цеолита NaX (А. с. 876633, СССР, 1981).

Метилхлорид получают прямым хлорированием метана в объеме (Пат. 89927, ПНР, 1977; 107996, 1980) или в псевдоожигненном слое катализатора [168, 169]. Реакцию проводят при температуре ниже 300 °С в присутствии инертных контактов (стекловолокно, Al_2O_3 , глина, фарфор) и при объемной скорости подачи сырья 30—2000 $\text{см}^3/\text{ч}$ на 1 г инертного материала. Для иницирования реакции можно использовать энергию электромагнитного излучения, химическую и термическую энергию (Заявка 2120249, Великобрит., 1983). Метилхлорид преобладает в продуктах хлорирования метана в расплаве солей $\text{KCl—ZnCl}_2\text{—CuCl}_2$ [170].

В процессах окислительного хлорирования в присутствии меднохлоридных катализаторов CH_3Cl образуется в смеси с

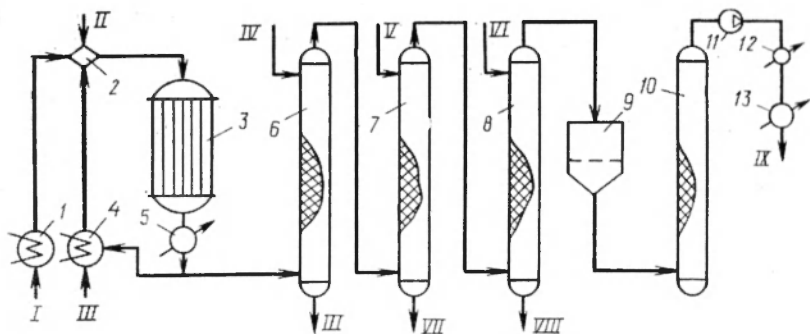


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема получения метилхлорида:
 1, 4 — испарители; 2 — смеситель; 3 — реактор; 5, 12 — холодильники; 6 — абсорбер; 7 — скруббер; 8 — осушитель; 9 — фильтр; 10 — адсорбер; 11 — компрессор; 13 — рассольный холодильник.
 I — метанол; II — HCl (газ); III — HCl (кислота); IV — вода; V — NaOH; VI — H₂SO₄; VII — отработанный NaOH; VIII — отработанная H₂SO₄; IX — CH₃Cl

другими хлорпроизводными метана. При использовании тетра-хлорметана в качестве разбавителя реакционной среды CH₃Cl становится одним из основных продуктов процесса [171].

Принципиальная технологическая схема получения метилхлорида приведена на рис. 4 [146, с. 14]. Метанол и хлороводород после испарителей 1 и 4 смешивают в смесителе 2 перед входом в реактор 3, представляющий собой кожухотрубный аппарат, в трубках которого помещен катализатор ZnCl₂ на носителе (активированный уголь или силикагель). Реакция протекает при 200—250 °С. Применяют безводный HCl в избытке 1,2—1,5 (об.) по отношению к метанолу, что позволяет подавить образование нежелательного диметилового эфира (близость его температуры кипения к т. кип. целевого продукта затрудняет выделение последнего). На выходе из реактора 3, изготовленного из углеродистой стали, в графитовом холодильнике 5 конденсируется метанол и хлороводородная (соляная) кислота. Метанол и метилхлорид через испаритель 4 возвращается в реактор 3. Несконденсированные CH₃OH и HCl поглощаются в абсорбере 6. Очистка метилхлорида-сырца от HCl осуществляется далее в скруббере 7 3—5%-м раствором NaOH. Осушка и очистка его от диметилового эфира проводится концентрированной H₂SO₄ в осушителе 8, на выходе из которого вытекает 75%-я кислота. На фильтре 9 метилхлорид освобождается от SO₃ и тумана H₂SO₄ с помощью Ca(OH)₂. Далее метилхлорид очищается на цеолитах в адсорбере 10. Сжатый до 0,6 МПа в компрессоре 11 и охлажденный водой (12) и рассолом (13) до — (25—30) °С метилхлорид отбирают на склад. В качестве побочного продукта получают 1,5—2 т хлороводородной кислоты, которую после отделения от нее 0,5% CH₃Cl и 1,0% CH₃OH отгружают потребителю.

Таблица 9. Расходные показатели производства метилхлорида из метанола

Статьи расхода	СССР	«Stauffer» (США)	«Ugine Kuhl- mann» (Франция)
Метанол, т	0,691	0,658	0,655
Хлороводород, т	1,1	0,732	0,800
Катализатор, кг	0,75	—	—
Электроэнергия, квт·ч	129	37	200
Пар, ГДж	2,8	2,7	8,0

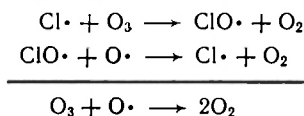
Отработанная H_2SO_4 (до 150 кг/т CH_3Cl) может быть направлена на получение сульфата натрия, суперфосфата, этилсульфата. Фактический расход отработанного теплоносителя в реакторе 3 составляет 1,5 кг на 1 т продукта, а отработанного катализатора 3—5 кг/т. Отходящие газы после конденсации сжигают. Удельный расход сырья и энергоресурсов на производство метилхлорида приведен в табл. 9.

Метилхлорид находит применение как растворитель при низких температурах, например в производстве бутилкаучука. На его основе получают антидетонатор тетраметилсвинец, сил-оксаны.

Мощности по метилхлориду в 1981 г. в Западной Европе, США и Японии составляли, соответственно, 265, 300 и 70 тыс. т/год.

Мощность установок по производству метилхлорида в США на начало 1989 г. составила 338,3 тыс. т, а его производство в 1988 г. было на уровне 194 тыс. т. Спрос на метилхлорид в 1988, 1989 и 1993 гг. (прогноз) определяется следующими цифрами: 245, 250 и 263 тыс. т. Структура потребления, %: силиконы — 74; химикаты для сельского хозяйства — 7; метилцеллюлоза — 6; четвертичные амины — 5; бутилкаучук — 2; другие области 2 [172; 311, 176, с. 255].

Метилхлориду, как наиболее летучему из хлорметанов, приписывают участие в каталитическом цикле разложения озона в стратосфере по схеме [174]:



хотя по Монреальскому протоколу он не входит в число запрещенных продуктов.

Метиленхлорид

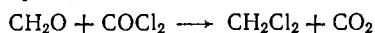
Метиленхлорид получают в основном термическим хлорированием метана или метилхлорида. Применяют также катализаторы, содержащие металлы III—VI и VIII групп периодической системы элементов.

Метан и хлор реагируют в паровой фазе при 275 °С в присутствии цеолита в качестве катализатора. В реакционную смесь добавляют воздух при отношении $\text{CH}_4:\text{O}_2$, равном $(10\div 1):1$. Цеолит может быть полностью или частично в форме Cu , Ag , Mg , Zn , Mn , Co , Ni (предпочтительно Ag и Mn), при соотношении $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$, равном $(10\div 1):(1\div 10)$ (Заявка 2095243, Великобритания). Кислород снижает возможность спекания, стабилизирует цеолит и превращает образующийся HCl в хлор по реакции Дикона.

Метиленхлорид получают хлорированием метилхлорида в жидкой фазе в присутствии свободнорадикального инициатора и в отсутствие газообразного хлора (Пат. 2424893, Франц., 1980). Метилхлорид селективно хлорируют до метиленхлорида в присутствии металла, который обуславливает ионный механизм процесса при соотношении $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{Cl}_2$, равном $(3-0,25):1$ (мол.) и температуре 150—350 °С. В качестве катализатора используют металлы III—VI и VIII групп периодической системы, а также их оксиды, соли и другие соединения, например, Fe , Zn , Zr , W , Al , Sb , Pt , Pd , нанесенные на Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , уголь и др. Конверсия составляет не ниже 40%, а селективность по метиленхлориду 80—98%.

Метиленхлорид можно получить гидрированием хлороформа в присутствии палладия на активированном угле при 100—215 °С, атмосферном давлении с селективностью 75%, платине на оксиде алюминия при 140—290 °С с селективностью 90% и смеси платины и рения на оксиде алюминия при 144—277 °С с селективностью 100%. Однако целесообразность такого метода сомнительна.

Палладиевый катализатор быстро теряет активность вследствие образования кокса и спекания палладия. Платиновый катализатор более активен, чем платино-рениевый, и имеет более продолжительный срок службы. Снижение активности происходит за счет осаждения кокса, образующегося из хлорированных полимеров. Кокс удаляют пропуском кислорода [175]. При температуре 50—350 °С формальдегид реагирует с фосгеном в присутствии активированного угля, почти полностью конвертируясь в метиленхлорид:



Принципиальная технологическая схема получения метиленхлорида хлорированием метана представлена на рис. 5 [146, с. 24].

Метан, очищенный от высших гомологов гидрированием при 290 °С на Pd -катализаторе в контактном аппарате 1, концентрацией не менее 99,7% (об.) и хлор после смешения в соотношении $(4-5):1$ (мол.) поступают в хлоратор 2. Процесс ведут при 510—520 °С в объеме. В продуктах хлорирования соотношение хлорметанов следующее [% (об.)]: CH_3Cl (55—60); CH_2Cl (25—30); CHCl_3 (5—10); CCl_4 (2—3). Газ на выходе охлажда-

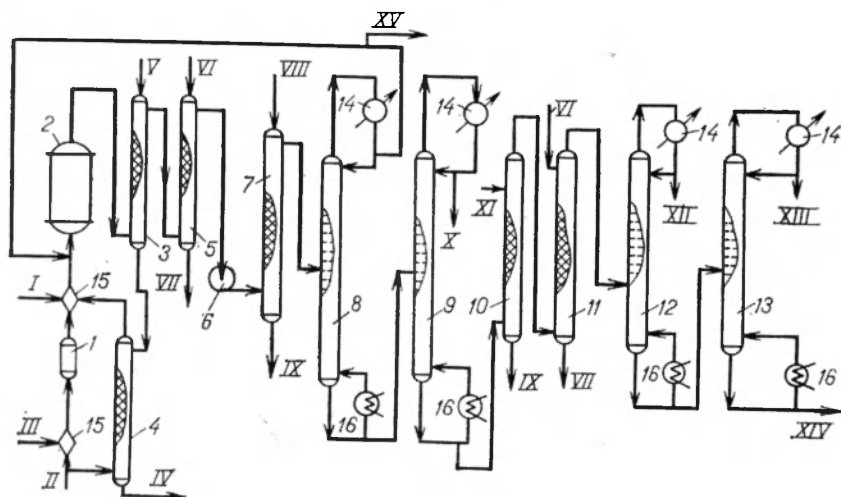


Рис. 5. Принципиальная схема получения метилхлорида:

1 — контактный аппарат; 2 — хлоратор; 3 — абсорбционная колонна; 4 — колонна отдувки; 5, 11 — скрубберы; 6 — компрессор; 7 — колонна осушки; 8, 9, 12, 13 — ректификационные колонны; 10 — колонна олеумной очистки; 14 — дефлегматор; 15 — смеситель; 16 — кипятильник.

I — хлор; II — метан; III — водород; IV — HCl (кислота); V — вода; VI — щелочь; VII — отработавшая щелочь; VIII — H_2SO_4 ; IX — отработанная H_2SO_4 ; X — метилхлорид; XI — олеум; XII — хлороформ; XIII — CCl_4 ; XIV — на выделение CCl_4 и сжигание; XV — CH_4 и CH_3Cl на очистку

ют и поглощают водой HCl в колонне 3. Образующаяся хлороводородная (соляная) кислота после продувки метаном в колонне 4 при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ отводится как товарный продукт.

Далее газ из колонны 3, орошаемой водой, промывают щелочью в скруббере 5, сжимают компрессором 6, дополнительно сушат концентрированной H_2SO_4 (7) и направляют в секцию ректификации (колонны 8, 9, 12, 13). Сверху колонны 8 отбирают метан и метилхлорид, возвращаемые в реактор, а в колонне 9 — метилхлорид. Перед выделением хлороформа и четыреххлористого углерода кубовый остаток колонны 9 очищают олеумом в колонне 10 и нейтрализуют в скруббере 11. В колоннах 12 и 13 выделяют сверху хлороформ и CCl_4 соответственно. Кубовый продукт колонны 13 удаляют на выделение CCl_4 и сжигание. Образующаяся хлороводородная кислота подвергается отдувке метаном от хлорорганических примесей в колонне 4.

На 1 т метилхлорида получают 0,4—0,5 т хлороформа; 3,5—4,0 т хлороводородной кислоты; 0,1 т кубовых остатков (сжигают или направляют на получение перхлоруглеродов); 0,20—0,25 т отработанной H_2SO_4 , пригодной для производства сульфата натрия. Удельные расходы сырья и энергоресурсов составляют: метан — 390 м^3 ; хлор — 2,00 т; электроэнергия — $200 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$; водяной пар — 9 ГДж.

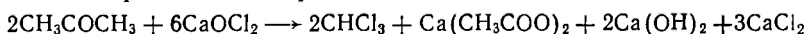
Мощности по метилхлориду в 1981 г. в Западной Европе, США и Японии составляли соответственно 410, 370 и 65 тыс. т.

Мировое производство метилхлорида в 1983 г. достигло 800 тыс. т. Мощность установок по производству метилхлорида в США на начало 1989 г. составила 264,2 тыс. т. Спрос на метилхлорид, тыс. т.: 1988 г. — 227; 1989 г. — 215,7; 1993 г. — 186,1.

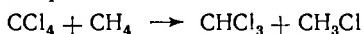
Структура потребления, %: растворитель — 28; в аэрозольных установках — 18; экспорт — 15; химическая переработка — 11, в производстве пенополиуретанов — 9; для обезжиривания металлов — 8; в производстве электроники — 7; для других целей — 4 [173; 311, А6, с. 255].

Хлороформ

Хлороформ можно получить из ацетона, этанола или метилацетата обработкой хлорной известью:



Метод долгое время использовался в промышленном масштабе, но из-за низких технико-экономических показателей в настоящее время потерял конкурентоспособность по сравнению с современными методами получения хлороформа. Существует возможность синтеза хлороформа восстановлением четыреххлористого углерода парафиновыми углеводородами в присутствии цинка как катализатора:



Однако по этому методу нет достаточных сведений и его нельзя рассматривать как надежный для получения хлороформа.

Процесс окислительного хлорирования метана, осложненный протеканием параллельных и последовательных реакций, также нельзя рассматривать как метод селективного получения хлороформа [176]. Фирма «Lummus» предложила способ получения смеси хлороформа и метилхлорида контактом расплава хлоридов меди (I и II) с молекулярным кислородом с образованием оксихлорида меди. Последний подают на стадию оксихлорирования метана при 370—460 °С в присутствии CCl_4 , который берут для предотвращения образования CCl_4 . Степень конверсии метана при этом составляет 15—25% (мол.) (Пат. 4207268, США, 1980). Метод вряд ли когда-либо будет реализован в промышленности.

Поэтому метод прямого хлорирования метана, приводящий к образованию смеси хлорметанов, является наиболее распространенным для промышленного получения хлороформа.

Принципиальная технологическая схема получения хлорметанов одним из разработанных способов представлена на рис. 6 [146, с. 33]. Метан и хлор в соотношении 1:1,25 (мол.) поступают в реактор 2 с кипящим слоем катализатора. Метан предварительно освобождается от высших гомологов на Pd-катали-

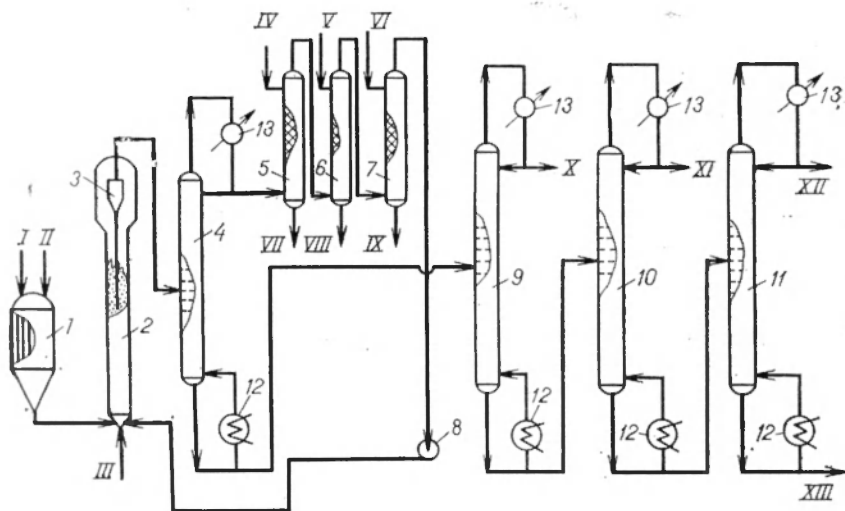


Рис. 6. Принципиальная схема получения хлорметанов:

1 — контактный аппарат; 2 — реактор; 3 — циклон; 4 — отпарная колонна; 5 — абсорбционная колонна; 6 — колонна нейтрализации; 7 — колонна осушки; 8 — компрессор; 9—11 — ректификационные колонны; 12 — кипятильник; 13 — конденсатор-холодильник.
 I — метан; II — водород; III — хлор; IV — вода; V — щелочь; VI — серная кислота; VII — HCl (кислота); VIII — отработанная щелочь; IX — отработанная H_2SO_4 ; X — метилхлорид; XI — хлороформ; XII — четыреххлористый углерод; XIII — на сжигание

заторе при $220^\circ C$ в контактном аппарате 1. Хлорирование ведут при $350^\circ C$. Реакционные газы освобождаются от катализатора в циклоне 3, проходят колонну сухой нейтрализации 4, в которой происходит отпаривание кислых газов. HCl поглощается водой в колонне 5 (получается товарная хлороводородная кислота). После нейтрализации и сушки в колоннах 6, 7 соответственно газ возвращается компрессором 8 в реактор 2. Сконденсированные газы разделяются в колоннах 9, 10, 11 на метилхлорид, хлороформ и четыреххлористый углерод соответственно. Кубовый остаток колонны 11 направляют на сжигание. На 1 т $CHCl_3$ получают 0,9 т CH_2Cl_2 и 0,5 т CCl_4 , 0,01 т кубовых остатков, 1 т хлороводородной (соляной) кислоты и 0,1 т отработанной серной кислоты, пригодной для производства сульфата натрия.

Расход сырья и энергоресурсов на 1 т хлороформа: метан — 280 м^3 ; хлор — 2,37 т; электроэнергия — $360\text{ кВт}\cdot\text{ч}$; водяной пар — 17 ГДж.

Высокотемпературное термическое хлорирование имеет ряд существенных недостатков:

- возможность образования взрывоопасных смесей;
- необходимость использования большого количества разбавителя (вследствие высокой экзотермичности);
- образование побочных продуктов, таких как винилиденхлорид, *цис*- и *транс*-дихлорэтилен, трихлорэтилен, а также смо-

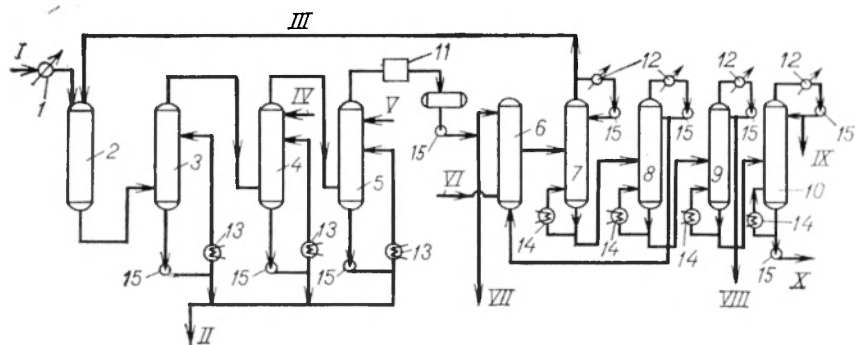


Рис. 7. Принципиальная схема получения хлорметанов на основе метанола: 1 — испаритель; 2 — гидрохлоратор; 3, 4, 5 — колонны очистки; 6 — хлоратор; 7 — колонна удаления HCl; 8, 9, 10 — ректификационные колонны; 11 — секция сжатия и охлаждения; 12 — конденсатор-холодильник; 13 — подогреватель; 14 — кипятильник; 15 — насос. I — метанол; II — отходы; III — хлороводород; IV — NaOH; V — H₂SO₄; VI — хлор; VII — CH₃Cl; VIII — CH₂Cl₂; IX — CHCl₃; X — CCl₄.

листных соединений и кокса, что приводит к повышенным затратам на стадии разделения и снижает чистоту полученных продуктов;

повышенный расход электроэнергии, необходимой для подогрева исходных реагентов и проведения термического хлорирования;

необходимость утилизировать образовавшийся HCl.

Фирма «Tokujama Soda» предложила процесс получения хлорметанов на основе метанола (рис. 7), состоящий из трех стадий [172]: 1) гидрохлорирование метанола с образованием метилхлорида; 2) жидкофазное низкотемпературное хлорирование в среде продуктов реакции; 3) ректификация продуктов реакции.

Стадия гидрохлорирования метанола протекает в паровой фазе в присутствии катализатора. Метанол после предварительного нагрева в испарителе 1 подается в гидрохлоратор 2, туда же подается хлороводород со стадии хлорирования. Затем продукты реакции, содержащие в основном метилхлорид, подвергаются в колоннах 3, 4, 5 последовательной промывке водой (для удаления не вступивших в реакцию метанола и воды), слабым раствором щелочи (для нейтрализации) и концентрированной серной кислотой (для удаления диметилового эфира и воды). После такой обработки метилхлорид сжижается в секции 11, часть его отводится как товарный продукт, остальная часть направляется на стадию хлорирования.

Хлорирование метилхлорида осуществляется в жидкой фазе при температуре 60—100 °C в среде растворителя, которым являются продукты реакции. Тепло реакции отводится через охлаждаемую поверхность хлоратора 6. Выходящие из хлоратора 6 реакционные газы имеют давление 2—3 МПа, поэтому они могут быть направлены в колонну 7 без дополнительного

сжатия. В колонне 7 происходит выделение хлороводорода, который возвращается на стадию гидрохлорирования (2). С низа колонны 7 хлорметаны направляются на стадию ректификации. С верха колонны 8 выделяется метилхлорид, который возвращается в хлоратор 6, а ди-, три- и тетрахлорметаны подвергаются последовательному выделению в ректификационных колоннах 9 и 10.

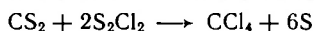
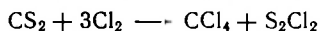
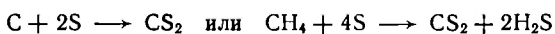
Процесс характеризуется высоким выходом хлорметанов за один проход, что приводит к уменьшению размеров оборудования и затрат электроэнергии на регенерацию и рециркуляцию непрореагировавшего метилхлорида. По данной технологии получают хлорметаны высокой степени чистоты, не содержащие таких примесей, как винилиденхлорид, ди- и трихлорэтилены. Ввиду высокой степени конверсии исходных реагентов на стадии гидрохлорирования снижается возможность коррозии оборудования. Технологическая схема полностью сбалансирована по HCl.

Процесс позволяет получать ди- и трихлорметаны в различных соотношениях, что создает возможность гибкого реагирования на их спрос. Расходные коэффициенты на 1 т смеси ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CHCl}_3 = 80 : 20$): метанол — 0,37 т; хлор — 0,92 т; пар (0,3 МПа) — 1,80 т; холодная вода (10 °C) — 160 м³; электроэнергия — 185 квт·ч; побочный продукт — 0,01 т CCl_4 [179].

В общем объеме производства хлорметанов хлороформ составляет 16%. Мощности по хлороформу в 1981 г. в Западной Европе, США и Японии составляли соответственно 140, 210 и 65 тыс. т. Мощность установок по производству хлороформа в США на начало 1989 года составила 241,0 тыс. т. Производство хлороформа в США в 1987 — 209,2, в 1988 — 237,9 тыс. т; а спрос в 1988, 1989 и 1993 соответственно: 227, 238 и 295 тыс. т. Структура потребления, %: фторуглерод — 22—90 (из них 70 — хладагент и 30 — фторполимеры, отличающиеся высокой термической и химической стойкостью); экспорт — 8; другие цели — 2 [177; 311, А6, с. 255].

Четыреххлористый углерод

Наиболее старым методом получения CCl_4 является «сероуглеродный», в основе которого лежит следующая последовательность реакций:

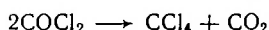


Сероуглерод образуется при взаимодействии серы (900 °C) с кипящим слоем углерода или с метаном (600 °C) в присутствии SiO_2 и Al_2O_3 в качестве катализаторов с выходом до 95%.

Хлорирование сероуглерода хлором ведут при 60 °C в присутствии катализатора сурьмы, а хлорирование монохлоридом

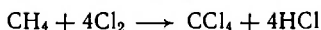
серы — на железных опилках (Пат. 143247, ГДР, 1980). Высокая селективность процесса и чистота целевого продукта, отсутствие затрат на ректификацию для выделения CCl_4 выгодно отличают этот метод от других методов получения четыреххлористого углерода. Однако из-за многостадийности, больших энергетических затрат, а также повышенной пожаро- и взрывоопасности и тяжелых санитарно-гигиенических условий труда в настоящее время метод не представляет промышленного интереса [185].

Принципиально возможен синтез CCl_4 из фосгена:



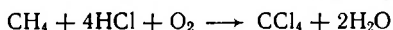
но промышленной ценности он не представляет.

Исчерпывающее прямое хлорирование метана в одну стадию



на практике осложняется, что связано с взрывоопасностью смесей метан — хлор, взятых в стехиометрическом соотношении, а также с необходимостью отвода большого количества тепла. При температуре 400°C , мольном отношении $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4$, равном 1 : 2, и рециклизации низкохлорированных производных метана CCl_4 является одним из основных продуктов процесса. Возможно получение CCl_4 хлорированием метана в кипящем слое катализатора [70, с. 44].

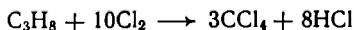
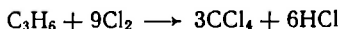
Имеются сведения о получении CCl_4 окислительным хлорированием метана при $375\text{—}455^\circ\text{C}$ под давлением с использованием расплава катализатора CuO—CuCl_2 [180]:



Для уменьшения коррозии внутренняя поверхность реактора и его насадка выполнены из керамики. Четыреххлористый углерод образуется с высоким выходом. Эксплуатационные расходы процесса «Transcat» на 1 т CCl_4 : метан — 0,14 т; хлороводород — 0,95 т; электроэнергия — 260 кВт·ч; топливо — 280 ГДж; водяной пар — 2,6 т; охлаждающая вода — 242 м³.

CCl_4 можно получить окислительным хлорированием хлорпроизводных пропана смесью хлора и кислородсодержащего газа при $250\text{—}450^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора цеолита в Ca^{2+} -форме с окклюдированным хлорид-ионом [181].

Четыреххлористый углерод получают совместно с тетрахлорэтиленом термическим хлорированием пропан-пропиленовой фракции хлорпропанов, а также хлорорганических отходов при $400\text{—}550^\circ\text{C}$:



Полученный по такому способу CCl_4 отличается высокой чистотой. Расход сырья на 1 т CCl_4 : хлор — 1,56 т; C_3 -фракция — 0,102 т. Побочно образуется 0,585 т HCl , из которого получают товарную хлороводородную (соляную) кислоту.

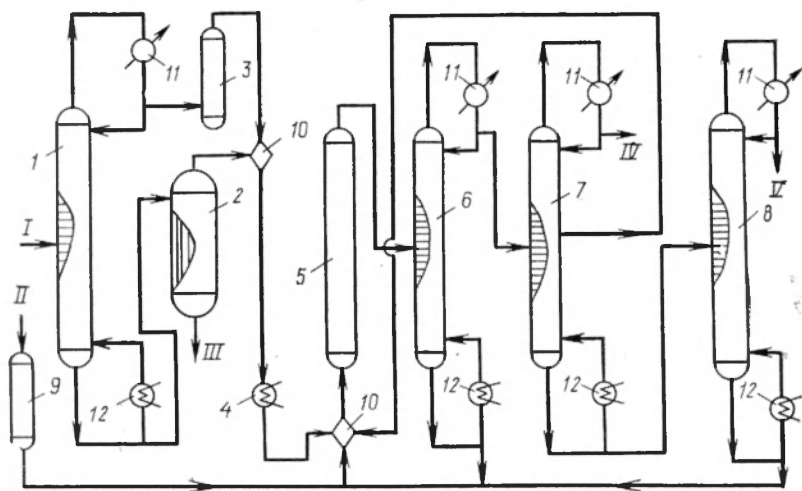


Рис. 8. Принципиальная схема получения четыреххлористого углерода при высоких температурах и давлениях:

1, 6, 7, 8 — ректификационные колонны; 2 — испаритель; 3, 9 — осушители; 4 — подогреватель; 5 — реактор; 10 — смеситель; 11 — холодильник; 12 — кипятильник.
I — хлорированные углеводороды; II — хлор; III — сажа, смола; IV — хлороводород; V — CCl_4

Хлоролиз под давлением различных хлороорганических отходов в CCl_4 описан в сообщениях [71, с. 135; 182, 254]. При усовершенствовании процесса хлоролиза для получения CCl_4 рекомендован ввод сырья в реактор через сопло с трубкой, которая всасывает реакционную смесь. При этом достигается высокая производительность при относительно небольшом избытке хлора (10—50%) (Заявка 3040851, ФРГ, 1982).

Принципиальная технологическая схема получения четыреххлористого углерода хлоролизом хлороорганических отходов представлена рис. 8 [71, с. 137; 146, с. 41]. Перед входом в реактор хлоролиза 5 хлорсодержащие соединения делят предварительно на легкие и тяжелые фракции в колонне ректификации 1. Легкие фракции сушат (3) над алюмогелем или силикагелем, а тяжелые отделяют от сажи и смол в пленочном испарителе 2. После осветления указанные фракции объединяют, подогревают (4) и подают в смеситель 10, где смешивают с высушенным в аппарате 9 хлором. Хлоролиз при 550—600 °С и 18—20 МПа приводит к образованию, в основном, CCl_4 . С верха колонны 7 отводят HCl , из средней части колонны 7 отводят смесь CCl_4 и HCl и направляют на рециркуляцию, как и кубовый остаток колонны 8.

Товарный CCl_4 выделяют сверху колонны 8. Удельный расход сырья (хлорпроизводные C_3) и энергоресурсов на 1 т целевого продукта ($\text{CCl}_4 : \text{C}_2\text{Cl}_4 = 1 : 1$): хлоруглеводороды — 0,6 т; хлор — 1,8 т; электроэнергия 150 кВт·ч; водяной пар — 17 ГДж.

Установка производит 0,5 т хлороводородной кислоты на 1 т четыреххлористого углерода.

Для получения смеси хлорметанов большой интерес представляет процесс окислительного хлорирования метана, осуществляемый в «кипящем» или неподвижном слое катализатора. Реакцию проводят при 380—450 °С; при более высокой температуре происходят побочные реакции глубокого окисления и, кроме того, усиливается коррозия оборудования. Оптимальная температура процесса окислительного хлорирования метана равна 360—380 °С при времени контакта 5—15 с. Суммарный выход хлорметанов в расчете на прореагировавший метан при температуре 380 °С, времени контакта 5 с и мольном соотношении $\text{CH}_4 : \text{HCl} : \text{O}_2 = 1 : 1 : 1$ составляет 62—85%, а выход продуктов глубокого окисления — от 15 до 5%.

Поскольку окислительное хлорирование метана сопровождается сильноэзотермичной побочной реакцией глубокого окисления, особую трудность при технологическом оформлении составляет эффективный теплосъем. При работе в неподвижном слое катализатора возникают труднорегулируемые «горячие» точки, для устранения которых рекомендуется помещать катализатор в порядке повышения содержания активной массы по ходу движения реакционного потока. К недостаткам «кипящего» слоя следует отнести большой унос активной массы, слипание частиц катализатора, повышенный выход продуктов глубокого окисления хлорметанов [106, 186].

При проведении процесса в расплаве солей конверсия метана составляет лишь 15—20%, а в реакционной смеси преобладает метилхлорид. Процесс отличается большой сложностью, в связи с чем, по-видимому, никогда не будет реализован в промышленности.

Технико-экономическое сравнение методов получения хлорметанов показывает, что перспективными схемами их производства являются следующие: 1) из метанола и хлора через стадию получения метилхлорида; 2) комбинация прямого и окислительного хлорирования метана.

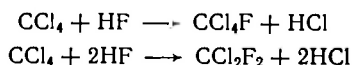
Мощность технологической линии составляет до 80 тыс. т хлорметанов в год. Единичная мощность агрегатов: прямого хлорирования — 12—14 тыс. т; окислительного хлорирования — 5—15 тыс. т; получения метилхлорида — 10—20 тыс. т. Удельный расход сырья по «метанольному» способу: метанола — 0,383 т/т; хлора — 0,847 т/т (CH_2Cl_2 — 11,8%; CHCl_3 — 58,8%; CH_4 — 28,4%); по метановому способу («сбалансированная» по хлору схема): метана — 1,17 т/т; хлора — 0,89 т/т, что более чем вдвое меньше по сравнению с прямым хлорированием метана. Расход электроэнергии 0,113 т-кВт·ч и 0,280 т-кВт·ч соответственно.

Четыреххлористый углерод — наиболее крупнотоннажный продукт из хлорпроизводных метана.

Мощности по четыреххлористому углероду в 1981 г. составили в Западной Европе, США и Японии соответственно 250, 380 и 70 тыс. т. Производство в США в 1987 г. было на уровне 305,9 тыс. т, а в 1988 — 344,7 тыс. т. Потребность в четыреххлористом углероде в 1983 г. составила для Западной Европы 250 тыс. т, для США — 250 тыс. т и для Японии — 75 тыс. т. Структура потребления в 1983 г. [177; 311, А6, с. 255]:

	Западная Европа	США	Япония
Фреоны 11 и 12, %	94	92	90
Растворитель для химических реакций, %	6	8	10

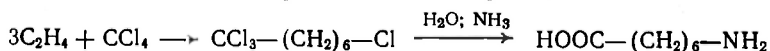
Как видно из этих данных, основным потребителем CCl_4 , определяющим темпы развития производства этого продукта, является промышленность фторхлоруглеродов (F-11 и F-12), которые используются в качестве пропеллентов в аэрозольных упаковках и хладагентов:



Сейчас наблюдается уменьшение спроса на CCl_4 , что объясняется в основном введением строгих ограничений на использование фторхлоруглеродов в аэрозольных упаковках, поскольку показано, что эти соединения, как и сам CCl_4 , разрушают озоновый слой [183, 250].

Используется CCl_4 также как средство для тушения пожаров, для обезжиривания металлов, получения фумигантов, извлечения металлов из руд.

Определенный интерес представляет синтез ω -аминокарбоновых кислот на основе реакции теломеризации:



Процесс проводят при 100 °С под давлением в присутствии химических инициаторов. ω -Аминоэнантовая кислота при поликонденсации образует полиамидную смолу, из которой получают волокно «энант», превосходящее по многим эксплуатационным показателям капроновую нить.

Винилхлорид

Существуют пять промышленных методов получения винилхлорида (ВХ):

1) сбалансированный метод на основе этилена, включающий стадии прямого и окислительного хлорирования до 1,2-дихлорэтана (ДХЭ), пиролиз последнего до ВХ и HCl , который направляется на окислительное хлорирование этилена;

2) комбинированный метод на основе этилена и ацетилена, состоящий из стадий прямого хлорирования этилена до ДХЭ,

пиролиза последнего до ВХ и HCl , используемого для гидрохлорирования ацетилена до ВХ;

3) прямое хлорирование этилена до ДХЭ с последующим пиролизом последнего до ВХ;

4) гидрохлорирование ацетилена;

5) комбинированный метод на основе легкого бензина; от метода 2 процесс отличается дополнительной стадией пиролиза бензина с получением смеси C_2H_2 и C_2H_4 примерно в стехиометрическом соотношении. Такую смесь сначала гидрохлорируют до ВХ, а оставшийся C_2H_4 хлорируют до ДХЭ; после пиролиза ДХЭ до ВХ образовавшийся HCl возвращают в процесс.

Современная структура методов производства ВХ свидетельствует о том, что ведущая роль отводится сбалансированному методу на базе этилена. Так, если в 1970 г. в США на долю методов 1, 2 и 4 приходилось соответственно 76; 2,4 и 21,6%, то уже в 1989 г. почти весь ВХ был получен первым методом [179].

На рис. 9 представлена принципиальная технологическая схема получения ВХ фирмы «Stauffer», работающая по этому

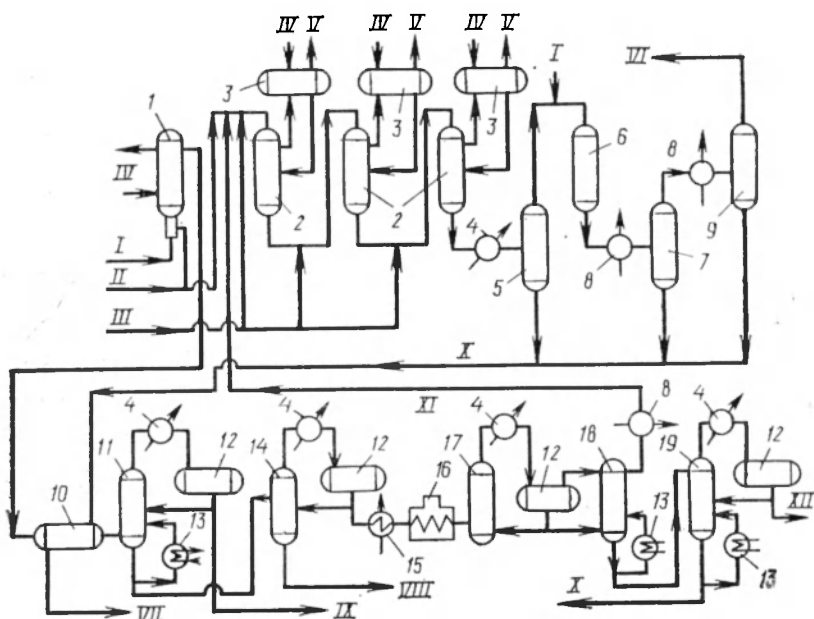


Рис. 9. Схема сбалансированного процесса получения винилхлорида (фирма «Stauffer»):

1 — реактор прямого хлорирования; 2 — реактор оксихлорирования; 3 — котел-утилизатор; 4, 8 — холодильники; 5 — сборник; 6 — реактор; 7 — аппарат для отделения ДХЭ; 9 — сепаратор; 10 — сборник-промыватель; 11, 14 — колонны для очистки ДХЭ; 12 — дефлегматор; 13 — кипятильник; 15 — испаритель; 16 — печь пиролиза; 17 — закалочная колонна; 18 — колонна отпарки HCl ; 19 — колонна очистки ВХ.
I — хлор; II — этилен; III — воздух; IV — вода; V — пар; VI — на очистку и в атмосферу; VII — в стоки; VIII — тяжелые фракции; IX — легкие фракции; X — 1,2-дихлорэтан; XI — HCl ; XII — винилхлорид

методу [187]. В реактор 1 подают газообразный хлор и часть этилена, взаимодействующие в среде жидкого ДХЭ. Съем тепла в реакторе осуществляют водой, циркулирующей в «рубашке» реактора 1. Другую часть этилена, воздух и хлороводород (со стадии пиролиза) направляют в три реактора оксихлорирования 2. Этилен и воздух вводят в избытке к HCl , причем воздух подают отдельно в каждый реактор, а C_2H_4 и HCl проходят последовательно все три реактора. Реактор оксихлорирования — кожухотрубный аппарат, в трубках которого находится стационарный слой катализатора, а тепло отводится за счет образования пара в котлах-утилизаторах 3. На выходе из третьего реактора 2 реакционная смесь охлаждается (4), ДХЭ конденсируется и собирается в емкости 5.

Газы, состоящие из непревращенного этилена, реагируют с хлором, образуя ДХЭ в реакторе 6. После охлаждения в холодильнике 8 отделяют с низа аппарата 7 ДХЭ, который собирается в емкости 10. После улавливания из газов ДХЭ с помощью холодильника 8 и сепаратора 9 остаточный газ, содержащий не более 10 млн^{-1} этилена, выбрасывают в атмосферу. После промывки водой ДХЭ-сырец отделяется от легких и тяжелых фракций в колоннах 11, 14. Чистый ДХЭ через испаритель 15 поступает в виде паров в печь пиролиза 16, где разлагается до VX и HCl . На выходе из печи пары охлаждаются в закалочной колонне 17. В колонне 18 производят отпарку HCl ; отделяют непревращенный ДХЭ от VX в колонне 19. HCl после охлаждения (8) направляют на оксихлорирование в реактор 2; ДХЭ возвращают в емкость 10.

На рис. 10 представлена технологическая схема фирмы «Goudrich», принцип которой аналогичен рассмотренному выше, с той разницей, что оксихлорирование проводят в реакторе 1 с кипящим слоем катализатора с применением воздуха. Реакционные газы промывают водой в скруббере 2, конденсируют ДХЭ и отделяют в сепараторе 3 от газов, которые направляют в абсорбер 4 и отпарную колонну 5 для выделения дополнительного количества ДХЭ. Процессы прямого хлорирования этилена проводят при $80\text{--}120^\circ\text{C}$ в среде ДХЭ в присутствии катализаторов FeCl_3 , CuCl_2 или SbCl_3 [188]. Конверсия этилена $\approx 100\%$, избирательность по ДХЭ $\approx 99\%$. Наличие кислорода в виде примеси препятствует образованию трихлорэтилена. Более рационально снятие тепла реакции испарения ДХЭ, что способствует также получению более чистого продукта.

Предложено несколько конструкций реакторов для проведения реакции прямого хлорирования этилена (Пат. 3839475, США, 1974; 4072728, 1978).

Фирма «Stauffer» осуществляет процесс в реакторе петлевого типа, где с помощью газлифта и термосифонного эффекта циркулирует тяжелый остаток (в основном полихлориды). Этилен и хлор входят в колено реактора под гидростатическим напором, что предотвращает кипение реакционной массы. Поэтому

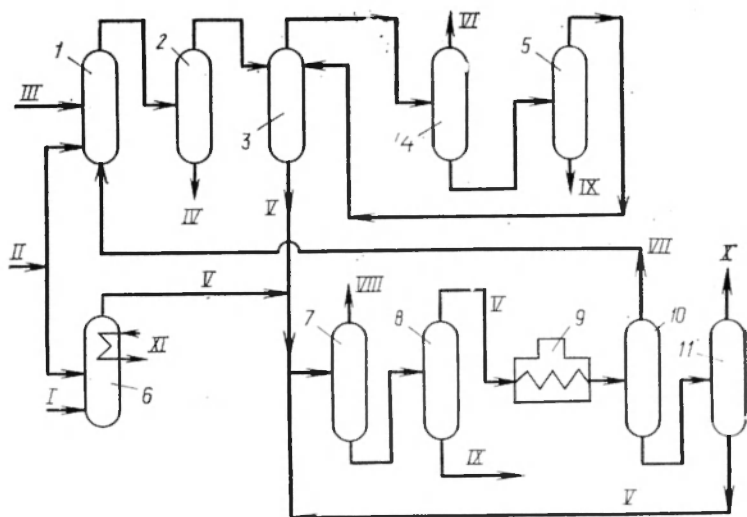


Рис. 10. Схема сбалансированного процесса получения винилхлорида (фирма «Goodrich»):

1 — реактор оксихлорирования; 2 — скруббер; 3 — сепаратор; 4 — абсорбер; 5 — отпарная колонна; 6 — реактор прямого хлорирования; 7, 8 — колонны очистки ДХЭ; 9 — печь пиролиза; 10 — отпарная колонна; 11 — колонна очистки ВХ.
I — хлор; II — этилен; III — воздух; IV — в стоки; V — ДХЭ; VI — на очистку и в атмосферу; VII — HCl; VIII — легкие фракции; IX — тяжелые фракции; X — ВХ; XI — вода

реакция происходит в зоне с повышенным давлением при температуре ниже температуры кипения ДХЭ. Реакция успевает завершиться на $\frac{2}{3}$ высоты реактора. Образовавшийся ДХЭ поднимается вверх, в зону с пониженным давлением, и закипает. Реактор хлорирования выполняет функции кипятильника колонны. Этилен и хлор вводят в реактор через специальный разбрызгиватель и парожидкостной распределитель для лучшей турбулентности. ДХЭ можно подавать с других стадий сбалансированного процесса и в колонну, и в кипятильник (реактор). Такая конструкция реакторно-ректификационного блока обеспечивает полную конверсию этилена, экономию до 50% водяного пара и снижение издержек производства на 18% [189].

Оксихлорирование ведут в газовой фазе при 225—235 °С и давлении 150 кПа, применяя стационарный или кипящий слой катализатора (CuCl_2 , KCl, NaCl и другие металлы на носителях). При температуре выше 325 °С могут образоваться побочные продукты, что связано с дегидрохлорированием ДХЭ, деструкцией этилена, а также со снижением активности катализатора. Применяют различные способы отвода тепла реакции: разбавление инертным газом, введение избытка этилена, использование смеси катализатора с инертными частицами или охлаждение реакционных газов для производства водяного пара в котлах-утилизаторах. Во избежание местных перегревов осу-

ществляют оксихлорирование в концентрированном растворе хлорида меди, когда образование ДХЭ и регенерация катализатора протекают параллельно. Тепло реакции снимают испарением части раствора [190].

Существенным является выбор окислителя (воздух или кислород). Применение кислорода связано с несколько большими затратами на компримирование, однако при этом в 20—100 раз снижается объем отходящих газов, а следовательно, стоимость их обработки и потери сырья. Появляется возможность проводить процесс при более низкой температуре и эффективнее его регулировать, продлевается срок службы катализатора и производительность установки. Без учета затрат на компримирование воздуха или получение чистого кислорода капиталовложения на установку получения ВХ с использованием воздуха или кислорода одинаковы.

Преимущества применения кислорода в целом для процесса получения ВХ по сбалансированному методу на основе этилена выражаются экономией в 900 тыс. долл. в год за счет, в основном, снижения расходных коэффициентов по сырью и энергетике.

В настоящее время наблюдается тенденция к переводу действующих установок с воздуха на кислород. В качестве катализаторов, кроме хлоридов Cu, Na, K, предлагаются оксихлориды Cu, Mg, Al, Cs (Пат. 1439172, Великобрит., 1976; Пат. 4057592, США, 1977).

На стадии пиролиза требуется очень чистый ДХЭ (не менее 99,5%). Если ДХЭ, полученный прямым хлорированием, удовлетворяет этим требованиям, то ДХЭ процесса оксихлорирования содержит в виде примесей этилхлорид, дихлорэтилены, трихлорэтан, хлорметаны, хлораль и другие соединения. После объединения ДХЭ со всех стадий его промывают водой, затем раствором NaOH (каустическая сода) и подвергают ректификации, выделяя чистый ДХЭ, отделенный от легких и тяжелых примесей в двух колоннах. От следов хлорида железа (III) ДХЭ очищают с помощью активированного угля, боксита, бентонита (Пат. 2652332, ФРГ, 1977; 2540—332, 1977). Поскольку непревращенный ДХЭ на стадии пиролиза рециркулирует, то необходимо учесть примеси, появляющиеся в результате этого процесса (трихлорэтилен, хлоропрен). Их удаляют обработкой ДХЭ-рециркулята хлором, хлороводородом или гидрированием.

Пиролиз ДХЭ проводят при 500—550 °С и давлении 2—3 МПа. Степень конверсии ДХЭ за проход составляет 50—60%, селективность по ВХ 96—99%. Имеется вариант проведения пиролиза над фарфоровой насадкой, нагретой до 480—510 °С, и давлении 0,3—0,4 МПа [190]. Предложено применение трубчатого реактора с секционированным подводом тепла, а также реактор, совмещенный с испарителем (Пат. 2416787, ФРГ, 1974; 226650, 1975). Пиролиз ДХЭ катализируют добавки хлора, брома и кислорода, соединения металлов VI группы периодической системы, а также хлориды меди, железа и кобальта. Для получения бо-

лее чистого ВХ при пиролизе добавляют немного хлора, CCl_4 (Пат. 810501, Бельг., 1974).

Эффективный процесс рекуперации тепла печей пиролиза описан в работе [191]. Добавки оксидов азота снижают образование кокса, а нитрометана — повышают степень конверсии ДХЭ до 92,6%. Для получения товарного ВХ продукт-сырец тщательно очищают от многочисленных примесей. Для удаления непредельных соединений их переводят в высококипящие продукты. Подлежащий очистке ВХ подвергают термокаталитической обработке при 40—450 °С в присутствии хлорида алюминия (Пат. 3723550, США, 1979), оксидов алюминия, ванадия, кремния (Пат. 3917728, США, 1975), висмута, тория, магния, сульфата меди и хлорида кобальта (Пат. 829357, Бельг., 1975).

Бутадиен рекомендуется удалять с помощью металлического цинка (Пат. 4042647, США, 1977), смеси четыреххлористого углерода, железного порошка и азотсодержащего соединения (Пат. 7002886, Яп., 1976), а также абсорбцией дихлорэтаном, содержащим хлорид железа (Пат. 33165, Яп., 1974), адсорбцией углем в присутствии гидрохинона. Очистка ДХЭ от хлорида железа водой осложнена образованием гидрозолей железа, обладающих поверхностно-активными свойствами, что препятствует сливанию частиц эмульсионной фазы. Поэтому очистку от FeCl_3 нужно осуществлять подкисленной водой до $\text{pH} \approx 1$ хлороводородной (соляной) кислотой (Заявка 2900521, ФРГ, 1980).

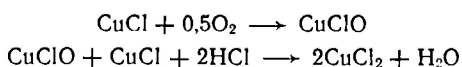
При удалении бутадиена ректификацией рекомендуются предварительные добавки хлора, легко хлорируемых соединений или сложных ортоэфиров (Пат. 2241529, Франц., 1975). От следов HCl винилхлорид очищают обработкой третичными спиртами, α -непредельными первичными или вторичными спиртами C_5 — C_9 с последующей дистилляцией (Пат. 816559, Бельг., 1974).

Попытки объединить стадии хлорирования и пиролиза привели к созданию достаточно перспективных процессов термохлорирования. Такое техническое решение не было простым, так как параметры этих процессов существенно различаются. Предложен, например, реактор, в котором хлорирование и пиролиз совмещены. Реактор имеет три камеры, в одной из которых происходит пиролиз ДХЭ, поступающего из реактора оксихлорирования, во второй — термохлорирование этилена до ВХ и ДХЭ, а в третьей завершается пиролиз ДХЭ, непревращенного в первых двух камерах (Пат. 2623461, ФРГ, 1978).

Тепло для эндотермического процесса пиролиза вносится потоком движущегося катализатора, выходящего из камеры термохлорирования. В двухкамерном реакторе обеспечивается полная конверсия смеси этилена, хлора и ДХЭ в ВХ при 300—450 °С (Пат. 13084, Яп., 1973). Фирма «Stauffer» осуществляет одностадийный процесс термохлорирования этилена до ВХ при 350—500 °С и давлении 0,35—1,4 МПа (Пат. 3968178, США, 1976). В качестве катализаторов процессов термохлорирования этилена предложены железо, щелочные и щелочноземельные

металлы и их оксиды, хлориды лантана и актиния (Пат. 35405, Яп., 1972), хлорид меди в смеси с карбидом или асбестом, расплавы хлоридов меди, щелочноземельных металлов, железа, марганца, хрома, никеля, палладия и редкоземельных элементов. Термическое оксихлорирование этана до ВХ при 400—650 °С можно проводить в твердом растворе катализатора, представляющего собой кристаллическую решетку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в которой атомы алюминия замещены на атомы железа в количестве 0,1—20% (мол.), а также на ионы других металлов (Пат. 4102935, 4102936, 3100211, США, 1978).

В процессе «Transcat» хлорирование и оксихлорирование этана проводят в одном реакторе, а пиролиз ДХЭ — в присутствии расплава хлоридов и оксихлоридов меди и хлорида калия; происходит диссоциация дихлорида меди на CuCl и Cl_2 , дихлорид меди далее регенерируется:



Возможность горения исключена, так как хлорирование, де-гидрохлорирование и регенерация расплава осуществляются в разных зонах реактора. Процесс обеспечивает полное превращение хлора и выход по ВХ $\approx 80\%$. Одной из проблем реализации процессов является усиленная коррозия аппаратуры при температурах около 400—500 °С. Высокая температура обеспечивает подвижность расплава, но выдерживают ее только керамические материалы, которые, однако, осложняют теплосъем экзотермического процесса. Представляется, что технические трудности (большое количество расплава, создание большой поверхности контакта газ — расплав, агрессивность расплавов при высокой температуре и др.) делают реализацию процесса в промышленности маловероятной [192].

Хотя в настоящее время гидрохлорирование ацетилена как метод получения ВХ не находит широкого применения, простота технологии процесса, низкие капиталовложения, небольшие эксплуатационные затраты, высокая селективность по ВХ, а также происходящее выравнивание цен на углеводородное сырье на мировом рынке [193] делают его достаточно интересным в технико-экономическом отношении, чем и объясняется продолжение работ по его усовершенствованию (табл. 10).

Показано, что карбидный ацетилен может конкурировать с этиленом как сырье в производстве ВХ, если цена на него не превышает цены на этилен более чем на 40%. Нужно отметить, что, в то же время, углеводородный ацетилен в некоторых странах не является конкурентоспособным. Интерес к карбидному ацетилену может возрасти при условии дальнейшего повышения цен на нефть и газ при одновременном снижении стоимости электроэнергии за счет ввода атомных электростанций, а также при дешевом угле и коксе [194].

Таблица 10. Себестоимость винилхлорида из различного сырья
(в фр./т ВХ*)

Статьи расхода	Ацетилен	Этилен	Смесь ацетилена и этилена
Сырье	1014,0	936	1024,0
Катализатор и химикаты	9,0	9,0	14,0
Энергетические затраты	45,0	140,0	79,0
Условно-постоянные затраты	98,0	141,0	129,0
Себестоимость ВХ	1166,0	1226,0	1246,0

* Цена этилена — 1200, ацетилена — 1300 фр./т.

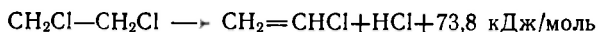
Гидрохлорирование ацетилена ведут в присутствии хлорида ртути(I) (10—15%), нанесенной на активированный уголь в стационарном слое катализатора при 150—260 °С и давлении 0,2—1,5 МПа [194] с выходом по ВХ \approx 98,5% и селективностью > 98%. Рекомендуется предварительная обработка активированного угля нитрующей смесью (Пат. 149212, ГДР, 1981), а также обработка водяным паром при 800—950 °С для гидрофобизации угля. Имеются описания моделей реакторов этого процесса [195]. Из водных катализаторов предлагаются хлориды Au, Pd, Pt и других металлов, иод и иодиды (Пат. 26508, Яп., 1975), а в качестве носителя — SiO₂, активированный уголь с высоким содержанием азота (Пат. 7012683, 131316, Яп., 1977). Катализатор активируют введением в него карбамида, ЭДТА и хлорида цинка (Пат. 202996, ГДР, 1983).

Несмотря на высокую токсичность, катализатор на основе HgCl₂ (сулемы) является практически единственным в промышленности. Используется газофазный процесс, кинетика которого подробно изучена [196, 198]. Склонность HgCl₂ к восстановлению и возгонке делают катализатор нестабильным во время эксплуатации. Для повышения его стабильности предлагаются различные добавки типа аминов, что заметно увеличивает удерживающую способность угля к дихлориду ртути [197]. Для решения задачи эффективного теплосъема предлагается проводить процесс гидрохлорирования в кипящем слое (А. с. 414243, СССР, 1972), применять трубчатый реактор с теплоотводом по зонам [199], а также разбавлять катализатор активированным углем (Пат. 95009, ПНР, 1978). Имеются попытки проведения процесса в отсутствие катализатора при 160—330 °С с добавками хлора как инициатора в объеме (А. с. 1109373, СССР, 1983). Ацетилен гидрохлорируют испаренной 10—30%-ной хлороводородной кислотой в присутствии 0,4—0,8% хлора и следов кислорода при 225—300 °С (А. с. 686279, СССР, 1983).

Применением добавок водорода в ДХЭ в количестве 0,2—1,0 моль на 100 моль ДХЭ при степени разложения сырья на 60% можно ограничить образование ацетилена до 100—200 млн⁻¹ и хлоропрена до 500—1200 млн⁻¹ [200]. Предложено

освободиться от бутадиена в продуктах пиролиза ДХЭ до ВХ добавлением хлор- и железосодержащего ДХЭ. ДХЭ-рециркулят после пиролиза можно очистить хлорированием при 15—50 °С и давлении 0,15 МПа в присутствии крезолы или его моноклорпроизводного (Пат. 1110379, СССР, 1983).

Винилхлорид получают на основе реакции дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана



которая осложнена образованием ацетилена и продуктов уплотнения ацетилена винилхлорида. Обычно процесс ведут при 450—550 °С и давлении 4 МПа без инициаторов. Высокой селективности (95—98% по ВХ) можно достичь только при точном соблюдении температурного режима, времени контакта и умеренной конверсии ДХЭ за проход (50—65%). Процесс протекает по радикально-цепному механизму. Реакцию ингибируют непредельные и ароматические углеводороды, хлорид железа и другие соединения, а иницируют хлор, кислород, хлоруглероды. Высокая чувствительность реакции к примесям определяет требование повышенной чистоты к исходному ДХЭ. Применение катализаторов для этого процесса почти не практикуется, так как они не отличаются высокой активностью (песок) или быстро дезактивируются (уголь) [5, с. 255]. Применение инициаторов, например хлора, позволяет резко снизить температуру процесса до 100—150 °С и повысить единичную производительность [179, с. 261].

Скорость инициированного пиролиза превышает скорость термического процесса в 55 раз. Интересен пример использования лазера для дегидрохлорирования ДХЭ при 200—300 °С [201]; процесс протекает с высокой конверсией и очень высокой селективностью; исключена коррозия. Для реактора мощностью 1 тыс. т/год необходим лазер мощностью 15 Вт, для большей производительности потребуются более мощные лазеры. В лазерном способе расходуется только 5% энергии, необходимой для получения ВХ пиролизом ДХЭ при 500 °С. Из-за сложности реакторного блока практическая реализация процесса в промышленности затруднена.

Нужно отметить, что пиролиз ДХЭ является энергоемким процессом, поэтому задача рационального использования в нем вторичных энергетических ресурсов является актуальной. Заманчиво, например, совмещать реакцию гидрохлорирования с дегидрохлорированием, а также реакции дегидрохлорирования с реакцией окислительного хлорирования. Оба процесса, однако, не получили промышленной реализации.

Реализован в промышленности совмещенный процесс хлорирования этилена и дегидрохлорирования ДХЭ, однако с невысокими показателями. Тепло реакционных газов, покидающих реактор пиролиза ДХЭ, используется для производства водяного пара. Дегидрохлорирование ДХЭ можно осуществить кон-

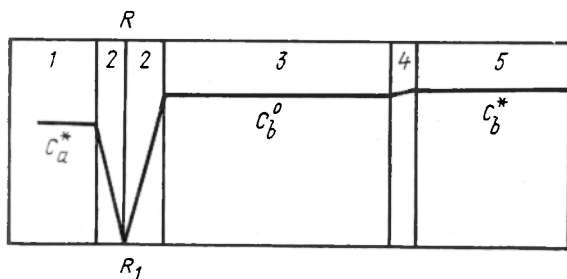
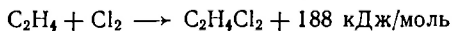


Рис. 11. Схема диффузионной модели процесса хлорирования этилена в жидкой фазе:

1 — этилен (газ); 2 — граничный слой между C_2H_4 (г) и $C_2H_4Cl_2$ (ж); 3 — $C_2H_4Cl_2$ (ж); 4 — граничный слой между $C_2H_4Cl_2$ (ж) и Cl_2 (г); 5 — Cl_2 (г); C_a^* , C_b^* — концентрации этилена и хлора в газовом пузыре

тактом с расплавом хлоридов металлов (Заявка 2907066, ФРГ, 1980).

Реакция прямого хлорирования этилена протекает по механизму электрофильного присоединения по уравнению



Она катализируется кислотами Льюиса; предпочтение отдает процессу, в котором взаимодействие хлора и этилена происходит в среде ДХЭ. Реакция протекает в диффузионной области и описывается моделью [202], схематически представленной на рис. 11.

Этилен и хлор растворяются в жидком дихлорэтано. Поскольку растворимость хлора много больше, чем растворимость этилена, предполагается, что реакция идет на границе раздела, пузырек C_2H_4 в жидкой фазе, а концентрация хлора в основной массе жидкого дихлорэтана постоянна (C_b^0). Диффундируя друг к другу, этилен и хлор, взаимодействуют, и концентрация их на границе фаз $R-R_1$ уменьшается практически до нуля; образовавшийся ДХЭ диффундирует в жидкость. Учитывая, что коэффициенты диффузии этилена и хлора почти одинаковы, уравнение скорости реакции принимает вид:

$$\omega = 0,5K_a(1/H_a + 1/H_b),$$

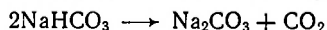
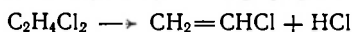
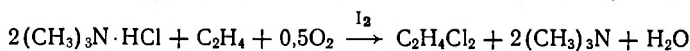
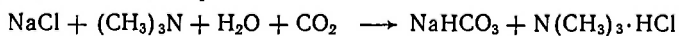
где K_a — коэффициент переноса массы этилена; H_a и H_b — постоянная Генри для этилена и хлора соответственно.

Только при температуре примерно $-30^\circ C$ при взаимодействии хлора с этиленом можно избежать заместительного хлорирования с образованием три- и полихлоридов этана.

Применяя ингибиторы (обычно кислород и хлорид железа), можно избежать этой побочной реакции даже при температурах выше нормальной (Пат. 1568310, ФРГ, 1971), при температуре $40-60^\circ C$ достигают полного превращения исходных реагентов при почти 100%-й селективности. Следует водно-щелочная про-

мывка и перегонка продукта реакции. Недостатки процесса — в несовершенстве системы утилизации тепла и большом количестве сточных вод. Вариант устранения этих недостатков процесса приведен в сбалансированном процессе фирмы «Stauffer».

Фирма AKZO предложила новый метод получения ВХ из этилена (Пат. 4256719, США, 1981), который представляет собой практически совмещенный процесс получения соды и ВХ. В нем утилизируется хлор, образующийся в производстве соды, который до настоящего времени теряется в виде отхода (хлорид кальция); он позволяет экономить электроэнергию, так как исключается стадия электролиза NaCl [203]. Процесс не связан с транспортировкой и хранением хлора, в целом он не ухудшает экологическую обстановку региона. Вместе с тем стадия окислительного хлорирования этилена триметиламином (гидрохлорид) достаточно сложна, к тому же используется дефицитный йод. Кроме того, вместо традиционной каустической соды образуется сода кальцинированная:



В связи с большими затратами на проведение исследовательских и опытных работ разработка этого процесса прекращена.

Имеется сообщение о каталитическом окислительном дегидрировании хлорэтана. При 800 К и времени контакта 0,2 с хлорэтан превращается полностью (ВХ — 30%, этилен — 20%, оксиды углерода — 50%) в присутствии висмут-молибденового катализатора и соотношении компонентов исходной смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} : \text{O}_2 : \text{He} = 4 : 4 : 92$ [204].

В середине 1950-х годов щелочным дегидрохлорированием ДХЭ получали в США половину всего ВХ. В настоящее время этот процесс из-за повышенного расхода щелочи, потерь спирта, низкой степени использования хлора утратил промышленное значение. В реакции дегидрохлорирования ДХЭ могут быть использованы катализаторы межфазового переноса, в том числе и поверхностно-активные вещества [205].

ВХ можно получать из этана при действии кислорода и хлора в присутствии серебра и соединений Co, Mn, Ni или цеолитов при температурах ниже, чем требуются при оксихлорировании этилена. ВХ получают конденсацией метилхлорида в присутствии оксигалогенидов или сульфидов переходных металлов IV—VII групп с последующим оксихлорированием продуктов конденсации и их дегидрохлорированием.

Мировые мощности ВХ в 1988 г. составили 17,961 тыс. т., мировое производство — 15 млн. т (в том числе в Японии — 1992 тыс. т, в США — 4111 тыс. т). Мощности установок по

Таблица 11. Расходные коэффициенты в производстве 1 т винилхлорида

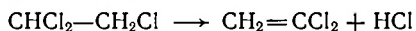
Статьи расхода	На основе этилена		На основе ацетилена
	«Stauffer»	«Goodrich»	
Этилен, т	0,464	0,464	—
Ацетилен, т	—	—	0,420
Нафта (ацетилен — этилен), т	—	—	—
Хлор, т	0,602	0,595	0,620
Кислород, т	0,130	0,155	—
Электроэнергия, квт·ч	135	100	170
Пар, т	0,7—0,9	1,0	0,6
Охлаждающая вода, м ³	190	220	115
Топливо, м ³	8,6·10 ⁶	9·10 ⁶	—

производству ВХ в США на начало 1989 г. составляли 4474,2 тыс. т. Потребность в ВХ в США: в 1988 — 4,13, в 1989 — 4,18 и в 1993 (оценка) 4,99 млн. т [206].

Свыше 90% винилхлорида расходуется на производство поливинилхлорида, занимающего по объему выпуска второе место после полиэтилена среди полимерных материалов. В 1989—1990 гг. ежегодные темпы роста составят 5%. В табл. 11 приведены расходные коэффициенты для получения 1 т винилхлорида на базе различных видов сырья [207]. Сохраняется тенденция на строительство установок большой единичной мощности, так как это обстоятельство прямо связано с себестоимостью продукта. Так, при увеличении мощности производства винилхлорида с 50 тыс. т/год до 300 и 450 тыс. т. удельные капиталовложения снижаются на 100 и 170%, а себестоимость — на 17 и 20% соответственно [208, 209].

Винилиденхлорид

Из промышленных методов получения винилиденхлорида необходимо отметить дегидрохлорирование 1,1,2-трихлорэтана в объеме под действием повышенной температуры либо в присутствии катализатора или щелочных агентов



Процесс в газовой фазе проводят при 400 °С на катализаторах (хлориды бария, меди или кальция на пемзе, силикагеле или активированном угле, с добавками хлора, брома или кислорода в качестве инициаторов). Мономер, как правило, содержит примесь 1,2-дихлорэтана, от которого освобождаются азеотропной перегонкой с метанолом с последующей промывкой от него водой.

Винилиденхлорид получают нагреванием 1,1,2-трихлорэтана при 230—320 °С в присутствии катализатора (термостойкий акрилонитрильный полимер на носителе). Метод отличается про-

стотой и позволяет получать мономер с высокой селективностью (Заявка 162537, Яп., 1983). Используют также для этого процесса краун-эфиры (комплексобразователи) и соединения щелочного металла (Заявка 146520, Яп., 1983). Для каталитического дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана при 200—450 °С в присутствии винилхлорида используют катализатор, состоящий из солей металлов Cs, K, Rb, или Tl и Cu, Ag, Pd, Cr, Fe или Mo, при мольном отношении 1,1,2-трихлорэтана к винилхлориду 1 : (0,7÷70) (Заявка 87729, Яп., 1980). Хороший катализатор дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана получают пропиткой SiO_2 раствором CSNO_2 , получая контакт с удельной поверхностью более 500 м²/г, диаметром пор 1—10 нм и размерами частиц 6—200 меш. Поддерживают температуру не менее 375 °С и время контакта 2 с (Пат. 4144192, США, 1979; [209]). Селективное дегидрохлорирование 1,1,2-трихлорэтана в винилиденхлорид с выходом выше 85% проводят в присутствии катализатора — метилимидазола на кислотостойкой основе (А. с. 793975, СССР, 1981). В целом, методы термического газофазного и контактного разложения 1,1,2-трихлорэтана не находят практического применения из-за низкой селективности реакции. Однако при дегидрохлорировании 1,1,2-трихлорэтана известковым молоком неизбежны большие потери хлора в виде CaCl_2 , а также велика опасность загрязнения окружающей среды при использовании вместо $\text{Ca}(\text{OH})_2$ концентрированных растворов щелочи; в качестве побочного продукта образуется монохлорацетилен, способный к самовоспламенению (Заявка 56—104826, Яп., 1980). Для подавления образования монохлорацетилена применяют водный раствор щелочи, содержащий хлорид натрия, с целью понизить растворимость винилиденхлорида и уменьшить возможность его превращения. Винилиденхлорид получают также при контакте метилхлороформа с оксидом Cr^{III} при 170—270 °С под давлением 1—5 атм (Заявка 136501, Яп., 1979). Каталитическое дегидрохлорирование 1,1,2-трихлорэтана в винилиденхлорид при 250 °С в присутствии гидрохлорида 1,5-диазобисцикло[5,4]ундецена-5 на силикагеле позволяет получить селективность по винилиденхлориду 90% [210].

Технологический принцип производства винилиденхлорида состоит в следующем (рис. 12) [146, с. 115].

Испаренный в аппарате 1 винилхлорид и хлор поступают в нижнюю часть реактора 2 (хлоратор), заполненного 1,1,2-трихлорэтаном, через два кольцевых барботера раздельно. Реактор — вертикальный аппарат из углеродистой стали, снабженный двухъярусной мешалкой (≈ 80 об/мин), имеющий рубашку для снятия тепла реакции с помощью испаряющегося жидкого винилхлорида. Процесс ведут при 25 ± 5 °С, давлением 0,3 МПа, соотношении винилхлорид : хлор, равном 1 : 1,05 (мол.), в присутствии хлорида железа(III) (катализатор). Газы, выделяющиеся в небольшом количестве, отделяют от капель жидкости с помощью конденсатора 3 и сепаратора 4 и отводят на

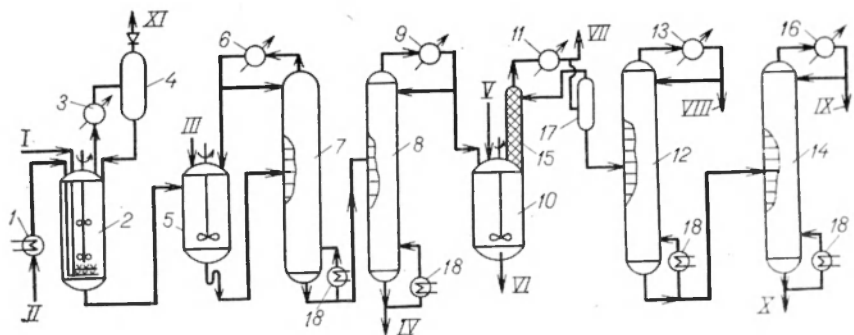


Рис. 12. Принципиальная технологическая схема получения винилиденхлорида из винилхлорида:

1 — испаритель; 2, 10 — реакторы; 3, 6, 9, 11, 13, 16 — конденсаторы; 4, 17 — сепараторы; 5 — нейтрализатор; 7, 8, 12, 14 — ректификационные колонны; 15 — насадка; 18 — кипя-
 тильник.
 I — хлор; II — винилхлорид; III — щелочь; IV — полихлориды; V — $\text{Ca}(\text{OH})_2$; VI — шлам;
 VII — отдувка; VIII — легкая фракция; IX — винилиденхлорид; X — отходы; XI — на очи-
 стку

очистку. Образующийся 1,1,2-трихлорэтан проходит нейтрали-
 затор 5 для удаления непревращенного хлора и побочного про-
 дукта реакции хлороводорода 2%-м раствором NaOH . Далее
 реакцию смесь сушат в колонне 7 азеотропной перегонкой.
 Влажный 1,1,2-трихлорэтан покидает верх колонны 7, отделя-
 ется от воды после конденсатора 6 и возвращается в колонну 7
 на орошение. Избыток 1,1,2-трихлорэтана рециркулирует в ней-
 трализаторе 5. Из осушенного продукта выделяют 1,1,2-трихлор-
 этан в колонне 8, с низа которой уходит остаток, состоящий из
 тетрахлорэтанов.

Дегидрохлорирование 1,1,2-трихлорэтана осуществляют рас-
 твором известкового «молока» концентрацией 160—200 г/л при
 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ в стальном реакторе 10 (или каскаде из двух реакто-
 ров), снабженном сепарационной частью 18. Поддерживают
 50%-й избыток щелочного агента против стехиометрического.
 Для стабилизации винилиденхлорида в реактор постоянно по-
 дают аммиак. Выделяющийся винилиденхлорид с парами воды
 и 1,1,2-трихлорэтана охлаждается в холодильнике 11. В аппа-
 рате 15 конденсат расслаивается на органический и водный слой.
 Первый возвращают на орошение насадки 15, а второй направ-
 ляют в секцию ректификации, состоящую из колонн 12 и 14.
 В колонне 12 наверху после конденсации (13) выделяют низко-
 кипящие компоненты (в основном, винилхлорид) и пары воды,
 которая образует с ними азеотропную смесь. Из высушенного
 винилиденхлорида-сырца получают товарный продукт, в кото-
 рый вводят *m*-хинон, с целью избежать его самопроизвольной
 полимеризации. Винилиденхлорид собирают в емкость и хранят
 при -10°C и давлении 0,06 МПа. Кубовый продукт колонны 14
 представляет смесь 1,2-дихлорэтилена, непревращенного 1,1,2-

трихлорэтана и высших полихлорэтанов. Затраты на 1 т целевого продукта: винилхлорид — 0,74 т; хлор — 0,746 т; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (водный раствор конц. 160 г/л) — 4,46 т; удельные энергетические затраты: электроэнергия — 243,5 кВт·ч; пар — 4,3 т; вода — 15,7 м³.

Кубовые остатки ректификационных колонн 8 и 14 могут быть использованы для производства перхлоруглеродов, а хлороводород — для получения хлороводородной кислоты.

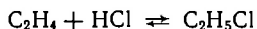
Несмотря на то что винилиденхлорид был известен с 1838 г., интерес к нему как мономеру появился только почти через 100 лет. Это связано с тем, что поливинилиденхлорид нерастворим в обычных растворителях и имеет высокую температуру размягчения. Сополимеризацией винилиденхлорида с винилхлоридом или акрилонитрилом указанных недостатков можно избежать. Такие материалы идут на изготовление нитей, трубок, пленок; они имеют следующие средние показатели: молекулярная масса 20 000; плотность 1,7; температура размягчения 120—140 °С; ничтожное водопоглощение; полученные из винилиденхлорида полимеры отличаются высоким сопротивлением старению, лишены запаха и вкуса, гигиеничны, нетоксичны, стойки при нормальной температуре к обычным кислотам и щелочам (кроме концентрированных растворов аммиака), имеют хорошие механические свойства. Температуру размягчения сополимеров можно варьировать от 70 до 180 °С, а консистенцию от мягкой до твердой и жесткой. Их применяют для изготовления труб, обычного материала, применяют в промышленных установках и приборах.

Ежегодное производство винилиденхлорида составляет 150—200 тыс. т. Основные потребители этого мономера: процессы сополимеризации с винилхлоридом (60—70%), акрилонитрилом, бутадиеном-1,3, производство фреонов, метилхлороформа. Винилиденхлорид сохраняет тенденцию к увеличению мощностей и производства [211; 311, А6, с. 297].

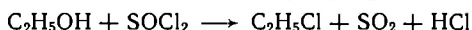
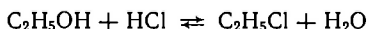
Этилхлорид

Принципиально возможны следующие методы синтеза этилхлорида:

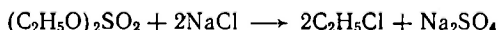
а) гидрохлорирование этилена



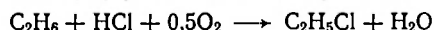
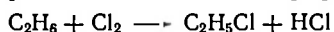
б) замена гидроксильной группы этанола на хлор



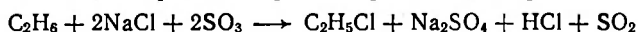
в) из диэтилсульфата



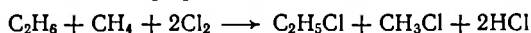
г) прямое хлорирование или оксихлорирование этана



д) из этана, хлорида натрия и триоксида серы



е) совмещенное хлорирование этилена и метана



Наиболее целесообразным представляется гидрохлорирование этилена. Этим способом вырабатывают до 90% этилхлорида. Методы получения этилхлорида из этана не отличаются избирательностью.

Из этилена и хлороводорода этилхлорид получают обычно в присутствии AlCl_3 , хотя существуют и другие модификации. Например, катализаторный комплекс для синтеза этилхлорида получают растворением NH_4Cl в этилхлориде при -10°C с последующим упариванием раствора при $10-20^\circ\text{C}$ до содержания в комплексе 5—15% (масс.) NH_4Cl (А. с. 1047507, СССР, 1982). Катализатор $\text{AlCl}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ или $20-80^\circ\text{C}$, 0,2—0,5 МПа, мольном отношении $\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4$, равном $(1\div 2):1$ (мол.), и объемной скорости подачи смеси 150—400 ч^{-1} имеет срок службы 1—1,5 ч. (Пат. 68353, 68354, СРР, 1979).

Предложен процесс получения этилхлорида из этана, хлора и этилена, в котором совмещены реакции хлорирования этана и гидрохлорирования этилена [212].

Принципиальная технологическая схема производства этилхлорида гидрохлорированием этилена приведена на рис. 13 [146, с. 50]. Смесь этилена и хлороводорода поступает в реак-

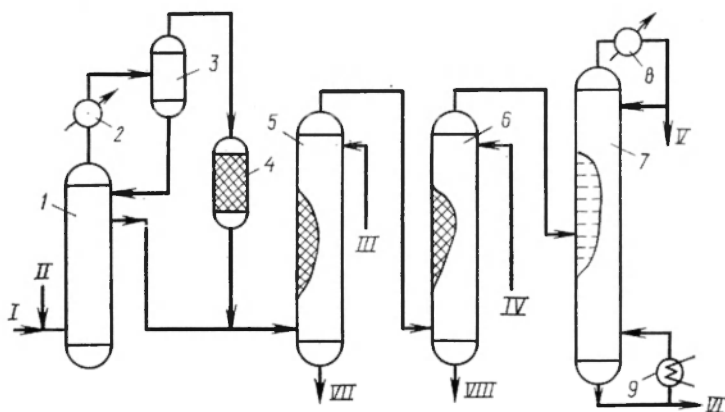


Рис. 13. Принципиальная схема получения этилхлорида:

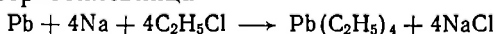
1 — реактор; 2, 8 — холодильники; 3 — сепаратор; 4 — адсорбер; 5, 6 — скрубберы; 7 — ректификационная колонна; 9 — кипятильник.
I — этилен; II — хлороводород; III — раствор NaOH ; IV — H_2SO_4 ; V — этилхлорид; VI — полихлориды; VII — отработанная щелочь; VIII — отработанная кислота

тор 1, заполненный этилхлоридом. Исходные реагенты должны содержать не более 0,005% влаги, так как применяемый катализатор разлагается под ее действием. Для предотвращения дезактивации AlCl_3 его периодически добавляют в реактор, поддерживая концентрацию 0,2—0,5%. При -10°C в суспензии катализатора этилен и хлороводород реагирует с образованием этилхлорида. Капли продукта, уносимые газами, улавливаются и возвращаются в реактор с помощью холодильника 2 и сепаратора 3. Следы этилхлорида поглощаются активированным углем в адсорбере 4. Адсорбент поглощает до 25% продукта от своей массы. Уходящий со стадии десорбции этилхлорид с водяным паром при $110\text{—}120^\circ\text{C}$ охлаждается, отделяется от водяного конденсата и, объединившись с продуктом из реактора, нейтрализуется (5), сушится (6) и отделяется от полихлоридов (7).

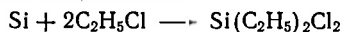
Расходные коэффициенты на 1 т этилхлорида: этилен — 0,52 т; хлороводород — 0,69 т; хлорид алюминия — 2,8 кг; электроэнергия — 30 кВт·ч; пар — 1,7 ГДж.

Кубовые остатки колонны 7, образующиеся в количестве до 3 кг/т (смесь смолистых веществ, дихлорэтана, следов этилхлорида), отправляют на сжигание. Образуется до 70 кг/т отработанной кислоты, которую используют для получения сульфата натрия. Преимуществами процесса гидрохлорирования этилена являются высокий выход этилхлорида (более 90%) и чистота продукта (до 99%), возможность использовать в качестве сырья отдувочный газ этилен с установки получения полиэтилена.

Этилхлорид продолжают расходовать на производство антидетонатора тетраэтилсвинца



а также в качестве растворителя при получении полиизобутилена и бутилкаучука при низких температурах ($\approx -100^\circ\text{C}$). Применяют его в синтезе этилцеллюлозы, этилмеркаптана, кремнийорганических соединений



Он находит применение в медицине в качестве анестезирующего средства, является хладоагентом, экстрагентом жиров, масел. Производство этилхлорида в 1984 г. составило в Западной Европе ≈ 300 тыс. т, а в США 131,7 тыс. т, в 1984 г. и в 1987 г. — 74,3 тыс. т соответственно. Структура потребления: производство тетраэтилсвинца 80—90% (США); 60% (Европа); остальное — в производстве этилцеллюлозы, в процессах этилирования, экстракции и др. [311, А6, с. 262].

Дихлорэтан

Производство этого продукта тесно связано с винилхлоридом, поэтому современные варианты получения винилхлорида содержат технологические схемы получения дихлорэтана как полупродукта для немедленной переработки его в винилхлорид.

Однако имеются производства дихлорэтана как самостоятельного продукта.

Один из способов получения 1,2-дихлорэтана основан на реакции взаимодействия этилена с хлором в две стадии при температуре 20—80 °С в среде дихлорэтана, содержащего хлорид железа. В первую реакционную зону вводят весь хлор, необходимый для реакции, и 90—100% этилена по отношению к хлору. Образовавшиеся и непревращенные продукты поступают во вторую реакционную зону, в которую противотоком подают этилен, взятый в некотором избытке по отношению к общему количеству хлора. Такой прием позволяет избежать наличия хлора на выходе из второго реактора и образования побочных продуктов. Поддерживают температуру в первой зоне несколько ниже, чем во второй. Отношение объемов обеих зон составляют (1,2÷3) : 1 (Пат. 4072728, США, 1978; Пат. 2540257, ФРГ, 1977). Применяя реактор, работающий по принципу термосифона, получают дихлорэтан чистотой 99,86% (масс.). Селективность процесса по дихлорэтану повышают до 98,5% и выше добавками ингибитора (алкилбензолы или их хлорпроизводные).

Предлагается оригинальный способ получения дихлорэтана, в котором тепло реакции хлорирования используется для фракционирования продуктов реакции. Хлорирование ведут при 95—130 °С, под небольшим давлением, применяя избыток этилена 1,01—1,10 против стехиометрии в присутствии хлоридов меди, сурьмы, меди (Пат. 4172099, США, 1979).

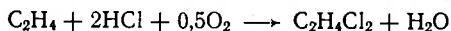
Производство дихлорэтана базируется на взаимодействии этиленсодержащего газа с хлором в среде жидкого дихлорэтана в присутствии кислорода (ингибитор процесса заместительного хлорирования). Для подавления реакций замещения применяют также добавки 0,1% FeCl_3 . Процесс ведут при температуре 30 °С и 5%-м избытке этилена по отношению к хлору [213]. Технология процесса позволяет обойтись без использования специальных конструкционных материалов.

Для хлорирования этилена в паровой фазе при 160 °С применяют катализатор $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с диаметром частиц 4—5 мм и удельной поверхностью 200 м²/г. Конверсия этилена и хлора составляет 98 и 99,5% соответственно. Селективность процесса по дихлорэтану 97,6% (Пат. 12449, Яп., 1979).

Непрерывный способ получения дихлорэтана состоит в том, что C_2H_4 и Cl_2 реагируют при высокой температуре в жидкой фазе в реакторе из нержавеющей стали в присутствии порошка железа (катализатор), который подают в реакционную зону так, чтобы его концентрация была 50—2500 млн⁻¹ в пересчете на FeCl_3 (Заявка 3202378, ФРГ, 1982). Для получения дихлорэтана из хлора и этилена в жидкой фазе при 85—180 °С зону испарения располагают над реактором, причем давление в ней ниже, чем в реакторе. Применяется технология с циркуляцией жидкой среды, в которой реагируют этилен и хлор (Пат. 203532, ГДР, 1983). Этилен и хлор взаимодействуют в реакторе при тем-

пературе выше 100 °С, верхний жидкий слой которого кипит. Добавляют кислород и хлорид железа во избежание образования трихлорэтана (Заявка 177923, Яп., 1983).

Одним из распространенных методов получения 1,2-ДХЭ является окислительное хлорирование этилена [70, 71, 179]:



Оксихлорированием этилена, поддерживая в реакционной смеси соотношения $\text{O}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 = (0,9 \div 1,2) : 1$; $\text{HCl} : \text{O}_2 = (2 \div 2,55) : 1$ и $\text{HCl} : \text{C}_2\text{H}_4 = (2,50 \div 3,25) : 1$ (мол.) при 280—370 °С и расходе этилена 0,2—16 моль/ч на 1 л катализатора, времени контакта 2—25 с, можно получить в хлорированных продуктах реакции до 72% 1,2-ДХЭ (мол.). Катализатор — соли меди и калия на SiO_2 и MgO с удельной поверхностью 80—160 м²/г. Степень конверсии этилена составляет 20—40% (мол.). Активность катализатора не изменяется в течение 2500 ч работы. Продуктов горения не более 2—5% (мол.) (Пат. 4057591, США, 1977). Высокоселективный катализатор оксихлорирования этилена для получения дихлорэтана получают, применяя хлориды металлов на носителе Al_2O_3 . Применение кислорода вместо воздуха и предварительный нагрев HCl и O_2 до 150 °С увеличивают выход 1,2-дихлорэтана. Это позволяет уменьшить концентрацию реагирующих веществ и тем самым понизить опасность взрыва газовой смеси (Пат. 2819308, ФРГ, 1979). Для предотвращения образования побочных этиленхлоргидрина и хлораля в процессе оксихлорирования этиленсодержащего газа применяют CuCl_2 или FeCl_3 на Al_2O_3 или SiO_2 , причем для достижения заданного температурного профиля катализатор может быть разбавлен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, кварцем, кварцевым песком, карбидом кремния, графитом (Заявка 2649533, ФРГ, 1977). Реакцию проводят при 160 °С. Для окислительного хлорирования этана при 400—650 °С в кипящем слое используют катализатор, который представляет собой твердый раствор, содержащий катионы железа [источником может быть, например $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$] (Пат. 4100211, США, 1978). Лучших результатов достигают при использовании твердого раствора Fe_2O_3 в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Выход дихлорэтана составляет 83% (мол.). Используя теплоту реакции, можно снизить расход пара на очистку дихлорэтана. Замена воздуха кислородом на стадии оксихлорирования в стационарном слое катализатора повышает производительность реактора в 2 раза. Используется катализатор Дикона с повышенной концентрацией активной меди в слое [214]. В качестве катализатора процесса оксихлорирования этилена для получения дихлорэтана применяют AlCl_3 и CuCl_2 , нанесенные на порошкообразный носитель (Пат. 2409793, Франц., 1979). Дихлорэтан получают взаимодействием C_2H_4 , HCl и O_2 при 180—300 °С, а затем с хлоридом в газовой фазе в присутствии солей Cu и Fe . Обе реакции хлорирования последовательно проводят в одном реакторе с кипящим слоем катализатора (Заявка 2922375, ФРГ, 1980).

В качестве носителей хлорида меди в реакции оксихлорирования этилена применяют η -, θ -, γ -, σ -, α -формы Al_2O_3 (Пат. 860669, Бельг., 1978). Дихлорэтан можно получать из этилена в две стадии: на первой оксихлорирование этилена в реакторе с кипящим слоем при 340—450 °С, времени контакта 1—3 с и мольном соотношении галоген:углеводород, равном 1:1; на второй стадии продукт галогенируют в паровой фазе при 400—500 °С в присутствии Al_2O_3 и SiO_2 (Пат. 859879, Бельг., 1978).

Принципиальная технологическая схема получения 1,2-дихлорэтана окислительным хлорированием этилена представлена на рис. 14 [146, с. 108]. В трубчатый реактор 1 подают этилен, HCl и воздух; при 210—260 °С происходит реакция в присутствии катализатора хлорида меди, нанесенного на оксид алюминия или алюмосиликат. Применяется небольшой избыток этилена. В закалочной колонне 2 отделяют HCl , из которого получают кислоту. Инертные газы уходят сверху сборника 8, верхний слой из которого поступает в колонну 2; хлорсодержащий продукт нейтрализуют и промывают в колонне 4, а затем разделяют в секции ректификации на легкую фракцию и дихлорэтан в колоннах 5 и 6. Кубовые остатки отводят. В колонне 5 происходит также осушка влажного дихлорэтана азеотропной перегонкой.

Удельный расход сырья и энергоресурсов в производстве 1,2-дихлорэтана хлорированием этилена: этилен — 0,315 т; хлор — 0,72 т; электроэнергия — 16,3 кВт·ч; водяной пар — 3,0 ГДж; вода — 55 м³, холод — 2,9 ГДж.

Мощности по ДХЭ в 1985 г. составили в Северной Америке — 10 млн. т, в Западной Европе 10 млн. т., в Японии — 2,5 млн. т. Производство ДХЭ в 1987 г. в США было на уровне

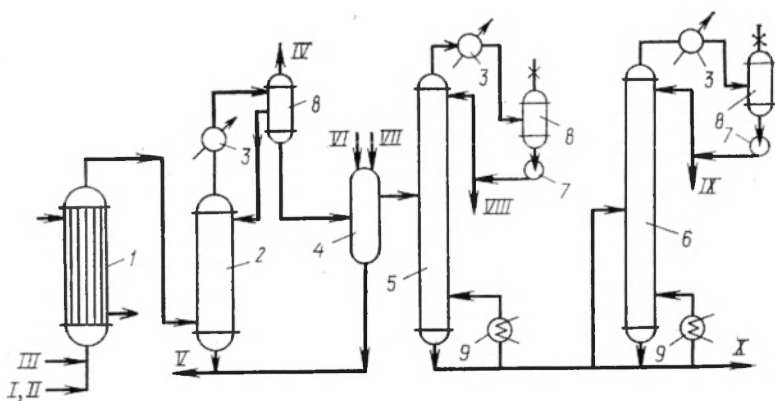
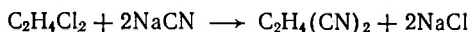


Рис. 14. Принципиальная схема получения 1,2-дихлорэтана окислительным хлорированием этилена:

1 — реактор; 2 — закалочная колонна; 3 — холодильник; 4 — нейтрализатор; 5, 6 — ректификационные колонны; 7 — насос; 8 — сборник; 9 — кипятильник.
I — HCl ; II — воздух; III — C_2H_4 ; IV — на абсорбцию; V — на очистку; VI — вода; VII — NaOH ; VIII — легкая фракция; IX — 1,2-ДХЭ; X — кубовые остатки

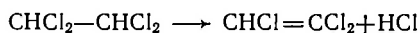
6267,9 тыс. т, а в Японии — 2051 тыс. т. Мощность установок по производству ДХЭ в США на начало 1989 г. составила 8231 тыс. т. Потребность в ДХЭ: в 1988 г. — 6,2 млн. т, в 1989 г. — 6,4 млн. т, в 1993 г. (оценка) — 7,0 млн. т. Структура потребления, %: производство ВХ — 90; получение хлорорганических растворителей — 7, этилендиаминов, тиоколов, этиленгликоля и др. — 3 [178; 311, А6, с. 270].

Два подвижных атома хлора в дихлорэтано легко обмениваются на другие функциональные группы. Так, из дихлорэтана получают динитрил янтарной кислоты:



Три- и тетрахлорэтилен

Трихлорэтилен получают дегидрохлорированием 1,1,2-тетрахлорэтана [термически, под действием NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$]:



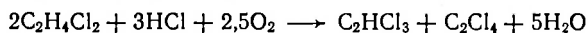
Обработка тетрахлорэтана известковым молоком, содержащим 100 кг/м^3 CaO , производится при 100°C .

Удельный расход сырья и энергоресурсов в производстве трихлорэтилена: тетрахлорэтан — 1,375 т; известковое молоко — 0,550 т; триэтиламин — 0,3 кг; водяной пар — 6,7 ГДж; электроэнергия — 133 кВт·ч; холод — 0,25 ГДж. Термическое дегидрохлорирование ведут при $450\text{—}500^\circ\text{C}$, а каталитическое при $200\text{—}400^\circ\text{C}$. Аналогично получают тетрахлорэтилен из пентахлорэтана.

Три- и тетрахлорэтилен образуются при высокотемпературном хлорировании ДХЭ или хлорорганических отходов C_3 :



Оксихлорирование полихлоридов $\text{C}_2\text{—C}_3$ также приводит к получению три- и тетрахлорэтиленов:

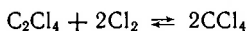


Современное производство хлорорганических растворителей, таких как три- и тетрахлорэтилен, базируется на этилене, пропан-пропиленовой фракции и, в меньшей степени, этане (Пат. 3987118, США, 1973). Методы, основанные на использовании ацетилена, в значительной мере устарели, однако до настоящего времени они осуществляются в промышленности. Совмещение процессов гидро- и дегидрохлорирования позволяет создать сбалансированную по хлороводороду технологическую схему, поэтому при наличии дешевого ацетилена данный способ может конкурировать с другими. Существенную роль в структуре сырьевой базы играют хлорорганические отходы производства винилхлорида, дихлорэтана, аллилхлорида, эпихлоргидрина и ряда других хлорорганических производств.

В целом процесс получения три- и тетрахлорэтилена включает стадии высокотемпературного хлорирования (хлоролиз), дегидрохлорирования соответствующих хлорэтано. Поскольку на каждой стадии образуется хлороводород, для создания сбалансированной по HCl схемы последний целесообразно комбинировать со стадией гидрохлорирования или оксихлорирования.

Высокотемпературному хлорированию обычно подвергаются хлорорганические отходы C_1 — C_4 . Процесс протекает при 500—650 °С в полном реакторе или в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора.

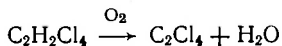
Перхлорэтилен получают также одновременно с четыреххлористым углеродом хлоролизом хлорорганических отходов C_3 , например отходов производства аллилхлорида. Процесс хлоролиза осуществляется при 500 °С в избытке хлора. Основными недостатками процесса хлоролиза являются образование побочных хлористого водорода, гексахлорбензола и сажи. При хлороллизе протекает реакция



которая позволяет регулировать отношение между четыреххлористым углеродом и тетрахлорэтиленом.

Процессы получения три- и тетрахлорэтилена на базе этилена осуществляются двумя способами. Первый способ — двухстадийный, на первой стадии которого прямым хлорированием этилена при температуре 136 °С получают смесь тетра- и пентахлорэтано, на второй — их подвергают высокотемпературному пиролизу с образованием три- и тетрахлорэтилена. Расход тепловой энергии при термическом дегидрохлорировании сопоставим с расходом тепловой энергии дегидрохлорирования по известковому методу.

Стадия дегидрохлорирования хлорэтано осуществляется в присутствии инициатора [215] или катализатора [216]. Ряд авторов, с целью создания сбалансированной по хлороводороду схемы, предлагают проводить процесс дегидрохлорирования в присутствии кислорода, условно называя этот процесс «окислительным дегидрированием» [217]:



Реакция протекает в присутствии традиционного катализатора $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ /носитель [106, с. 171] или MnO_2 [218]. Предлагаемый способ дегидрохлорирования является весьма перспективным. Недостатком способа получения три- и тетрахлорэтилена на основе этилена является потеря хлора в виде не утилизируемого хлороводорода. Поэтому более целесообразно проводить двухстадийный процесс следующим образом: на первой стадии методом окислительного хлорирования этилена при 200—230 °С в кипящем или стационарном слое катализатора получать 1,2-дихлорэтан, а затем на второй стадии подвергнуть его высокотемпературному хлорированию. Таким образом удастся

утилизировать часть хлороводорода. Большой интерес представляет другой способ получения три- и тетрахлорэтилена — одностадийное окислительное хлорирование углеводородов C_2 . Для производства три- и тетрахлорэтилена часто применяют не сам этилен, а его хлорпроизводные, например 1,2-дихлорэтан [219].

По разработке фирмы «PPG, Industries Inc.» процесс окислительного хлорирования 1,2-дихлорэтана проводят в трубчатом реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора. Температура процесса поддерживается за счет кипящей в межтрубном пространстве жидкости. Тепло реакции используется для получения пара, необходимого для самого процесса [220].

В настоящее время ведутся интенсивные работы по повышению селективности данного процесса (Пат. 336575, Швец., 1968). Введение хлоридов редкоземельных элементов позволяет снизить выход продуктов глубокого окисления в 3 раза. Для повышения селективности процесса окислительного хлорирования 1,2-дихлорэтана применяют непрерывную подачу в реакционную зону 1,1,2-трихлорэтана (Пат. 43367, Яп., 1965). Образование продуктов глубокого окисления способствуют местные перегревы, для устранения которых в работе (Пат. 1449, Яп.; 1966) процесс проводят в присутствии катализатора, содержащего хлорид меди с добавлением фосфата щелочного металла. В работах [221, 123] снижение выхода продуктов глубокого окисления достигается секционированной подачей кислорода, благодаря чему по мере прохождения кислорода по слою катализатора в реакцию вступают все более хлорированные углеводороды. Выявлению причин образования продуктов глубокого окисления в научно-технической литературе посвящено лишь небольшое число публикаций [124, 125].

Окислительному хлорированию с целью получения четыреххлористого углерода, три- и тетрахлорэтилена подвергается смесь углеводородов C_1 — C_4 , хлоруглеводородов C_3 и хлоруглеводородов C_4 — C_6 . В отличие от хлоролиза хлоруглеводородов C_3 , приводящего к образованию эквимольной смеси CCl_4 и C_2HCl_3 , состав продуктов окислительного хлорирования существенно зависит от используемого катализатора [222].

Перечисленные способы окислительного хлорирования основаны на использовании в качестве хлорирующего агента смеси HCl -газа и кислорода. Ввиду неполной конверсии HCl , а также его образования при окислении и дегидрохлорировании хлоруглеводородов этот газ содержится в конечных продуктах, что создает проблему утилизации абгазного HCl или загрязненной хлоруглеводородами HCl -кислоты. Вовлечение этой кислоты в процесс окислительного хлорирования несомненно представляет практический интерес, поскольку до настоящего времени она не находит сбыта и загрязняет окружающую среду. В процессе окислительного хлорирования с получением три- и тетрахлорэтилена могут быть использованы хлоруглеводороды C_1 — C_3 (Пат. 1276026, ФРГ, 1966). При использовании 1,2-ди-

хлорэтана катализатором процесса является цеолит с содержанием 4% (масс.) Cu^{2+} и 2,5% K^+ . Процесс протекает при температуре 400 °С, мольном отношении реагентов $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 : \text{O}_2 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,4 : 1,2 : 5,6$ и времени контакта 10—25 с. Процесс характеризуется ровным температурным профилем по длине реактора и достаточно высокой селективностью [223].

Оксихлорирование полихлоридов C_3 с образованием четыреххлористого углерода, три- и тетрахлорэтилена сопровождается процессами глубокого окисления, а распределение продуктов, а именно хлорметанов и хлорэтиленов, зависит от используемой каталитической системы, причем существенную роль тут играет носитель [5, с. 197]. Перераспределение между хлорметанами и хлорэтиленами, очевидно, связано с возможностью превращения хлорпроизводных C_1 в хлорпроизводные C_2 или их различной реакционной способностью в реакции окисления. Изучался процесс окисления в железной, цинковой и медной трубках хлорпроизводных углеводородов, реакционная способность которых в реакции окисления оценивалась по количеству образовавшегося фосгена; установлено, что наибольшей способностью превращаться в фосген обладает четыреххлористый углерод: $\text{CCl}_4 \gg \text{CHCl}_3 > \text{C}_2\text{HCl}_3 > \text{C}_1\text{HCl}_5 > \text{C}_2\text{Cl}_4 > \text{C}_2\text{Cl}_6$ [124]. Получен также аналогичный ряд для реакции окисления в присутствии медьсодержащего катализатора на носителе [125]: $\text{CCl}_4 > \text{C}_2\text{HCl}_3 > \text{C}_2\text{HCl}_5 > \text{C}_2\text{Cl}_4 > 1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 > 1,1,2,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$.

Таким образом, основным недостатком процессов окислительного хлорирования хлорпроизводных углеводородов является образование продуктов окисления и высокая экзотермичность процесса, что делает этот процесс труднорегулируемым. Наибольшее распространение получили трубчатые реакторы со съемом тепла циркулирующим в межтрубном пространстве теплоносителем. Поэтому для обеспечения хорошей теплопроводности процессов и снижения износа катализатора выбор носителя имеет существенное значение. Для увеличения срока службы катализатора и поддержания его первоначальной активности предлагаются различные меры, например периодическая замена части загрузки катализатора, размещение по высоте реактора катализатора с различным содержанием активной массы, постепенное повышение температуры реакции; регулирование суммарного теплового эффекта реакции путем изменения состава и соотношения в подаче сырья, состоящего из смеси 1,2-дихлорэтана и других хлоруглеводородов C_2 с различной степенью замещения хлором. Добавление полихлорэтанов к дихлорэтану позволяет вести процесс без избыточного выделения тепла, что устраняет местные перегревы и увеличивает срок службы катализатора.

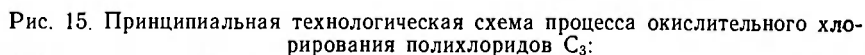
Однако из-за высокой экзотермичности процесса окислительного хлорирования с участием медьсодержащего солевого трегерного катализатора возникают трудности, связанные со съемом тепла реакции, недостаточностью контакта с сырьем, что

отрицательно сказывается на полноте хлорирования и на селективности процесса. Для улучшения теплопередачи, увеличения выхода и повышения селективности, сохранения активности катализатора фирмы «Du Pont» и «Lummus» разработали процессы оксихлорирования хлорпроизводных углеводородов C_2 с применением катализатора в виде расплава. В состав катализатора фирмы «Lummus» входят хлориды и оксиды Mn, Fe, Cu, Co, Cr, а также хлориды K и Li. Указанный катализатор позволяет снизить температуру начала плавления до 260 °C. Процесс протекает при температуре 359—650 °C, давлении 0,1—2 МПа и времени контакта 1—60 с. Описан процесс (Пат. 54-11283, Яп., 1971), в котором наряду с тетрахлорэтиленом образуется четыреххлористый углерод. Исходная реакционная смесь состоит из четыреххлористого углерода, хлоруглеводорода, хлороводорода и кислорода. Катализаторы состоят из хлоридов меди, щелочного и щелочноземельного металла, а также хлорида Fe, Zn, Mn, Cr, Ni, Pd и хлорида редкоземельного металла. Применение катализатора в виде расплава связано с повышенными энергозатратами и сильной коррозией оборудования.

Наиболее перспективным способом получения три- и тетра-хлорэтиленов в настоящее время является окислительное хлорирование хлорорганических отходов, позволяющее улучшить баланс процессов хлорирования по хлористому водороду.

Технологическая схема (рис. 15) процесса включает окислительное хлорирование полихлоридов C_3 , закалку реакционных газов, конденсацию и стабилизацию продуктов реакции.

Окислительное хлорирование полихлоридов C_3 осуществляется в трубчатом реакторе со стационарным слоем нанесенного медьсодержащего катализатора. Тепло реакции снимается циркулирующим в межтрубном пространстве теплоносителем, в качестве которого используется дифенильная смесь. Полихлориды C_3 , представляющие собой отходы производства глицерина и пропиленоксида, и HCl (кислота) после предварительного нагрева в испарителях 2 и 1 соответственно перед поступлением в реактор-оксихлоратор 3 смешиваются. Соотношение исходных реагентов определяет состав конечных продуктов. Оксихлорирование осуществляется при температуре 400 °C и времени контакта 5—8 с. Контактный газ после предварительного охлаждения в закалочном сопле 4 до 300 °C за счет впрыска HCl-кислоты направляется в низ закалочной колонны 5. В закалочной колонне происходит охлаждение реакционных газов до 100 °C, конденсация основной части хлоруглеродов и воды, отгонка хлоруглеводородов в виде азеотропной смеси с водой, а также абсорбция хлороводорода с получением 20%-й HCl-кислоты в кубе колонны. Хлоруглеводороды и HCl-кислота из куба закалочной колонны направляются в разделительный сосуд 7, откуда 20%-я кислота, после смешения ее со свежей кислотой, возвращается в процесс. Часть HCl-кислоты направляется для орошения в закалочную колонну и в закалочное сопло.



I — хлороводород; *II* — воздух; *III* — полихлориды C_3 ; *IV* — CCl_4 ; *V* — $NaOH$; *VI* — C_2HCl ; *VII* — C_2Cl_4 ; *VIII* — стабилизатор; *IX* — CCl_4 , C_2HCl ; *X* — 1,2-дихлорпропан; *XI* — тяжелая фракция; *XII* — HCl , CO_2 ; *XIII* — хлоруглеводороды; *XIV* — легкая фракция; *XV* — полихлорпропаны.

С верха колонны 12 уходит смесь четыреххлористого углерода и трихлорэтилена, а с низа — смесь тетрахлорэтилена и дихлорпропана. В колонне 13 с верха отгоняется непрореагиро-

вавший дихлорпропан, который возвращается в процесс, а с низа — тетрахлорэтилен-ректификат, который после обработки 10%-м раствором NaOH направляется на расслаивание в разделительный сосуд 16. Продукт, пройдя последовательно осушители 17 и 18, заполненные твердым гидроксидом натрия и хлоридом кальция, направляется в емкость 19, где происходит его стабилизация N-метилморфолином.

Для разделения четыреххлористого углерода и трихлорэтлена используются две ректификационные колонны 14 и 15. Четыреххлористый углерод отгоняется с верха колонны 14, а трихлорэтилен — с низа колонны 15. Трихлорэтилен-ректификат также подвергается обработке щелочью (20), сушке (21, 22) и стабилизации триэтиламином (23).

Отходящие газы оксихлорирования, содержащие кислород, диоксид углерода, незначительное количество хлороводорода, хлора и легких хлоруглеводородов, возвращаются в процесс. Часть отходящих газов постоянно выводится из системы и направляется в колонну 14, орошаемую захлажденным 1,2-дихлорпропаном, где происходит абсорбция почти всех легких углеводородов, хлора, хлороводорода и диоксида углерода. Абсорбированные хлоруглеводороды после десорбции хлороводорода, хлора и диоксида углерода возвращаются в процесс оксихлорирования.

Удельный расход сырья и энергоресурсов при получении перхлоруглеродов ($C_2Cl_4 + CCl_4$) окислительным хлорированием отходов хлорорганических производств: хлорорганические отходы — 0,73 т; HCl — 0,35 т; кислород — 0,33 т; катализатор — 0,3 кг; энергия — 0,40 т. у. т.

Три- и тетрахлорэтилены — универсальные негорючие растворители, обладающие высокой растворяющей способностью по отношению к жирам, маслам, парафинам, различным смазкам, полимерам, что позволяет применять их для холодного и парового обезжиривания металлов, обработки текстиля, чистки одежды, сольвентной экстракции, в качестве полупродуктов в органическом синтезе, в производстве фреонов, клеев, аэрозольных упаковок, покрытий. Важным преимуществом три- и тетрахлорэтлена является возможность их регенерации.

Пик производства трихлорэтлена приходится на 1970 г., когда в США производилось 280 тыс. т в год, а в ФРГ — 130 тыс. т, но в связи с заменой его на метилхлороформ производство резко сократилось и составило в 1989 г. в США ≈ 110 тыс. т, в Японии ≈ 80 тыс. т, а в Западной Европе ≈ 200 тыс. т (из них 30 тыс. т в ФРГ). Мощность установок по производству трихлорэтлена в США на начало 1989 г. составила 145,3 тыс. т. Спрос определяется следующими цифрами: в 1988 г. — 190 тыс. т, в 1989 — 180 тыс. т, в 1993 г. (оценка) — 165 тыс. т. Структура потребления, % — паровое обезжиривание — 70, промежуточные соединения и др. цели — 10; экспорт — 20 [184; 311, А6, с. 301].

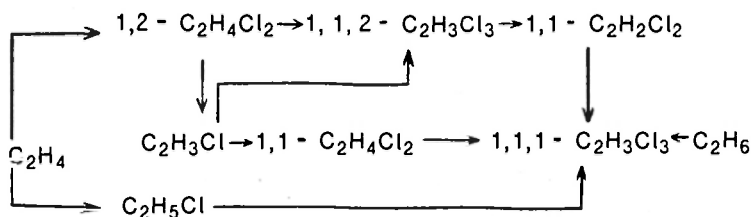
Мощности по тетрахлорэтилену в 1985 г. составляли в США — 380 тыс. т, в Европе — 450 тыс. т. Общая мощность для США и стран Западной Европы ≈ 1 млн. т/год. Производство в 1985 г. было на уровне 220 тыс. т в США, 110 тыс. т в ФРГ и ≈ 600 —700 тыс. т в США и Западной Европе.

Производство тетрахлорэтилена в США в 1988 г. составило 224,8 тыс. т, а мощности установок на начало 1989 г. были на уровне 326,9 тыс. т. Спрос в США в 1988 г., в 1989 и 1993 гг. (оценка) находится на уровне 224,7 тыс. т.

Структура потребления, %: сухая чистка — 50, промежуточные продукты, в основном, фреон-113—28; обезжиривание металлов 9; экспорт — 10; другие цели — 3 [184; 311, А6, с. 307].

Метилхлороформ

Большинство существующих процессов получения метилхлороформа базируется на этилене (этене) и получаемых из него промежуточных продуктах: 1,1-дихлорэтене, 1,1-дихлорэтани и хлорэтани, что можно представить следующей схемой:



Сравнение методов получения метилхлороформа на основе различных видов сырья проведено в статьях [216].

Анализ научно-технической и патентной литературы показывает, что значительная часть публикуемых работ по получению метилхлороформа посвящена жидкофазному гидрохлорированию 1,1-дихлорэтена, которое проводят в среде метилхлороформа периодическим или непрерывным способом. Например, смесь чистого 1,1-дихлорэтена с хлороводородом пропускают в метилхлороформ, содержащий катализатор FeCl_3 , и получают продукт с хорошим выходом. Проводят гидрохлорирование 1,1-дихлорэтена в присутствии FeCl_3 в среде 1,1,2-трихлорэтана или тетрахлорэтана. Конверсия 1,1-дихлорэтена 98% (Пат. 3981939, США, 1976).

В качестве растворителя применяют алифатические или ароматические нитросоединения, способствующие повышению выхода и чистоты целевого продукта. Японские исследователи (Пат. 48—18204, Яп., 1968) предлагают проводить гидрохлорирование 1,1-дихлорэтена в присутствии FeCl_3 , AlCl_3 и ароматического нитросоединения, поддерживая температуру реакций такой, чтобы полученный метилхлороформ и непрореагировавшее сырье удалялись из реакционной зоны в виде паров, что

достигается отдувкой продуктов реакции хлороводородом или азотом. Так, пропусканием сухого хлороводорода при температуре 25 °С через раствор, содержащий 0,21% (масс.) FeCl_3 и 0,58% CH_3NO_2 в 1,1-дихлорэтане, получают смесь, состоящую на 95,8% из метилхлороформа. В отсутствие CH_3NO_2 реакционная смесь содержит только 57,0% (масс.) метилхлороформа (Пат. 1208957, Великобрит., 1969). Кинетические исследования реакции гидрохлорирования винилиденхлорида (1,1-дихлорэтена) в жидкой фазе в присутствии FeCl_3 приведены в [224].

Ряд работ посвящен разработке более технологичного непрерывного способа гидрохлорирования 1,1-дихлорэтена, однако в этом случае его конверсия ниже, чем при периодическом способе. Так, в непрерывном способе производства метилхлороформа катализатор поддерживают во взвешенном состоянии током сухого HCl . Конверсия 1,1-дихлорэтена в метилхлороформ — 95%, в полимеры — 0,4% (Пат. 569355, Бельг., 1961). Взаимодействием 1,1-дихлорэтена с хлороводородом в присутствии FeCl_3 или AlCl_3 в жидкой фазе в вертикальном трубчатом реакторе при температуре до 313 К достигают селективности по метилхлороформу 99% (Пат. 1231226, ФРГ, 1967). Непрерывное противоточное и периодическое гидрохлорирование 1,1-дихлорэтена в присутствии 1% (масс.) безводного FeCl_3 было изучено в работе [225]. Установлено, что периодическое двухступенчатое гидрохлорирование 1,1-дихлорэтена позволяет достичь большей конверсии, чем при непрерывном противоточном ведении процесса. Конверсия 1,1-дихлорэтена в условиях периодического гидрохлорирования при 283—303 К и мольном отношении хлороводород : 1,1-дихлорэтен, равном 1,1 : 1, достигает 99%.

Существует вариант трехстадийного процесса получения метилхлороформа, в котором первоначально получают 1,2-дихлорэтан хлорированием или окислительным хлорированием этена. Затем 1,2-дихлорэтан хлорированием в газовой фазе превращают в 1,1,2-трихлорэтан, из которого дегидрохлорированием горячим раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получают 1,1-дихлорэтен с выходом, близким к стехиометрическому. 1,1-Дихлорэтен гидрохлорируют в жидкой фазе в присутствии FeCl_3 и получают метилхлороформ. Недостатком этого способа является образование большого количества сточных вод на стадии дегидрохлорирования.

Выход метилхлороформа увеличивается при хлорировании 1,1-дихлорэтана в присутствии ароматических растворителей. Кинетика и механизм реакции даны в [226].

1,1,2-Трихлорэтан образуется в жидкой фазе при инициированном порофором хлорировании $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ или 1,1-дихлорэтана при 45—60 °С при атмосферном давлении или при 70—120 °С при повышенном давлении и молекулярном отношении Cl_2 к исходному сырью (0,05—1,5) : 1. Фотооблучением смеси 1,1-дихлорэтана, Cl_2 и фотокаталитического количества иода или соединения, выделяющего иод в присутствии Cl_2 при 80—150 °С, селективно получают метилхлороформ. Требуется монохромати-

ческий источник света (Заявка 2121416, Великобрит., 1983). Аналогичный вариант получения метилхлороформа связан с применением фотооблучения (длина волны 250—550 нм) смеси 1,1-дихлорэтана, Cl_2 и фотокатализатора, желательно брома, в паровой фазе (Заявка 2121415, Великобрит., 1983). Предложен способ получения метилхлороформа хлорированием 1,1-дихлорэтана в паровой фазе в присутствии контролируемого количества CO_2 и O_2 (Пат. 2417485, Франц., 1979). 1,1,1-Трихлорэтан получают также термическим хлорированием 1,1-дихлорэтана в реакторе с неподвижным слоем песка при молярном отношении 1,1-дихлорэтана к хлору менее 1: (1÷2,3) (Заявка 2804039, ФРГ, 1979). Можно получать метилхлороформ фотохимическим хлорированием 1,1-дихлорэтана в паровой фазе, но в присутствии жидкой фазы, содержащей катализатор (Заявка 2467270, Франц., 1983).

Английская фирма ICI пустила установку получения метилхлороформа на основе реакции взаимодействия 1,1-дихлорэтана с хлором. В жидкой фазе при 65—100 °С под давлением хлора 0,2—0,3 МПа в присутствии порофора 1,1-дихлорэтан превращается в метилхлороформ (А. с. 726824, СССР, 1982). Один из способов синтеза 1,1,1-трихлорэтана состоит в том, что 1,1-дихлорэтан подвергают фотохлорированию в газовой фазе. Весь хлор или часть его растворяют в жидком 1,1-дихлорэтано, который впрыскивают в реактор. Молярное отношение 1,2-дихлорэтана к хлору равно (1,5÷2,5): 1. Процесс ведут при 60—90 °С при облучении ртутной лампой с длиной волны 250—600 нм (Заявка 203925, Яп., 1982). Как правило, при термическом газофазном хлорировании 1,1-дихлорэтана, независимо от температуры реакции, времени контакта и соотношения реагентов, наряду с образованием метилхлороформа происходит разложение сырья с образованием винилхлорида, причем соотношение скоростей указанных процессов составляет почти 1,5. В дальнейшем винилхлорид под действием хлора образует 1,1,2-трихлорэтан, а последний распадается на винилиденхлорид и хлороводород. Образование 1,1,2-трихлорэтана, являющееся основной причиной снижения селективности по метилхлороформу, уменьшается при повышении температуры, при этом увеличивается степень превращения хлора, но из-за бурного протекания реакции возможно обугливание. Итак, при повышении температуры с целью увеличить селективность по метилхлороформу и степень превращения хлора наблюдаются значительные потери сырья. Сообщается о способе получения метилхлороформа, лишенном указанных недостатков; по этому способу в реактор при 350—450 °С раздельно подают хлор и 1,1-дихлорэтан (Пат. 56—145231, Яп., 1980).

При газофазном каталитическом хлорировании 1,1-дихлорэтана при температуре 200—250 °С можно достичь селективности, оцененной по соотношению констант скоростей образования 1,1,1-трихлорэтана и 1,1,2-трихлорэтана, значительно более вы-

сокой, чем при жидкофазном процессе (10—15 против 3—5) [227]. Один из методов получения состоит в том, что в реактор при 613—723 К подают смесь Cl_2 , газообразного HCl и рециркулированных хлорэтаноов — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Продукты реакции подвергают перегонке, после чего образующиеся наряду с метилхлороформом хлорэтен и 1,1-дихлорэтен в смеси с HCl и этеном направляют на гидрохлорирование в присутствии 1—5% (масс.) FeCl_3 , суспендированного в безводном 1,1,2-трихлорэтано или тетрахлорэтано. Метилхлороформ выделяют перегонкой, а хлорэтано направляют на стадию хлорирования (Пат. 3776969, США, 1973; 3927132, США, 1975; 1273989, Великобрит., 1972). Метилхлороформ получают хлорированием 1,1-дихлорэтано в паровой фазе (Пат. 49-48285, Яп., 1974; Пат. 1286807, Великобрит., 1972). Двухстадийный способ получения метилхлороформа предложен японскими исследователями (Пат. 49-28482, Яп., 1974). Сначала получают хлорэтан гидрохлорированием этена в жидкой фазе в присутствии AlCl_3 , который затем хлорируют в газовой фазе, получая метилхлороформ. Трехстадийный способ производства метилхлороформа содержит стадию дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтано с образованием хлорэтена и хлористого водорода. Жидкофазным гидрохлорированием винилхлорида в присутствии безводного FeCl_3 получают 1,1-дихлорэтан, хлорированием которого в газовой или жидкой фазе получают метилхлороформ. В двухстадийном процессе производства метилхлороформа гидрохлорированием этилена получают хлорэтан, который затем подвергают термическому хлорированию с образованием метилхлороформа.

На рис. 16 приведена технологическая схема получения метилхлороформа из этилена через 1,1-дихлорэтилен (71, с. 163—175). Хлор, этилен, исходный и рециркулируемый 1,2-дихлорэтан подают в реактор 1. Хлорирование протекает при 115—120 °C и давлении до 0,35 МПа, создаваемого хлороводородом, который направляют на стадию гидрохлорирования. Отходящий HCl охлаждают и подают в абсорбер 2. Жидкая фаза возвращается в реактор 1. Абсорбер 2 орошают охлажденным 1,1,2-трихлорэтано-сырцом. Тепло абсорбции снимается выносными холодильниками. Абсорбент смешивается с реакционной смесью и направляется в колонну отгонки легкой фракции 3. Хлороводород после охлаждения до —25 °C отправляют на гидрохлорирование. С верха колонны 3 уходит непрореагировавший 1,2-дихлорэтан с растворенным в нем HCl , который после охлаждения рециркулирует в реактор 1. Кубовый остаток с низа 3 поступает в колонну 4, где выделяется 1,1,2-трихлорэтан, направляемый на стадию дегидрохлорирования. С низа колонны отводят отходы на сжигание. В реакторе 5, оборудованном мешалкой, при температуре 100 °C 1,1,2-трихлорэтан реагирует с 50%-м избытком раствора гидроксида кальция, содержащим $\text{Ca}(\text{OH})_2 \approx 200$ г/л. Образующийся 1,1-дихлорэтен, пары воды и 1,1,2-трихлорэтано проходят сепаратор 6, в котором выделяется

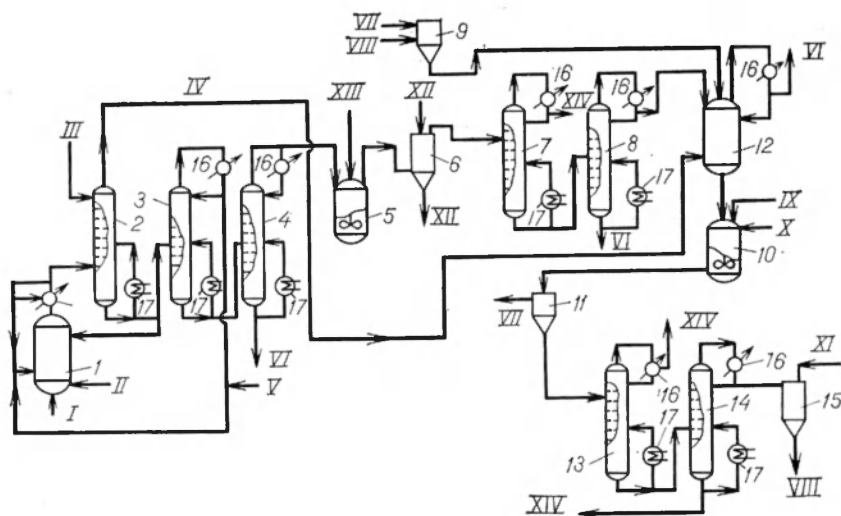


Рис. 16. Технологическая схема получения метилхлороформа из этилена через 1,1-дихлорэтан:

I — реактор хлорирования; *2* — абсорбер; *3, 4, 8, 13, 14* — ректификационные колонны; *5* — реактор дегидрохлорирования; *6* — сепаратор; *7* — колонна осушки; *9, 15* — емкости; *10* — аппарат осаждения; *11* — фильтр; *12* — реактор гидрохлорирования; *16* — холодильник; *17* — кипятильник.

I — этилен; *II* — хлор; *III* — 1,1,2-трихлорэтан; *IV* — HCl ; *V* — 1,2-ДХЭ; *VI* — на сжигание; *VII* — FeCl_3 ; *VIII* — 1,1,1-трихлорэтан; *IX* — NH_3 ; *X* — этаноламин; *XI* — стабилизатор; *XII* — вода; *XIII* — $\text{Ca}(\text{OH})_2$; *XIV* — на утилизацию

1,1,2-трихлорэтан. Органический слой направляют на ректификацию. В колонне 7 происходит азеотропная осушка 1,1-дихлорэтена-сырца и отделения хлорэтена. Кубовый продукт колонны 7 поступает в колонну 8 для выделения товарного продукта.

1,1-Дихлорэтен, стабилизированный гидрохиноном, собирают в сборник. Кубовые остатки колонны 8 (смесь симметричных дихлорэтенев, 1,1,2-трихлорэтана и высших полихлорэтанов) подвергают переработке в перхлоруглеводороды или сжигают.

Гидрохлорирование 1,1-дихлорэтена ведут в реакторе 12 в среде метилхлороформа в присутствии хлорида железа 1,0—1,5% (масс.). В процессе реакции в реактор дополнительно вводят катализатор в количестве 0,3% (масс.). Выход метилхлороформа составляет 95—98% при конверсии 1,1-дихлорэтена 92—95% (мол.). Отходящие из реактора непревращенный 1,1-дихлорэтен и HCl охлаждают рассолом, конденсат возвращается в реактор; газы направляют на термическое обезвреживание.

Метилхлороформ из реактора 12 поступает в аппарат 10 для удаления хлорида железа в виде комплекса с аммиаком и этаноламином. Метилхлороформ-сырец после отделения от комплекса железа на фильтре 11 подают на ректификацию. В ко-

лонне 13 происходит отделение метилхлороформа от 1,1-дихлорэтана, аммиака и хлороводорода, а в колонне 14 выделяют метилхлороформ. Дистиллат из колонны 13 и кубовый остаток из колонны 14 отводят на стадию утилизации отходов. Стабилизированный в емкости 15 товарный метилхлороформ откачивают с установки.

Производство метилхлороформа из винилхлорида реализуется по следующей технологической схеме (рис. 17) [146, с. 135]. Хлороводород и винилхлорид с содержанием влаги не более 0,003% подают в реактор гидрохлорирования 2, где в суспензии катализатора $AlCl_3$ в 1,1-дихлорэтана при 20 °С и давлении 0,245 МПа происходит образование 1,1-дихлорэтана. Применяют осушку хлороводорода с помощью рассола при -35 °С (1) с последующим отделением от механических примесей. Поддерживают некоторый избыток HCl по отношению к винилхлориду, чтобы обеспечить полноту его конверсии. При более высокой температуре протекают нежелательные реакции конденсации, полимеризации винилхлорида, а также дегидрохлорирования 1,1-дихлорэтана. Температуру в реакторе поддерживают с помощью выносного холодильника 3, в котором циркулирует рассол, а возврат реакционной массы — боковой трубы реактора. В испарителе 4 продукт реакции отделяют от отходов, поступающих на сжигание. С верха реактора уходят HCl , винилхлорид и следы дихлорэтана, которые охлаждаются рассолом в холодильнике 10. 1,1-Дихлорэтан собирается в сборнике 5, а газовая фаза направляется в абсорбер 6 для получения хлороводородной кислоты. К 1,1-дихлорэтану добавляют порофор и подают в верхнюю часть реактора хлорирования 7. При необхо-

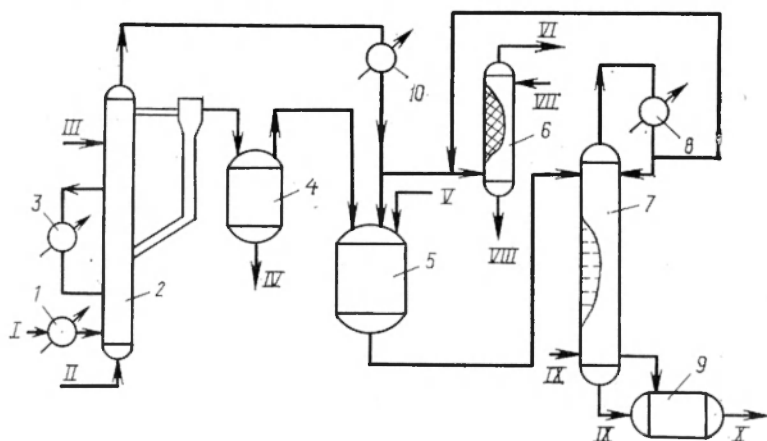


Рис. 17. Принципиальная схема получения метилхлороформа через винилхлорид:

1, 3, 8, 10 — холодильники; 2, 7 — реакторы; 4 — испаритель; 5, 9 — сборники; 6 — абсорбер.
I — хлороводород; II — винилхлорид; III — $AlCl_3$; IV — на сжигание; V — порофор; VI — на очистку; VII — вода; VIII — HCl (кислота); IX — хлор; X — метилхлороформ-сырец

димости перед хлорированием дихлорэтан подвергают азеотропной осушке.

Хлор вводят в нижнюю часть реактора 7, представляющего собой колонну с секционирующими колпачковыми тарелками. Процесс ведут при 70—100 °С и давлении 0,30 МПа. Тепло реакции снимается испарением избытка 1,1-дихлорэтана. Из выделяющихся паров с верха реактора 7 выделяют 1,1-дихлорэтан в холодильнике 8 и возвращают в качестве орошения в реактор 7, а HCl направляют в абсорбер 6.

Для достижения необходимой температуры в реакторе 7 в пусковой период применяют кипятильник. Метилхлороформ из емкости 9 поступает в секцию ректификации, в которой происходит отделение легких фракций и более высококипящего 1,1,2-трихлорэтана от метилхлороформа. Продукт направляют стабилизатором, сушат над цеолитами и направляют на склад. Расход сырья и энергии для производства 1 т метилхлороформа: этилен — 0,58 т; хлор — 1,30 т; катализатор — 20 кг; энергия — 0,36 т. у. т.

В 1951 г. США впервые освоили промышленное производство метилхлороформа в количестве 10 тыс. т/год, а в 1984 г. оно составило 300 тыс. т. Суммарные мощности по метилхлороформу в Западной Европе и США составили в 1984 г. 600 тыс. т. Мощности установок по производству метилхлороформа в США на начало 1989 г. составили 476,7 тыс. т.

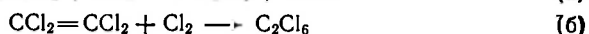
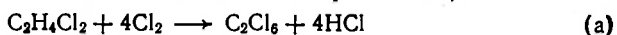
Потребность в 1988 г. была на уровне 318 тыс. т, в 1989 г. оценивалась в 320 тыс. т, в 1993 (прогноз) — 334 тыс. т. Структура потребления, %: паровое обезжиривание — 34; сухая чистка — 12; аэрозольные упаковки — 10; клеи — 8; промежуточные соединения — 7; покрытия — 5; электроника — 4; другие области применения — 5; экспорт — 15 [184, 311, А6, с. 275].

Метилхлороформ относится к ряду лучших растворителей жиров, смол, лаков, битумов и других органических продуктов, что обусловлено его ценными физико-химическими и технологическими свойствами: высокой, а также избирательной растворяющей способностью, практически удобной температурой кипения и высокой летучестью, малой растворимостью в воде, взрыво- и пожаробезопасностью, сравнительно низкой токсичностью, а также инертностью к многим электроизоляционным покрытиям, лакам и другим полимерным материалам. Все это обуславливает широкое применение метилхлороформа в электротехнике и электронике, машиностроении и для химической чистки тканей. Применяется он также для депарафинизации масел и приготовления клеевых композиций, содержащих каучук.

Гексахлорэтан

Существует два метода получения гексахлорэтана в промышленности: а) хлорирование дихлорэтана в паровой фазе на активированном угле; б) хлорирование перхлорэтилена в

жидкой фазе (каталитическое или инициированное):



Гексахлорэтан 99%-й чистоты получают хлорированием смеси C_2Cl_4 , C_2Cl_6 и C_4Cl_6 , образующейся в процессе производства гексахлорбутадиена, при 120—150 °С, давлении хлора 0,2—0,5 МПа в присутствии хлорида железа с последующей промывкой реакционной смеси, нейтрализацией и перекристаллизацией из метанола (Пат. 78711, СРР, 1982). Гексахлорэтан получают хлорированием гексахлорбутадиена под действием облучения при 70—100 °С с высоким выходом без образования высококипящих компонентов (Заявка 65804, Яп., 1978). В присутствии свободнорадикального инициатора смесь хлорированных углеводородов C_1 — C_2 хлорируют до смеси CCl_4 и C_2Cl_6 (Заявка 122206, Яп., 1979).

На активированном угле, пропитанном хлоридами Cd, Се, Na, Mg, Со и Сг, можно получать гексахлорэтан газофазным исчерпывающим хлорированием этилена при 250—325 °С в одну стадию. Лучшие результаты получены при использовании в качестве катализатора активированного угля, пропитанного хлоридом меди. Лучшим способом активации угля является обработка водяным паром при 1000 °С, приводящая к получению носителя со следующими параметрами: поверхность 795 м²/г, диаметр пор $11,0 \cdot 10^{-4}$ см. Выход C_2Cl_6 составляет 89,4%. Оптимальными условиями найдены 300—350 °С и молярное соотношение $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{Cl}_2 = 1 : 5,31$ (Пат. 350239, США, 1970).

Принципиальная технологическая схема получения гексахлорэтана представлена на рис. 18 [146, с. 198]. После испарения (I) и смешения с хлором (II) пары сырья поступают в ре-

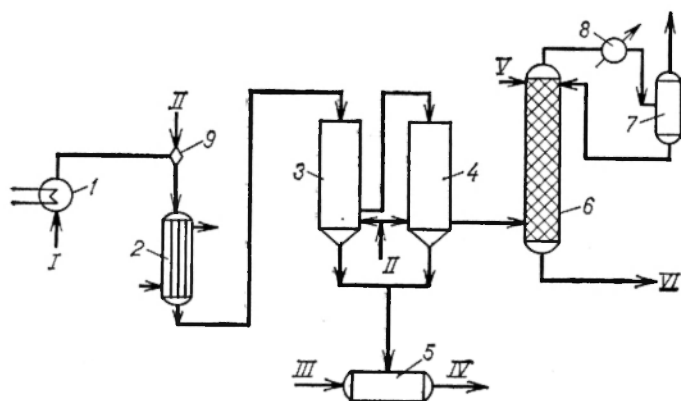


Рис. 18. Принципиальная технологическая схема получения гексахлорэтана:
I — испаритель; 2 — реактор; 3, 4 — десублиматоры; 5 — нейтрализатор; 6 — абсорбционная колонна; 7 — сепаратор; 8 — холодильник; 9 — смеситель.
I — 1,2-ДХЭ; II — хлор; III — аммиак; IV — гексахлорэтан; V — вода; VI — HCl (кислота)

актор 2, представляющий собой кожухотрубный аппарат, в трубном пространстве которого находится активированный уголь АГ-3, а в межтрубном циркулирует высокотемпературный носитель типа дитоллилметана. Поддерживают температуру 270—290 °С. Применяется 20—30%-й избыток хлора против стехиометрического соотношения. Реакционная смесь входит в десублиматоры 3, 4, в которые впрыскивают жидкий хлор. Пары охлаждают, выпавшие кристаллы гексахлорэтилена собираются в нижней части 3 и 4, поступают в емкость 5, где нейтрализуются аммиаком.

Хлороводород абсорбируется водой в колонне 6, с низа которой получают товарную хлороводородную кислоту. Уходящий газ очищается путем охлаждения (8) и сепарирования (7).

Удельный расход сырья и энергетических ресурсов: дихлорэтан — 0,502 т; хлор — 1,0—1,2 т; NH_3 — 4 кг; водяной пар — 2,5 ГДж; электроэнергия — 0,4 квт·ч. На 1 т гексахлорэтана побочно получают и используют 2 т 28%-й хлороводородной кислоты, 0,32 т раствора гипохлорита натрия (в пересчете на хлор), остальные отходы выбрасываются в отвал.

Гексахлорэтан находит применение в изготовлении таблеток для дегазации при отливке алюминиевых деталей.

Аллилхлорид

Из многочисленных способов получения аллилхлорида можно выделить три основных: высокотемпературное хлорирование пропилена, окислительное хлорирование пропилена, пиролиз 1,2-дихлорпропана.

Основным промышленным способом его получения является газофазное термическое хлорирование пропилена (А. с. 331673, СССР, 1969). Температура, при которой реакция заместительного хлорирования преобладает по сравнению с реакцией аддитивного хлорирования, составляет для пропилена 250—300 °С.

При 500—510 °С и мольном соотношении $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{Cl}_2$, равном 5:1, получают аллилхлорид с выходом 60% (Пат. 3120568, США, 1960). Выход целевого продукта удастся повысить до 70%, если газ, полученный термическим хлорированием пропилена при 510 °С, быстро охлаждать. Селективность процесса можно повысить до 84% по методу (Пат. 1960063, ФРГ, 1978) применением последовательно соединенных реакторов при начальном соотношении $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{Cl}_2$, равном 5:1 (мол.), причем после первого реактора продукт из смеси не отделяют, а перед подачей во второй, к ней добавляют смесь свежих газообразных или жидких пропилена и хлора при мольном соотношении $\approx 1:1$, но так, чтобы общий избыток C_3H_6 к хлору на входе во второй реактор оставался всегда меньше 5, но больше 1. Подогревают только пропилен, поступающий в первый реактор. В другие реакторы подают жидкий пропилен. Такой метод об-

легчает охлаждение реакционной смеси, позволяет эффективно регулировать температуру, устранять местные перегревы, предотвращая образование смолы, сажи и полихлорпроизводных.

С целью снижения избытка пропилена предлагается проводить хлорирование в две стадии при суммарном мольном отношении $C_3H_6 : Cl_2 = (3-4) : 1$, причем на первой стадии подается 55—60% хлора и 40—45% — на вторую. При времени контакта на первой стадии 0,06—0,12 с и 0,7—1,0 с, на второй и температуре 500—520 °С выход аллилхлорида по хлору составляет 82% (А. с. 706392, СССР, 1977). Неплохие результаты дает метод, по которому пропилен хлорируют вместе с побочными продуктами хлорирования и хлоргидринирования (68—98% пропилена, 2—32% изопропилхлорида, 0,8% монохлоропропенов и трихлорпропанов) (Заявка 224640, ПНР, 1980). Для определения времени пребывания реакционной смеси в реакторе хорошие результаты дает эмпирическое уравнение: $\tau \leq 0,06X - 0,08$, где τ — время, с; X — мольное соотношение $C_3H_6 : Cl_2$. Уравнение хорошо описывает процесс при 643—695 К, линейной скорости 40—90 м/с и мольном соотношении $C_3H_6 : Cl_2$, равном $(4-8) : 1$. При использовании цилиндрического реактора, заканчивающегося на обоих концах конусами, рекомендуется линейная скорость пропилена 85—160 м/с в кольцевом канале реактора. В то же время хлор подают при 280—323 К под давлением 0,4—0,6 МПа с линейной скоростью 125—175 м/с через отверстие диаметром 1,5—3,0 мм в стенке канала. Затем хлор и пропилен вводят в паровое пространство, где скорость снижается в 8—12 раз по сравнению со скоростью на входе, после чего скорость увеличивается по мере расширения кольцевого канала (Заявка 236595, ПНР, 1982; 236961, ПНР, 1984).

Для получения аллилхлорида проводят также хлорирование пропилена в присутствии катализаторов (хлориды меди, лития, алюминия, железа, нанесенные на Al_2O_3 , карборунд, силикагель), однако без очевидных преимуществ по сравнению с термическим процессом (выход аллилхлорида 41% (масс.) на пропущенный C_3H_6).

Предложен оригинальный способ получения аллилхлорида, основанный на хлорировании пропилена растворами хлоридов Se и Fe (Заявка 52016, Яп., 1979).

Имеется ряд патентов, в которых предложено получать аллилхлорид (Пат. 1960158, ФРГ, 1971; 1600520, Франц., 1970) хлорированием пропилена при 200—260 °С в присутствии $FeCl_3$. Предлагается вести процесс при 450—500 °С в присутствии $ZnCl_2$ или $TiCl_4$ на носителе (железо или цеолит) (А. с. 669540, СССР, 1979), а также при 520 °С в присутствии хлоридов металлов I и III групп на носителе (А. с. 735587, СССР, 1980). Способствуют образованию аллилхлорида в процессе хлорирования пропилена при 240 °С присутствие N-бромфталимида или N-бромид янтарной кислоты, а также кислорода или тетраэтилсвинца при 310 °С. Для получения аллилхлорида из пропи-

лена при 310—600 °С испытаны в качестве катализаторов расплавы солей CuCl_2 — CuCl — KCl , хлоридов Cu , Fe , Mg , Co , Cr , Ag и щелочноземельных металлов (Пат. 3879482, США, 1976; 2039905, Великобрит., 1980). По способу фирмы «Lummus» при хлорировании пропилена с целью получения аллилхлорида хлороводород приводят в контакт с кислородом и смесью расплавленных солей, содержащей хлориды металлов переменной и низшей валентности; обогащенный расплав дехлорируют, отгоняя хлор и направляя его на стадию хлорирования (Заявка 2446268, Франц., 1980).

Аллилхлорид образуется при окислительном хлорировании пропилена. Для этого используют катализатор, содержащий теллур (Пат. 1274112, ФРГ, 1966), хлориды палладия, меди, цинка и калия (А. с. 827470, СССР, 1981; 363680, СССР, 1970); процесс идет, однако, с очень низкими выходами аллилхлорида, не превышающими 12%. Для повышения выхода целевого продукта предлагается использовать марганцевую руду (MnO_2 — 26—28%; SiO_2 — 44—47%; CaO — 6—9%; Al_2O_3 — 8—9%; Fe_2O_3 — 2—3%, остальное MnO ; MgO ; P_2O_5 , SO_4 и связанная вода), в присутствии которой при 350—450 °С удается получить выход аллилхлорида до 29% при селективности 85,3% (А. с. 525655, СССР, 1974), а при использовании движущегося слоя катализатора — 52,1%-й выход основного продукта (А. с. 11054, 88, СССР, 1978).

Сообщается о применении добавок NH_4Cl в процессе окислительного хлорирования в кипящем слое катализатора для синтеза аллилхлорида (А. с. 464573, СССР, 1972).

Аллилхлорид можно получать из 1,2-дихлорпропана, одного из побочных продуктов производства глицерина «хлорным» способом. Термическое расщепление 1,2-дихлорпропана проводят в присутствии перегретого водяного пара при 450—500 °С. Показано [229], что совместный пиролиз 1,2-дихлорпропана и метанола в присутствии активированной Al_2O_3 приводит к образованию аллилхлорида. При облучении газообразного 1,2-дихлорпропана при 100—400 °С под давлением 0,05—0,5 МПа так, чтобы длительность импульса составляла 10^{-15} с с энергией 0,01—100 Дж, получают аллилхлорид с селективностью 94% (Заявка 59-73531, Яп., 1984). При 350—700 °С дегидрохлорированием 1,2-дихлорпропана в присутствии кислорода (желательно разбавление инертным газом 1:1:10 при соотношении кислорода к 1,2-дихлорпропану 1:2500) получают аллилхлорид с высоким выходом (Заявка 54-135712, Яп., 1978).

В работе [230] приведены результаты кинетических исследований реакции окислительного хлорирования пропилена.

Из других способов получения аллилхлорида с выходом 31,4% можно отметить реакцию взаимодействия аллилацетата с HCl в присутствии 0,1—5% катализатора, являющегося смесью солей меди и кислот Льюиса в инертном растворителе при температуре 45 °С (Пат. 1768242, ФРГ, 1968).

В настоящее время из методов получения аллилхлорида предпочтение по технико-экономическим показателям нужно отдать высокотемпературному хлорированию пропилена. Основные недостатки процесса (протекание реакции присоединительного хлорирования и сильное сажеобразование) можно в значительной степени уменьшить подбором соответствующей конструкции реактора и режима хлорирования.

При получении аллилхлорида побочными реакциями являются присоединение хлороводорода к пропилену и аллилхлориду, протекающие как в жидкой, так и газовой фазах. Обнаружено, что гидрохлорирование ускоряют Al_2O_3 , FeCl_3 , активированный уголь. Часть продуктов хлорирования полимеризуется. Интенсивная олигомеризация пропилена отмечена при 120—325 °С. Указанные побочные реакции протекают даже в системе ректификации. Определенную сложность представляет образование гидратов HCl при ректификации за счет присутствующей в системе влаги. Добавки метанола к хлороводородной кислоте перед охлаждением предотвращают кристаллизацию, что позволяет осадить гидраты в колонне низкотемпературного выделения HCl [231].

Принципиальная технологическая схема производства аллилхлорида приведена на рис. 19 [232]. Испаренный в аппарате 1 жидкий хлор сушат с помощью 98%-й H_2SO_4 в осушителе 2 и направляют в хлоратор 3. Сюда же поступает предварительно подогретый до 340—360 °С в печи 15 пропилен. Хлорирование ведут при 500 °С и соотношении $\text{C}_3\text{H}_6:\text{Cl}_2$, равном 5:1 (мол.). Более высокое отношение невыгодно, так как увеличиваются затраты, связанные с очисткой, компримированием,

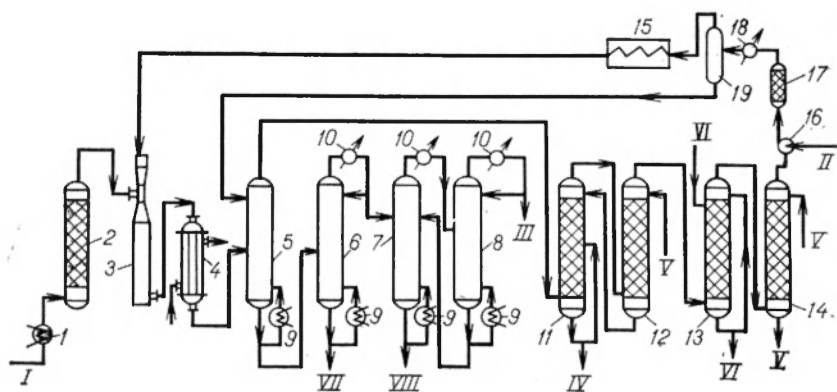
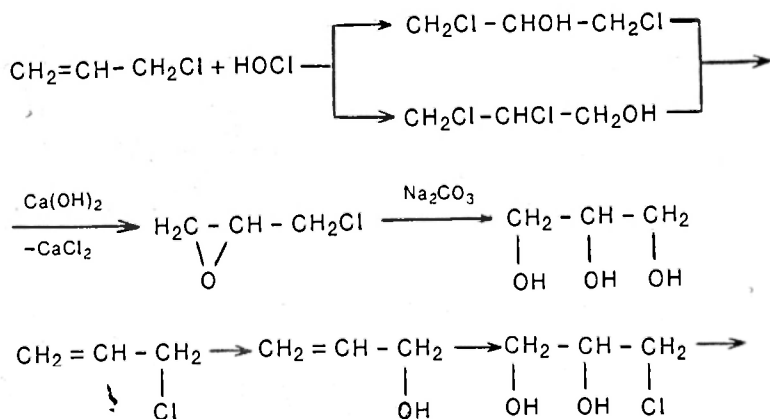
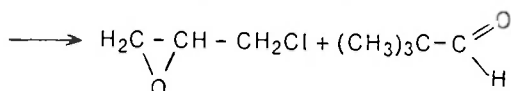
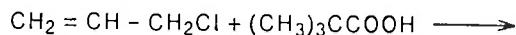
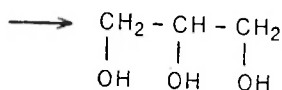


Рис. 19. Принципиальная технологическая схема производства аллилхлорида: 1 — испаритель; 2 — осушитель; 3 — хлоратор; 4 — «закалочный» аппарат; 5, 6, 7, 8 — ректификационные колонны; 9 — кипятильник; 10 — холодильник; 11, 12 — абсорберы; 13, 14 — промывные колонны; 15 — печь; 16 — компрессор; 17 — адсорбер; 18 — холодильник; 19 — сепаратор.
I — хлор; II — пропилен; III — аллилхлорид; IV — HCl (кислота); V — вода; VI — раствор NaOH ; VII — промежуточная фракция; VIII — тяжелая фракция

осушкой, конденсацией избытка пропилена. При меньшем избытке пропилена снижается избирательность процесса по аллилхлориду и, кроме того, трудно обеспечить полноту превращения хлора. Высокоселективный процесс требует высокой чистоты пропилена и хлора. При 500 °С оптимальным является время реакции 0,5—1,0 с. При этих условиях продукты хлорирования содержат до 84% аллилхлорида, 4% 2-хлорпропена, до 7% 1,2-дихлорпропана, остальное — другие хлорсодержащие углеводороды C₃. Чтобы избежать образования побочных продуктов, необходимо выдержать указанное время реакции, для чего быстро охлаждают реакционную смесь, понизив температуру до 50—100 °С в «закалочном» аппарате 4. Конструкция хлоратора 3 должна обеспечить быстрое и равномерное распределение хлора в пропилене; скорость пропилен в момент смешения 100 м/с, хлора — до 200 м/с. Поскольку в смесителе температура ниже 500 °С, образуется неизбежно определенное количество продуктов аддитивного хлорирования. Охлажденные продукты хлорирования (C₃H₆ — 60%, HCl — 12%, хлорорганические продукты — 28%) отделяют от непревращенного пропилен и хлороводорода в колонне 5. Хлороводород поглощают в абсорберах 11, 12, а пропилен, на выходе из щелочной и водяной промывки (13, 14), забирают компрессором 16 и возвращают через печь 15 в хлоратор 3. Жидкий пропилен направляют в верхнюю часть колонны 5, где за счет его испарения охлаждают и конденсируют продукты хлорирования. Допускается содержание влаги в пропилене не более 10 млн⁻¹, что обеспечивается применением в качестве осушителя активной Al₂O₃ или цеолитов в адсорбере 17. Отходы (насыщенные и ненасыщенные моно- и дихлоралканы фракции C₃) можно переработать в ценные растворители (CCl₄ и C₂Cl₄) хлорированием при 550—600 °С (Пат. 79993, СРР, 1982).

Основное количество аллилхлорида расходуется на получение эпихлоргидрина и синтетического глицерина по схемам:





В значительно меньших количествах он расходуется в синтезах, например, для получения аллилового спирта и диаллилфталата. Аллилкрахмал и аллилсахароза используются для получения покрытий, клеев, пластических масс. При поликонденсации аллилхлорида с полисульфидом натрия образуется каучук, подобный тиоколу. Взаимодействием аллилхлорида с аммиаком получают аллиламины.

Суммарная мощность по аллилхлориду за рубежом составляет около 450 тыс. т в год.

Металлилхлорид

Высокотемпературное хлорирование изобутена является практически единственным методом получения металлилхлорида.

Металлилхлорид получают в промышленности по следующей технологической схеме (рис. 20) [146, с. 300]. Объединен-

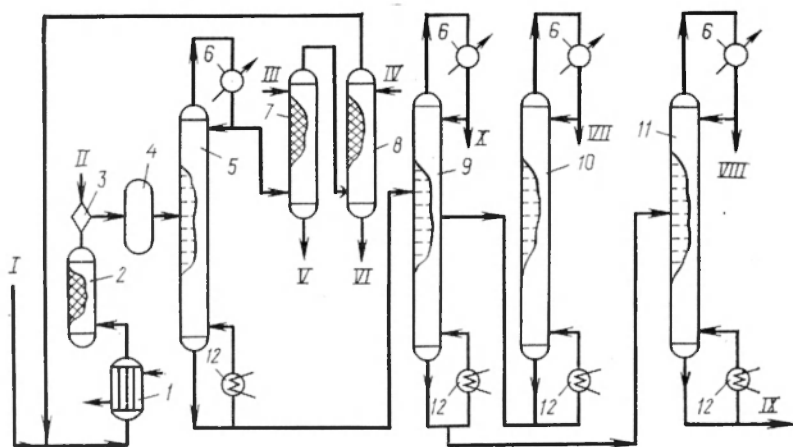


Рис. 20. Принципиальная схема получения металлилхлорида:

1 — испаритель; 2 — осушитель; 3 — смеситель; 4 — реактор; 5 — конденсационно-отпарная колонна; 6 — конденсатор-холодильник; 7 — абсорбционная колонна; 8 — скруббер; 9, 10, 11 — ректификационные колонны; 12 — кипятильник.
I — изобутилен; II — хлор; III — вода; IV — щелочь; V — HCl (кислота); VI — на очистку; VII — трет-бутилхлорид; VIII — металлилхлорид; IX — дихлориды бутана; X — легкая фракция

ный поток свежего и возвратного изобутилена, пройдя испаритель 1, осушитель 2, заполненный силикагелем, и тангенциальный смеситель 3, где он смешивается с хлором, поступает в реактор 4. Реакция протекает при 400 °С в течение 1,0—1,5 с и соотношении $C_4H_8:Cl_2$, равном 1:5 (мол.). Реакционная смесь поступает в конденсационно-отпарную колонну 5, в которой газообразные продукты отделяют от жидкой фазы. После конденсации и охлаждения части паровой фазы, уходящей сверху колонны 5, рассолом в конденсаторе-холодильнике 6, образовавшийся конденсат возвращается на орошение (5), а изобутилен освобождается от HCl в абсорбере 7, нейтрализуется (8) и рециркулирует. Хлорорганические продукты разделяют ректификацией. Выделяют легкую фракцию в колонне 9, *трет*-бутилхлорид — в колонне 10, а метилхлорид отделяют от дихлорбутана в колонне 11.

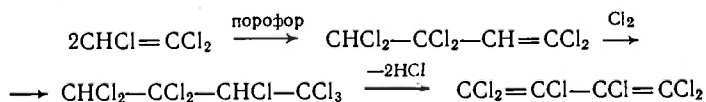
На производство 1 т метилхлорида расходуют: изобутилен — 0,75 т; хлор — 0,94 т; сода кальцинированная — 5,5 кг; электроэнергия — 66 кВт·ч. Отходы производства: HCl, дихлориды изобутана, изокротил- и *трет*-бутилхлориды. HCl необходимо очищать перед использованием в синтезах.

Изокротил- и *трет*-бутилхлориды можно перерабатывать в перхлорэтилен. Дихлориды изобутана (кубовые остатки колонны 11) применяют в качестве нематоцидов.

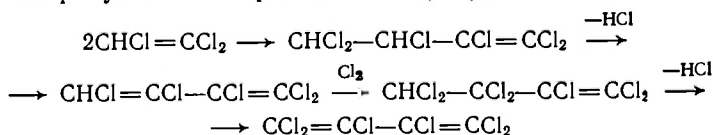
Метилхлорид применяется в качестве инсектицида для обеззараживания зерновых продуктов, а также в синтезе разнообразных соединений, так как содержит в молекуле две реакционноспособные функции.

Гексахлорбутадиен

Возможны два метода получения гексахлорбутадиена на основе трихлорэтилена в соответствии со сложными схемами превращений:



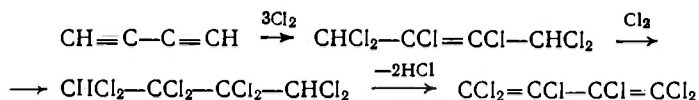
Стадию аддитивного хлорирования ведут при 80 °С в присутствии пентахлорида сурьмы, а дегидрохлорирования при 120—200 °С в присутствии хлорида железа (III).



В этом случае димеризация трихлорэтилена протекает при 220 °С и 0,5 МПа, дегидрохлорирование димера при 180 °С в присутствии $FeCl_3$, хлорирование — при 75 °С, а дегидрохлори-

рование на последней стадии при 210 °С в присутствии железа. Выход продукта составляет 36%.

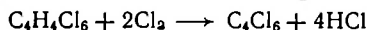
Существует способ получения гексахлорбутадиена на основе диацетиленов:



Хлорирование на первой стадии проводят в CCl_4 при -30°C , на второй — при УФ-освещении под давлением, а дегидрохлорирование осуществляют в спиртовом растворе щелочи.

Японские исследователи получили гексахлорбутадиен пиролизом хлороформа в проточной системе при 550°C с выходом 16% [233]. Длительное воздействие на октафторпропан хлорида алюминия при 80°C в автоклаве приводит к образованию гексахлорбутадиена с выходом 28% [234]. Однако перечисленные методы базируются на дорогостоящем и дефицитном сырье, многостадийны, не отличаются высокими выходами целевого продукта и не представляют интереса для промышленности.

Наибольший интерес в этом плане представляют методы исчерпывающего хлорирования углеводородов C_4 и их хлорпроизводных, обычно проводимые в газовой фазе при $450-500^\circ\text{C}$:



Например, гексахлорбутадиен получают двухстадийным хлорированием бутана. Сначала бутан подвергают фотохимическому хлорированию, затем образовавшиеся полихлорбутаны хлорируют при $450-500^\circ\text{C}$, получая до 77% гексахлорбутадиена. Оптимальные условия процесса: 475°C , время контакта 4—8 с, отношение $\text{C}_4\text{H}_n\text{Cl}_{10-n} : \text{Cl}_2 = 4 : 1$ (мол.).

Л. М. Коган проводил успешное хлорирование полихлорбутанов при более низкой температуре $350-425^\circ\text{C}$ в присутствии инфузорной земли. Существует вариант двухстадийного хлорирования бутана, первая стадия которого проводится при 50°C в CCl_4 [235]. Гексахлорбутадиен с 87%-м выходом получают хлорированием дивинила при $400-500^\circ\text{C}$ в псевдоожиженном слое катализатора, соотношение C_4H_6 к Cl_2 , равном 1 : 9 (мол.). (А. с. 161713, СССР, 1964).

Если смесь хлора и бутана, взятую в соотношении 17,2 : 1 (мол.), сжигают в печи, то продукты реакции содержат 69% C_4Cl_6 [236]. Пропуская бутан, бутилен, дивинил (или их смесь) с хлором со скоростью больше 5 м/с через реакционную зону, нагретую до $380-600^\circ\text{C}$, получают продукт, содержащий 93,2% C_4Cl_6 (Пат. 8308, Яп., 1965). Хлорированием дивинила в кипящем слое катализатора при 450°C и молярном соотношении $\text{C}_4\text{H}_6 : \text{Cl}_2$, равном 1 : 8, можно получить 87%-й выход гексахлорбутадиена [237]. Предлагается катализатор, состоящий из хлорида поливалентного металла и NaCl или KCl на активированном угле, позволяющий увеличить выход гексахлорбутадиена.

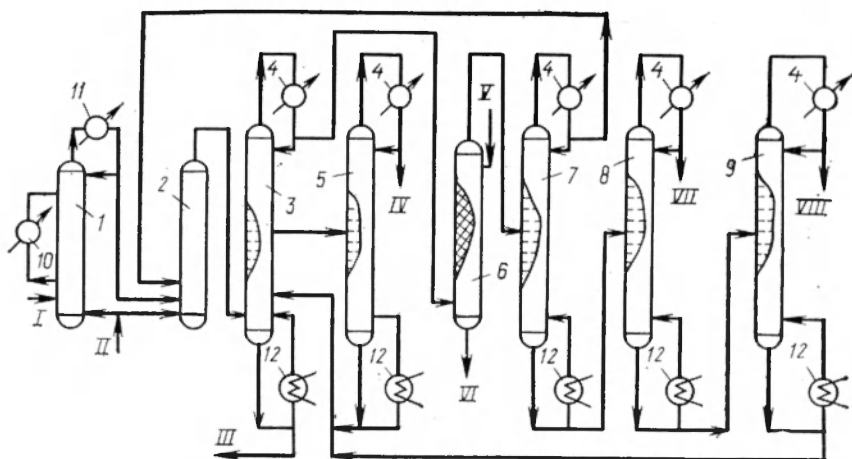


Рис. 21. Принципиальная схема получения гексахлорбутадиена-1,3:

1, 2 — реакторы; 3 — конденсационно-отпарная колонна; 4, 10, 11 — холодильники; 5, 7, 8, 9 — ректификационные колонны; 6 — скруббер; 12 — кипятильник.
I — бутан-бутиленовая фракция; II — хлор; III — на сжигание; IV — гексахлорбутадиен; V — вода; VI — HCl (кислота); VII — четыреххлористый углерод; VIII — перхлорэтилен

на при хлорировании хлорированных углеводородов при 270—500 °C в многослойном псевдоожиженном катализаторе по сравнению с FeCl_3 и CuCl_2 . Применяя в качестве катализатора кварцевый песок, хлорированием бутана получают C_4Cl_6 с выходом до 93% (А. с. 213824, СССР, 1968).

Принципиальная технологическая схема получения гексахлорбутадиена исчерпывающим хлорированием бутан-бутиленовой фракции приведена на рис. 21 [146, с. 345]. Фракции углеводородов C_4 с высоким содержанием непредельных углеводородов (80—90%) хлорируют при 80—90 °C в барботажном реакторе 1 в среде полихлоридов в присутствии порофора. Тепло экзотермической реакции снимают в выносном холодильнике 10 и рециркуляцией части хлорированных продуктов, уходящих сверху реактора через холодильник 11. Полихлорбутаны поступают на стадию газофазного хлорирования в реактор 2, в котором процесс осуществляют при 480—500 °C в кипящем слое катализатора. В конденсационно-отпарной колонне 3 продукты реакции отделяются от кубовых остатков, направляемых на сжигание. Легкая фракция (Cl_2 , HCl , CCl_4 , C_2Cl_4 и другие соединения), после охлаждения и конденсации в холодильнике 4 частично рециркулирует, а основное ее количество, освободившись от хлороводорода в скруббере 6 и от легкой фракции в колонне 7 (возвращается в реактор 2), разделяется на CCl_4 (8) и C_2Cl_4 (9). Кубовый продукт колонны рециркулирует в нижнюю часть колонны 3. Из средней части колонны 3 отводят целевую фракцию, из которой выделяют в колонне 5 гексахлорбутадиен. Кубовый продукт колонны 5 возвращают в колонну 3.

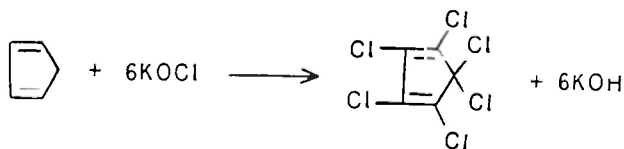
При использовании в качестве сырья *n*-бутана удельный расход сырья составляет 0,251 т C_4H_{10} и 3,24 т Cl_2 ; побочно образуется 0,08 т CCl_4 ; 0,08 т C_2Cl_4 и 1,58 т HCl . Используя в качестве сырья отходы производства хлоропрена полихлорбутаны состава $C_4H_6Cl_4$, на получение 1 т целевого продукта расходуют 0,85 т C_4H_6Cl и 1,27 т Cl_2 ; одновременно получают 0,949 т HCl ; 0,08 т CCl_4 и 0,08 т C_2Cl_4 . Если используется сырье состава 80% C_4H_8 и 20% C_4H_6 , то расход на 1 т C_4Cl_6 составляет 0,218 т фракции C_4 и 1,86 т Cl_2 ; при этом образуется 1,05 т HCl . В продуктах хлорирования соотношение компонентов следующее: $C_4Cl_6 : CCl_4 : C_2Cl_4 = 1 : 0,79 : 0,42$.

Гексахлорбутадиеи применяется непосредственно, а также как интермедиат в синтезе пестицидов. Интерес он представлял как средство в борьбе с филлоксерой. Он не только уничтожает корневые и листовые формы филлоксеры, но и стимулирует корнеобразование. В последние годы гексахлорбутадиеи потерял свое значение как пестицид по экологическим соображениям. Гексахлорбутадиеи является одним из основных компонентов диэлектрической и гидравлической жидкостей. В отличие от хлоралифатических углеводородов он предотвращает коррозию металлов. Входит он также в состав огнестойкой гидравлической жидкости и смазочного масла (Пат. 2934501, США, 1961) с противозадирными свойствами.

Вступая в реакцию с серой при температуре кипения, гексахлорбутадиеи образует тетрахлортиофен — известный нематодцид под названием пенсалът, применяющийся для борьбы с вредителями растений нематодами. На основе гексахлорбутадиеи получают 2,3,4,5,5-пентахлорпентадиен-2,4-овую кислоту (или ее натриевую соль), обладающую свойствами гербицида, десиканта и дефолианта.

Гексахлорциклопентадиен

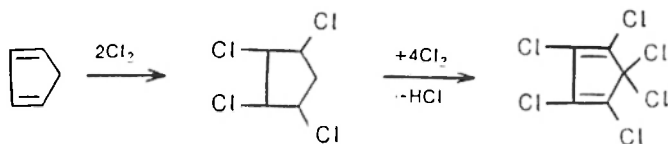
Впервые ГХЦПД был получен при взаимодействии циклопентадиена с гипохлоритом калия:



Из-за низкого выхода целевого продукта (44%), большого количества отходов, необходимости применять пониженную температуру и избыток $KOC\text{Cl}$ и т. д. процесс оказался неконкурентоспособным по сравнению с другими процессами получения ГХЦПД.

Большинство методов получения ГХЦПД основаны на прямом хлорировании углеводородов C_5 или их хлорпроизводных

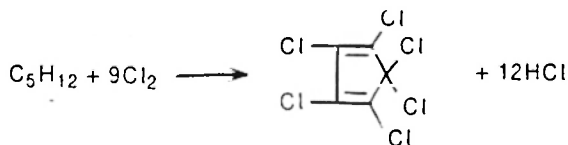
при условии, если они не содержат четвертичные углеродные атомы [146, с. 349]. В отечественной промышленности отдается предпочтение двухстадийному хлорированию цикlopentadiена:



Метод отличается высоким выходом ГХЦПД, простотой технологии (А. с. 505619, СССР, 1979; 793976, СССР, 1981). Цикlopentadiен сначала хлорируют при 90 °С в жидкой фазе в среде полихлорциклопентанов, а вторую стадию проводят при 450—500 °С в избытке хлора. Одна из производящих ГХЦПД фирм, «Velsicol Chem», получает его трехстадийным хлорированием цикlopentadiена первоначально при 0—100 °С, затем при 140—200 °С в присутствии соединений типа трифенилфосфита, и, наконец, при температуре выше 450 °С в газовой фазе. Достигают чистоты ГХЦПД до 98% (Пат. 3233251, США, 1980).

Принципиально возможен синтез ГХЦПД по Принсу на основе реакции взаимодействия галоидпарафинов с галоидолефинами в присутствии катализатора AlCl_3 . Метод представляет интерес только как препаративный, так как имеет много недостатков: многостадийность, низкая избирательность, использование в качестве сырья ценных растворителей CHCl_3 , C_2Cl_4 и C_2HCl_3 , большое количество отходов в связи с необходимостью удаления AlCl_3 .

Основной поставщик цикlopentadiена — коксохимическая промышленность, однако более доступным и дешевым сырьем для получения ГХЦПД являются алифатические углеводороды C_5 , стоимость которых в 4—5 раз ниже стоимости цикlopentadiена. Например, ГХЦПД можно получить исчерпывающим хлорированием пентана:



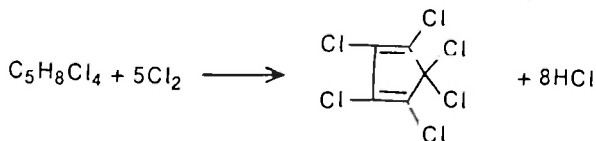
Высокий тепловой эффект такой реакции приходится на одну стадию (в отличие от процесса получения ГХЦПД из полихлорпентанов, где тепловая нагрузка распределяется почти поровну между жидкофазной и парофазной стадиями), поэтому в таком процессе применяют инертный разбавитель. При хлорировании углеводородов C_5 в объеме, применяя 6—7-кратный избыток хлора против стехиометрии, получают ГХЦПД с выходом 50%.

В присутствии азотсодержащих соединений можно увеличить выход ГХЦПД при объемном хлорировании. При хлорировании углеводородов C_5 на стационарном слое катализатора применяют различные модификации сульфата бария (Пат. 1109169, Франц., 1958), а также инертные материалы.

При реализации процесса в кипящем слое катализатора [238] находят применение кварцевый песок, активированный уголь (предпочтительно), оксид алюминия, силикагель (Пат. 3640699, США, 1973; 3748281, США, 1974). К наиболее эффективным контактам относится активированный уголь. В его присутствии процесс осуществляют при 460°C в токе разбавителя (N_2 и HCl), причем разбавлен как поток пентанов, так и поток хлора. Выход ГХЦПД составляет 98%. Процессы, осуществляемые в присутствии катализаторов Al_2O_3 и боксита, отличаются образованием большего количества побочных продуктов. Интересно, что применением оксида алюминия можно вовлечь в производство ГХЦПД даже неопентан. Рекомендуются Al_2O_3 с поверхностью не более $6\text{ м}^2/\text{г}$, добавки кислорода к хлору в количестве 0,68 моль/моль пентана, а также нанесение на Al_2O_3 хлоридов бария, калия, кадмия и меди. При температуре 350°C , времени контакта 20—70 с и соотношении $C_5H_{12}:Cl_2$, равном 1:9 (мол.), выход ГХЦПД составляет 93%.

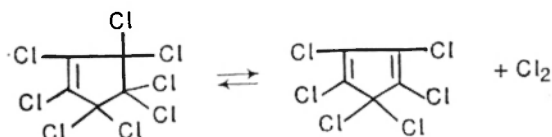
Используют также кварцевый песок и $NaCl$ в соотношении 4:1 для создания псевдооживленного слоя в присутствии разбавителя (А. с. 317641, СССР, 1971). Хлорированием пентана в реакторе, состоящем из двух зон, поддерживая в первой температуру 350°C , во второй 480°C , получают выход ГХЦПД 95,3% на превращенный пентан. Опытная проверка этого процесса проводилась в укрупненном реакторе с размерами: высота 6400 мм; высота контактной зоны в нижней части 700—1400 мм, в верхней части 700—900 мм; в слое контакта — перфорированные решетки с живым сечением 40—45%, расстояния между решетками 400—500 мм. Время контакта составляло 15—16 с; соотношение $C_5H_{12}:Cl_2:N_2$ равнялось 1:11,5:6,5; температура в нижней зоне $320\text{—}360^\circ\text{C}$, в верхней $470\text{—}480^\circ\text{C}$. При этом выход ГХЦПД составил 75% [239].

Хлоролиз полихлорпентанов также приводит к образованию гексахлорциклопентадиена:



При хлорировании полихлорпентанов в объеме при 500°C продукт образуется с умеренным выходом. Местные перегревы, характерные для такого процесса, вызывают деструктивное хлорирование и образование значительного количества гексахлорбензола, забивающего реакционную систему.

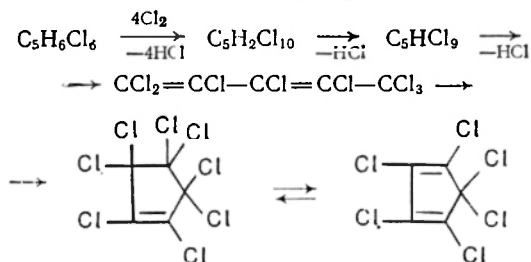
Повысить выход ГХЦПД до 75% удается, если проводить хлоролиз в реакторе с соотношением диаметра к длине 1:(4000 ÷ 5000) при постепенно повышающей температуре (от 250 до 480 °С) [241]. Для хлорирования полихлорпентанов пригодны различные контакты: силикагель, боксит, пемза, активированный уголь, фулерова земля, кизельгур, инфузорная земля, огнеупорная земля. Практикуют пропитку солями никеля, железа, кобальта. За счет рецикла октахлорциклопентана выход ГХЦПД с 60% можно повысить до 70%.



Найдено, что при применении контактов, пропитанных солями металлов и размещенных в зонах с низкой температурой (300—400 °С), с последующим термическим хлорированием во второй зоне при 500 °С в присутствии инертного разбавителя повышается выход ГХЦПД [242]. Хлорирование полихлорпентанов в присутствии профилированной глины с тремя зонами дифференцированного нагрева (200, 265, 450 °С) приводит к 75%-му выходу ГХЦПД без рецикла октахлорциклопентана.

Фирма «Lumtus» запатентовала ряд процессов хлорирования полихлорпентанов в расплаве хлоридов меди (Пат. 4036897, США, 1978; 4231969, 1981). К очень высокому результату приводит хлорирование углеводородов C_5 или их хлорпроизводных противоточным контактированием с расплавом солей при 480 °С. Продукты реакции подвергают ректификации, а отработанный расплав направляют в камеру окисления (450 °С), куда подают кислород в смеси с азотом и водяным паром. Выход ГХЦПД составляет 96% [239].

Строгое доказательство механизма реакции хлоролиза полихлоридов углеводородов C_5 отсутствует, однако по результатам ряда работ последовательность химических стадий может быть представлена следующей схемой [243]:



Образование октахлорциклопентана в качестве промежуточного продукта отмечено во многих работах.

Процесс двухстадийного хлорирования углеводородов C_5 характеризуется следующими показателями.

1. Стадия жидкофазного хлорирования: температура 90—100 °С; расход инициатора (порофора) 2—2,5 кг на 1 т полихлорпентанов; мольное соотношение изопентана к хлору составляет 1: (6,5÷7,0); съем с 1 м³ реакционного объема — 190 кг/ч полихлорпентанов.

2. Стадия газофазного хлорирования: температура 440—460 °С, мольное соотношение полихлорпентаны: Cl_2 :HCl равно 1: (6÷6,5): (5,5÷6); время контакта 16—20 с; линейная скорость реакционных газов 12—13 см/с; контакт — силикагель КСК с размером частиц 0,1—0,35 мм. Выход целевого продукта 80%.

Расходные коэффициенты на 1 т гексахлорциклопентадиена: хлор — 2,9 т; изопентан — 0,26 т; порофор — 2 кг. Количества побочных продуктов, образующихся на 1 т сырого продукта: CCl_4 — 0,164 т; C_2Cl_4 — 0,225 т; C_4Cl_6 — 0,156 т; HCl — 2,17 т. Смолообразные продукты (на сжигание) — 0,02 т [243].

Технологическая схема установки синтеза ГХЦПД представлена на рис. 22. Процесс получения ГХЦПД хлорированием пентана протекает последовательно в двух реакторах 1 и 2. В реакторе 1 производят хлорирование в жидкой фазе. Реактор — аппарат колонного типа, футерован и снабжен обратным холо-

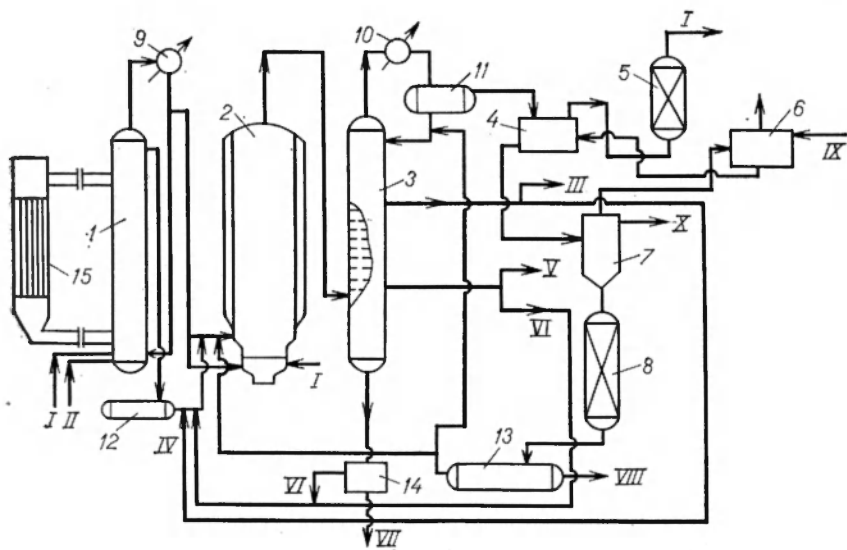


Рис. 22. Принципиальная схема получения гексахлорциклопентадиена:

1 — реактор хлорирования в жидкой фазе; 2 — реактор высокотемпературного хлорирования; 3 — конденсационно-отпарная колонна; 4, 5, 6 — узел разделения Cl_2 , HCl и CCl_4 ; 7, 11 — сепараторы; 8 — осушитель; 9, 10, 15 — холодильники; 12, 13 — сборники; 14 — узел осветления кубовых остатков.
I — хлор; II — пентан; III — CCl_4 , C_2Cl_4 , C_4Cl_6 ; IV — C_2Cl_6 ; V — C_6Cl_6 ; VI — C_6Cl_6 ; VII — смолы; VIII — CCl_4 ; IX — вода; X — HCl (кислота)

дильником 9, в котором циркулирует рассол. Тепловой режим в реакторе 1 поддерживают с помощью выносного холодильника 15. Из емкости 12 хлорированные продукты первой стадии хлорирования пентана поступают в реактор 2, в котором процесс хлорирования завершается при высокой температуре в паровой фазе. Тепло реакции в зоне реактора 2 снимается за счет испарения четыреххлористого углерода, циркулирующего в системе.

Контактные газы, покидающие реактор 2, направляют в нижнюю часть конденсационно-отпарной колонны 3, сверху которой уходит парогазовая смесь (Cl_2 , HCl , CCl_4). После частичной конденсации и охлаждения в холодильнике 10, жидкая фаза используется в качестве флегмы колонны 3. Четыреххлористый углерод отделяется от хлора и хлороводорода (отводится с установки в виде кислоты) в узле разделения 4, 5, 6 и рециркулирует на верх колонны 3, а избыток отводится. Хлор после осушки (8) возвращают в реактор 2. Кубовые остатки проходят узел осветления 14, в котором октахлорциклопентен отделяют от смол и возвращают в реактор 2.

Из средних фракций в секции ректификации (на схеме не показана) выделяют в качестве товарных продуктов тетра-хлорэтилен, гексахлорбутadiен, ГХЦПД.

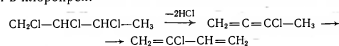
Силикагель марки КСК в качестве контакта обеспечивает высокую скорость процесса, хорошую избирательность, он легко и достаточно просто регенерируется. Разбавлением реагентов хлороводородом (до 6 моль на 1 моль полихлорпентанов) можно увеличить цикл работы до 400 ч.

Благодаря совокупности уникальных свойств соединения, получаемые на основе ГХЦПД, нашли применение в качестве инсектицидов [37, с. 268], антипиренов, присадок к смазочным маслам, пластификаторов.

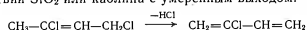
Получение на основе ГХЦПД соединений типа кубана открыло возможность синтеза соединений нового класса [37, с. 300].

Хлоропрен

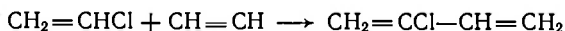
Из препаративных способов получения хлоропрена можно отметить термическое дегидрохлорирование 1,2,3- или 2,2,3-трихлорбутана при 300 °С. Алленовое соединение быстро изомеризуется в хлоропрен:



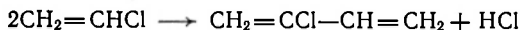
Хлоропрен образуется из 1,3-дихлорбутена-2 при 260 °С в присутствии SiO_2 или каолина с умеренным выходом.



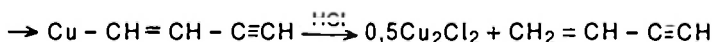
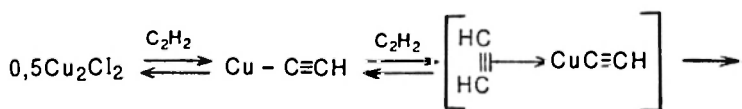
Хлоропрен получается также из винилхлорида и ацетилена в присутствии монохлорида меди:



В паровой фазе на медных, кадмиевых, свинцовых или оловянных катализаторах при 400 °С из винилхлорида образуется хлоропрен [237, с. 57]:



До 1966 г. практически весь хлоропрен получали из ацетилена по схеме: ацетилен→винилацетилен→хлоропрен. В основе метода лежит применение катализатора Ньюленда (подкисленный раствор Cu_2Cl_2 , NH_4Cl , NaCl). Превращение ацетилена в винилацетилен происходит по механизму внедрения [132, с. 300]:



На этой стадии образуется гамма побочных продуктов: винилхлорид, ацетальдегид, олигомеры ацетилена, хлоропрен, метилвинилкетон, смолы. Рекомендуется отношение $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 1$ (мол.); $\text{CuCl}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : (0,9 \div 1,1)$ (масс.). Избыток воды гидролизует комплекс и увеличивает образование нежелательной в больших количествах соляной кислоты, вызывающей побочные реакции. Слабокислая среда стабилизирует каталитический комплекс. Катализаторный раствор должен иметь $\text{pH} \leq 6$. При $\text{pH} < 2$ скорость образования винилхлорида выше скорости накопления винилацетилена. Во избежание образования CuCl_2 , способного катализировать образование винилиденхлорида и $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, к раствору комплекса добавляют периодически медную стружку или порошок меди. Время контакта 10—15 с является оптимальным, так как оно достаточно для димеризации ацетилена в винилацетилен, но не для его дальнейших превращений. В промышленности применяют реакторы двух типов: горизонтальный и вертикальный. Существенным недостатком первого является наличие вращающихся частей мешалки, работающих в коррозионно-агрессивном растворе, а также трудности очистки реактора от смолы. Реакторы вертикального типа более надежны в эксплуатации и безопасны, а очистка внутренней поверхности реактора от смолы, выгрузка, осмотр и ремонт не представляют трудности. Однако значительная высота катализаторного слоя требует большего давления ацетилена в реакторах этого типа, которое по соображениям безопасности эксплуатации установки не должно превышать 0,14 МПа.

К ацетилену предъявляются высокие требования по чистоте (отсутствие NH_3 , H_2S , PH_3 в исходном и циркулирующем ацетилене). В реакторе поддерживают $65-90^\circ\text{C}$ при избыточном давлении 0,1 МПа.

Производительность катализатора 40—60 кг винилацетилена в 1 ч с 1 м³ его раствора и конверсия ацетилена на проход $\approx 15\%$. Продолжительность цикла работы катализатора 1000 ч, объемная скорость подачи ацетилена 300—500 ч⁻¹. Реакция образования винилацетилена экзотермична. Реактор на 0,5 объема заполнен катализаторным комплексом. Из-за непереносимости ацетилена при производстве винилацетилена необходимо предусмотреть синтез его из карбида кальция или природного газа, причем на 1 т ацетилена образуется 30 т шлама [10%-й раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Образование взрывоопасных ацетиленидов меди предотвращают промывкой реакционных газов хлороводородной кислотой. Далее их охлаждают до 20°C и сушат. Винилацетилен и побочные продукты поглощают кислородом при -5°C , а непрореагировавший C_2H_2 возвращают на димеризацию. Большая часть винилацетилена регенерируется из абсорбента ректификацией, а другая выводится из системы с отходами и сжигается. На основе отходов производства получают ценный лак [37, с. 263]. На 1 т винилацетилена образуется 200 м³ сточных вод. Винилацетилен можно выделить из реакционной смеси также и конденсационным способом.

Увеличению выхода продукта способствуют повышение температуры, времени контакта и концентрации HCl . Растворимость SnCl_4 в воде улучшают добавками HCl , NH_4Cl и FeCl_2 . На 1 кг хлоропрена выделяется 1260 кДж. Продолжительность работы катализатора, состоящего из Cu_2Cl_2 (20%), FeCl_2 (12%), HCl (14%), H_2O — остальное (% масс.), около 1500—2000 ч. Оптимальная температура гидрохлорирования $40-50^\circ\text{C}$, а время контакта 15 с.

Расход винилацетилена составляет $\approx 0,650$ т, на 1 т хлоропрена, причем основные потери его связаны с образованием 1,3-дихлорбутена-2. Недостатками процесса являются потери хлоропрена из-за его сампроизвольной полимеризации, усиленная коррозия оборудования. Реактор защищают футеровкой эбонитом или гуммированием. Лучшими ингибиторами полимеризации хлоропрена являются многоатомные фенолы, тиофенолы, меркаптаны, соли Cu^{+1} высших карбоновых кислот. Однако можно предохранить мономер от окисления и полимеризации, но не от олигомеризации.

На основе бутадиена-1,3 хлоропрен получают по трехстадийному процессу. Хлорированием дивинила при $170-300^\circ\text{C}$ и соотношении C_4H_6 : $\text{Cl}_2 = (5-12) : 1$ (мол.) получают смесь 3,4-дихлорбутена-1 и 1,4-дихлорбутена-2 в соотношении 35:65. В вакууме при $100-110^\circ\text{C}$ изомеризуют 1,4-дихлорбутен-2 и 3,4-дихлорбутен-1, который дегидрохлорируют водной щелочью при $90-95^\circ\text{C}$ в хлоропрен.

Первые исследования по хлорированию бутадиена проведены при температурах от -10 до -5°C в растворителе (CS_2 , лигроин, CHCl_3 , петролейный эфир). Было установлено, что 3,4-дихлорбутен-1 является продуктом ионного присоединения, а 1,4-дихлорбутен-2 — радикального [255, 256]. В качестве катализаторов предложены хлориды Fe, Co, амины (Пат. 225154, Франц., 1979; 2357194, ФРГ, 1976). В CCl_4 и в присутствии диметилформамида и метилпирролидона получают выход дихлорбутадиенов до 97% [257, 258].

Высокотемпературное хлорирование дивинила исследовалось позже (Пат. 4233252, США, 1980). Показано, что процесс — радикально-цепной [259], а результат в значительной степени зависит от типа реактора. Применяют твердые контакты в кипящем слое активированного угля, силикагеля, кварцевого песка, пемзы (Пат. 1354096, ФРГ, 1968). Окислительным хлорированием смеси бутена-2 и дивинила при 250°C получают в присутствии катализатора CuCl_2 на пемзе до 81% смеси дихлорбутиенов (Пат. 3050568, США, 1964).

Для изомеризации 1,4-дихлорбутена-2 применяют металлический палладий, его соли и комплексные соединения (Пат. 358465, США, 1971; 5683, Яп., 1971), а комплексные соединения меди (Пат. 3819730, США, 1974), силикагель [260], расплавы хлоридов (А. с. 291904, СССР, 1971).

Дегидрохлорирование 3,4-дихлорбутена-1 в хлоропрен осуществляют действием гидроксидов щелочных металлов (Пат. 52-925, Яп., 1978), а также в условиях межфазного катализа (Пат. 4215078, США, 1980), который позволяет предотвратить образование побочных продуктов [261]. Предложено извлекать из отходов этого производства с помощью жидких мембран ценные компоненты [262], а также подвергать хлоринолизу отходы в CCl_4 [263].

Повышение цен на ацетилен способствовало интенсификации поиска методов синтеза хлоропрена из бутадиена-1,3. В настоящее время из 500 тыс. т мирового производства хлоропрена только 10% приходится на долю «ацетиленового» метода.

Принципиальная технологическая схема получения хлоропрена из дивинила представлена на рис. 23. Для предварительной осушки дивинил, охлажденный рассолом в холодильнике 1, проходит сепаратор 2 и далее поступает в осушитель 3 на осушку адсорбентом. Газообразный хлор поступает на установку под давлением. Его нагревают в теплообменнике 5 и подают в хлоратор 6, который представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат, снабженный смесителем. Смесь циркулирующего и свежего дивинила через подогреватель 32 поступает в реактор.

Дивинил смешивается с хлором и через сопло с большой скоростью поступает в зону реакции. Предварительный нагрев реагентов подобран так, чтобы максимально быстро установилась температура $\approx 300^{\circ}\text{C}$ (за счет тепла экзотермической реакции);

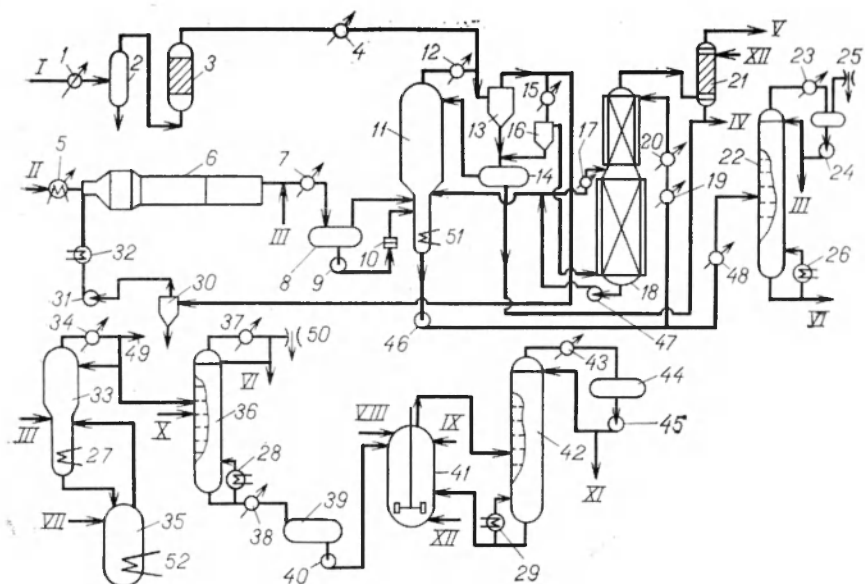


Рис. 23. Технологическая схема производства хлоропрена из дивинила:
 1, 4, 7, 12, 15, 17, 19, 20, 23, 34, 37, 38, 43, 48 — холодильники; 2, 8, 13, 14, 16, 30 — сепараторы; 3 — осушитель; 5, 32 — подогреватели; 6 — хлоратор; 9, 24, 31, 40, 45, 46, 47 — насосы; 10 — фильтр; 11, 22, 33, 36, 42 — ректификационные колонны; 18 — абсорбер; 21 — скруббер; 25, 49, 50 — вакуум; 26—29, 51, 52 — кипятильники; 35 — реактор изомеризации; 39, 44 — сборники; 41 — реактор дегидрохлорирования.
 I — дивинил; II — хлор; III — дихлорбутены; IV — HCl (кислота); V — в атмосферу; VI — хлорбутены; VII — катализатор; VIII — раствор NaOH; IX — ингибитор; X — водяной пар; XI — хлоропрен; XII — вода

этому способствует также турбулентный режим в зоне реактора. В дальнейшем скорость потока падает, что предотвращает обратное перемешивание. Реакцию ведут в избытке дивинила, добиваясь полного превращения хлора и поддерживая невысокую конверсию дивинила. В циркулирующем дивиниле содержится 2,5% инертных газов и 9,5% HCl; реакционноспособный хлор в нем должен отсутствовать. Выход основных продуктов реакции 3,4-дихлорбутена-1 и 1,4-дихлорбутена-2 составляет 90%. Побочные продукты — высшие хлориды, тетрахлорбутан.

Продукты реакции покидают хлоратор 6 и поступают в холодильник 7. Чтобы избежать загрязнения его полимерами, сначала производят «закалку» продуктов реакции холодным потоком дихлорбутенов. Из сепаратора 8 газовая и жидкая фазы через фильтр 10 раздельно поступают в ректификационную колонну 11, предназначенную для отделения непревращенного дивинила от дихлорбутенов. Кубовый остаток колонны 11 охлаждают, подают в колонну 22. Головной продукт колонны 11 охлаждается рассолом (12) и разделяется на фазы в сепараторе 13. Жидкий дивинил отделяют от соляной кислоты (14) и используют в качестве флегмы. Несконденсировавшиеся пары

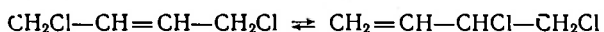
дивинила и HCl, покидающие сепаратор 13, направляют в сепаратор 30, откуда насосом 31 через перегреватель 32 направляют в хлоратор.

Чтобы избежать накопления HCl в системе, производят отдувку газов после сепаратора 13. Отдувочные газы поступают в холодильник 15, где охлаждаются; дивинил конденсируется и собирается в сепараторе 16, а затем в сепараторе 14. Несконденсировавшиеся газы из сепаратора 16 поступают в нижнюю часть абсорбера 18, который по всей высоте охлаждается рассолом. В качестве абсорбента применяют смесь дихлорбутенов. Максимальному извлечению способствует циркуляция абсорбента с помощью насоса 47 через холодильник 17; часть насыщенного абсорбента, содержащего 15% дивинила, подают в колонну 11. HCl и инерты проходят водяной скруббер 21, с низа которого отводится HCl-кислота.

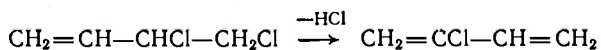
Смесь дихлорбутенов перегоняют в колонне 22, отбирая 90% от указанного потенциального содержания. Кубовый продукт колонны 22 — отход производства. Из смеси дихлорбутенов только 3,4-дихлорбутен-1 (30—35% от смеси) легко дегидрохлорируется в хлоропрен, поэтому его предварительно отделяют ректификацией от 1,4-дихлорбутена-2, который подвергают изомеризации.

Смесь дихлорбутенов поступает в вакуумную колонну 33, верхний продукт конденсируется в холодильнике 34, возвращается в колонну в виде орошения и поступает в вакуумную колонну 36, где 3,4-дихлорбутен-1 в присутствии ингибитора полимеризации отделяется от низкокипящих продуктов (моноклорбутен, хлоропрен, HCl).

Кубовый продукт колонны 33 — 1,4-дихлорбутен-2 — поступает в реактор изомеризации 35, в котором в присутствии катализатора превращается в 3,4-дихлорбутен-1:



Кипятильник реактора обеспечивает испарение образующегося 3,4-дихлорбутена-1, который затем посылают на дегидрохлорирование в хлоропрен:



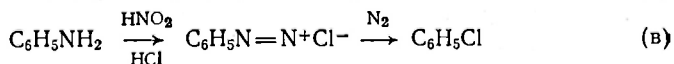
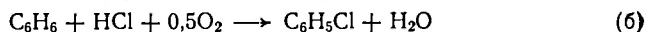
Выход хлоропрена во многом зависит от того, насколько эффективно предотвращается полимеризация хлоропрена. Применяется сплав, устойчивый к действию хлороводородной кислоты (продукты коррозии ускоряют полимеризацию). Дегидрохлорирование протекает под действием разбавленного раствора NaOH. Реактор дегидрохлорирования 41 — вертикальный цилиндрический сосуд, снабженный мешалкой, в который подают острый водяной пар для поддержания температуры и удаления хлоропрена из зоны реактора. Пары хлоропрена уходят сверху колонны 42.

Расходные коэффициенты на 1 т хлоропрена: дивинил — 0,80 т; хлор — 1,1 т; NaOH (каустическая сода) — 0,70 т; электро-энергия — 200 квт·ч. На 1 т хлоропрена, получаемого по бутадиеновому методу, приходится до 250 кг хлорорганических отходов, которые сжигают.

Хлоропрен применяется для получения полихлоропрена, состоящего в основном, из *транс*-1,4-звеньев. Мировые мощности полихлоропрена в 1983 году составили ~650 тыс. т [311, А6, с. 318]. Полихлоропрен может заменить натуральный каучук во многих областях применения, является стандартным в случаях, когда требуется повышенная масло-, тепло- и износостойкость (производство шлангов, рукавов, прокладок в бензиновых двигателях). Амортизирует вибрации лучше, чем натуральный каучук. В связи с этим, а также с учетом практической негорючести, применяется в самолетостроении. Уступая натуральному каучуку по сопротивлению электрическому току, используется тем не менее, в производстве кабельных оболочек, от которых требуется негорючесть, озоностойкость, бензомаслостойкость. Применяется для изготовления транспортных лент, резиновых клеев, фильтровального материала.

Хлорбензол

Возможен синтез хлорбензола по следующим химическим схемам: а) каталитическое хлорирование бензола; б) окислительное хлорирование бензола; в) синтез из анилина через реакцию диазотирования:



Хлорбензол можно получать электрохимическим синтезом при 40—60 °С в присутствии катализатора диметилформамида (А. с. 612923, СССР, 1976). Бензол хлорируют монооксидом хлора в присутствии кислот (Пат. 4327036, США, 1982).

Синтез хлорбензола из анилина промышленного значения не имеет. Окислительное хлорирование проводят при 235—245 °С в присутствии катализатора, состоящего из хлоридов меди и железа, осажденных на оксиде алюминия. Бензол, хлороводород и кислород в соотношении 10:2:3 направляют в реактор, в котором бензол превращается за один проход на 10—15%. Продукт хлорирования состоит из хлорбензола (95—98%) и ди-хлорбензола 3—5%; соотношение *п*- и *о*-изомеров 7:3.

Окислительное хлорирование бензола в хлорбензол проводят в кипящем слое катализатора ($\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью 250—400 м²/г) при 190—230 °С с использованием в качестве хлорирующего агента HCl, HCl+Cl₂ (Пат. 2367038,

Франц., 1978). Успешное хлорирование бензола проводят при 30—85 °С в присутствии гексаметилендиамина или гексаметилентетрамина (А. с. 650985, СССР, 1979), а также в газовой фазе при 150—200 °С в присутствии катализатора (Заявка 77631, Яп., 1982).

Возможно подвергать окислительному хлорированию контактный газ, выходящий из хлоратора прямого хлорирования бензола, что позволяет повысить единичную мощность одного агрегата. При получении хлорбензола на 1 т продукта в качестве отхода образуется 330 кг хлороводорода, из которого можно получить дополнительно до 0,9 т хлорбензола. Однако технико-экономический анализ показывает, что такой вариант переработки в хлорбензол реакционных газов, выходящих из реактора прямого хлорирования бензола, будет оправдан, во-первых, при необходимости увеличения мощности по хлорбензолу и отсутствию сбыва HCl-кислоты и, во-вторых, при условии, что в качестве сырья используется бензол, не требующий дополнительных затрат на очистку, и водяной пар от крупной ТЭЦ по цене вдвое меньшей, чем внутриваровской. Таким образом, увеличение расхода водяного пара необходимо компенсировать снижением прочих расходов при увеличении единичной мощности установки.

На рис. 24 представлена принципиальная технологическая схема процесса хлорирования бензола [264]. Бензол проходит колонну азеотропной осушки 4, сверху которой выходит азеотроп (91,2% бензола и 8,8% воды), после конденсации и охлаждения (5) расслаивающийся на бензол и воду в сепараторе 10, откуда водный бензол направляют на орошение колонны 4, а другая его часть возвращается на осушку (1). Снизу колонны 4 уходит осушенный бензол [0,001—0,003% (масс.) воды] и собирается в напорный бачок 6. Предварительная очистка бензола от сернистых соединений (CS_2 , тиофен) и тщательная осушка его обеспечивают повышенную активность катализатора. Осушка хлора до 0,04% влаги достигается пропусканием хлора через серную кислоту. Хлор в реактор подают через газовый затвор, исключающий попадание бензола в линию хлора при возможных прекращениях его подачи. Высота затвора должна быть не менее 11 м (от верхнего уровня реакционной массы в реактор). Хлор должен поступать под давлением не менее $0,1h + 0,02$ МПа (h — высота реакционной массы в реакторе, м). Резкие колебания давления хлора недопустимы. Желательно применять испаренный хлор. Наиболее распространен в качестве катализатора дешевый и доступный FeCl_3 . Часто применяют железную насадку; катализатор FeCl_3 в процессе генерируется. Хлоратор 7 заполняют стальными и керамическими кольцами, размером 25×25 мм или 50×50 мм. Верхняя часть реактора — полая выполняет функцию сепаратора. Количество FeCl_3 в реакционной массе не превышает 0,015%. В хлораторе 7 поддерживают температуру 76—83 °С. Вместе с

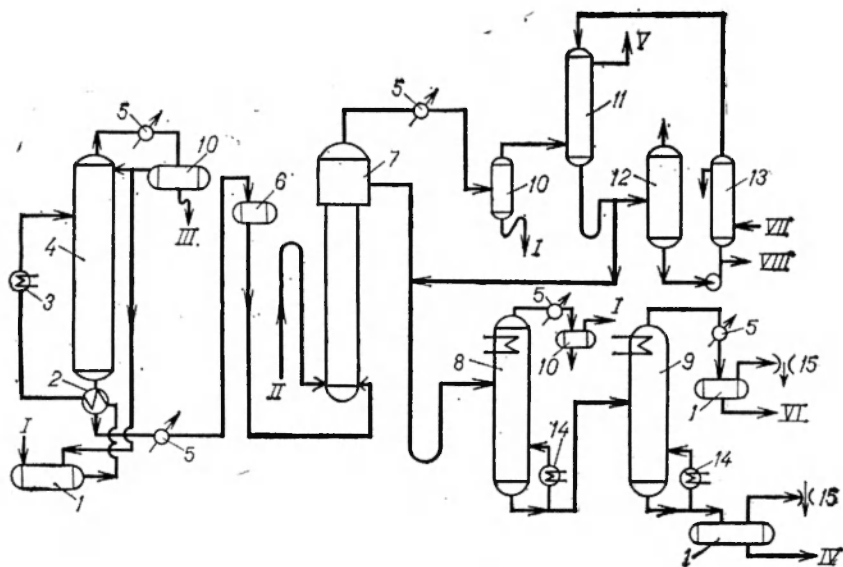


Рис. 24. Технологическая схема хлорирования бензола:

1 — емкость; 2, 3 — подогреватели; 4 — колонна азеотропной осушки; 5 — конденсатор; 6 — напорный бачок; 7 — хлоратор; 8, 9 — насадочные колонны; 10 — сепаратор; 11 — конденсатор смешения; 12 — сборник; 13 — холодильник; 14 — кипятильник; 15 — вакуум. I — бензол; II — хлор; III — вода; IV — полихлориды; V — HCl; VI — хлорбензол; VII — рассол; VIII — в аппарат 8

образовавшимся HCl сверху 7 уходит также значительное количество паров бензола (1,4—1,5 т на 1 т хлорбензола), что облегчает теплосъем в реакторе. Нужно отметить, что на 1 моль хлора, вступившего в реакцию, выделяется 92,11 кДж тепла. При повышении температуры увеличивается скорость хлорирования, но и содержание нежелательных полихлорбензолов. Оптимальное время пребывания газов в реакторе 9—10 с. Хлор реагирует полностью. Соотношение бензол : хлор поддерживают равным 3,5 : 1 (мол.). Производительность реактора составляет 250—300 кг хлорбензола в час с 1 м³ объема хлоратора.

Разработана математическая модель промышленного реактора хлорирования бензола, что позволило оптимизировать процесс [265]. Реакция развивается по схеме



Поскольку хлорбензол хлорируется в 8 раз медленнее, чем бензол (за счет дезактивации ароматического кольца под влиянием атома хлора), нет необходимости вводить в реакцию чрезмерный избыток бензола по отношению к хлору.

Для повышения селективности процесса ограничиваются невысокой степенью превращения бензола (до достижения плотности смеси 1,0 г/см³). Реакционная смесь, выходящая из рас-

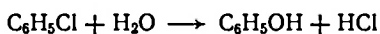
ширенной части реактора, содержащая 64—65% бензола, 33,5—34% хлорбензола, 1,5% полихлоридов, немного растворенных HCl и FeCl_3 , вместе с раствором, отбираемым из конденсатора 11, направляется на разделение в секцию ректификации (8, 9). Дистилляции предшествует промывка продуктов реакции от FeCl_3 и HCl обработкой в смесителях водным раствором NaOH (20—25 кг на 1 т хлорбензола) и сепарация от водной неорганической фазы (на схеме не показана). Колонны 8 и 9 — насадочные; в первой (8) отделяют бензол и воду, после чего бензол возвращается на азеотропную осушку (99,5% — бензол, 0,5% — хлорбензол); во второй (9) выделяют хлорбензол (температура верха $80 \pm 2^\circ\text{C}$ при 27 кПа, низа $138\text{—}142^\circ\text{C}$). Перегонка под вакуумом позволяет уменьшить расход водяного пара в кипятильнике колонны 9. Товарный продукт содержит не более 0,25% бензола и 0,3—1,1% полихлоридов.

Выделение бензола из газов, покидающих реактор, осуществляют двухступенчатым охлаждением (12, 13). Вначале газы охлаждают до 30°C (конденсируется до 90% бензола), а затем при -2°C (выделяется дополнительно 9% бензола).

Расход на 1 т хлорбензола: бензол — 0,798 т; хлор — 0,715 т; электроэнергия — 58 кВт·ч.

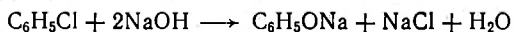
Производство хлорбензола в 1981 г. в США составило 130 тыс. т, в ФРГ — 97 тыс. т, в Японии — 34 тыс. т. Мощности в США в 1988 г. составили 168 тыс. т. Общая потребность в хлорбензоле в США — 100 тыс. т. Структура потребления, %: растворитель — 42; переработка в нитрохлорбензол — 32, в дифенилоксид и фенилфенолы — 15, в другие продукты — 11 [228; 311, А6, с. 354].

Гидролизом хлорбензола при $400\text{—}420^\circ\text{C}$ без давления в присутствии фосфатов кальция и меди получают фенол (по Рашигу):

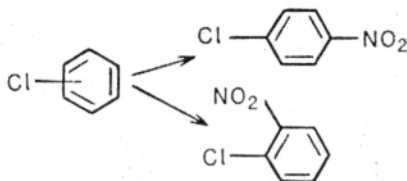


Формально образующийся HCl может быть использован повторно для получения хлорбензола окислительным хлорированием бензола. В реальном процессе необходимо восполнять потери HCl . Расход на 1 т фенола составляет 1,0 т бензола и 0,17 т хлороводорода. Недостатки метода — большая энергоемкость процесса, а также необходимость применять специальное коррозионно-устойчивое оборудование. В прошлом метод Рашига преобладал среди промышленных методов получения фенола, например в США. В дальнейшем метод потерял конкурентоспособность в связи с появлением эффективного способа получения фенола из кумола через стадию образования гидропероксида кумола. Переработка хлорбензола в фенол в целом утратила свое значение, и тем более потерял практическую ценность некаталитический щелочной гидролиз хлорбензола (400°C , давление более 30 МПа) или гидролиз его в присутст-

вии меди, как катализатора:



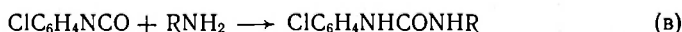
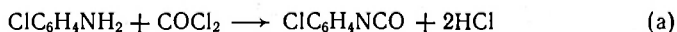
При нитровании хлорбензола нагреванием с азотной кислотой образуется смесь *o*- и *p*-изомеров:



При обработке хлорбензола эквивалентным количеством HNO_3 выход *o*-изомера снижается. Процесс ведут при $60-80^\circ\text{C}$ и отношении реактантов $\text{HNO}_3 : \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} = (0,2 \div 0,8) : 1$ (мол.), концентрация $\text{HNO}_3 \geq 95\%$ (Заявка 131943, Яп., 1983).

Хлорнитробензолы восстанавливают в хлоранилины — важнейшие промежуточные соединения для синтеза эффективных пестицидов. Восстановление осуществляют в жидкой фазе в присутствии катализаторов Pd/Ni на активированном угле [266]. Быстрее других изомеров восстанавливается *o*-изомер. Селективность процесса 96%.

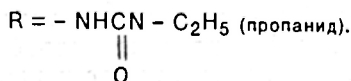
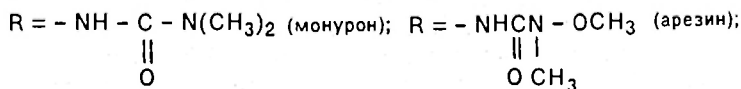
Хлоранилины превращают вначале в арилизоцианаты действием фосгена (а), а образующиеся арилизоцианаты конденсируют со спиртами и аминами (б, в):



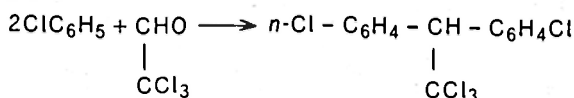
Превращение в изоцианаты возможно также при взаимодействии хлорнитробензолов с CO [267]. Хлоралкилкарбаматы общей формулы $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{X})\text{Y}$ применяют в качестве гербицидов и ретардантов:

	карбин	хлор-ИФК	МЕТ-2654
X:	H	H	$\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
Y:	$\text{COOC}=\text{CCH}_2\text{Cl}$	$\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$

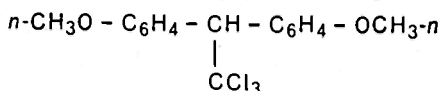
Эффективными гербицидами являются производные хлорарилмочевины $p\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$:



В присутствии олеума хлорбензол конденсируется с хлоралем, образуя известный инсектицид дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ)

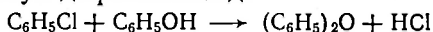


Длительное его использование привело к появлению резистентных штаммов насекомых. Обладая высокой персистентностью в растениях и организмах животных, он способен накапливаться в тканях, в связи с чем частично или полностью запрещен к применению. Его аналоги, не содержащие хлор в бензольном ядре, а также аналоги несимметричного строения не имеют указанных отрицательных свойств и используются в быту и в сельском хозяйстве; например, метоксипроизводные



не накапливаются в организме рыб [269], но сохраняют инсектицидную активность.

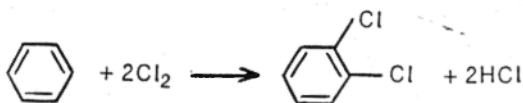
При относительно невысокой температуре (200—250 °С) в присутствии меди (или ее солей) хлорбензол взаимодействует с фенолом, образуя дифенилоксид:



Дифениловый эфир является термостойким теплоносителем.

Дихлорбензолы

Единственным практически значимым методом получения *o*-дихлорбензола можно считать прямое хлорирование бензола или хлорбензола



Принципиальная технологическая схема получения 1,2- и 1,4-дихлорбензолов приведена на рис. 25 [146, с. 375]. Сырьем служат отходы производства хлорбензола, имеющие состав: 3—5% хлорбензола; 55—60% 1,4-дихлорбензола, 35% 1,2-дихлорбензола, примеси трихлорбензола и смолообразных продуктов. Сырье «осветляют», подвергая отгонке до 130 °С (20 кПа) из стального эмалированного перегонного куба 1. После конденсации и охлаждения (2) смесь поступает на кристаллизацию в аппарат 3, снабженный рубашкой для охлаждения и мешалкой, при температуре 0 °С. Цикл кристаллизации составляет 5—6 ч. Выпавшие кристаллы *n*-дихлорбензола

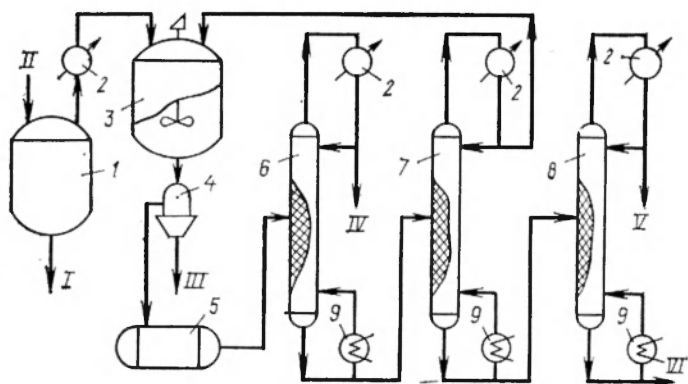


Рис. 25. Принципиальная схема производства 1,2- и 1,4-дихлорбензолов:
 1 — перегонный куб; 2 — холодильник; 3 — кристаллизатор; 4 — центрифуга; 5 — сборник;
 6, 7, 8 — ректификационные колонны; 9 — кипятильник.
 I — на сжигание; II — полихлориды; III — 1,4-дихлорбензол; IV — в производство хлор-
 бензола; V — 1,2-дихлорбензол; VI — на сжигание

отделяются на центрифуге 4. Маточный раствор (5% хлорбензола, 35—50% 1,4-дихлорбензола, 52—57% 1,2-дихлорбензола и 3% трихлорбензола) сливается в сборник 5, откуда подается в секцию ректификации (6—8). В колонне 6 выделяют хлорбензольную фракцию (70% хлорбензола, 30% дихлорбензола), которую возвращают в цех получения хлорбензола. В колонне 7 отгоняют под вакуумом основное количество *о*- и *п*-дихлорбензолов, направляемых повторно на кристаллизацию (3). В колонне 8 выделяют под вакуумом *о*-дихлорбензол (до 95% основного компонента), а остаток (в основном трихлорбензол), объединив с отходами из куба 1, подают на сжигание.

При жидкофазном хлорировании бензола (или хлорбензола) с использованием катализатора хлорида марганца при отсутствии в реакционной среде железа получается дихлорбензол с более высоким содержанием орто-изомера, чем при использовании обычных коммерческих катализаторов ($n/o = 1,4 : 1$ и более). Поскольку содержание железа не должно быть более 2 млн^{-1} , предпочтителен реактор, выполненный из стекла или никеля. В качестве катализатора применяют MnCl_2 . Одно из преимуществ процесса — невысокая чувствительность к влаге, что снимает необходимость тщательной осушки реагентов. Температура хлорирования $27\text{—}74^\circ\text{C}$. Соотношение изомеров дихлорбензола (n/o) в продукте хлорирования можно довести до 0,8.

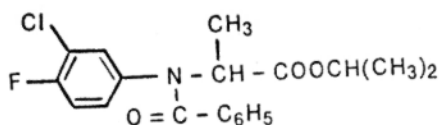
Предложена система кристаллизаторов с постепенно понижающейся температурой для эффективного выделения *п*-дихлорбензола из смеси изомеров. *п*-Дихлорбензол отделяют с помощью цеолита типа Y, содержащего ионы калия и серебра. Пропуская изомеры дихлорбензола через кремниевый цеолит $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, получают на выходе из колонны смесь *о*- и *п*-изомеров. Пропускают эту смесь через колонну, заполненную де-

алюминированным цеолитом NaY. Изомеры извлекают из колонны с помощью экстрагента, например высшим спиртом. Для разделения изомеров дихлорбензолов применяют экстрактивную дистилляцию с участием диолов или замещенных анилинов.

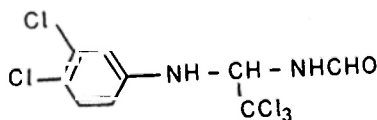
Дихлорбензолы можно получать окислительным хлорированием бензола или хлорбензола при 285—295 °C в присутствии катализатора, состоящего из CuCl₂, LiCl, PbO в соотношении 1:(0,5÷0,7):(0,02÷0,04) на алюмосиликатном носителе. Установлено, что для предупреждения коррозии *о*-дихлорбензол должен содержать не более 100 млн⁻¹ воды. Производство *о*- и *п*-дихлорбензолов в 1981 г. составило в США 56 тыс. т, в ФРГ — 34 тыс. т, а в Японии — 25 тыс. т.

Мощность по *о*-дихлорбензолу в 1987 г. в США составила 36,24 тыс. т, а потребность в 1986, 1987 и 1991 гг. (оценка) соответственно 20,4; 20,4 и 20,5 тыс. т. Области потребления *о*-дихлорбензола в США распределяются следующим образом (%): органический синтез (в основном, гербициды на основе хлоранилинов) — 90; толуолдизоцианата — 5; на другие цели — 5 [240; 244; 311, А6, с. 354].

о-Дихлорбензол обладает инсектицидными свойствами. При действии нитрующей смеси *о*-дихлорбензол легко превращается в нитропроизводное, в основном 3,4-дихлорнитробензол с небольшой примесью 2,3-изомера. После восстановления нитрогруппы до аминогруппы получают соответствующий дихлоранилин, структура которого входит в состав некоторых гербицидов, например, карахола и барнона. Карахол применяется для борьбы с овсянкой в посевах яровой пшеницы, барнон — в посевах ячменя; оба малотоксичны для пчел и других насекомых, барнон среднетоксичен для рыб.



барнон



имугон

Фунгицидными свойствами обладает имугон. Из 3,4-дихлоранилина получают также циклические пестициды, например гербициды метазол и ронстар. Метазол предложен для борьбы с сорными травами и некоторыми двудольными сорными расте-

ниями при предвсходовой обработке хлопчатника, картофеля и некоторых других культур, после всходов сорных растений в плодовых и цитрусовых насаждениях, в луке; не токсичен для пчел и других насекомых. Ронстар рекомендован для борьбы с сорными растениями при возделывании риса, в садах и виноградниках, в посевах сои, в хлопчатнике и на некоторых других культурах; используется как при довсходовом, так и при после-всходовом способе обработки; мало токсичен для пчел и других насекомых.

Хлоранилины являются исходными веществами для синтеза хлорарилформамидов — акарицидов против резистентных к фосфорорганическим препаратам популяций клещей (Пат. 3255247, США, 1964).

Мощность по *n*-дихлорбензолу в 1987 г. в США составила 58,89 тыс. т, а потребность в 1986, 1987, 1991 г. (оценка), соответственно 33,5, 34,9 и 38,8 тыс. т. Структура потребления, %: специальные дезодоранты — 34; 1,2,4-трихлорбензол — 9; полифениленсульфидные смолы — 27; экспорт — 30 [240; 244; 311, А6, с. 354].

Для предотвращения слеживания *n*-дихлорбензола применяют добавки силиконового масла (Заявка 1340037, Яп., 1983).

Разработан способ получения *n*-хлорстирола из *n*-дихлорбензола с помощью реакции Гриньяра, являющийся первым в мировой промышленной практике. Мономер пригоден для получения ионообменных мембран, макромолекулярных функциональных мембран, фоточувствительных полимеров, фармацевтических и сельскохозяйственных препаратов [270].

Три- и тетрахлорбензолы

Из методов получения 1,2,4-трихлорбензола только два имеют практическое применение: 1) каталитическое хлорирование бензола (хлорбензола, *o*- или *n*-дихлорбензола) в жидкой фазе; чистый 1,2,4-трихлорбензол, получаемый хлорированием бензола, выделяют из смеси изомеров охлаждением реакционной смеси до 2—17 °С (А. с. 175316, ЧССР, 1978); 2) термическое или под действием щелочных реагентов дегидрохлорирование гексахлорциклогексана (гексахлоран).

В обоих случаях 1,2,4-изомер преобладает в продукте дегидрохлорирования (см. «Гексахлорциклогексан»). Кроме водных растворов щелочи применяют также спиртовые растворы (C_2H_5OH , *изо*- C_3H_7OH), при этом реакция идет быстрее, а температуру процесса можно понизить до температуры кипения растворителя. В качестве катализаторов рекомендуются карбонаты металлов I группы или их смеси (Пат. 122891, ПНР, 1979), четвертичные аммониевые соли $R^1R^2R^3R^4NX$ (где R^1 , R^2 , R^3 , R^4 — алкил, аралкил, циклоалкил или полиоксипалкильные группы, X — анион), в количестве 3% (мол.) при 90—100 °С (Пат. 110385, ПНР, 1981), катамин (А. с. 1065398, СССР, 1984).

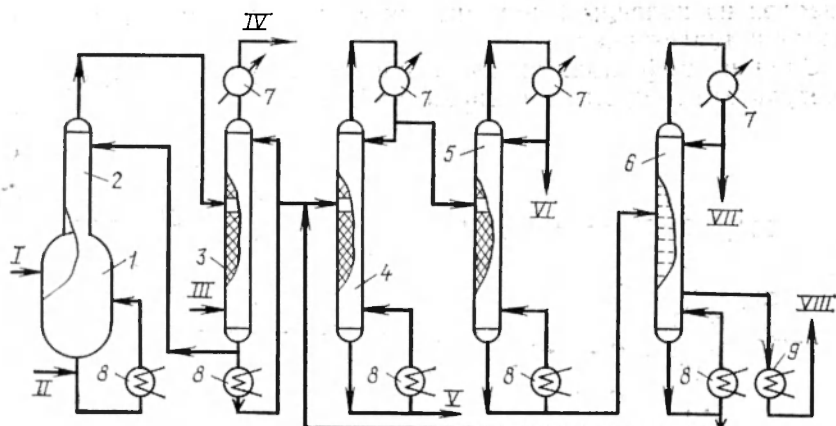


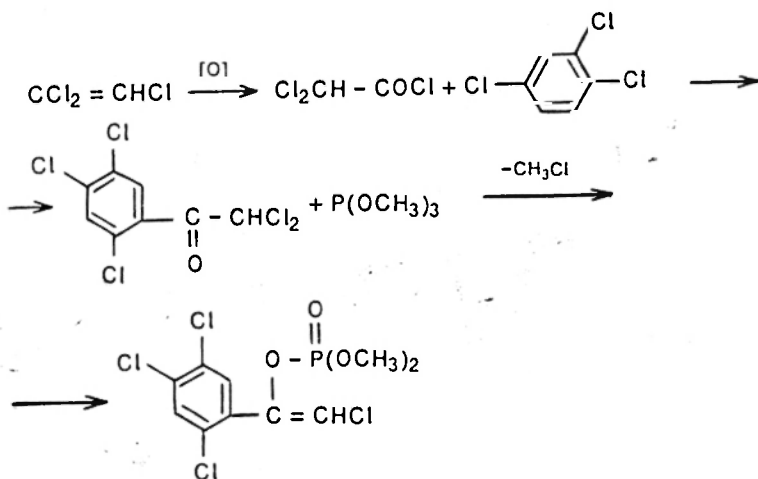
Рис. 26. Принципиальная схема получения 1,2,4-трихлорбензола:

1 — реактор; 2, 4, 5, 6 — ректификационные колонны; 3 — конденсатор; 7 — холодильник;
 8 — кипятильник; 9 — подогреватель.
 I — «нетоксичные» изомеры гексахлорана; II — хлор; III — воздух; IV — на абсорбцию;
 V — на сжигание; VI — моно- и дихлорбензолы; VII — 1,2,4-трихлорбензол; VIII — смесь
 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов

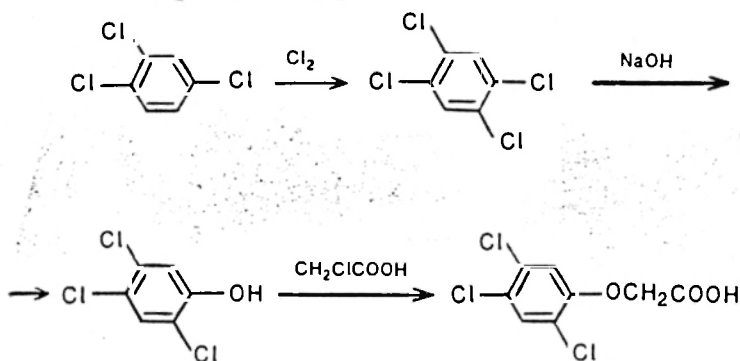
Принципиальная схема получения 1,2,4-трихлорбензола приведена на рис. 26 [146, с. 403]. Смесь гексахлорана и трихлорбензола (1:1) подогревают и направляют на удаление метанола в колонну, где при 60—80 °С отгоняют пары метанола в воды, которые затем нейтрализуют и отводят с установки (на схеме не показана). Суспензия «нетоксичных» гексахлоранов в трихлорбензоле-сырце поступает в реактор 1, снабженный выносным подогревателем, где в качестве теплоносителя используют дитоллилэтан. Процесс, протекающий при 240—260 °С, ускоряют небольшими добавками хлора (мольное соотношение гексахлоран:хлор=20:1), что допускает к тому же некоторое повышение температуры. В ректификационной колонне 2, орошаемой трихлорбензолом-сырцом, гексахлоран отделяют от трихлорбензола. В конденсаторе смешения 3 орошаемый охлажденный до 30 °С трихлорбензол отделяют от HCl. Этому способствует подача осушенного воздуха в нижнюю часть конденсатора смешения. Выходящий из конденсатора 3 HCl (1,36 т/т 1,2,4-трихлорбензола) направляют на абсорбцию для получения 30%-й HCl (кислоты). Трихлорбензол-сырец далее разделяется в секции ректификации. В колонне 4 отделяют высококипящие остатки (тетра-, пента- и гексахлорбензолы), направляемые на сжигание; в колонне 5 — моно- и дихлорбензолы, а в колонне 6 — товарный 1,2,4-трихлорбензол. В нижней части из паровой фазы отбирается смесь 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов (60—80% первого) в количестве 1,25 т на 1 т целевого продукта. Из куба колонны 6 выводят высококипящие компоненты и смолы, которые возвращают в колонну 4. Смесь трихлор-

бензолов из колонны 6 находит применение в качестве растворителя и диэлектрика.

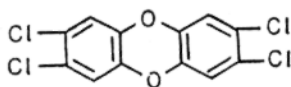
Один из эффективных инсектицидов «гардона» получается в результате следующих превращений:



1,2,4-Трихлорбензол является сырьем для синтеза 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты



гербицида, известного под названием «agent orange». Его применение во время войны во Вьетнаме привело к катастрофическим для экологии района последствиям [37, с. 268], что объясняют наличием в нем примеси 2,3,7,8-тетрахлордибензодиксина:



Применяется 1,2,4-трихлорбензол также для синтеза диэлектрических жидкостей совтол-10, ТМ-35 (см. «Совтол»).

1,3,5-Трихлорбензол получают из 1,3,5-тригалогенбензола, содержащего 1—3 атома брома и 0—2 атома хлора, хлорированием в паровой фазе при 280—500 °С (Заявка 2472552, Франц., 1981). Его можно синтезировать хлорированием *m*-дихлорбензола при 400—500 °С. (Заявка 92227, Яп., 1981). Симметричный 1,3,5-трихлорбензол получают изомеризацией других трихлорбензолов при повышенной температуре в присутствии $AlCl_3$ и муравьиной кислоты (Заявка 3134726, ФРГ, 1981). На основе 1,3,5-трихлорбензола реакцией с аммиаком получают 3,5-дихлоранилин, на основе которого получают новый класс фунгицидов, особенно эффективных в борьбе против белой и серой гнили:

диметахлон

ронилан

СУМИЛЕКС

ровраль

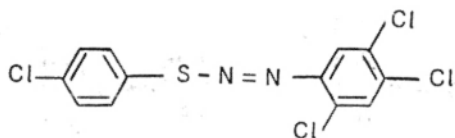
Для освобождения от примеси 1,2,3,4-тетрахлорбензола кристаллы промывают горячей водой. Легкоплавкий «рядовой» 1,2,3-изомер при такой операции отмывается. В качестве катализатора хлорирования 1,2,4-трихлорбензола в целевой продукт предлагаются кислоты Льюиса и сокатализатор, например иодарил с общей формулой $X-C_6H_4-I$, где X — заместитель, обладающий меньшим сродством к электрону, чем водород (Пат. 4186153, США, 1983); можно также использовать полимерное соединение, содержащее конденсированные бензольные кольца (Пат. 4205014, США, 1980).

Удельные затраты по сырью и энергии в производстве тетрахлорбензола: полихлориды производства хлорбензола, хлорбензол технический, *n*-дихлорбензол, всего — 1395 кг; хлор — 1700 кг; NaOH — 100 кг; железный катализатор — 1,5 кг; водяной пар — 126 ГДж; вода — 940 м³, электроэнергия — 860 кВт·ч; холод — 0,045 ГДж.

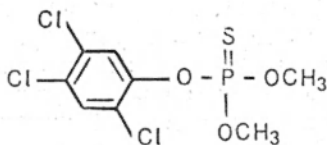
1,2,4,5-Тетрахлорбензол обладает гербицидными свойствами. Наибольший интерес представляет гидролиз 1,2,4,5-тетрахлорбензола в 2,4,5-трихлорфенол, который является инсектицидом и фунгицидом. Процесс ведут при 140—160 °C под давлением, применяя метанольный раствор щелочи.

2,4,5-Трихлорфеноксиуксусная кислота является эффективным гербицидом (см. 1,2,4-трихлорбензол). Интенсивное гербицидное действие препаратов группы хлорфеноксикарбоновых кислот, их солей и эфиров обусловлено их способностью ингибировать транспорт ауксинов.

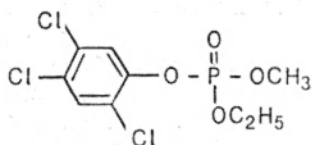
Аммонолиз 1,2,4,5-тетрахлорбензола приводит к 2,4,5-трихлоранилину, ценному полупродукту в синтезах пестицидов. После диазотирования он конденсируется с *n*-хлортиофенолом, образуя соединение



которое входит в состав акарицида милбекс [271]. На основе 2,4,5-трихлорфенола осуществляют синтез других пестицидов типа галогенфенилтиофосфатов, например, обладающих инсектицидными и акарицидными свойствами.

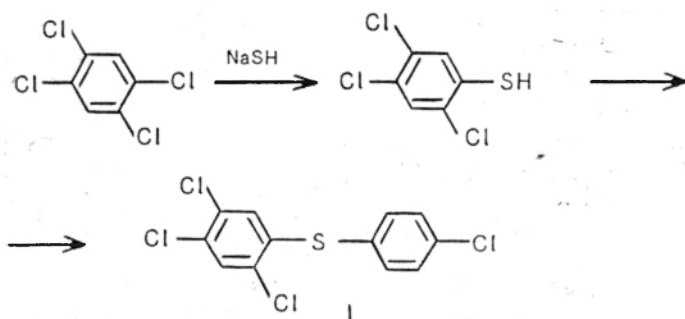


трихлорметафос (тролен)

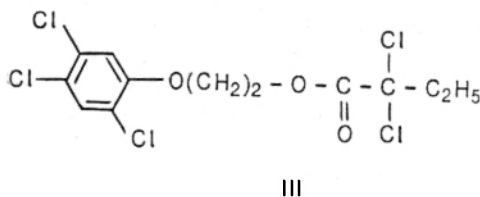
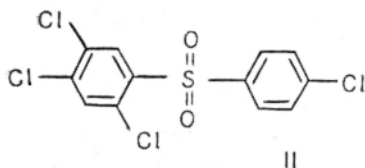


трихлорметафос-3

От 1,2,4,5-тетрахлорбензола легко перейти к тиофенолам — исходным веществам для получения ряда пестицидов, например акарицида тетрасул (I)



2,4,5-Трихлортиофенол, окисляясь, образует соответствующую сульфокислоту, структурный фрагмент которой входит в состав известного акарицида теодина (II). На основе 2,4,5-трихлорфенола синтезируют β -(2,4,5-трихлорфенокси)этиловый эфир (III) с нематоцидными свойствами



Трихлорфенолят меди является эффективным фунгицидом.

Гексахлорбензол

Промышленное производство гексахлорбензола основано на хлорировании смеси 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов в паровой фазе. В виде сырья иногда привлекаются дихлорбензолы (изомеры 1,2- и 1,4-). Принципиальная технологическая схема производства гексахлорбензола приведена на рис. 27 [146, с. 439]. Трихлорбензол, полученный утилизацией нетоксичных гексахлоранов, переводят в парообразное состояние в испарителе 1 и вместе с избытком хлора после смешения подают в кожухотрубный реактор 2, в трубках которого находится стационарный слой катализатора, а в межтрубном пространстве цирку-

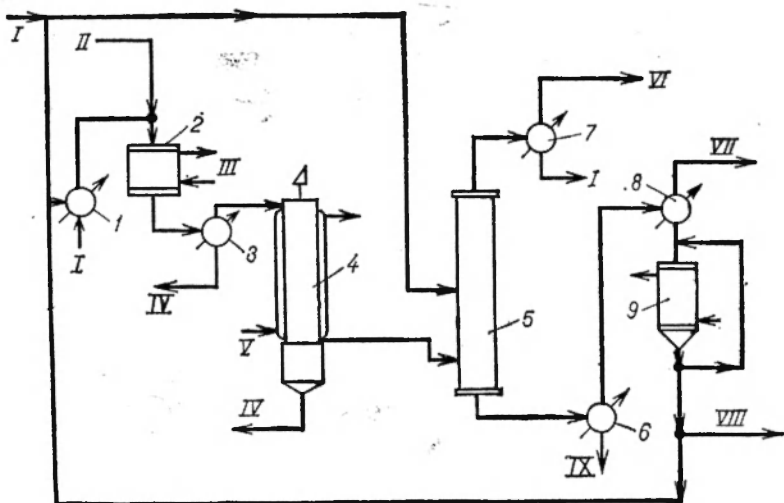


Рис. 27. Схема производства гекса- и тетрахлорбензола:

1, 6 — испарители; 2 — реактор; 3 — теплообменник; 4 — кристаллизатор; 5 — насадочная колонна; 7, 8 — конденсаторы; 9 — кристаллизатор.
 I — трихлорбензол; II — хлор; III — высокотемпературный органический теплоноситель;
 IV — гексахлорбензол; V — вода; VI — хлороводород на абсорбцию; VII — на санитарную очистку; VIII — тетрахлорбензол; IX — на сжигание

лирует высокотемпературный теплоноситель, с помощью которого снимают тепло реакции. Производительность катализатора 1 кг продукта с 1 кг катализатора в 1 ч. Выходящая из реактора 2 парогазовая смесь содержит целевой продукт, хлороводород и избыточный хлор. Конденсацию паров гексахлорбензола осуществляют в две ступени. Вначале реакционную смесь на выходе из реактора охлаждают до 230—240 °С в трубчатом теплообменнике 3, что вызывает конденсацию гексахлорбензола. На второй ступени в аппарате 4, представляющем собой пленочный кристаллизатор с принудительным удалением кристаллов с поверхности теплообмена, получают кристаллический продукт, применяя в качестве хладагента воду при температуре 30—50 °С. Гексахлорбензол-сырец содержит более 95% основного компонента. Хлороводород, хлор и отдувочные газы поступают в колонну 5, орошаемую трихлорбензолом. Колонна предназначена для паров и пыли кристаллов гексахлорбензола, увеличенных паровым потоком, связывания избыточного хлора взаимодействием с трихлорбензолом, и концентрирования тетрахлорбензолов. Из кубовой части колонны уходит жидкость, содержащая до 60% тетрахлорбензолов; из нее можно выделить товарный 1,2,4,5-тетрахлорбензол различными способами, например фракционной плавкой после предварительного осветления (8). Остальные полихлориды бензола возвращают в процесс синтеза гексахлорбензола, а промежуточную фракцию направляют в кристаллизатор. Учитывая, что в качестве сырья

применяются отходы производства линдана, процесс можно считать высокоэкономичным. Газообразный HCl направляют на получение товарной хлороводородной (соляной) кислоты. Смолистые остатки из испарителя б обезвреживают сжиганием (см. «Гексахлорциклогексан»).

Гексахлорбензол можно рекуперировать из отходов производства хлорированных растворителей охлаждением до 5 °С остаточных продуктов, фильтрацией с последующей перекристаллизацией из CCl₄. Получают гексахлорбензол 99%-й чистоты (Пат. 75548, СРР, 1980).

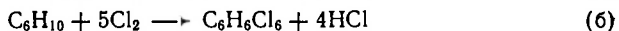
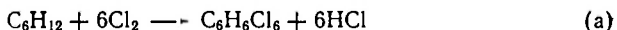
На производство 1 т гексахлорбензола расходуют: трихлорбензол — 0,85 т; хлор — 0,822 т; NaOH — 1,45 т; дитоллимтан — 20 кг; Na₂S — 40 кг; электроэнергия — 290 кВт·ч.

Обладая фунгицидными свойствами, гексахлорбензол является компонентом почвенных фунгицидов и протравителем семян (средство против ржавой головни). Является сырьем для получения пентахлорфенола и его натриевого производного (см. Пентахлорфенол).

В 1976 г. в США получали 4305 т гексахлорбензола, из которых только 210 т использовали в качестве пептизатора в производстве стирола, нитрозокаучука и как фунгицид, а остальное сжигали или сбрасывали в отвал [272]. Данные о загрязнении окружающей среды при использовании гексахлорбензола и о развитии заболеваний у людей при контакте с ним приведены в сообщении [273]. Предлагается метод количественного извлечения гексахлорбензола из сточных вод [274]. Гексахлорбензол, реагируя с амидом или алкоголятом щелочного металла в присутствии комплексообразователя, превращается в 1,3,5-трихлорбензол (Заявка 25058717, Франц., 1982).

Гексахлорциклогексан

Принципиально возможны три метода получения гексахлорциклогексана (ГХЦГ): а) хлорирование циклогексана; б) хлорирование циклогексена; в) хлорирование бензола:



Только третья реакция представляет интерес для промышленной реализации, так как первые две базируются на достаточно дефицитном и дорогостоящем сырье и к тому же значительно менее изучены. Хлорирование бензола могут инициировать добавки неопределенных соединений, химических инициаторов, ультрафиолетовый свет или γ-излучение. Наибольшее распространение получило инициирование ультрафиолетовым светом. Процесс ведут при температуре, близкой к нормальной. При повышении температуры более активно протекают побочные реакции, а при понижении ее не только снижается скорость основ-

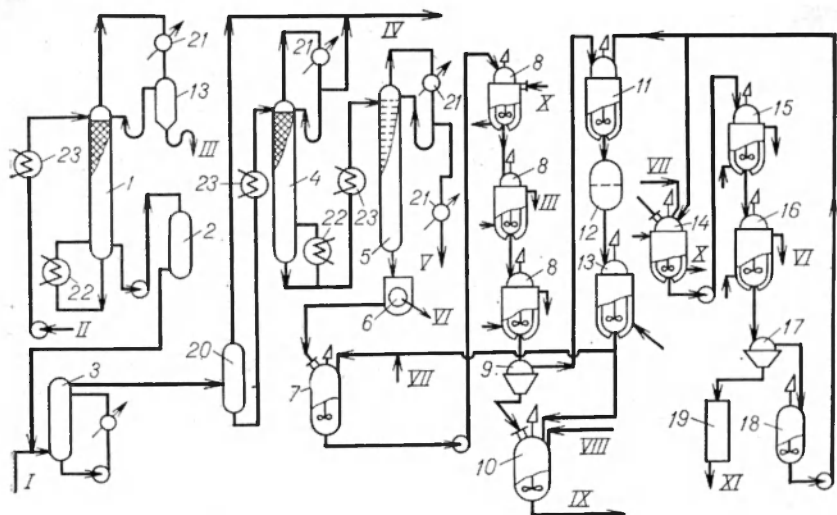
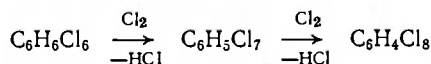


Рис. 28. Принципиальная схема получения линдана:

1, 4, 5 — ректификационные колонны; 2, 13, 18 — сборники; 3 — реактор; 6, 11, 16 — кристаллизаторы; 7, 10, 14 — смесители; 8, 15 — экстракторы; 9, 17 — центрифуги; 12 — друк-фильтр; 19 — сушилка; 20 — сепаратор; 21 — холодильник; 22 — кипятильник; 23 — подогреватель.
I — хлор; II — бензол; III — вода; IV — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и HCl ; V — влажный бензол; VI — заcloженная вода; VII — метанол; VIII — трихлорбензол; IX — «нетоксичные» гексахлорциклогексаны; X — водяной пар; XI — линдан

ного процесса, но и становится возможной нежелательная кристаллизация бензола. Установлено, что железо ингибирует процесс и катализирует реакции замещения. Желательно применять растворитель или останавливать реакцию, не доводя до образования концентрированных растворов гексахлорциклогексана. В противном случае гексахлорциклогексан превращается дальше в гепта- и октахлорциклогексан:



Наибольшей инсектицидной активностью обладает γ -изомер ГХЦГ (линдан). Принципиальная технологическая схема производства линдана представлена на рис. 28 [146, с. 434]. Перед подачей в реактор фотохимического хлорирования 3 бензол проходит осушку азеотропной перегонкой в колонне 1. Сверху колонны 1 уходит азеотроп при 69°C (8,83% воды), который после конденсации и охлаждения разделяется в сепараторе на влажный бензол и воду.

Верхний слой возвращается на осушку и используется частично на орошение колонны 1. Снизу колонны 1 уходит осушенный бензол, который собирается в сборник 2, откуда дозируется в реактор 3, в котором при ультрафиолетовом освещении в жидкой фазе происходит реакция присоединения хлора к бензолу, приводящая к образованию смеси изомеров гексахлорцикло-

логексана. Реактор 3 — аппарат колонного типа, освинцованный изнутри (для подавления заместительного хлорирования под действием железа, а также для защиты реактора от коррозии); по всей его высоте установлены ртутно-кварцевые лампы в защитных футлярах из тугоплавкого стекла. Тепло реакции снимают с помощью выносного холодильника, в котором циркулирует рассол.

Скорость реакции пропорциональна корню квадратному из величины интенсивности облучения. В верхнюю часть реактора постоянно подают азот, что предотвращает возможное самопроизвольное взрывное развитие реакции в зоне, в которой отсутствует охлаждение; 15—17%-й раствор гексахлорциклогексанов в бензоле, содержащий кроме того, 1,5—2,0% непревращенного хлора и немного HCl, поступает в колонны 4 и 5, где продукт в виде жидкого расплава отделяется от кислых газов и бензола.

Бензол проходит цикл азеотропной осушки, рециркулирует, а газы сверху колонны 4 направляют на адсорбцию для получения соляной кислоты. Для выделения линдана (γ -изомера) из смеси изомеров, которые сходят в виде чешуек с кристаллизатора (6); к ним добавляют метанол и маточный раствор со стадии выделения обогащенного γ -изомером гексахлорциклогексана. Смесь проходит последовательно экстракторы 8, где выдерживается при перемешивании, а затем поступает на центрифугу 9. Технический гексахлорциклогексан содержит 53—70% α -изомера; примеси других изомеров составляют: β — от 3 до 14%, γ — от 11 до 18%, δ — от 5 до 10%; остальные изомеры — от 3 до 5%; присутствуют также гептахлорциклогексан (3—4%) и октахлорциклогексан (0,5—1,0%). Удаляют α - и β -изомеры, ограничено растворимые в CH_3OH («нетоксичные» изомеры). Их смешивают с трихлорбензолом (10) и в виде суспензии направляют в производство трихлорбензола. Маточный раствор поступает на кристаллизацию линдана в аппарат 11. Суспензию делят на друк-фильтре 12. Обогащенный γ -изомером продукт и вторичный маточный раствор после выделения γ -изомера подвергают вторичной обработке метанолом (14), экстракции (15), кристаллизации (16), центрифугированию (17) и сушке (19). Часть маточного раствора после центрифугирования в 17, возвращается на кристаллизацию первой ступени (11), а его остаток рециркулирует. Товарный линдан содержит не менее 99% γ -изомера. На 1 т линдана на установке побочно получают 10,4 т «нетоксичных» изомеров, направляемых на получение трихлорбензола.

Расход сырья, реагентов и энергоресурсов на 1 т линдана: бензол — 2,65 т; хлор жидкий — 7,1 т; холод (-20°C) — 74,3 ГДж; электроэнергия — 4500 кВт·ч; вода оборотная — 4,66 тыс. м³; водяной пар — 134,4 ГДж.

γ -Изомер гексахлорциклогексана, имеющий ориентацию атомов хлора в молекуле «аааааа», относится к инсектицидам ком-

плексного действия и превосходит в этом отношении в 500—10 000 раз все другие 8 изомеров (наряду с невысокими кумулятивностью и токсичностью по отношению к теплокровным животным). Применяется в качестве добавки к протравителям семян, а также как сокомпонент для борьбы с колорадским жуком. Производство линдана сдерживается до настоящего времени, необходимостью утилизации «нетоксичных» изомеров. Выход линдана не превышает 12%, а количество его изомеров достигает 10—12 т на 1 т обогащенного гексахлорана. Сжигание их связано с большими капиталовложениями, а захоронение невозможно с точки зрения экологии [275].

В то же время гексахлоран легко превращается в смесь трихлорбензолов при 300—350 °С или в присутствии щелочи, причем в основном в 1,2,4- и 1,2,3-изомеры. Продукт термического дегидрохлорирования состоит на 75—80% из 1,2,4-изомера, а в продукте щелочного дегидрохлорирования его до 90%. 1,3,5-изомер практически отсутствует. В условиях межфазного катализа процесс щелочного дегидрохлорирования ускоряется значительно [276, 277].

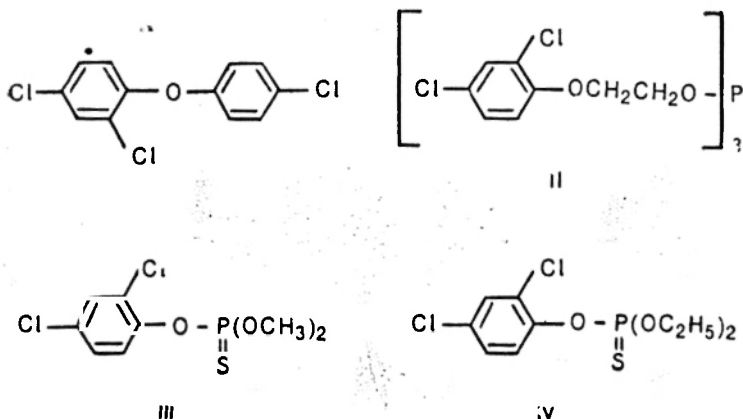
После газофазного дегидрохлорирования нетоксичных образуются HCl-газ, из которого получают 30—32%-ю хлороводородную (соляную) кислоту с примесью хлорбензолов менее $2 \cdot 10^{-3}$, а также небольшое количество легкой фракции. Легкокипящие компоненты (бензол, моно- и дихлорбензол) подают на получение гексахлорбензола (основной продукт установки).

Трихлорбензол (смесь 1,2,4- и 1,2,3-изомеров) посылают на щелочную обработку с целью получения продукта, пригодного для производства жидких диэлектриков; тяжелые компоненты направляют на выделение 1,2,4,5-тетрахлорбензола. Технический трихлорбензол хлорируют в стационарном слое катализатора при сьеме гексахлорбензола 1 кг с 1 кг катализатора в час [278]. Гексахлорбензол далее гидролизуют до пентахлорфенола, водной щелочью при температуре выше 200 °С под давлением (А. с. 289074, СССР, 1971). Экономичность такого варианта определяется в первую очередь дешевизной сырья (условная цена нетоксичных изомеров гексахлорана в нашей стране равна 20 руб/т). Количество побочных продуктов 10 кг на 1 т нетоксичных изомеров. Энергозатраты определяются главным образом расходом тепла на процесс дегидрохлорирования «нетоксичных» изомеров гексахлорана, но технологическим комбинированием этой стадии со стадией хлорирования можно утилизировать значительное количество тепла, выделяющегося при исчерпывающем хлорировании [275].

Удельный расход сырья и энергоресурсов в процессе получения трихлорбензола из «нетоксичных» изомеров гексахлорциклогексана: «нетоксичные» изомеры — 2,0 т; каустическая сода NaOH — 0,8 т; электроэнергия — 430 кВт·ч; водяной пар — 8,4 ГДж.

Щелочным гидролизом «нетоксичных» изомеров гексахлорциклогексана получают смесь дихлорфенолов, содержащих 25% 2,4-дихлорфенола (2,4-дихлорфенол с выходом 98% получают прямым хлорированием фенола в жидком SO_2 при температуре ниже температуры кипения растворителя в условиях, исключающих образование 2,6-дихлор- и 2,4,6-трихлорфенола). Структурный фрагмент 2,4-дихлорфенола входит в состав многих пестицидов, которые применяются, например, для борьбы с сорными травами:

- I — 2,4,4-трихлордифениловый эфир (гербицид);
 II — трис(2,4-дихлорфеноксиэтил)фосфит (гербицид);
 III — О-метил-о-(2,4-дихлорфенил)метилтиофосфат (инсектицид);
 IV — О,О-диэтил-о-(2,4-дихлорфенил)тиофосфат (нематодид).

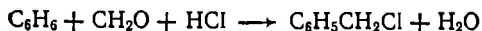


Кроме указанных соединений из «нетоксичных» изомеров получают: 2-метокси-3,6-дихлорбензойную и 2-метокситрихлорбензойную кислоту, гексахлорциклогексенон (гербицид), трихлординитробензол (фунгицид); тетрахлорбензохинон, пентахлорнитробензол (протравители семян); гексахлордиоксидифенилметан (антисептик); 1,2,4,5-тетрахлорнитробензол (ингибитор прорастания картофеля); 2,4,5-трихлортиофенол (полупродукт для синтеза ренацита) и другие пестициды. При получении всех этих продуктов могут образовываться диоксины.

Бензилхлорид

Известно несколько способов получения бензилхлорида.

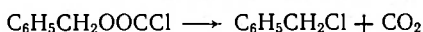
1. Хлорметилирование бензола под действием формалина, триоксина, хлорметилового или дихлордиметилового эфира и хлороводорода в присутствии протонных кислот H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl или кислот Льюиса ZnCl_2 , SnCl_4 , SbCl_5 с выходом 60—70%:



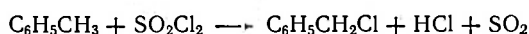
Ввиду известных недостатков реакции хлорметилирования метод применяется в основном как препаративный.

2. Взаимодействие бензильного спирта с хлороводородом с выходом до 70%; с PCl_3 и ZnCl_2 с выходом 60%; с AlCl_3 в петролейном эфире с выходом 40%. Способ не имеет самостоятельного значения, так как бензильный спирт получают из бензилхлорида, к тому же бензильный спирт дороже бензилхлорида.

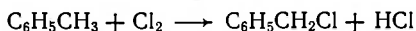
3. Нагревание бензилхлорформата и дибензильного эфира с PCl_5 , бензилбензоата с SO_2Cl_2 с выходом до 50%:



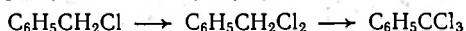
4. Хлорирование толуола сульфурилхлоридом в присутствии пероксидов с выходом до 75% или в присутствии ацетилхлорида:



5. Фотохимическое хлорирование толуола [279] или в присутствии химических инициаторов:



Концентрация бензилхлорида в реакционной смеси не должна превышать 30%. В противном случае начинается накопление бензальхлорида и бензотрихлорида, которые трудноотделимы от основного продукта и могут ухудшить его качество:



Принципиальная технологическая схема получения бензилхлорида представлена на рис. 29 [32, с. 111]. Толуол и хлор не должны содержать Fe^{III} , чтобы исключить образование хлортолуола; поэтому их тщательно очищают: толуол — перегонкой в колонне I, а хлор, предварительно осушенный над H_2SO_4 , —

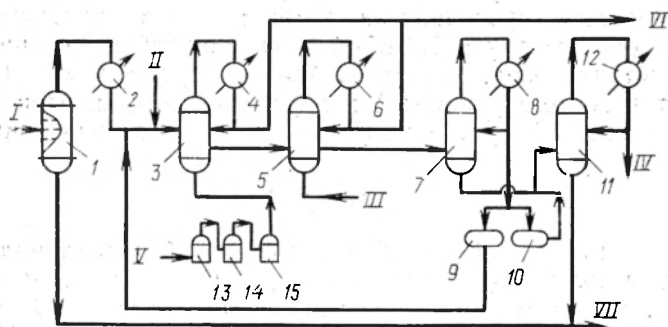


Рис. 29. Принципиальная схема получения бензилхлорида:

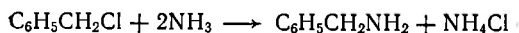
1, 7, 11 — колонны; 2, 4, 6, 8, 12 — холодильники; 3 — реактор; 5 — аппарат для удаления кислых газов; 9, 10 — сборники; 13, 14, 15 — фильтры.
I — толуол; II — инициатор; III — азот; IV — бензилхлорид; V — хлор; VI — на очистку; VII — на термическое обезвреживание

пропусканием через фильтры 13, 14, 15, заполненные стекловатой и стекловолокном. Колонна 1 изнутри эмалирована или освицована. Часть головного продукта колонны 1 через холодильник 2 возвращают в колонну в качестве орошения, а другую направляют в эмалированный реактор 3, где при 60—80 °С с добавками порофора проводят инициированное хлорирование. Тепло реакции снимают в выносном холодильнике 4, а также в водяной рубашке реактора. Во избежание накопления большого количества побочных продуктов поддерживают конверсию толуола не более 50%, что соответствует плотности реакционной массы 0,965 г/см³. Далее схема работает как непрерывная. Реакционная смесь, состоящая из 44—48% толуола, 47—51% бензилхлорида, 3—4% бензальхлорида, 0,2—0,5% хлортолуолов, 0,2—0,5% хлорбензилхлорида, направляется на продувку азотом (5) от HCl и Cl₂. Нейтральный бензилхлорид-сырец перегоняют под уменьшенным давлением (67—94 кПа) в колоннах 7 и 11, заполненных кольцами Рашига. В колонне 7 отделяется непревращенный толуол, который из холодильника 8 стекает в сборник 9, откуда он рециркулирует. Промежуточная фракция накапливается в сборнике 10, откуда возвращается на повторную перегонку 7 с целью отделения хлортолуолов. В колонне 11 отгоняют бензилхлорид в присутствии ингибитора полимеризации. Бензилхлорид нейтрализуют добавлением к нему твердой Na₂CO₃ и откачивают на склад.

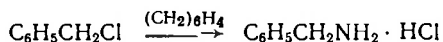
Удельный расход сырья и энергоресурсов в производстве бензилхлорида: толуол — 1,1 т, инициатор — 1,2 т; электроэнергия — 525 кВт·ч; водяной пар — 14,3 ГДж. При необходимости процесс можно проводить, получая в качестве основного продукта бензальхлорид. Расходные коэффициенты: толуол — 1,8 т; инициатор — 2,6 кг; электроэнергия — 1430 кВт·ч; водяной пар — 19,3 ГДж.

Мощности по бензилхлориду в 1984 г. составили в Европе 80 тыс. т, в мире — 160 тыс. т. Мощности в США в 1987 г. составляли 55,3 тыс. т. Потребность увеличивается на 2% в год и составляет в 1986—29,4 тыс. т, в 1987 г. — 30,3 тыс. т, в 1991 г. (прогноз) 32,6 тыс. т. Используется в основном для получения бензилфталатов (65%), четвертичных солей бензил-аммония (15%), бензилового спирта (10%) [245; 311, А6, с. 367].

Предложен гидролиз бензилхлорида для получения бензилового спирта (выход 98%) при 135 °С, с применением 15%-го раствора Na₂SO₃ (Пат. 25142, Яп., 1972). Оригинальный способ его гидролиза (Пат. 4387253, США, 1983) предполагает участие ацетатов натрия и аммония в присутствии галогенидов алкил-аммония. В водно-спиртовой среде бензилхлорид легко реагирует с аммиаком при 60 °С (Пат. 2987548, США, 1961), образуя бензиламин:



Бензиламин применяют в производстве пластических масс, красителей, ингибиторов коррозии. Препаративный способ получения бензиламина с 98%-м выходом основан на взаимодействии бензилхлорида с уротропином (Пат. 2987548, США, 1961):



В условиях реакции Соммле такое взаимодействие приводит к образованию бензальдегида [280].

Бензилхлорид легко окисляется до бензойной кислоты.

Хлортолуол и хлорксилолы

При некаталитическом хлорировании толуола или в присутствии галогенидов металлов (хлориды железа, олова, сурьмы, алюминия) образуется смесь изомерных хлортолуолов с преобладанием *о*-изомера. Для увеличения содержания *п*-изомера используют сокатализаторы, например серосодержащие соединения [281—285], такие как SCl_2 , CS_2 , SOCl_2 , тиокрезол, тиофен, дифенилендисульфид. При 20—70°C и количестве катализатора и сокатализатора до 2,0% удается получить небольшое преобладание *п*-изомера в смеси хлортолуолов. Можно получить до 45% *п*-хлортолуола в продукте хлорирования толуола в присутствии ферроцена и его алкилзамещенных или производных циклопентадиена с добавками серы (Пат. 4031144, США, 1977). Еще более высокое содержание *п*-изомера получают при хлорировании толуола в присутствии хлоридов сурьмы.

В работе [286] рассмотрен процесс хлорирования толуола в присутствии катализаторов FeCl_3 и SbCl_5 ; обсуждается роль растворителя и металлических катализаторов в увеличении выхода и избирательности процесса. Селективное хлорирование толуола в ядро достигается при применении в качестве активатора феноксантина (Заявка 175132, 175133, Яп., 1982). Окислительным хлорированием толуола при 370—400°C в присутствии катализатора CuCl_2 на диатомите и PdCl_2 при соотношении $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3:\text{HCl}:\text{O}_2$, равном 1:1:0,5, получают хлортолуолы (А. с. 658123, СССР, 1979). Кинетика хлорирования толуола и 2-хлортолуола, а также зависимость константы скорости реакции хлорирования от содержания воды в толуоле приведены в сообщении [287]. В качестве катализатора хлорирования толуола используют смесь солей, состоящую из галогенида одного из компонентов: калия, серебра или аммония, а также хлорида железа (Заявка 46031, Яп., 1983). Тoluол электролитически хлорируют в метаноле с содержанием влаги не менее 5% в присутствии хлорида лития, аммония или натрия, применяя платиновый или графитовый электрод. Образование дихлортолуола исключено (Заявка 61285, Яп., 1983). *п*-Хлортолуол получают взаимодействием толуола с циклодекстрином с последую-

ющим электролитическим хлорированием (Заявка 85683, Яп., 1983).

Хлорирование монохлортолуола в присутствии хлорного железа приводит к сложной смеси изомеров дихлортолуола. Однако добавки $ZrCl_4$ к $FeCl_3$ направляют процесс на преимущественное (до 80%) образование 2,4-дихлортолуола. Содержание этого изомера можно поднять до 95% применением $SbCl_5$ в качестве катализатора (Пат. 4006195, США, 1977). При глубоком хлорировании толуола образуется смесь 2,4,5- и 2,3,6-трихлортолуолов. Для получения 2,5-дихлортолуола хлорированием *о*-хлортолуола применяют в качестве катализатора 0,05—0,10% иода (Заявка 3032324, ФРГ, 1982), а для синтеза 2,4-дихлортолуола хлорированием *п*-хлортолуолов применяют катализатор $TiCl_3$ (Заявка 150587, Яп., 1976). Можно получить 2,3,6-трихлортолуол термическим деалкилированием 2,3,6-трихлор-4-трет-бутилтолуола при 400—600 °С.

При изучении процесса хлорирования толуола в барботажной колонне в присутствии $FeCl_3$ показано, что абсорбция хлора толуолом лимитируется на 60% сопротивлением газовой фазы. Согласно модели, описывающей процесс, первая стадия хлорирования происходит в переходном режиме от диффузионной к кинетической области. Суммарный процесс мало зависит от скорости реакции в жидкой фазе вследствие преобладания сопротивления в газовой фазе [288]. Определены гидродинамические и массообменные параметры для системы хлор — толуол в барботажном реакторе.

Наличие двух электронодонорных метильных групп в ароматическом кольце ксилолов приводит к тому, что их электрофильное хлорирование протекает чрезвычайно легко. В качестве катализаторов хлорирования ксилолов часто используют сложные композиции, состоящие из галогенидов металлов и соединений, содержащих серу. Особенно высокие выходы (до 75%) 2,5-дихлор-*п*-ксилола получают, применяя в качестве растворителя ледяную CH_3COOH и катализатор металлический иод (Пат. 2998450, США, 1961). В целом этот изомер преобладает среди других дихлор-*п*-ксилолов, очевидно потому, что в данном случае имеет место совпадающая ориентация двух метильных групп (Пат. 838198, Бельг., 1976). Для увеличения избирательности реакции хлорирования *п*-ксилола практикуют добавки к $FeCl_3$ сокатализаторов (спирты и кислоты). Так, наибольшая селективность процесса по 2,5-дихлор-*п*-ксилолу наблюдается при использовании в качестве сокатализаторов $FeCl_3$ изобутанола или триметилуксусной кислоты. Скорость хлорирования *п*-ксилола при последовательном введении атомов хлора в ароматическое кольцо заметно уменьшается только на стадии получения тетрахлорпроизводных, когда требуется применение жидкого хлора и давления.

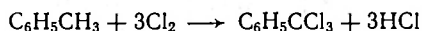
Большую практическую ценность имеет метод глубокого хлорирования *п*-ксилола в среде CCl_4 , $CHCl_3$, C_2Cl_4 и других низ-

кокипящих растворителях, в которых абсорбируется хлор (Пат. 043939, Яп., 1979). *м*-Ксилол хлорируется на два порядка быстрее *п*-ксилола, причем в *м*-ксилоле размещение метильных групп для электрофильной атаки хлора настолько «выгодно», что даже при замене их электроакцепторными группами CCl_3 соединение сохраняет способность взаимодействовать с хлором, образуя 5-хлор-1,3-бис(трихлорметил)бензол [289]. Большая селективность процесса хлорирования при использовании сокатализатора подтверждается также и для реакции с участием *о*- и *м*-ксилола (Пат. 4190609, США, 1980). Как способ получения 2,5-дихлор-*п*-ксилола рекомендуется хлорирование *п*-ксилола при 20—85°C в присутствии катализатора на основе хлорида металла с последующей обработкой изопропанолом и фильтрацией целевого продукта (Пат. 627748, СССР, 1976). Проведены исследования необычного хлорирования *п*-ксилола хлором в присутствии катализатора в реакторе с кипящим слоем (среда — нитробензол, уксусная кислота). Энергетические и кинетические параметры процесса хлорирования *о*-ксилола в CH_3COOH приведены в сообщении [290]. Можно получить с хорошим выходом 2,5-дихлор-*п*-ксилол, хлорируя *п*-ксилол в присутствии безводного FeCl_3 при 35—150°C (Пат. 4334112, США, 1982) или применяя сокатализатор формулы RX ($\text{X}=\text{OH}, \text{COR}, \text{COOH}, \text{R}, \text{RCI}$) (Пат. 863248, Бельг., 1978), а также используя в качестве катализатора металлическое железо (А. с. 755776, СССР, 1980). Реакционная способность хлорированных ксилолов и их производных обсуждается в сообщении [291].

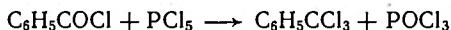
Бензотрихлорид

Для синтеза бензотрихлорида пользуются следующими методами:

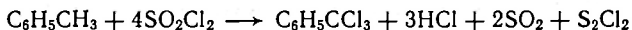
1) инициированное хлорирование толуола (УФ-облучение или химические инициаторы), либо в присутствии хлоридов фосфора:



2) хлорирование хлорангидрида бензойной кислоты пентахлоридом фосфора:



3) хлорирование толуола тионилхлоридом:



Принципиальная технологическая схема получения бензотрихлорида приведена на рис. 30 [32, с. 113]. К исходному сырью (толуолу и хлору) предъявляются те же требования на отсутствие Fe^{III} , что и в производстве бензилхлорида (см. разд. «Бензилхлорид»). Тoluол после очистки в колонне I и

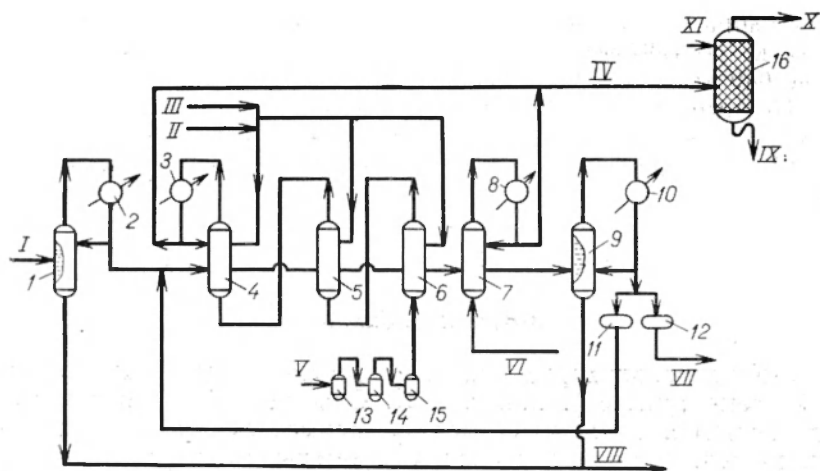


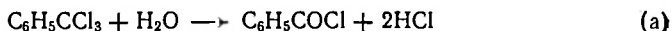
Рис. 30. Принципиальная схема получения бензотрихлорида:

I — колонна; 2, 3, 8, 10 — холодильники; 4—6 — реакторы; 7 — аппарат для удаления кислых газов; 9 — ректификационная колонна; 11, 12 — сборники; 13 — аппарат для осушки; 14, 15 — фильтры; 16 — колонна Гаспаряна.
I — толуол; *II* — ингибитор; *III* — инициатор; *IV* — на очистку; *V* — хлор; *VI* — азот; *VII* — бензотрихлорид; *VIII* — на термическое обезвреживание; *IX* — HCl (кислота); *X* — в санитарную колонну; *XI* — вода

хлор после осушки в аппарате 13 и очистки на фильтрах 14, 15 взаимодействуют в каскаде эмалированных реакторов 4, 5, 6 в противотоке. В реактор добавляют ингибиторы в количестве 0,1% от массы толуола (уротропин или триэтилфосфат), связывающие Fe^{III} в комплекс, что предотвращает образование продуктов, содержащих хлор в ароматическом кольце, а также порофор (в виде 2%-го раствора периодически). Поддерживают температуру в реакторах 4 и 5 $\approx 90^\circ\text{C}$, а в реакторе 6 $\approx 100^\circ\text{C}$. Процесс хлорирования ведут до достижения плотности реакционной массы $\approx 1,40 \text{ г/см}^3$, затем следует отдувка реакционной смеси азотом от HCl и Cl_2 . Цикл хлорирования в каждом реакторе 6 ч. После охлаждения в холодильниках 3, 8 хлороводород проходит очистку и направляется в колонну Гаспаряна 16 для получения HCl-кислоты. Отходящие газы проходят санитарную колонну (на схеме не показана), орошаемую разбавленным раствором NaOH. Бензотрихлорид-сырец (83% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$, 7% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ и 10% $\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$) перегоняется под вакуумом (0,25 кПа). Легкая фракция составляет 20% от общего количества, целевая фракция — 70%. В предгоне содержится до 30% бензальхлорида, который возвращают из сборника 11 на хлорирование. Кубовый остаток из колонны 9 после отбора второй фракции, содержащей в основном смолистые продукты, направляют на термическое обезвреживание. Первая фракция имеет температуру застывания -5°C (отбирается при флегмовом числе 20—40), вторая содержит 99,5% бензотрихлорида (отбирается при флегмовом числе 2—3). Рас-

ход хлора составляет 3,05 моль на 1 моль толуола. Кубовые остатки составляют 150 кг; хлороводород образуется в количестве 640 кг на 1 т толуола.

Полным гидролизом бензотрихлорида получают бензойную кислоту. Бензоилхлорид образуется при неполном его гидролизе (а) или при взаимодействии с карбоновыми кислотами (б) [292]:



n-Ксилилендихлорид

n-Ксилилендихлорид получают по следующей технологической схеме (рис. 31). [14, с. 115]. Очистка *n*-ксилола и хлора производится аналогично методу, применяемому в процессах инициированного хлорирования ароматических углеводородов (см. разд. «Бензилхлорид»), в аппаратах 1, 10, 11, 12. Хлорирование *n*-ксилола осуществляют в эмалированном реакторе 3 в присутствии порофора (0,2%) до достижения плотности реакционной массы 1,10—1,16 г/см³, отвечающей следующему составу: 30% *n*-ксилилендихлорида, 50% *n*-ксилилхлорида, 20% *n*-ксилола. При длительности цикла хлорирования 2—3 ч расход хлора составляет 1 моль на 1 моль *n*-ксилола. HCl и часть реакционной массы, уносимые из реактора 3, охлаждаются сначала в водяном, а затем в рассольном холодильнике 4. HCl направляется на очистку и далее на получение из него соляной кислоты. *n*-Ксилол и хлорсодержащие продукты в виде конденсата возвращают в реактор 3. После отдувки HCl из продуктов реакции азотом (5) продукты реакции охлаждают до 10 °С. Выпавшие кристаллы *n*-ксилилендихлорида выделяют

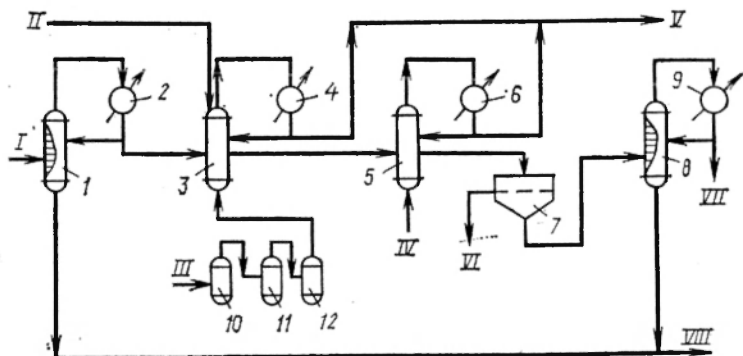


Рис. 31. Принципиальная схема получения *n*-ксилилендихлорида:

1 — колонна; 2, 4, 6, 9 — холодильники; 3 — реактор; 5 — аппарат для удаления кислых газов; 7 — фильтр; 8 — ректификационная колонна; 10 — аппарат для осушки; 11, 12 — фильтры.

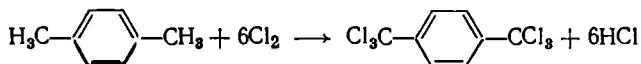
I — *n*-ксилол; II — инициатор; III — хлор; IV — азот; V — на очистку; VI — на перекристаллизацию; VII — *n*-ксилилендихлорид; VIII — на термическое обезвреживание

на фильтре 7 и передают на перекристаллизацию из *n*-ксилола. Кристаллы высушивают, а маточный раствор от перекристаллизации перегоняют в вакууме в колонне 8 для выделения *n*-ксилилхлорида, после чего маточный раствор посылают на получение гексахлор-*n*-ксилола. На 2 т смеси *n*-ксилол- и *n*-ксилилендихлорида расходуют 1,74 т *n*-ксилола и 1,95 т хлора. На 1 т продукта получают 0,34 т HCl и 1 т *n*-ксилилхлорида.

n-Ксилилендихлорид, а также его производные *n*-ксилилендиамин и дигидроксиметилбензол используют в производстве полимеров, отличающихся повышенными диэлектрическими и термомеханическими свойствами.

Гексахлор-*n*-ксилол

Гексахлор-*n*-ксилол (ГХПК) получают исчерпывающим хлорированием *n*-ксилола в боковую цепь:



Фотохимическое хлорирование *n*-ксилола, которое проводят на начальной стадии при 70—90 °С с 4—5-кратным избытком хлора, протекает с большим выделением тепла и высокой скоростью. Затем как скорость, так и тепловая нагрузка на реактор уменьшаются, поэтому для поддержания необходимой скорости следует повысить температуру до 130—140 °С. В качестве материала для реакционных устройств рекомендованы стекло, кварц, эмалированные аппараты с применением специальных кварцевых вставок, содержащих ртутные лампы; никель, титан, полиэтилен, полипропилен, тефлон (Заявка 2461479, ФРГ, 1976).

Известные недостатки фотохимического хлорирования сдерживают его развитие и заставляют отдать предпочтение инициированному хлорированию с помощью химических соединений, среди которых лучшим является порофор. Для исключения нежелательной реакции хлорирования в ароматическое кольцо количество FeCl₃ в реакционной смеси не должно превышать 1·10⁻⁴%. Поэтому в реактор добавляют (0,1—0,3%) соединения, способные связать Fe^{III} в нерастворимый комплекс. Систематические исследования ингибиторов реакций хлорирования *n*-ксилола в ароматическое кольцо показали, что по эффективности связывания FeCl₃ они располагаются в ряд убывающей активности: триэтилфосфат, гексаметилендиамин, гексаметилентетрамин, пентаэритрит, карбамид, семикарбазид. Таким образом, применение таких ингибиторов позволяет проводить исчерпывающее хлорирование *n*-ксилола в обычной аппаратуре.

Принципиальная технологическая схема получения ГХПК хлорированием *n*-ксилола в присутствии порофора представлена на рис. 32 [146, с. 513]. Перед подачей в каскад реакторов

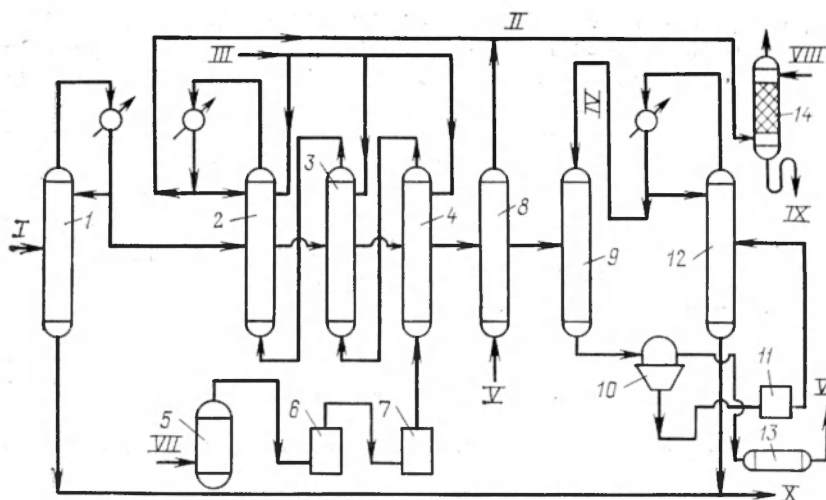


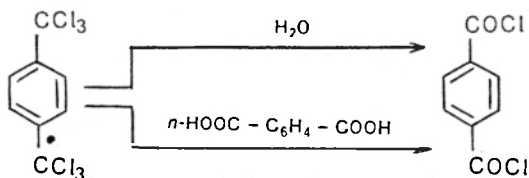
Рис. 32. Принципиальная схема получения гексахлор-*n*-ксилола:

1, 12 — ректификационные колонны; 2, 3, 4 — реакторы; 5 — осушитель; 6, 7 — фильтры; 8 — аппарат для отдувки; 9 — кристаллизатор; 10 — центрифуга; 11 — сборник; 13 — сушилка; 14 — колонна Гаспарьяна.
 I — *n*-ксилол; II — HCl на очистку и абсорбцию; III — инициатор; IV — растворитель; V — азот; VI — гексахлорксилол; VII — хлор; VIII — вода; IX — HCl (кислота); X — кубовый остаток (на сжигание)

2, 3, 4 *n*-ксилол подвергается ректификации в эмалированной колонне 1, где освобождается от влаги и следов Fe^{III} . Хлор, в свою очередь, очищают, пропуская его через концентрированную H_2SO_4 в аппарате 5 и систему фильтров 6, 7 со стекловатой и стекловолокном. Каждый реактор хлорирования снабжен рубашкой, никелевым барботером для ввода хлора, гильзой для термометра и эмалированным холодильником. *n*-Ксилол и хлор реагируют в противотоке. Температуру повышают от 80°C в реакторе 2 до 115°C в реакторе 1. Противоток позволяет максимально использовать хлор так, что на выходе из реактора 2 газы содержат только хлороводород, из которого в колонне Гаспарьяна 14 получают товарную хлороводородную (соляную) кислоту. Поскольку концентрация хлора от реактора 4 к реактору 2 падает, а содержание *n*-ксилола, наоборот, возрастает, то противоточная система позволяет выровнять тепловую нагрузку по реакторам. Хлорирование ведут 6—7 ч до достижения температуры затвердевания реакционной массы не ниже 100°C , затем от реакционной массы сухим азотом отдувают растворенные хлор и хлороводород (8); ГХПК-сырец перекристаллизовывают из бензола (9), ГХПК отделяют на центрифуге 10, сушат в пневмосушилке 13 и расфасовывают в полиэтиленовые мешки. Растворитель регенерируют в колонне 12 и возвращают в процесс. Выход ГХПК составляет 85%. На 1 т ГХПК получают 750 кг 100%-го HCl и 100 кг кубовых остатков из колонн 1 и 22 (направляют на сжигание).

Удельный расход сырья, реагентов и энергоресурсов в производстве гексахлор-*n*-ксилола: *n*-ксилол — 0,535 т; хлор — 1,950 т; триэтилфосфат — 0,1 кг; порофор — 4,5 кг; хлороформ — 35 кг; NaOH (каустическая сода) — 150 кг; электро-энергия — 1140 кВт·ч; водяной пар — 33,6 ГДж; вода — 104 м³.

ГХПК марки А является сырьем для получения дихлорангидрида терефталевой кислоты, марки Б применяют в шинной резинотехнической и асботехнической промышленности, марку В для получения гербицида дактала (Пат. 3052712, США, 1962). ГХПК гидролизуетсся или реагирует с дикарбоновой кислотой, образуя (с удвоенным выходом) ее дихлорангидрид:



Дихлорангидрид терефталевой кислоты используют в производстве термостойких и негорючих волокон [293], в том числе волокна кевлар [294], отличающегося большей прочностью, чем сталь и стекловолокно.

Обладая низкой плотностью и большей в 5 раз прочностью по сравнению со стальным кордом, кевлар позволяет значительно уменьшить массу автомобильных и авиационных шин по сравнению с металлокордом. Кевлар разлагается при температуре выше 300 °С, в то время как максимальная температура эксплуатации таких шин не превышает 200—250 °С. Его применяют для изготовления парашютных строп космических кораблей, якорных канатов, нефтяных шлангов [295]. При использовании ГХПК в качестве вулканизирующего агента резиновые изделия приобретают большую прочность и износостойкость, чем при серной вулканизации. ГХПК является высокоактивным лечебным препаратом при фасциолезе — гельминтном заболевании печени, вызывающем снижение продуктивности сельскохозяйственных животных [296], что причиняет народному хозяйству большой ущерб. В настоящее время ни один препарат не может конкурировать с ГХПК по терапевтической эффективности, низкой токсичности и экономической эффективности [297].

Хлорпроизводные нафталина и бифенила

Моно- α -хлорнафталин получают жидкофазным при 90—110 °С хлорированием расплавленного нафталина в присутствии хлорида железа. Реакцию останавливают по достижении плотности реакционной массы 1,218 г/см³. Выделяющийся хлороводород (230 кг/т) используют для получения товарной хлорово-

дородной (соляной) кислоты. После продувки азотом до нейтральной реакции продукт перегоняют в вакууме (10,6 кПа), далее следует нейтрализация и фильтрация. Остаточный продукт от перегонки (≈ 100 кг/т) обезвреживают термически. Моно- α -хлорнафталин входит в состав этиловой жидкости (извещенного антидетонатора).

Синтез 2,3,6,7-тетрахлорнафталина возможен с помощью реакции циклоприсоединения [298]. Смесь три- и тетрахлорнафталинов, известная под названием галовакс, образуется при двухступенчатом хлорировании нафталина. На первой ступени хлорирование ведут при 95—105°C до плотности реакционной массы 1,200—1,30 г/см³, а на второй при 140—145°C до плотности 1,60—1,70 г/см³. Галовакс выделяют перегонкой в вакууме (10,6 кПа) при 250—350°C. На тонну продукта побочно образуется ≈ 450 кг HCl-газа, направляемого на получение товарной HCl-кислоты, и 150 кг кубовых остатков, подвергаемых термическому обезвреживанию. Галовакс является заменителем воска, смол, флегматизатором, применяется для пропитки тканей, изоляции проводов, бумаги и в прецизионном литье.

Смесь тетра- и пентахлордифенилов (совол) получают хлорированием при 100—110°C расплавленного бифенила в присутствии хлорида железа(III). Реакционную смесь нейтрализуют, отгоняют, подвергают адсорбционной очистке при 120°C глиной для удаления комплексных соединений FeCl₃ с хлорбифенилами и фильтруют при повышенной температуре.

Совол применяют в качестве пластификатора поливинилхлорида, для получения негорючих пленок, повышения электроизоляционных свойств и жаростойкости проводов, а также в качестве диэлектрической жидкости, смазочного материала для обработки древесины, теплоносителя, в гидравлических системах.

В последнее время в связи с установленной высокой токсичностью и экологической опасностью хлорированных бифенилов наметилась устойчивая тенденция к отказу от их производства и потребления; изыскиваются также варианты переработки этих соединений [299]. Предлагается, например, на основе обзора способов дехлорирования полихлорированных бифенилов и изучения эффективного и безопасного процесса их разложения, проект фотохимического реактора [300]. Предлагается также химическая деструкция полихлорбифенилов, приводящая к образованию хлоридов и переводу органической части в твердый полимер, который при 310°C разлагается на горючие углеводороды и углерод.

Хлорпарафины

Хлорпарафины получают прямым хлорированием парафиновых углеводородов. Термическое хлорирование парафинов, как правило, ведут в избытке углеводорода, применяя также инерт-

ный газ (для разбавления) и растворитель (для подавления побочных реакций расщепления при локальных перегревах реагентов). В зависимости от длины цепи углеводорода тепловой эффект реакции составляет 97—114 кДж/моль. Чтобы избежать увеличения вязкости реакционной среды и, как следствие, резкого снижения скорости хлорирования применяют инертный растворитель, например CCl_4 (Пат. 29882, Яп., 1968; Пат. 2190783, Франц., 1974). Предварительной обработкой инертным газом (CH_4 , N_2 , HCl) парафинов, приводящей к удалению возможных ингибиторов хлорирования (O_2 , оксиды азота) и добавками $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и их солей можно значительно повысить степень хлорирования (Пат. 1074320, Великобрит., 1967). Возможно хлорирование даже парафиновых углеводородов, содержащих до 400 000 углеродных атомов (Пат. 3567610, США, 1971).

При фотохимическом хлорировании применяют ртутные лампы, излучающие свет с длиной волны 165 нм, а в случае стеклянного реактора — источники света с длиной волны 300—350 нм. Применяют также γ -излучение и рентгеновские источники. Реакция фотохимического хлорирования отличается высокими квантовым выходом (2000) и низкой энергией активации (42—64 кДж/моль), что позволяет вести процесс при 40—75°C без проявления реакций разложения и индукционного периода, характерных для термического процесса. К недостаткам фотохимического метода следует отнести высокую чувствительность к примесям, большие капитальные и эксплуатационные расходы.

Каталитическое хлорирование парафинов ведут в присутствии I_2 , P, S, Sb, As, Fe, Al или их хлоридов. Нанесением галогенидов металлов на носители увеличивают их каталитическую активность. Инициаторы (пероксиды, диазосоединения, тетраэтилсвинец и др.) способствуют протеканию процесса. Применяют в качестве инициатора также кислород или олефин. Подбором соотношений хлоридов Na, K, Ca, Zn и Al получают температуру плавления смеси, соответствующую температуре процесса, при которой пропускают через расплав катализатора парафины и хлор.

Из хлорированных парафинов можно выделить моно- и полихлорпарафины. Выпускают следующие виды полихлорпарафинов: а) с содержанием связанного хлора 43%, представляющие собой маловязкие нелетучие жидкости; б) содержащие 60% хлора, напоминающие по внешнему виду мягкую смолу с температурой плавления 50°C; в) содержащие 70% связанного хлора и представляющие собой твердую смолу с температурой плавления 80°C.

Если полихлорпарафины находят самостоятельное применение, то монохлорпарафины используют как полупродукты для синтеза, например, синтетических моющих средств, таких как

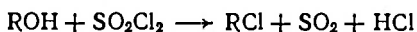
алкилбензолсульфонаты:



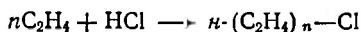
Успешное хлорирование парафинов до монохлорпроизводных возможно с помощью некаталитического жидкофазного процесса, в котором хлор или смесь его с инертными газами в соотношении 0,5 : 10 : 1 и жидкие парафины подают в нижнюю часть реактора с насадкой при 70—150 °С и давлении, достаточном для поддержания парафинов в жидком состоянии. Часть продуктов, отводимых сверху реактора, возвращают в цикл, сохраняя молярное отношение хлорпарафина к парафину в загрузке (0,5 ÷ 8) : 100. Обеспечивается полное использование хлора, высокий выход продукта на превращенный парафан, исключается образование смол (Пат. 3864410, США, 1975). Хорошие результаты получают при постоянном распределении реагентов по нижнему и среднему сечению реактора и соотношении парафина к хлору, равном (3 ÷ 5) : 1 (мол.). (Пат. 3584066, США, 1971). Высокий выход монохлорпарафинов обеспечивает применение трубчатого реактора, разделенного перфорированными тарелками на несколько секций, в котором при 90—170 °С в нижнюю часть реактора подают хлор, а с верхней его части отводят продукт (Пат. 1171959, Великобрит., 1969).

Содержание монохлорпарафинов в продуктах хлорирования парафинов C_8 — C_{16} можно повысить, последовательно пропуская парафин и хлор, взятые в молярном соотношении (6 ÷ 10) : 1, через две зоны реактора, и поддерживая линейную скорость потока в первой зоне 9,5—24 м/с, а во второй — меньшую (Заявка 2072012, Франц., 1971). Образования смолистых веществ при хлорировании парафина можно избежать, смешивая холодный парафин с хлором (47 °С) и нагретой реакционной массой (194 °С) так, чтобы устанавливалась температура, превышающая температуру, необходимую для инициированного хлорирования (139 °С). Для получения монохлорпарафинов применяют УФ-облучение при 50—150 °С, а хлор вводят в нескольких точках в реактор прямо током к потоку сырья (Пат. 1087572, Великобрит., 1967). Рекомендован свет с длиной волны 200—600 нм. Вместо хлора можно применять SO_2Cl_2 , PCl_5 , AsCl_5 , SbCl_5 . В пользу применения сульфурилхлорида отмечается эффект поглощения тепла при его диссоциации, в результате чего уменьшается возможность местных перегревов, приводящих к образованию побочных продуктов. Выход монохлорпарафинов в процессе с использованием SO_2Cl_2 достигает 85% (Пат. 2030272, Франц., 1970). Хлорирование парафинов трихлоридом фосфора PCl_3 значительно ускоряется в присутствии диметилформамида (Пат. 3538170, США, 1970; Пат. 1618126, ФРГ, 1971). Методы хлорирования парафинов в водной среде в присутствии пиролюзита под повышенным давлением разработаны недостаточно.

Преимуществом применения SO_2Cl_2 при получении хлорпарафинов из высших спиртов при 50°C



является его низкая температура кипения и образование только газообразных побочных продуктов реакции, что упрощает очистку продуктов реакции. Сложные эфиры сернистой кислоты разлагают на второй стадии кипячением при 90°C . Гидрохлорирование высших спиртов проводят в присутствии катализаторов (ZnCl_2 , MgCl_2 , FeCl_3 , SnCl_2 , CuCl_2 , H_2SO_4). Хлорпарафины получают гидрохлорированием α -олефинов в присутствии галогенидов металлов (Пат. 1568237, ФРГ, 1971). Большой интерес представляет метод получения хлорпарафинов, основанный на теломеризации низших олефинов



для чего требуется давление до 60 МПа, температура 100°C и применение инициаторов. Таким образом открывается возможность альтернативного метода синтеза хлорпарафинов на основе этилена [301].

Применением пленочного реактора при хлорировании парафинов хлоргазом можно достичь большего выхода монохлорпарафинов, чем при хлорировании в реакторах смешения [302].

В промышленности монохлорпарафины получают термическим хлорированием парафиновых углеводородов фракции C_8 и высших. Однако такая технология не позволяет получить бесцветные продукты с высоким содержанием хлора. Хлорпарафины фракции $\text{C}_{20}\text{—C}_{30}$ с содержанием хлора до 35% получают двухступенчатым хлорированием в среде четыреххлористого углерода при $70\text{—}85^\circ\text{C}$. Для производства полихлорпарафинов в Японии разработан метод хлорирования парафинов с числом атомов углерода 24—25 в две стадии. На первой стадии хлорирование проводят при $80\text{—}100^\circ\text{C}$ до 40%-го содержания хлора в продукте. Для уменьшения вязкости реакционной смеси ее разбавляют хлорсодержащим растворителем (хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, тетрахлорэтан, трихлорэтилен), а раствор посылают на вторую ступень хлорирования, осуществляемую при $50\text{—}80^\circ\text{C}$ и облучении светом, не содержащим УФ- и ИК-компонент (например, люминесцентная лампа зеленого цвета). Образуется бесцветный или светло-желтый смолообразный продукт, не нуждающийся в очистке, с содержанием хлора до 70%, плотностью 1,6—1,7 при 25°C (Пат. 52—43806, Яп., 1977).

Существуют три технологических способа хлорирования парафинов: в расплаве парафинов, в растворе или в водной среде. Способ хлорирования выбирают в зависимости от требуемой степени хлорирования. Низкохлорированные продукты (8—14% связанного хлора) получают в основном фотохимиче-

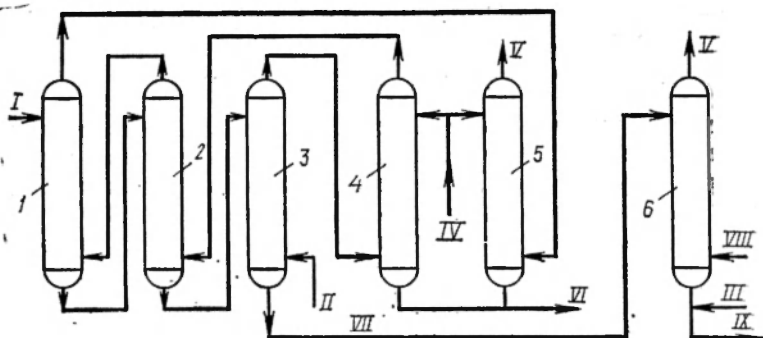


Рис. 33. Технологическая схема производства жидких хлорпарафинов:

1, 2, 3 — хлораторы; 4, 5 — абсорберы; 6 — колонна отдувки.
 I — парафины; II — хлор; III — стабилизатор; IV — вода; V — газы отдувки; VI — HCl (кислота); VII — хлорированные парафины; VIII — воздух; IX — товарный продукт

ским хлорированием. Жидкие хлорпарафины (40—52% связанного хлора) получают без инициаторов, так как скорость реакции достаточно высокая. Высокохлорированные твердые хлорпарафины (до 70% хлора) получают в растворе четыреххлористого углерода с применением инициаторов.

Принципиальная технологическая схема получения жидких хлорпарафинов представлена на рис. 33 [264, с. 405]. Термическое хлорирование парафинов осуществляют в каскаде трех барботажных хлораторов 1, 2, 3 при атмосферном давлении при 80—120°C в противотоке. Основное количество хлороводорода, образовавшегося при замесительном хлорировании парафинов в хлораторе 3, в котором температура поддерживается изменением скорости подачи хлора, поглощается водой в первом абсорбере 4. Выходящий из хлоратора 3 газ состоит из хлора (20—50%) и HCl (80—50%). Применением промежуточной абсорбции удается снизить потери хлора до 0,5%. Газ, содержащий 95% хлора, из абсорбера 4 проходит хлораторы 2 и 1, вступая в контакт с низкохлорированными парафинами (2) и свежими парафинами (1). Таким образом достигают практически полной конверсии хлора. Отходящий из реактора 1 газ поглощается водой во втором абсорбере 5. С нижней части адиабатических абсорберов 4, 5 получают 30%-ую HCl-кислоту. Жидкие хлорированные парафины продувают воздухом в колонне 6 от хлороводорода. В продукт из колонны 6, содержащий до 70% связанного хлора, вводят стабилизатор. Все оборудование установлено футеровано боросиликатным стеклом (А. с. 172796, СССР, 1978; Пат. 52-43806, Яп., 1977).

В СССР получают различные марки хлорпарафинов. Расход производства 1 т хлорпарафинов марки ХП — 600: парафин — 0,577 т; хлор — 0,880 т; водяной пар — 9,3 ГДж; вода — 13,1 м³; электроэнергия — 75 квт·ч; эпоксидная смола — 20 кг.

Хлорпарафины выделяют из смесей с парафинами N-метилпирролидоном, диметилформамидом, а также с помощью силикагеля. Стабилизаторами хлорпарафинов являются эпоксисоединения, замещенные полифенолы, фталаты, сульфоны, ацетиленовые спирты, тимол.

Хлорпарафины относятся к такого рода продуктам, к которым предъявляют высокие требования на цветность, поэтому конструкционные материалы, используемые для их производства, должны не только обладать повышенной коррозионной устойчивостью, но и не оказывать отрицательного влияния на этот параметр (стекло, остеклованная сталь, графит, оцинкованные материалы).

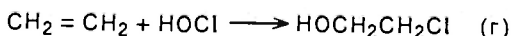
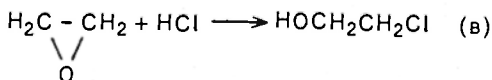
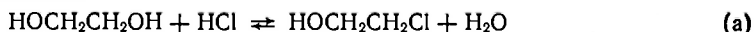
Монохлорпарафины широко применяют в производстве пестицидов, лекарственных препаратов, моющих средств. Добавки хлорпарафинов к смазочным материалам улучшают их эксплуатационные характеристики, особенно их способность работать в условиях повышенной температуры и давления. Применяются хлорпарафины также для получения красок, стойких к действию химических реагентов. Они оказывают пластифицирующее действие, повышают огнестойкость, придают водоотталкивающие, электроизолирующие и другие ценные технические свойства. Хлорпарафины занимают видное место среди антипиренов, однако продукты их термического разложения и горения токсичны, поэтому при тушении пожаров необходимо пользоваться изолирующими противогазами [303, 304]. Свойства и области применения хлорпарафинов рассмотрены в [305].

Мировые мощности хлорпарафинов находятся на уровне ~350 тыс. т/год. Мощности по хлорпарафинам в США в 1987 г. составляли 90,7 тыс. т. Спрос в 1983 г. — 40,86 тыс. т, в 1984 г. — 41,77 тыс. т, в 1988 г. — 45,88 тыс. т. Структура потребления, %: добавки к смазочным маслам — 45; в производстве пластмасс — 20; каучука — 13; красок — 9; клеев — 4; уплотняющих составов и герметиков — 2; прочее — 7 [246, 247].

Производство хлорпродуктов, содержащих кислород

Этиленхлоргидрин

Этиленхлоргидрин можно получить: а) гидрохлорированием этиленгликоля; б) хлорированием этиленгликоля монохлоридом серы; в) гидрохлорированием этиленоксида; г) хлоргидрированием этилена:



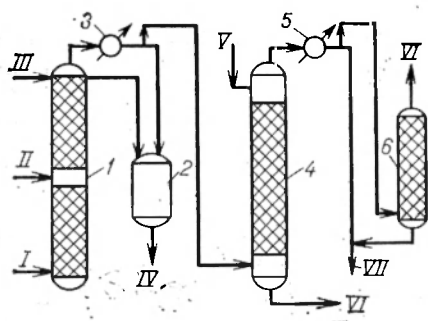


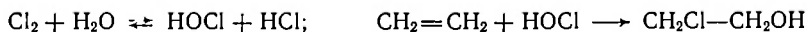
Рис. 34. Принципиальная технологическая схема получения этиленхлоргидрина:

1 — реактор; 2 — сборник; 3 — конденсатор; 4 — скруббер; 5 — холодильник; 6 — абсорбер.
I — хлор; II — этилен; III — вода; IV — этиленхлоргидрин; V — щелочь; VI — на очистку; VII — дихлорэтан

Этиленхлоргидрин получают из этилена и раствора хлорноватистой кислоты в кетоне или карбоновой кислоте с числом углеродных атомов $C_2—C_6$ при $-25 \div -50^\circ C$ (Пат. 2040555, ФРГ, 1979).

Непрерывный способ получения этиленхлоргидрина, не содержащего воды и HCl , из этилена оксида и HCl в неводном растворителе разработан фирмой «VEB Chemische Werke Buna», ГДР (Пат. 137036, ГДР, 1979). Этиленхлоргидрин образуется селективно при взаимодействии HCl с этиленоксидом в присутствии воды или низшего алифатического спирта в количестве 1—10% (масс.) (Заявка 146521, Яп., 1983). Этиленхлоргидрин получают также взаимодействием газообразных этиленоксида и сухого HCl (Пат. 2437393, Франц., 1980). Показано, что этиленоксид можно превратить в этиленхлоргидрин при умеренных условиях в отсутствие протонсодержащих кислот [306]. Этиленоксид взаимодействует с сухим HCl в паровой фазе при $130—250^\circ C$ и давлении 0,1—1,5 МПа (Пат. 852166, СССР, 1981).

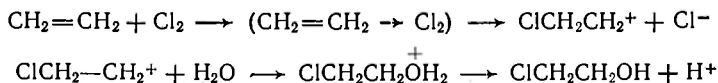
Принципиальная технологическая установка получения этиленхлоргидрина представлена на рис. 34 [146, с. 74]. Реакция хлоргидринирования этилена протекает в реакторе 1 при $60—80^\circ C$:

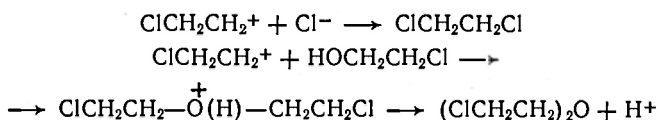


и сопровождается образованием побочных продуктов — 1,2-дихлорэтана и β, β' -дихлорэтилового эфира. При содержании хлора в воде не более 50 мл/л он диссоциирует полностью. С увеличением концентрации молекулярного хлора возрастает количество 1,2-дихлорэтана. Считают, что в соответствии с кинетическим уравнением реакции

$$w = k [C_2H_4] [Cl_2]$$

она начинается с образования π -комплекса или карбокатиона:





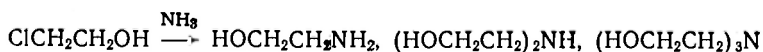
Как видно, накопление хлороводородной кислоты и этиленхлоргидрина приводит к накоплению побочных продуктов, поэтому концентрация $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ в реакционной смеси не должна превышать 8—10%. Водный раствор целевого продукта вместе с той его частью, которая уносится газами с верха реактора 1 и улавливается с помощью конденсатора 3, собирается в емкости 2. Обычно этиленхлоргидрин применяют для получения этиленоксида. Получить концентрированный продукт ректификацией не удается, так как он образует с водой азеотропную смесь (41% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), кипящую при 98°C. Для получения безводного этиленхлоргидрина применяют высаливание, в результате чего образуются два слоя — органический (70% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) и водный. Перегонкой верхнего слоя удаляют воду в виде азеотропа, а снизу колонны получают безводный целевой продукт, кипящий при 129°C.

Газы после конденсатора нейтрализуют в скруббере 4 щелочью. Дихлорэтан (0,16—0,17 т на 1 т этиленхлоргидрина) отбирают после холодильника 5 и с низа абсорбера 6. Побочно получают 60 кг хлорекса на 1 т эпихлоргидрина. Обойти сложную проблему получения безводного этиленхлоргидрина можно, реализуя синтез этиленхлоргидрина из этиленоксида и безводного хлороводорода.

Удельный расход сырья и энергоресурсов: этиленоксид — 800 кг; хлороводород — 630 кг; электроэнергия — 180 кВт·ч.

Разбавленный водный раствор используется в производстве этиленоксида, однако нужно отметить, что этот метод вытесняется более прогрессивным методом прямого окисления этилена.

Значительное количество этиленхлоргидрина расходуется на получение этаноламинов:



находящих применение для очистки газов от кислых компонентов, а также в производстве моющих средств. На основе этиленхлоргидрина готовят этиленгликоль

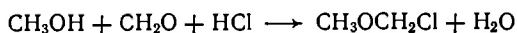


и его динитрат. Он является растворителем эфиров целлюлозы, применяемых в различных областях техники.

Этиленхлоргидрид, в молекуле которого имеются две высокоподвижные функциональные группы, служит исходным веществом в разнообразных синтезах.

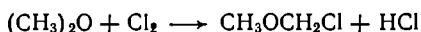
Моно- и дихлорметилловые эфиры

Существует два метода получения монохлорметилового эфира. Первый основан на реакции метанола с формальдегидом (или параформом) и хлороводородом при 15°C:



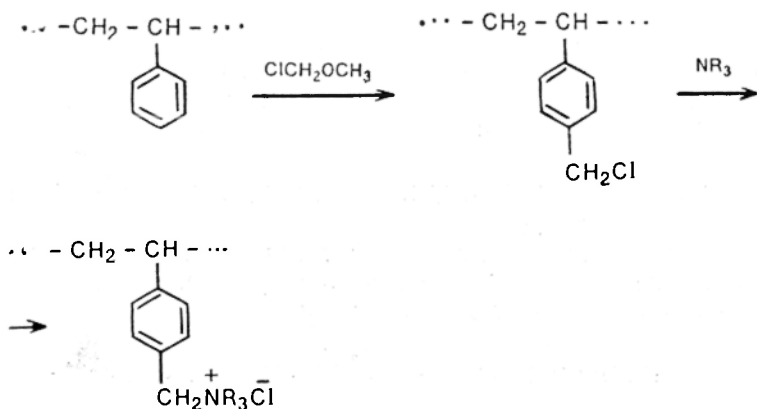
при соотношении реагентов $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CH}_2\text{O} : \text{HCl} = 1 : 1,1 : 1,2$ (мол.). После отделения продукта-сырца его продувают азотом для удаления HCl и перегоняют. Выход монохлорметилового эфира составляет 85%.

Второй метод состоит в хлорировании диметилового эфира:

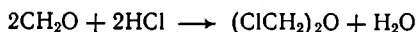


Процесс проводят в трубчатом реакторе из нержавеющей стали при 200—250°C, объемной скорости подачи 400—450 ч⁻¹ смеси $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ и Cl_2 , взятых в соотношении (3,5÷4,0) : 1 (об.), поддерживая время контакта ≈ 10 с. На выходе из реактора контактные газы охлаждают водой и рассолом с температурой —30°C. Кислые газы, отделенные в отпарной колонне, посылают на абсорбцию водой для получения концентрированной хлороводородной кислоты. Конденсат после охлаждения разделяют перегонкой. Непреверженный диметилловый эфир возвращают в процесс. Из кубового остатка выделяют бисдихлордиметилловый эфир.

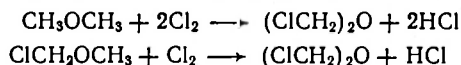
Ориентировочное производство хлорметилового эфира в США составляет 20—30 тыс. т/год. Применяется химикат в качестве хлорметилирующего агента, например, в производстве анионитов:



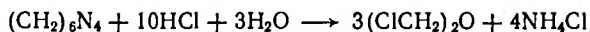
сим-Дихлордиметилловый эфир получают следующими методами: а) взаимодействием формалина (параформа) с хлороводородом в присутствии, например, H_2SO_4 :



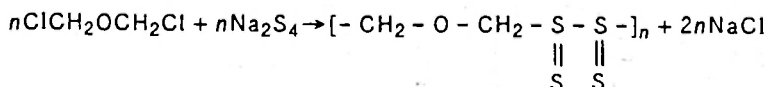
б) хлорированием диметилового эфира или монохлорметилового эфира (в присутствии параформа):



в) взаимодействием гексаметилентетрамина с хлороводородной кислотой:

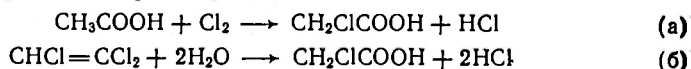


сим-Дихлордиметиловый эфир является эффективным хлорметилирующим агентом. На его основе можно получать полимеры типа тиоколов:

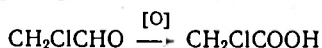


Монохлоруксусная кислота

Из промышленных методов получения монохлоруксусной кислоты (МХУК) отметим два: а) хлорирование уксусной кислоты; б) гидратация трихлорэтилена:



Ее можно получить также окислением хлоруксусного альдегида или этиленхлоргидрина:



В процессе хлорирования уксусной кислоты применяют хлор, насыщенный ацетилхлоридом, поддерживая время контакта 0,3—5 мин и отношение жидкости к газу (2÷10):1 (масс.). (Пат. 11919476, ФРГ, 1977; Заявка 127329, Яп., 1981). Образование хлорангидрида кислоты можно ускорить, добавляя карбамид (мочевину) и его фосфорные аналоги (Пат. 29454, Яп., 1982). Закономерности жидкофазного хлорирования CH_3COOH рассмотрены в сообщении [307].

Вариант производства МХУК по непрерывной технологической схеме хлорирования CH_3COOH приведен в [308].

Принципиальная технологическая схема производства хлоруксусной кислоты взаимодействием уксусной кислоты, ее ангидрида и ацетилхлорида с хлоргазом приведена на рис. 35.

Смесь уксусной кислоты, уксусного ангидрида и циркулирующего ацетилхлорида подвергается хлорированию при 90—140°C в хлораторе 1. Покидающий хлоратор хлороводород содержит только следы хлора. Пары хлоруксусной и уксусной кислот, а также уксусного ангидрида с помощью водяного холодильника 2 конденсируются и возвращаются в хлоратор. Ацетилхлорид, уносимый потоком хлороводорода, улавливается в

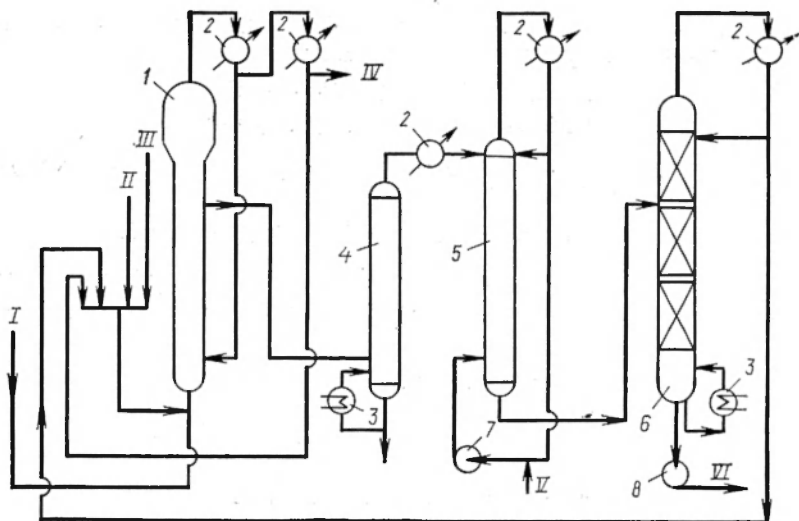
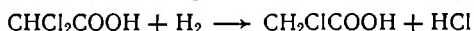


Рис. 35. Принципиальная схема получения хлоруксусной кислоты:

1 — хлоратор; 2 — конденсатор-холодильник; 3 — кипятильник; 4 — отгонная колонна; 5 — реактор гидрирования; 6 — ректификационная колонна; 7 — водородный компрессор; 8 — насос.
 I — хлор; II — уксусный ангидрид; III — уксусная кислота; IV — хлороводород; V — водород; VI — хлоруксусная кислота

следующем конденсаторе-холодильнике 2 при более низкой температуре и рециркулирует в хлоратор. Хлороводород после очистки превращают в концентрированную HCl-кислоту. Реакционная смесь из хлоратора поступает на отгонку под вакуумом в отгонную колонну 4. После охлаждения хлоруксусная кислота, содержащая небольшое количество ди- и трихлоруксусных кислот, поступает в реактор гидрирования 5, в котором освобождается от указанных примесей при 120—150 °С гидрированием в присутствии палладиевого катализатора. Применяют большой избыток водорода:



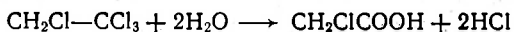
В ректификационной колонне 6, функционирующей под вакуумом, получают сверху уксусную кислоту — рециркулят, а снизу — товарную хлоруксусную кислоту. Обычно поддерживают конверсию, соответствующую 70%-му содержанию монохлоруксусной кислоты. На 1 т хлоруксусной кислоты получают 0,4 т хлороводорода. При получении монохлоруксусной кислоты в виде натриевой соли удельный расход сырья и энергоресурсов составляет: уксусная кислота — 0,464 т; уксусный ангидрид — 0,114 т; хлор — 0,630 т; Na_2CO_3 — 0,473 т; электроэнергия — 149 кВт·ч; холод — 0,25 ГДж; катализатор — 1,26 кг; водород — 120 м³.

Недостаток метода получения хлоруксусных кислот хлорированием уксусной кислоты состоит в образовании смеси трех

хлорированных кислот. Из-за близости температур кипения этих продуктов их нельзя разделить фракционированием. Несмотря на принципиальную возможность выделения дихлоруксусной кислоты методами азеотропной и экстракционной дистилляции, практического применения они не нашли.

Благодаря более высокой температуре плавления хлоруксусной кислоты ее α -форму выделяют кристаллизацией, когда в маточном растворе остаются ди- и трихлоруксусные кислоты. Другим способом очистки хлоруксусной кислоты, содержащей дихлоруксусную кислоту, является дехлорирование такой смеси, проводимое в жидкой фазе в присутствии диспергированного палладия на инертном носителе (Pd/SiO_2 размеры частиц 40—200 мкм) при 130—150 °С, в результате которого получают только монохлоруксусную кислоту. Рекомендуются применение CH_3COONa в виде сокатализатора. Регенерируют катализатор обработкой хлором.

Реакцию гидратации трихлорэтилена или 1,1,1,2-тетрахлорэтана проводят под давлением хлороводорода в жидкой фазе в присутствии хлорного железа, находящегося частично в виде суспензии (Пат. 2420521, Франц., 1979). При производстве МХУК гидролизом при 100—150 °С 1,1,1,2-тетрахлорэтана используют 85—93%-ю H_2SO_4 в количестве 2—10 частей (масс.) в пересчете на 10%-й продукт на 1 часть тетрахлорэтана (Заявка 68719, Яп., 1978):



поддерживая соотношение трихлорэтилен : вода : рециркулят отработанной H_2SO_4 равным 1 : 0,5 : 10 (об.).

Разбавленную кислоту периодически закрепляют «купоросным маслом». Выделяющийся HCl направляют на получение товарной хлороводородной (соляной) кислоты. МХУК отгоняют в перегонном кубе при 175 °С в вакууме 4—10 кПа. Отработавшую H_2SO_4 возвращают в процесс гидролиза, а МХУК перегоняют повторно, охлаждают и выделяют в виде кристаллов на барабанном кристаллизаторе.

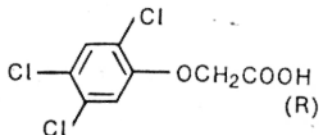
Метод получения хлоруксусной кислоты гидролизом трихлорэтилена отличается высокой чистотой продукта, не содержащего ди- и трихлоруксусные кислоты. Его недостатками является высокая стоимость трихлорэтилена, а также образование значительных количеств побочных хлороводородной и серной кислот, загрязненных органическими примесями. Удельные расходы реагентов в процессе составляют: 1,5—1,85 т $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$; 95%-я H_2SO_4 — 0,6 т; образуется 0,70—0,75 т HCl .

Из других методов получения МХУК можно отметить обработку хлороводородом гликолевой (дигликолевой) кислоты и алифатического или циклического полимеризуемого вещества с двумя повторяющимися группами ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) или ($-\text{OCOCH}_2-\text{OCH}_2\text{CO}-$) при 100—180 °С и концентрации HCl более 7 моль/л.

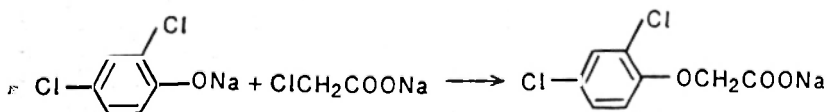
Процесс ведут также, используя хлороводородную кислоту в присутствии катализатора HI в жидкой фазе при 100—250 °С, давлении 70 кПа, массовом отношении HCl к гликолевой кислоте (1÷20) : 1, времени контакта 15—240 мин и концентрации HCl-кислоты 10—60%. Процесс отличается высокой селективностью, конверсия гликолевой кислоты ≈ 40% (Пат. 4221921, США, 1980).

Структура потребления монохлоруксусной кислоты, %: карбоксиметилцеллюлоза — 60; гербициды — 30; прочие — 10. Выпуск карбоксиметилцеллюлозы (синтетические моющие средства, текстильная и пищевая промышленность) увеличивается на 3% ежегодно.

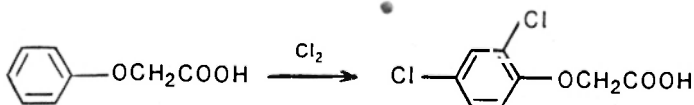
На основе хлоруксусной кислоты готовят 2,4,5-трихлорфеноксиуксусную кислоту и ее эфиры



Если эфир обладает свойствами гербицида, то кислота с некоторыми добавками других соединений имеет свойства и гербицида, и стимулятора роста одновременно. Значительные количества монохлоруксусной кислоты расходуют в синтезе 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) и ее эфиров, известных как эффективные гербициды. В промышленности 2,4-Д получают двумя методами: а) конденсацией 2,4-дихлорфенолята натрия с монохлорацетатом натрия в воде или безводной среде с выходом до 95%:



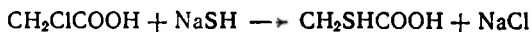
гидролиз продукта подавляют добавками хлорида натрия; следы хлорфенола в продукте придают ему неприятный устойчивый запах; б) хлорированием феноксиуксусной кислоты или ее эфиров



Продукт не имеет запаха хлорфенолов, но его выход и качество ниже, чем у продукта, получаемого по первому методу. По биологической активности изомеры дихлорфеноксиуксусной кислоты располагаются в ряд: 2,4->2,5->3,4->3,5->2,6-. Такие кислоты и их эфиры являются эффективными гербицидами. Производство гербицидов типа 2,4-Д и 2,4,5-Т и их производ-

ных сокращается в связи с неблагоприятным воздействием на окружающую среду как их самих, так и продуктов их превращений (образование диоксинов).

Крупным потребителем хлоруксусной кислоты (после карбоксиметилцеллюлозы и феноксиуксусных кислот) является производство меркаптоуксусной кислоты



находящей применение при получении стабилизаторов поливинилхлорида, а также косметических препаратов. Хлоруксусная кислота используется в многочисленных органических синтезах на основе циануксусной кислоты или ее эфиров (в частности, для получения кофеина и барбитуратов). Она играет также важную роль в синтезе кумарина и витамина В₆. Небольшие количества хлоруксусной кислоты расходуют на получение гликолевой кислоты, применяемой для обработки кожи, шерсти, текстиля, для получения комплексонов типа ЭДТА. Она находит применение в анилиноокрасочной, фармацевтической и в других отраслях промышленности.

Хлорацетамид обладает биоцидным действием, что позволяет применять его в качестве консервантов, является средством для борьбы с тлей и отвердителем для полиуретановых и меламиновых смол. N-Октадецилхлорацетамид является антимикробным пластификатором.

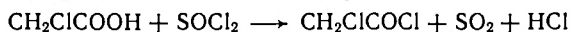
Мировое производство хлоруксусной кислоты оценивается в 400 тыс. т, причем 50% этого количества приходится на страны Западной Европы. Приблизительно 85% ее производится прямым хлорированием уксусной кислоты, а наиболее «старым» является метод, основанный на использовании трихлорэтилена [309—311].

Хлорангидрид уксусной кислоты — ацетилхлорид — используется в органических синтезах. Практический интерес представляют нетрадиционные методы получения ацетилхлорида, например из алкилхлорида и монооксида углерода в инертном растворителе в присутствии соединений Rh или Ir. Реакцию ведут при 130—200 °С и давлении не выше 600 кПа (Пат. 44447, 44448, Яп., 1978). При непрерывном способе получения ацетилхлорида метилхлорид подают в реактор с заданной скоростью, а катализатор и промотор растворяют в растворителе и затем с иодом подают в реактор. Продукт разделяют перегонкой, непревращенный CH_3Cl возвращают, CH_3COCl выделяют, а катализаторный раствор используют повторно (Пат. 44449, Яп., 1978).

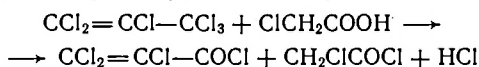
Значительный интерес представляет хлорангидрид хлоруксусной кислоты. Кроме известных методов, хлорацетилхлорид получают хлорированием ацетилхлорида, который взаимодействует с монохлоруксусной кислотой в стехиометрических количествах или в ее избытке при 140—180 °С в присутствии HCl . Из смеси CH_2ClCOCl , CH_3COCl и хлорангидридов кислот вы-

деляют перегонкой хлорацетилхлорид (Заявка 2927353, ФРГ, 1980). Получают хлорацетилхлорид на первой стадии, осуществляя реакцию хлоруксусной кислоты с уксусным ангидридом, удаляя образовавшуюся CH_3COOH , а на второй — реакцию полученного продукта с безводным HCl (Заявка 52396, Франц., 1979).

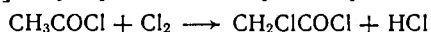
Кетоны реагируют с SO_2Cl_2 в растворителе при температуре от -40°C до $+40^\circ\text{C}$ с образованием хлорацетилхлорида. Расход кетона составляет 0,4—1,0 моль на 1 моль сульфурилхлорида (Пат. 4143067, США, 1979). Монохлоруксусная кислота реагирует с тионилхлоридом в мольном отношении 1 : 1,1 в присутствии 0,5% диметилформамида как катализатора при постепенном повышении температуры с 50 до 100°C , образуя хлорацетилхлорид с выходом 95% [5, секция II, с. 127]:



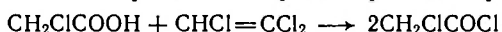
Возможно одновременное получение хлорацетилхлорида и трихлоракрилоилхлорида взаимодействием CH_2ClCOOH и гексахлорпропена в присутствии ZnCl_2 при 120°C с выходом 83% (Пат. 4093638, США, 1978):



Продукт получают хлорированием смеси ацетилхлорида [5—50% масс.)] в уксусном ангидриде при $70-100^\circ\text{C}$:

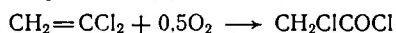


К образованию хлорацетилхлорида приводит реакция:

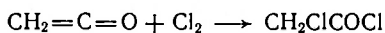


осуществляемая в присутствии FeCl_3 и хлороводородной кислоты при 150°C при повышенном давлении.

Окислением винилиденхлорида в присутствии брома получают хлорацетилхлорид:



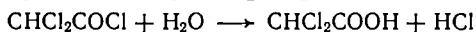
Хлорацетилхлорид с небольшой примесью дихлорацетилхлорида получают хлорированием кетена, взятого в избытке, при $100-200^\circ\text{C}$:



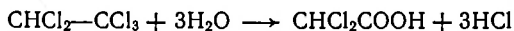
Хлорацетилхлорид применяют в синтезе адреналина, эфиров хлоруксусной кислоты и ее ангидрида.

Дихлоруксусная кислота

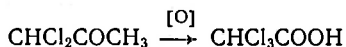
Наиболее эффективным способом получения дихлоруксусной кислоты, связанным с минимальными затратами, является гидролиз дихлорацетилхлорида [311]:



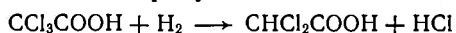
Кроме того, почти с теоретически возможным выходом она образуется при гидролизе пентахлорэтана в присутствии концентрированной H_2SO_4 :



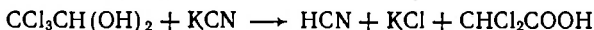
Получают ее также окислением 1,1-дихлорацетона азотной кислотой:



Этерификация сырой дихлоруксусной кислоты метанолом с последующим гидролизом метилдихлорацетата приводит к образованию дихлоруксусной кислоты повышенной чистоты. Возможно также селективное каталитическое гидрирование трихлоруксусной кислоты в присутствии палладия:



Лабораторный способ получения основан на реакции:



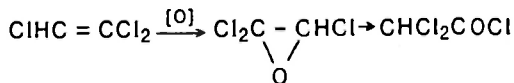
Поскольку физические свойства хлоруксусных кислот близки, разделять их достаточно четко удается только в виде эфиров. Из солей всех хлоруксусных кислот максимальной растворимостью в воде, спирте и водно-спиртовой смеси обладают дихлорацетаты, поэтому дихлоруксусную кислоту выделяют из таких растворов подкислением.

Дихлоруксусная кислота большого промышленного значения не имеет. Существенно более важны ее хлорангидриды и метиловый эфир, используемые в качестве интермедиатов в производстве пестицидов.

Дихлоруксусную кислоту и ее эфиры используют в качестве интермедиатов в органических синтезах. На ее основе получают глиоксиловую кислоту, диалкокси- и диарилоксикислоты, а также сульфамиды. Она находит применение в анализе лавсана и в качестве дезинфицирующего препарата взамен формалина. Эфиры дихлоруксусной кислоты находят применение в производстве антибиотиков, дихлорацетамида, для защиты сельскохозяйственных культур, а также в производстве красителей полимерных материалов. Ее эфиры с глицерином и глицером являются пластификаторами производных целлюлозы.

Получить хлорангидриды дихлоруксусной кислоты можно было бы из дихлоруксусной кислоты обычными способами превращения —COOH в —COCl . Однако производство дихлоруксусной кислоты затруднительно, и, как правило, она образуется в качестве трудноотделимого побочного продукта при получении моно- или трихлоруксусной кислот, поэтому интерес представляют методы прямого синтеза хлорангидрида дихлоруксусной кислоты. Так, его можно получить окислением трихлорэтилена в жидкой фазе при облучении в присутствии третично-

го амина, действующего как катализатор при перегруппировке:



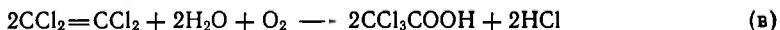
Окисление ведут воздухом при 50—100 °С под атмосферным или повышенным давлением с образованием продукта высокой чистоты без ректификации (Заявка 43435, Яп., 1984). В качестве катализатора применяют алкилпиридин, третичный алифатический амин или хинолин, а также инициатор типа порофора. При концентрациях инициатора 0,8—1,5% и катализатора 0,01—0,2% получают 90%-й выход CHCl_2COCl (Пат. 77863, 78153, СРР, 1982).

Более простой метод получения дихлорацетилхлорида состоит в прямом хлорировании ацетилхлорида в присутствии кислоты Льюиса как катализатора при 30—60 °С, мольном отношении ацетилхлорида к катализатору и хлору, равном 1 : (0,005 ÷ ÷ 0,5) : (0,1 ÷ 1,5) (Пат. 233508, ПНР, 1982). Окислением трихлорэтилена получают дихлорацетилхлорид через промежуточный трихлороксиран, применяя катализатор изомеризации (Пат. 122341, ПНР, 1980).

Дихлорацетилхлорид используют для получения дихлоруксусной кислоты, ее эфиров и ангидрида. Его применяют в производстве лекарственных препаратов, например сульфамидных, и антибиотиков, а также для обработки семян.

Трихлоруксусная кислота

Возможны следующие методы получения трихлоруксусной кислоты: а) окислением хлораля (или хлоральгидрата) азотной кислотой, оксидами азота и другими окислителями; б) исчерпывающее хлорирование CH_3COOH в присутствии катализаторов или под действием света; в) окисление тетрахлорэтилена под действием света или радиационного облучения; г) взаимодействие гексахлорацетона со щелочью:



В промышленности трихлоруксусную кислоту получают в виде натриевой соли (рис. 36) [146, с. 175]. В качестве сырья используется этанол, который хлорируют сначала в каскаде реакторов 1 и 2 до хлоральгидрата, конденсирующегося в конденсаторе 3. Хлоральгидрат, содержащий ≈ 90% основного вещества, поступает на окисление в абсорбционно-окислительную колонну 4, куда подают оксиды азота из реакторов 5 и 6, а также кислород из отпарной колонны 7.

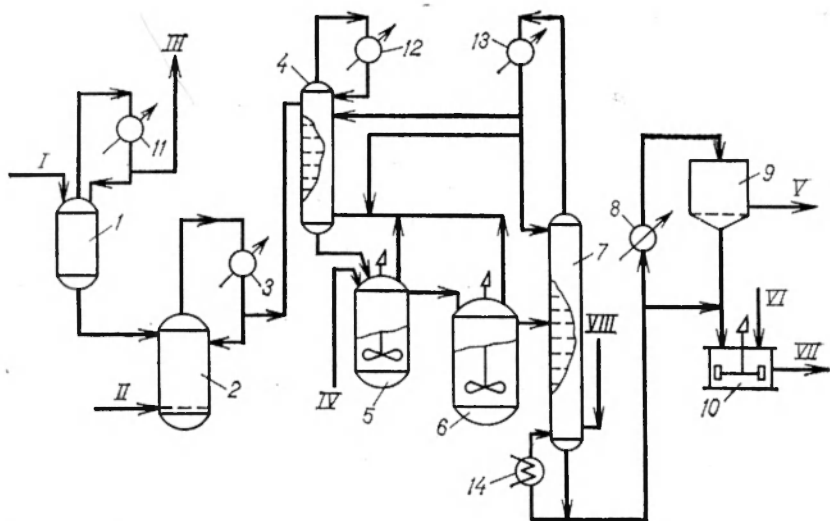


Рис. 36. Принципиальная схема получения трихлорацетата натрия и чистой трихлоруксусной кислоты:

1 — реактор предварительного хлорирования; 2 — хлоратор; 3 — конденсатор; 4 — абсорбционно-окислительная колонна; 5, 6 — реакторы окисления; 7 — отпарная колонна; 8 — кристаллизатор; 9 — фильтр; 10 — реактор нейтрализации; 11, 12, 13 — холодильники; 14 — кипятильник.
I — этанол; II — хлор; III — в атмосферу; IV — азотная кислота; V — трихлоруксусная кислота; VI — карбонат натрия; VII — трихлорацетат натрия; VIII — кислород

В отпарной колонне 7 оксид азота окисляется кислородом до NO_2 , который, растворившись в хлоральгидрате и конденсате, из колонны 7 рециркулирует в реактор окисления 5, где при $90\text{--}100^\circ\text{C}$ образуется трихлоруксусная кислота. Применяют 10%-й избыток HNO_3 против стехиометрического количества (концентрация кислоты не ниже 60%). Около 70% хлоральгидрата окисляется в реакторе 5 и до 90% доокисляется в реакторе 6. (Оба реактора выполнены из титана.) Оксиды азота поступают в колонну 4. Реакционная масса, содержащая до 70% трихлоруксусной кислоты, направляется в колонну 7. За счет кислорода, подаваемого в низ колонны 7, с верха ее уходят пары воды, непревращенного хлорала и азотной кислоты. Газовую фазу после холодильника 13 подают в низ колонны 4, а жидкую — на орошение колонн 4 и 7. Кубовый продукт колонны 7 — 90%-я трихлоруксусная кислота. После нейтрализации содой получают трихлорацетат натрия.

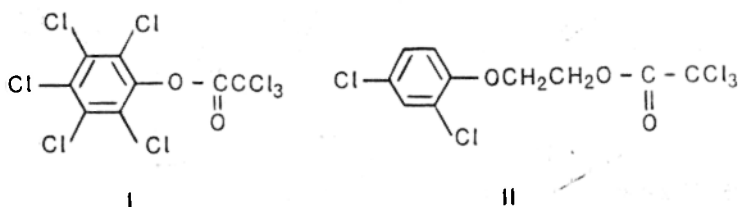
Для получения очищенной трихлоруксусной кислоты технический продукт охлаждают в холодильнике-кристаллизаторе 8. Выпавшие кристаллы трихлоруксусной кислоты отделяют на фильтре 9.

Побочные продукты — оксиды азота и хлорнитрометаны; оксиды азота поглощают водой в присутствии кислорода, а хлорнитрометаны сжигают. В реакторе 10 получают трихлорацетат натрия.

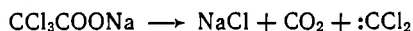
В виде натриевой соли трихлоруксусную кислоту применяют в качестве гербицида для борьбы с однодольными и некоторыми двудольными сорняками, гербицида сплошного действия, а также в фармакологической практике и в синтезах. Мировое производство превышает 100 тыс. т/г. .

Расход сырья и энергии на производство 1 т трихлорацетата натрия: азотная кислота — 59 кг; спирт технический — 39,3 декалитров; хлор — 1,53 т; кислород — 90 м³; сода кальцинированная — 0,34 т; NaOH—23 кг; электроэнергия — 73 кВт·ч.

Трихлоруксусная кислота обладает свойствами гербицида; ее пентахлорфениловый эфир (I) является регулятором роста, а 2,4-дихлорфеноксиэтиловый эфир (II) — гербицидом:



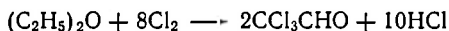
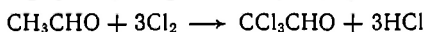
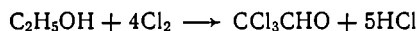
Трихлорацетат натрия обычно выпускают в гранулах, так как в форме пудры он вызывает сильное раздражение кожного покрова у обслуживающего персонала. При 80 °С в протонном растворителе он является генератором высокоактивных дихлоркарбониевых радикалов:



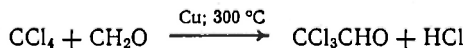
В комбинации с восстановителями и солями тяжелых металлов трихлорацетат применяют при полимеризации виниловых мономеров.

Хлораль

Хлораль (трихлорацетальдегид) можно получить на основе реакций, проводимых в жидкой фазе:



или в паровой фазе из четыреххлористого углерода:



Наибольшее распространение имеет метод прямого хлорирования спирта, оптимальные условия которого подробно изучены в [312], а детали технологии описаны в сообщении [313].

Технологический принцип производства хлорала состоит в следующем (рис. 37). Хлорирование ведут первоначально при 50—60 °С абгазным хлором до плотности реакционной массы

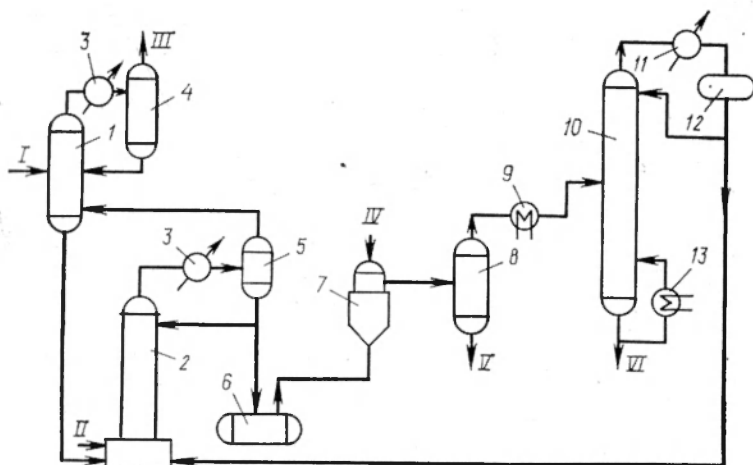
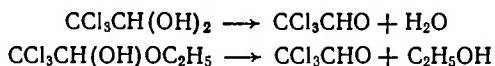


Рис. 37. Принципиальная технологическая схема получения хлорала:

1, 2 — реакторы; 3, 11 — конденсаторы; 4, 5, 8 — сепараторы; 6, 12 — сборники; 7 — аппарат для разложения; 9 — подогреватель; 10 — ректификационная колонна; 13 — кипятиль-
ник.
I — спирт; II — хлор; III — хлороводород; IV — H_2SO_4 ; V — отработанная H_2SO_4 ; VI — хлораль

1,1—1,15 г/см³ в стальном реакторе 1, футерованном кислотоупорными плитками, с охлаждающими элементами из графитовых труб. Хлорирование завершают при 90—95 °С до плотности 1,5—1,6 г/см³ хлором в реакционной колонне 2, также футерованной изнутри графитовыми плитками и снабженной охлаждающей рубашкой. Хлораль образуется с выходом 80%. Примеси: полуацеталь дихлорацетальдегида $\text{HCCl}_2\text{—CH(ОН)OC}_2\text{H}_5$ (5%); полуацеталь хлорала $\text{CCl}_3\text{—CH(ОН)OC}_2\text{H}_5$ (12%); этилхлорид; хлоральгидрат $\text{CCl}_3\text{CH(ОН)}_2$.

После отделения хлороводорода в сепараторе 4, из которого получают товарную хлороводородную кислоту, хлоральгидрат собирают в сборнике 6, откуда его посылают на разложение «купоросным маслом» (7), взятым в количестве 0,8 частей на 1 часть хлорорганического продукта. Газообразные продукты после хлоратора 2 охлаждаются (3) и разделяются в сепараторе 5. В присутствии H_2SO_4 при 70—80 °С протекают реакции:

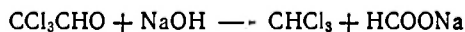


Разделение серной кислоты и хлорала происходит в сепараторе 8. Непревращенный спирт сверху колонны 10 возвращают на хлорирование. Кубовый продукт колонны 10 — хлораль.

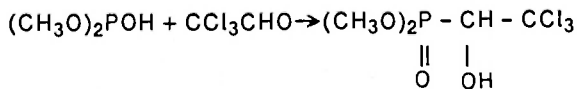
Побочно получают 30%-ю HCl -кислоту. Отработанную 70%-ю H_2SO_4 используют в производстве суперфосфата. Расход сырья и энергии на 1 т хлорала: спирт технический —

0,495 м³, хлор — 1,94; NaOH — 0,03 т; электроэнергия — 0,03 квт·ч; пар — 1,4 ГДж. Побочно образуется 4,4 т HCl-кислоты.

Безводный хлораль высокой чистоты получают непрерывным хлорированием ацетальдегида в присутствии воды при температуре кипения. После хлорирования смесь направляют на азеотропное обезвоживание ректификацией, используя в качестве азеотропообразователя ароматические и алифатические углеводороды (Пат. 102372, ПНР, 1973). Предлагается другой способ получения хлорала — взаимодействием CCl₄ с CH₂O, взятых в мольном отношении (1 ÷ 3) : 1 в присутствии катализатора CaCl₂ на активированном угле. В этом случае отпадает необходимость применения коррозионностойкого оборудования (Пат. 72407, СРР, 1980). Поскольку при дегидратации хлоральгидрата образуются сточные воды в количестве 360 л на 1 т хлора, содержащие 600 кг H₂SO₄ и 25 кг тяжелых хлорорганических продуктов, по предлагаемой методике сырой хлораль обрабатывают растворителем вместо олеума. Образуются две фазы. Первая содержит большую часть удаляемой воды, растворитель, хлораль и органические примеси; ее подвергают перегонке, растворитель рециркулирует, а воду, хлораль и органические примеси возвращают на стадию синтеза. Вторую фазу (органическую), содержащую большую часть хлорала и растворителя, тяжелые хлорсодержащие продукты и немного воды, также подвергают ректификации. В результате на 1 т хлорала получают 140 л сточных вод без олеума и хлорсодержащих продуктов. Хлоральгидрат применяют при нервном перевозбуждении как успокаивающее и как снотворное, антиспазматическое, противосудорожное средство, например, при отравлении стрихнином. На его основе готовят хлороформ высокой чистоты:

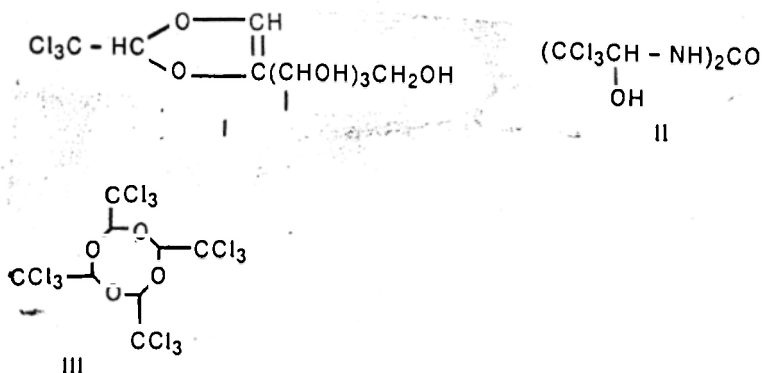


Хлораль находит применение как препарат с местным обезболивающим и легко раздражающим действием; является средством для ингаляционного наркоза при хирургических операциях, а также консервантом. Расходуется на получение инсектицида хлорофоса:



До 1970 г. мощности по хлоралю только в США достигали 50 тыс. т. Масштабы производства хлорала резко сократились после отказа от ДДТ — одного из основных «потребителей» хлорала. Продукт взаимодействия хлорала с глюкозой — глюкохлоралоз (I) используется в качестве препарата, отпугивающего птиц. Продукт конденсации хлорала с мочевиной — ди хлоральмочевина (II) — обладает свойствами гербицида, как 1

тетрамер хлораля (III):

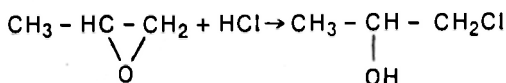


В качестве инсектицида применяется дибутилтрихлорацеталь $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$. Окислением хлораля получают трихлоруксусную кислоту высокой чистоты.

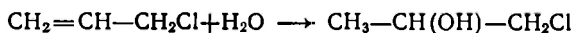
Пропиленхлоргидрины

Синтез пропиленхлоргидринов можно осуществить несколькими методами:

а) взаимодействие пропиленоксида с хлороводородом:

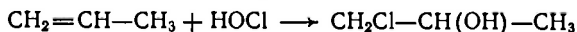


б) гидратацией аллилхлорида в присутствии кислотных катализаторов:



в) электрохимический синтез;

г) хлоргидринированием пропилена:



В качестве промышленного используют только последний. К гидрохлорированию пропиленоксида прибегают при необходимости получения безводного концентрированного продукта. Основное количество пропиленхлоргидрина расходуют на получение пропиленоксида. Аллилхлорид, в свою очередь, является промежуточным продуктом в производстве глицерина и в качестве товарного продукта выпускается в ограниченном количестве. К тому же, метод гидратации аллилхлорида недостаточно разработан.

Пропиленхлоргидрин получают взаимодействием хлора с C_3H_6 в водном растворе при 20—80 °С и давлении 15—40 МПа. Исходные компоненты подают единым потоком, без рециркуляции, что обеспечивает высокий выход продукта и предотвраща-

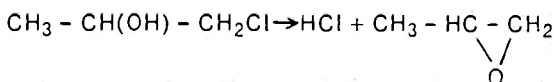
ет образование побочных продуктов (Заявка 2910675, ФРГ, 1980).

Хлоргидринирование осуществляют в барботажных колоннах, заполненных реакционной смесью, через которую пропускают газообразный хлор и пропиленсодержащий газ, поддерживая 5—10%-й избыток олефина, с целью полностью связать хлор, исключить его попадание в отходящие трубопроводы и тем самым предотвратить возможное взрывное взаимодействие его с углеводородом.

Технологический принцип получения пропиленхлоргидрина состоит в следующем.

В колонны-гипохлораторы, заполненные водой, подают при 30—35°C хлор и пропан-пропиленовую фракцию, содержащую 40—45% пропилена. Вода и хлор поступают в гипохлораторы параллельно, а пропан-пропиленовая фракция — последовательно.

Поддерживают концентрацию хлора в воде не более 0,5 кг/м³, а пропиленхлоргидрина — 50—60 кг/м³. В противном случае количество побочных продуктов (дихлорпропан, дихлордиизопропиловый эфир, хлорацетон) возрастает. Водный раствор пропиленхлоргидрина из реакторов, а также конденсаты из их конденсаторов-холодильников объединяют. Тяжелые продукты (хлорпропаны) отделяют, посылают на экстракцию из него водой пропиленхлоргидрина и отводят как отход производства на переработку, 5—8%-й водный раствор пропиленхлоргидрина подвергают ректификации. В варианте переработки продукта на пропиленоксид его без концентрирования подвергают обработке раствором Са(ОН)₂ при 100°C:



Мощности производства пропиленоксида хлоргидринным методом достигают в США 700 тыс. т в год.

При электролизе насыщенных пропиленом водных растворов хлороводорода или хлоридов щелочных металлов в анодном пространстве получается хлор, взаимодействующий с пропиленом с образованием пропиленхлоргидрина. Максимальный выход продукта по току 95% соответствует концентрации 50 г/л. Конверсия пропилена не превышает 30% (Пат. 1150078, ФРГ, 1963).

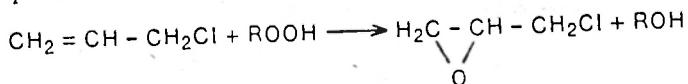
Эффективность метода и его конкурентоспособность с химическими методами ограничены невозможностью получения концентрированных растворов пропиленхлоргидрина.

Отмечено образование пропиленхлоргидрина при 40°C в процессе оксихлорирования пропилена, соотношение реагентов HCl : H₂O₂ : C₃H₆, равном 1 : 1 : 1 (мол.), отвечает его максимальному выходу [314]. Предложен новый метод получения пропиленхлоргидрина, состоящий в том, что сначала щелочь

реагирует с хлором и *трет*-бутанолом; образующийся *трет*-бутилгипохлорит, далее взаимодействует с пропиленом, давая пропиленхлоргидрин и *трет*-бутанол, который возвращают на первую стадию [315].

Эпихлоргидрин

Эпихлоргидрин получают эпексидированием аллилхлорида гидропероксидами при температуре 100 °С в присутствии катализаторов:



В качестве катализатора применяют органическое соединение молибдена (карбоксилаты или комплексные соли молибдена), полученные взаимодействием Мо с $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ в присутствии алифатических спиртов фракции $\text{C}_1 - \text{C}_4$ при 20—100 °С в количестве $(2 \div 5) \cdot 10^{-3}$ атомов молибдена на 1 моль $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ (Пат. 32478, НРБ, 1982).

Аллилхлорид эпексидируют при 80—140 °С в присутствии Мо-содержащего катализатора и азотсодержащего органического соединения (А. с. 950723, СССР, 1984). В качестве окислителя аллилхлорида можно применять H_2O_2 [316]. Исследовано прямое окисление аллилхлорида кислородом воздуха в среде диметилфталата в присутствии азотнокислого серебра до эпихлоргидрина [317].

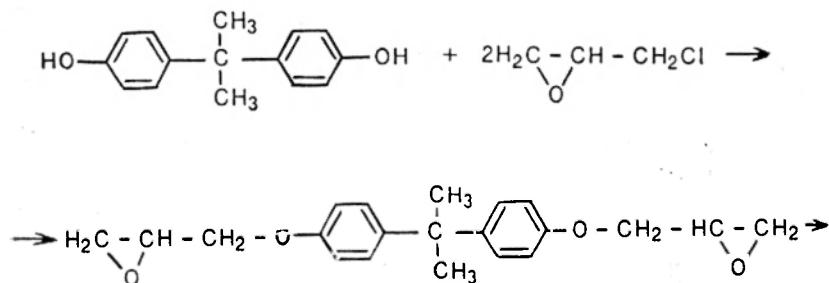
Дегидрохлорирование дихлоргидрина также приводит к образованию эпихлоргидрина. Непрерывный способ его получения состоит в том, что хлор взаимодействует с аллилхлоридом в водной среде с образованием солянокислого раствора глицериндихлоргидрина, который нейтрализуют раствором CaCO_3 или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и омыляют добавлением $\text{Ca}(\text{OH})_2$; из полученного раствора выделяют эпихлоргидрин. В качестве щелочного агента рекомендуют порошкообразный $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащий 2—8% MgO . Смесь дихлоргидринов глицерина смешивают в реакторе с 10%-й водной суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и MgO при 40 °С, поддерживая время контакта 5 мин. Затем смесь разделяют на ректификационной колонне с насадкой удельной поверхностью 310 м²/м³ и свободным объемом 35%. Отгоняют азеотроп вода — эпихлоргидрин при 94 °С. Водный слой, содержащий 5% эпихлоргидрина, возвращают в колонну. Сырой эпихлоргидрин содержит 90% целевого продукта (Пат. 65357, СРР, 1978). Предлагается способ получения эпихлоргидрина из сбросовых вод реактора получения эпихлоргидрина (А. с. 194071, ЧССР, 1982), а также из многокомпонентных смесей при получении глицерина хлорным способом (Пат. 64299, СРР, 1978). Кинетические параметры и математическая модель процесса получения эпихлоргидрина из хлоргидрина приведены в сообщении [318].

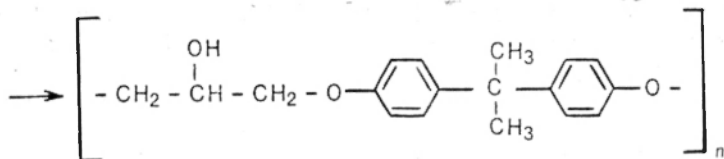
Верхняя часть реактора 2 — насадочная (кольца из фарфора или стали Х18Н10Т), нижняя часть имеет 12 тарелок. Предварительный нагрев дихлоргидрина до 70 °С имеет целью ускорить подъем до температуры 95 °С, так как в противном случае дихлоргидрин будет дольше находиться под действием Са(ОН)₂, что приведет к снижению селективности процесса. Азеотропная смесь конденсируется в конденсаторе-холодильнике 3, разделяется в сепараторе 4 на две фазы — водную (6% эпихлоргидрина), возвращаемую на орошение реактора 2, и органическую (до 90% целевого продукта), поступающую на ректификацию в колонну 5. Сверху колонны 5 уходит легкая фракция (аллилхлорид, вода, 2,3-дихлорпропен), удаляемая как отходы производства. В колонне 6 технический эпихлоргидрин освобождается от 1,2,3-трихлорпропана и α,β-дихлоргидрина глицерина. Последний, представляющий собой кубовый остаток колонны 9, рециркулирует в реактор 2; головной продукт колонны 9 — 1,2,3-трихлорпропан. Снизу колонны 7 отбирают товарный эпихлоргидрин чистотой 99,5%. Сверху колонны выделяют эпихлоргидрин, содержащий примеси, и возвращают в колонну 5. Такая схема выделения эпихлоргидрина достаточно эффективна.

Отходами производства эпихлоргидрина являются: легкая фракция (аллилхлорид, хлороформ, 2,3-дихлорпропен), тяжелая фракция (1,2,3-трихлорпропан, дихлоргидрин глицерина, осмол); с обеими фракциями теряется часть продукта. Из сточных вод можно выделить до 30 кг глицерина и до 100 кг 2,3-дихлорпропена на 1 т целевого продукта.

В 1978 г. мировые производственные мощности по эпихлоргидрину оценивались в 470 тыс. т/год, причем количество эпихлоргидрина, используемое для производства эпоксидных смол, быстро росло, а потребление синтетического глицерина постепенно снижалось.

Обладая высокой реакционной способностью за счет подвижных атомов хлора и эпоксигруппы, эпихлоргидрин является исходным веществом в различных синтезах. Наибольший интерес представляет продукт конденсации его с дифенилолпропаном, являющийся исходным соединением для получения эпоксидных смол.

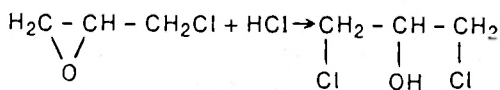




Эти смолы отличаются эластичностью, высокой адгезией, диэлектрическими свойствами, твердостью, прочностью, коррозионной стойкостью и другими полезными эксплуатационными свойствами.

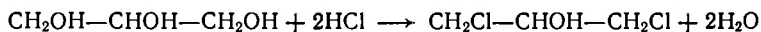
Дихлоргидрины глицерина

Существуют несколько методов получения дихлоргидринов глицерина. Один из них, основанный на взаимодействии эпихлоргидрина с HCl, протекает настолько легко, что используется в аналитической практике для количественного определения эпоксидных групп. Реакцию ведут в диоксане или в насыщенном хлоридом кальция водном растворе с целью избежать возможного гидролиза эпоксигруппы:



Реакция, протекающая при нормальной температуре, отличается высокой селективностью и приводит к образованию почти исключительно α -дихлоргидрина глицерина. Удельные затраты сырья и энергоресурсов на производство дихлоргидрина глицерина: эпихлоргидрин — 0,8 т; HCl — 0,3 т; холод (-28°C) — 0,3 ГДж; электроэнергия — 50 кВт·ч.

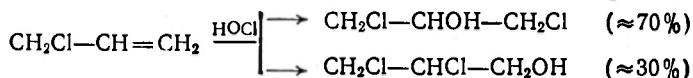
Дихлоргидрин глицерина получают гидрохлорированием глицерина в присутствии 2—3% уксусной кислоты как катализатора при $100\text{—}110^\circ\text{C}$. Образуется в основном α -дихлоргидрин глицерина:



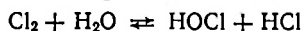
Применяют каскад реакторов гидрохлорирования, в которых осуществляется противоток глицерина и хлороводорода, осушенного над концентрированной серной кислотой. Следует нейтрализация щелочью и продувка азотом для окончательного удаления хлороводорода. Дихлоргидрин глицерина выделяют из продуктов реакции перегонкой под вакуумом. Технический продукт содержит 5% монохлоргидрина. На 1 т дихлоргидрина глицерина образуется 0,55 т эпихлоргидрина чистотой 99,5%. Расход концентрированной H_2SO_4 составляет 100 кг на 1 т дихлоргидрина глицерина. Кислоту используют при сушке до концентрации 75%.

Образование смеси α - и β -дихлоргидринов глицерина при взаимодействии аллилхлорида с хлорноватистой кислотой яв-

яется одной из стадий процесса получения глицерина:



Применяют 2—2,5%-ю хлорноватистую кислоту при 20—25 °С; кислоту получают по реакции:



Равновесие смещают вправо добавками Na_2CO_3 , CaCO_3 или $\text{Ca}(\text{OH})_2$, способными связывать хлороводородную кислоту. Таким образом удастся получать HOCl концентрацией 22—24 г/л. Поскольку растворимость аллилхлорида мала, на избирательность образования дихлоргидринов глицерина большое влияние оказывает скорость перемешивания реакционной смеси. В некоторых случаях отдают предпочтение процессу, в котором отсутствует стадия получения хлорноватистой кислоты.

Принципиальная технологическая схема получения дихлоргидрина глицерина представлена на рис. 39 [146, с. 268]. Аллилхлорид, разбавленный подогретым азотом в соотношении 1 : 1 (об.) и нагретый до 50—60 °С (1, 2), поступает через барботер в реактор 3, заполненный водой. Сюда же поступает хлор. Азот и хлор, не вступивший в реакцию, поступают в скруббер 6, орошаемый щелочью, где хлор, поглощенный раствором щелочи, возвращают в реактор, а азот выбрасывают в атмосферу.

Образовавшийся дихлоргидрин глицерина нейтрализуют известняком в колонне 4, с верха которой уходит CO_2 . Растворы дихлоргидрина глицерина отбирают сверху аппаратов 4 и 5.

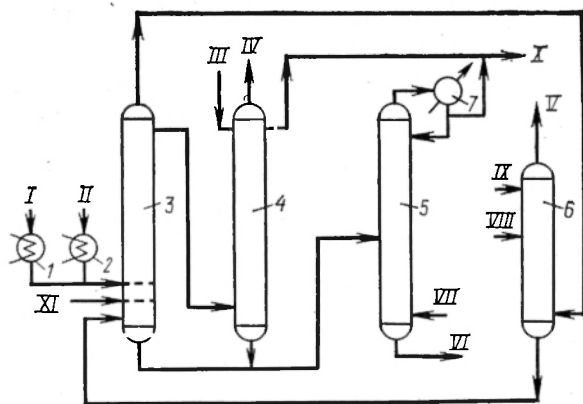


Рис. 39. Принципиальная технологическая схема производства дихлоргидрина глицерина, совмещенного с получением хлорноватистой кислоты:

I — подогреватель; *2* — испаритель; *3* — реактор; *4* — нейтрализатор; *5* — ректификационная колонна; *6* — scrubber; *7* — конденсатор-холодильник.
I — азот; *II* — аллилурил; *III* — известняк; *IV* — CO_2 ; *V* — в атмосферу; *VI* — отходы; *VII* — водяной пар; *VIII* — вода; *IX* — NaOH ; *X* — раствор дихлоргидрина глицерина; *XI* — хлор

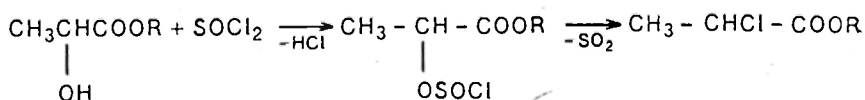
Выход целевого продукта по этой технологии 85%. Побочно образуется 100 кг 1,2,3-трихлорпропана и 30 кг тетрахлоризопропилового эфира на 1 т целевого продукта. Приведенная технология более проста, чем в методе с предварительным получением раствора хлорноватистой кислоты, но несколько уступает по выходу целевого продукта.

Один из способов получения дихлоргидрина глицерина состоит в том, что газообразный аллилхлорид обрабатывают 4—10%-м раствором хлороводородной (соляной) кислоты при одновременном пропускании электрического тока через этот раствор при 50—75°C и плотности тока 0,10÷0,30 А/см² (А. с. 1097595, СССР, 1984). Дихлоргидрины глицерина можно получить при 20—80°C взаимодействием газообразных хлора и аллихлорида в смеси с воздухом с 12%-м водным раствором дихлоргидрина глицерина, поддерживая кислотность реакционной массы 25—30 г/л HCl (А. с. 639236, СССР, 1984). 1,2- и 1,3-Дихлоргидрины глицерина получают кислотным гидролизом смеси изомеров 1,2- и 1,3-дихлорацетоксипропана в присутствии кислого катализатора при 90—100°C и мольном отношении дихлорацетоксипропан : вода, равном 1 : (3÷10) (А. с. 652167, СССР, 1979). Глицериндихлоргидрины получают взаимодействием аллилхлорида с хлором в водной среде. Реакцию ведут в адиабатических условиях при 10—50°C на входе. При линейной скорости смеси 0,5 м/с время пребывания составляет не более 15 с (Заявка 2029821, Англ., 1980; Пат. 2436769, Франц., 1980). Селективности по глицериндихлоргидрину достигают, поддерживая объемное отношение хлора и воды 1 : 1 при 50—60°C и расходе HCl 10—45 г/ч. HCl удаляют пропусканьем раствора через анионообменную смолу или выпариванием (Пат. 880909, Бельг., 1980).

Современное производство дихлоргидрина глицерина составляет около 550 тыс. т/год; большая его часть расходуется на получение эпихлоргидрина и глицерина, а также в синтезе глицериновых эфиров, пластических масс, растворителя лаков.

Хлорпропионовые кислоты

α -Хлорпропионовую кислоту можно получить хлорированием пропионовой кислоты смесью кислорода и хлора в присутствии хлорсульфоновой кислоты при 85°C. Хлорированием пропионовой кислоты сульфурилхлоридом в присутствии катализатора (пиридин или триэтиламин) при 70°C получают α -хлорпропионовую кислоту, которую выделяют перегонкой (Заявка 2459221, Франц., 1981). Эфиры α -хлорпропионовой кислоты получают из алкиллактатов по схеме (А. с. 825495, СССР, 1981):



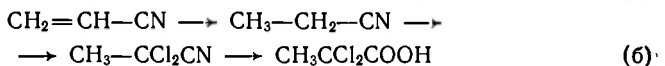
применяя на первой стадии третичный амин в качестве катализатора при пониженной температуре; на второй стадии температуру повышают для разложения хлорсульфината.

Непрерывным хлорированием пропионовой кислоты при 110—120 °С в присутствии 0,5% фенола и 4% PCl_3 достигают выхода 99% (сумма моно- или ди- α -хлорпроизводных) [5, с. 91].

α -Хлорпропионовая кислота образуется при взаимодействии акрилонитрила с хлороводородной кислотой под давлением при 30—100 °С, молярном соотношении 1:(4÷5) и продолжительности процесса 10—16 ч (Заявка 152436, Яп., 1981).

Хлорированием акрилонитрила в диметилформамиде при 20—40 °С и последующим двухступенчатым гидролизом α,β -дихлорпропионитрила сначала смесью концентрированных HCl и H_2SO_4 и далее 65%-й H_2SO_4 в CCl_4 или хлорбензоле при 60—75 °С получают 2,3-дихлорпропионовую кислоту (Пат. 101157, ПНР, 1979).

Принципиально возможны следующие методы получения α,α -дихлорпропионовой кислоты: а) прямое каталитическое хлорирование пропионовой кислоты; б) на основе нитрила акриловой кислоты по стадиям; в) из пировиноградной кислоты:



Недостатки двух последних методов — дефицит сырья, многостадийность, необходимость утилизации стоков — делают сомнительной их практическую ценность.

Описан метод получения на основе метилэтилкетона, состоящий в хлорировании сырья при 130 °С в присутствии активированного угля с последующим расщеплением щелочным агентом пентахлорпроизводного (Пат. 109965, Яп., 1967).

Наибольший интерес представляет синтез из пропионовой кислоты. Принципиальная технологическая схема производства 2,2-дихлорпропионовой кислоты представлена на рис. 40 [146, с. 282]. Процесс реализуется по двухстадийной схеме. Сначала проводят хлорирование пропионовой кислоты при 100—110 °С в реакторе колонного типа 1, внутренняя поверхность которого покрыта диабазом и кислотоупорным кирпичом. Реактор оборудован холодильником 2, выполненным из серебра. Загружают сырье, трихлорид фосфора 4% (катализатор), фенол 0,5% (ингибитор) с таким расчетом, чтобы заполнить реактор на 60% его объема.

Насыщают реакционную смесь слабым током хлора, пока температура не поднимется до 100 °С, затем скорость подачи хлора увеличивают до 20 м³/ч на 1 т загрузки. По достижении плотности реакционной смеси 1,26—1,28 г/см³ поднимают тем-

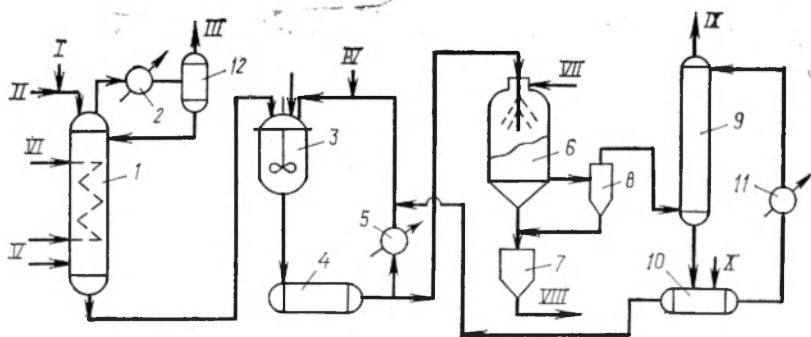


Рис. 40. Принципиальная технологическая схема получения 2,2-дихлорпропионата натрия:

I — реактор; 2, 5, 11 — холодильники; 3 — нейтрализатор; 4, 10 — сборники; 6 — сушилка; 7 — бункер; 8 — циклон; 9 — скруббер.
 I — C_2H_5COOH ; II — PCl_3 ; III — HCl ; IV — раствор Na_2CO_3 ; V — хлор; VI — водяной пар; VII — дымовые газы; VIII — CH_3CCl_2COONa ; IX — в атмосферу; X — вода

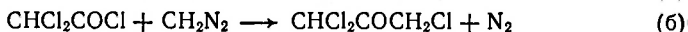
пературу до 160—170 °С, уменьшают подачу хлора до 7—9 м³/ч и добавляют свежую порцию PCl_3 (~3% на загрузку). Хлорирование при этой температуре ведут 20—25 ч. Затем добавляют новую порцию PCl_3 и процесс продолжают еще 20—25 ч. Уходящие из реактора газы (HCl , избыток хлора, пары сырья и хлорпроизводных) охлаждают с помощью рассола в холодильнике 2. Основные количества органических соединений концентрируют и возвращают в реактор. Хлор и хлороводород направляют на абсорбцию, получая из HCl 30%-ю хлороводородную кислоту, а хлор обрабатывают раствором $NaOH$ (образуется гипохлорит натрия). Оба продукта отводят с установки в виде товарных. Реакционную массу плотностью 1,42—1,43 г/см³ охлаждают до 80—90 °С и обрабатывают водой для разложения хлорангидрида. Следует продувка азотом для удаления HCl .

Продукты хлорирования нейтрализуют раствором щелочи в эмалированном аппарате 3. В нейтрализатор постоянно подают раствор Na_2CO_3 . Осуществляют циркуляцию раствора из емкости 4 через графитовый теплообменник 5 в нейтрализатор 3. 40—45%-й раствор 2,2-дихлорпропионата натрия направляют в сушилку 6, где продукт высушивают при 100—120 °С дымовыми газами. Высушенный продукт отделяется в циклоне 8 от газа, который перед выбросом в атмосферу проходит «мокрую» очистку (9) раствором 2,2-дихлорпропионата из емкости 10, которую подают воду.

2,2-Дихлорпропионат натрия составляет основу многих эффективных гербицидов, которые отличаются высокоизбирательным действием по отношению к однодольным сорнякам: применяются при обработке посевов хлопчатника, картофеля, винограда.

Хлорацетоны

1,1,3-Трихлорацетон получают а) прямым хлорированием ацетона и б) реакцией взаимодействия дихлорацетилхлорида с диазометаном:

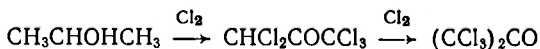


Хлорирование ацетона ведут в эмалированном реакторе с мешалкой, сифоном для подачи хлора и рубашкой для снятия тепла реакции при 30—35°C, поддерживая скорость подачи хлора 0,07 м³/ч на 1 кг сырья.

Выходящие из реактора пары частично конденсируют рассолом с температурой —10°C и возвращают в реактор, а HCl и Cl₂ проходят насадочную колонну, заполненную керамическими кольцами Рашига и орошаемую раствором NaOH. Обезвреживание отработанного раствора NaOH состоит в том, что к раствору NaOH добавляют сульфаты металлов переменной валентности (для разложения гипохлорита натрия) и нагреванием до 90—100°C доводят содержание свободного хлора до <0,005%. Реакционную смесь охлаждают до 50—60°C, снижая одновременно первоначальную скорость подачи хлора в 15 раз. Хлорирование прерывают, когда плотность реакционной смеси достигнет 1,48 г/см³. Следует охлаждение и отстаивание. Нижний слой нерастворимых в воде хлорпроизводных ацетона направляют на обезвреживание, а водный раствор гидрата 1,1,3-трихлорацетона отводят и используют для получения фолиевой кислоты. Верхний слой (20—25%-я хлороводородная кислота с примесями хлорпроизводных ацетона) направляют в экстрактор, куда подают воду в 2,5-кратном избытке. В результате такой обработки гидрат 1,1,3-трихлорацетона переходит в водную фазу. Отход производства (верхний слой стадии хлорирования и водонерастворимые стадии экстракции) обезвреживают нейтрализацией раствором щелочи с последующим кипячением до полного разложения хлорорганических соединений.

Основной потребитель 1,1,3-трихлорацетона — витаминная промышленность (производство фолиевой кислоты).

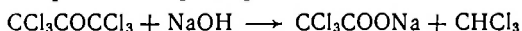
Практически единственным методом синтеза гексахлорацетона является ступенчатое хлорирование ацетона или изопропилового спирта:



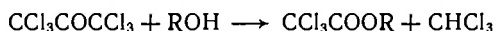
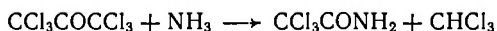
Продукт хлорирования ацетона, соответствующий 1,1,3-трихлорацетону, имеющий плотность 1,48 г/см³, подогревают до 90—95°C и продолжают хлорирование до достижения плотности 1,56—1,58 г/см³. После охлаждения и отстоя полихлорацетонов от кислого (HCl) слоя добавляют пиридин (5% в расчете на ацетон). Затем при 100—110°C хлорирование завершают

в течение нескольких часов; смесь продувают азотом для удаления HCl и охлаждают. Жидкий гексахлорацетон отделяют с помощью фильтра от твердого гидрохлорида пиридина. Производят нейтрализацию и обезвреживание отходов.

Гексахлорацетон можно использовать для получения трихлорацетата натрия и хлороформа:



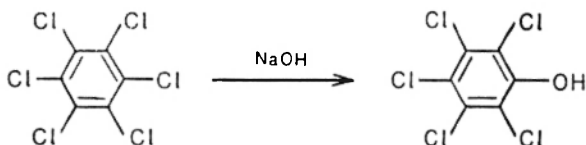
Значительные его количества расходуют на получение фторпроизводных, а также для сплошного уничтожения растительности на невозделываемых почвах. Гексахлорацетон взаимодействует с аммиаком и спиртами с выделением хлороформа:



При добавлении простых спиртов в гексахлорацетон в присутствии сильных акцепторов водорода (диметилформамида) в нейтральных условиях образуется с высоким выходом алкилтрихлорацетат [319].

Пентахлорфенол. Хлоранил

Пентахлорфенол получают гидролизом гексахлорбензола спиртовым раствором щелочи при $130\text{--}150^\circ\text{C}$ под давлением или водным раствором щелочи при температуре выше 200°C . После гидролиза образуется пентахлорфенолят, поэтому раствор подкисляют до $\text{pH}=3\div 5$.



Принципиальная технологическая схема производства пентахлорфенола приведена на рис. 41 [146, с. 424]. Гексахлорбензол и водный 10—12%-й раствор щелочи в соотношении, равном 1:2,5 (мол.), после смешения (1) подают в реактор гидролиза 2. Реакция протекает 1—1,5 ч при $200\text{--}210^\circ\text{C}$ в автоклаве под давлением. Реакционная смесь проходит холодильник 3 и отстойник 4, в котором выпадает непрореагировавший гексахлорбензол, а раствор поступает в аппарат 5 на обработку хлороводородной (соляной) кислотой до $\text{pH}=3\text{--}5$. Пентахлорфенол выпадает из раствора в виде кристаллов, которые выделяются на барабанном вакуум-фильтре 7; их одновременно отмывают от NaCl теплой водой. Далее пентахлорфенол сушат на вальцах ленточной сушилки 9. Маточный раствор повторно пропускают через фильтр, чтобы избежать потерь пентахлор

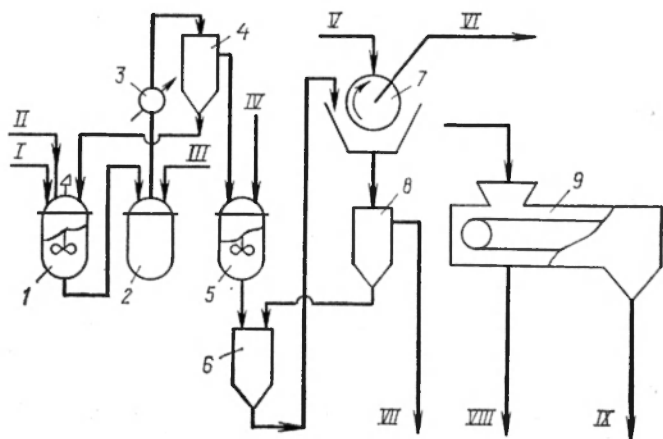


Рис. 41. Принципиальная схема производства пентахлорфенола:

1 — смеситель; 2 — реактор гидролиза; 3 — холодильник; 4 — отстойник; 5 — аппарат для подкисления; 6, 8 — сборники; 7 — вакуум-фильтр; 9 — сушилка.
 I — гексахлорбензол; II — NaOH; III — водяной пар; IV — HCl (кислота); V — вода; VI — к вакууму; VII — раствор NaCl; VIII — горячий воздух; IX — пентахлорфенол

фенола в сборнике 8 и выбрасывают. Отход производства — раствор NaCl — можно использовать для электролиза с получением хлора и каустической соды.

Пентахлорфенол получают также обработкой водно-щелочного раствора пентахлорфенолята минеральной кислотой при $\text{pH} = 2 \div 4$, в присутствии бензола или его гомологов. Молекулярное отношение C_6H_6 : пентахлорфенолят натрия равно 0,01—0,1.

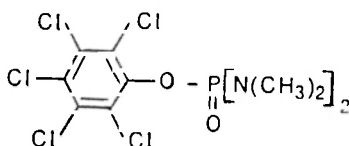
Удельные расходы сырья, реагентов и энергоресурсов: гексахлорбензол — 1,2 т; NaOH — 0,6 т; хлороводородная кислота — 0,64 т; электроэнергия — 1200 квт·ч; водяной пар — 76 ГДж; вода — 2000 м³.

Пентахлорфенол и его соли обладают антисептическими, гербицидными, десикантными свойствами. Наиболее широкое применение они нашли для пропитки древесины, защищая ее от разрушения не только под действием микроорганизмов, но и насекомых.

В 1977 г. в США потреблялось 80% общего производства пентахлорфенола для обработки древесины, 10% — для получения пентахлорфенолята натрия, 10% — для прочих целей [320, 321]. Предостерегает тот факт, что хлорфенолы обладают способностью биоаккумуляции; наиболее токсичны содержащиеся в них примеси хлорфеноксифенолов, хлордibenзо-*p*-диоксинов и хлордibenзофуранов [251, 322]. Для дезактивации предлагается специальная обработка гербицидов, содержащих примеси 2,3,7,8-тетрахлорбензо-*p*-диоксина, протонсодержащими растворителями, например спиртами, с одновременным облучением

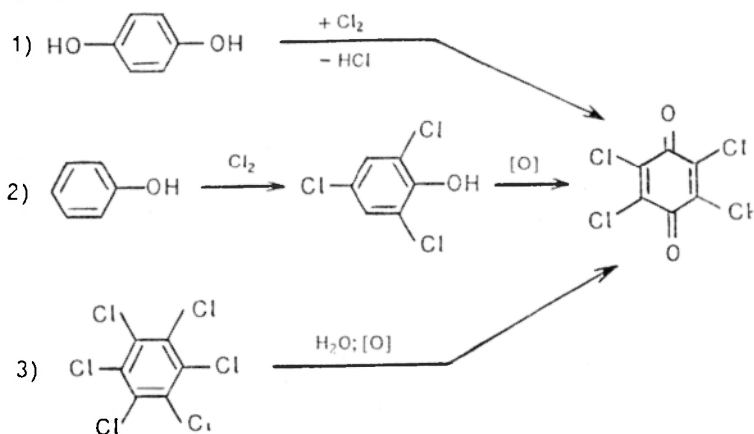
светом с длиной волны 180—350 нм (Пат. 4287038, США, 1981).

На основе пентахлорфенола получают фунгицид ТН 184 Ф—бис(N,N-диметиламино)пентахлорфепоксифосфат.



Пентахлорфенолят натрия является гербицидом, а пентахлорфенилацетат — фунгицидом. Представляет также интерес тетрахлорбензохинон-1,4 (хлоранил).

Хлоранил получают: 1) хлорированием гидрохинона; 2) двухступенчатым хлорированием фенола сначала до трихлорфенола, а затем до хлорапила в присутствии серной и хлорсульфоновой кислот (или окислительное хлорирование фенола или хлорфенолов); 3) окислительным гидролизом пентахлорфенола:



Для промышленного воплощения предпочтителен второй метод как наиболее доступный.

Технология получения хлоранила состоит в следующем (рис. 42) [146, с. 417]. Фенол хлорируют при 60—70°C хлорсодержащим газом, выходящим из хлоратора второй ступени хлорирования 1, в реакторе 3, представляющим собой вертикальный эмалированный аппарат с мешалкой, рубашкой для поддержания температуры и барботером для подачи хлора. Уходящие из хлоратора 3 газы (HCl, следы хлора) уносят небольшое количество жидкой фазы, которая возвращается в реактор с помощью холодильника 4. Газы поступают на абсорбцию для получения HCl-кислоты. Остаточные газы нейтрализуют в саптарной колонне Ca(OH)₂ (известковое молоко). Трихлорфенол

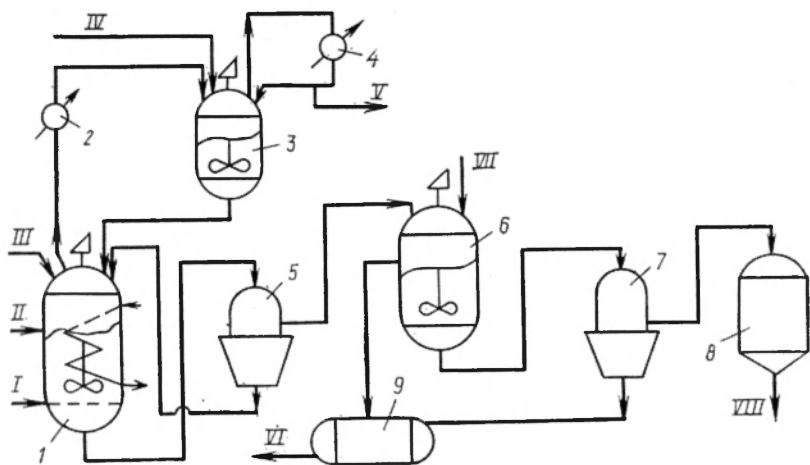


Рис. 42. Принципиальная схема производства хлоранила:

1, 3 — хлораторы; 2, 4 — холодильники; 5, 7 — центрифуги; 6 — аппарат для промывки;
8 — сушилка; 9 — сборник
I — хлор; II — хлорсульфоновая кислота; III — серная кислота; IV — фенол; V — на абсорбцию; VI — на нейтрализацию и сушку; VII — вода; VIII — хлоранил

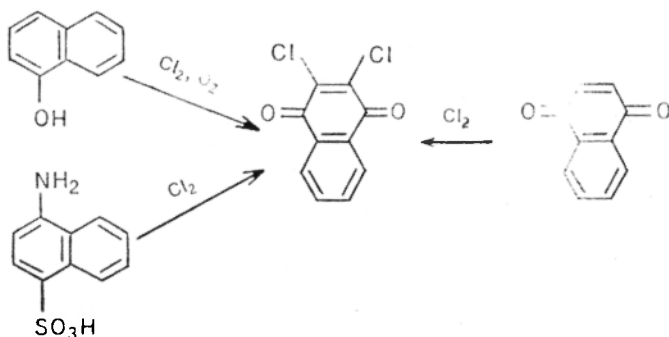
поступает в реактор 1, в котором при 100—110°C, соотношении трихлорфенол : хлор = 1 : 6,2 (мол.) и интенсивном перемешивании в течение 10—12 ч получают хлоранил. Смесь кислот, содержащую $\approx 20\%$ хлорсульфоновой кислоты, берут в 10-кратном избытке по отношению к трихлорфенолу. Реактор 1 выполнен из стали и покрыт изнутри диабазовыми плитами, имеет мешалку и змеевик (легированная сталь). Непрореагировавший хлор направляют в реактор 3 первой ступени хлорирования. После цикла хлорирования охлажденная до 20°C реакционная масса поступает на центрифугу 5, где жидкая фаза отделяется от продукта для повторного ее использования в процессе хлорирования. Кристаллы хлоранила промывают несколько раз водой (6) и отстаивают в сушилке 8 после второй центрифуги 7.

Промывную воду собирают в сборник 9. Чтобы избежать потерь продукта при промывке, воду используют многократно и только последнюю промывку осуществляют чистой водой. Центрифуга 7 выполнена из титана. Кристаллы хлоранила сушат при 80°C и 15 кПа. Промывную воду, содержащую до 20% H_2SO_4 , нейтрализуют аммиаком. Сульфат аммония получают высушиванием нейтральных растворов.

Удельный расход сырья и энергии: фенол — 0,42 т; хлор — 1,80 т; «купоросное масло» — 0,92 т; NaOH — 40 кг; водяной пар — 96 ГДж; вода — 76 м³; электроэнергия — 2,34 тыс. кВт·ч.

В производстве хлоранила получают также товарную хлороводородную кислоту и сульфат аммония.

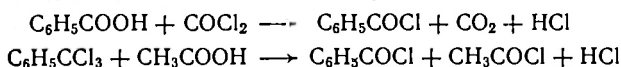
Применяют хлоранил в производстве тормозных накладок для автомобилей, как катализатор в производстве некоторых видов каучуков, для протравливания семян бобовых и хлопчатника. Более широкое применение имеет 2,3-дихлорнафтохинон, получаемый на основе нафтионовой кислоты и 1,4-нафтохинона,



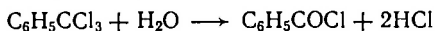
который под названием «фигон» и «дихлон» используют в борьбе против некоторых видов грибов, лишайников и водорослей.

Бензоилхлорид. Фталоилхлориды. Тетрахлорфталевоый ангидрид

Из приведенных выше методов получения хлорангидридов кислот в промышленном синтезе бензоилхлорида применяют реакции фосгенирования бензойной кислоты или взаимодействия бензотрихлорида с уксусной кислотой (Заявки 2841541, ФРГ, 1980; 121733, Ян., 1978; 165341, 1982):



Метод, приводящий к образованию двух хлорангидридов кислот, более предпочтителен, чем метод, основанный на частичном гидролизе трихлорметилбензола



что связано с выделением меньшего количества HCl и меньшим расходом сырья. Учитывая, что бензоилхлорид нетранспортабелен из-за высокой чувствительности к влаге, теплу и свету, вызывающих его разложение, продукт желательно использовать на месте производства.

Принципиальная технологическая схема производства бензоилхлорида представлена на рис. 43 [146, с. 455]. Бензотрихлорид, нагретый до 100°C в эмалированном реакторе 1, реагирует при постоянном перемешивании с ледяной CH₃COOH взятой с небольшим против стехиометрии избытком. В уксусную кислоту перед подачей в реактор добавляют 3% H₂SO₄. Далее реакционную смесь выдерживают несколько часов при

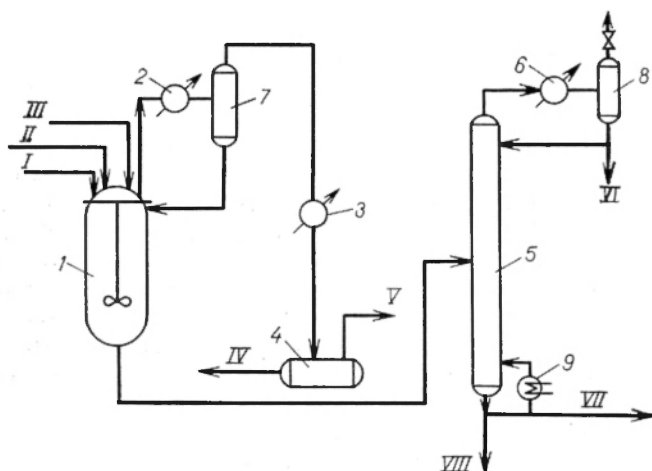


Рис. 43. Принципиальная схема производства бензоилхлорида:

1 — реактор; 2, 3, 6 — холодильники; 4 — сборник; 5 — ректификационная колонна; 7, 8 — сепараторы; 9 — кипятильник.
 I — $C_6H_5CCl_3$; II — CH_3COOH ; III — азот; IV — CH_3COCl ; V — HCl ; VI — C_6H_5COCl ; VII — на выделение C_6H_5COOH ; VIII — на термическое обезвреживание

той же температуре, после чего из нее выделяют целевой продукт в колонне 5, работающей под вакуумом (1,3 кПа). Из покидающих реактор в газовой фазе HCl , CH_3COCl , CH_3COOH и C_6H_5COCl после охлаждения до $50^\circ C$ в холодильнике 2, в конденсат выпадают только последние два продукта, часть которых после сепаратора 2 возвращают в реактор, а основное их количество направляют на ректификацию.

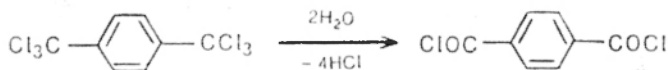
Ацетилхлорид конденсируют при $-20^\circ C$ в холодильнике 3. Из сборника 4 CH_3COCl уходит на очистку ректификацией, а HCl — на получение соляной кислоты. Из колонны 5 удаляют 150 кг/т кубовых остатков, содержащих до 90% C_6H_5COOH и до 10% осмол. Из них выделяют C_6H_5COOH , а смолы сжигают. На 1 т основного продукта получают 600 кг CH_3COCl и 270 кг HCl . С верха колонны 5 после охлаждения (6) и сепарирования (8) выделяют готовый продукт.

При получении бензоилхлорида на основе бензойной кислоты и фосгена удельный расход сырья и энергоресурсов составляет: бензойная кислота — 875 кг; фосген — 775 кг; $NaOH$ — 18 кг; водяной пар высокого давления — 38 ГДж; водяной пар низкого давления — 100 ГДж; электроэнергии — 120 кВт·ч; вода — 600 м³.

Бензоилхлорид находит применение в производстве красителей, ангидрида бензойной кислоты, бензоила пероксида, фармакологических препаратов.

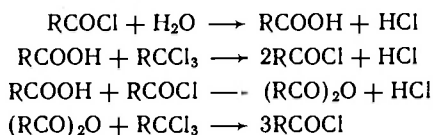
Одним из методов синтеза хлорангидридов фталевых кислот является неполный гидролиз гексахлорсилолов в присутствии

катализатора хлорного железа (Пат. 4091017, США, 1978);



Большой интерес представляет частичный гидролиз (*n*- и *m*-гексахлорксилолов) водяным паром до дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот в среде образующихся целевых продуктов. При этом предотвращается полный гидролиз гексахлорксилолов, приводящий к образованию фталевой и изофталевых кислот, осаждающихся в различных частях аппаратуры. Хлорид железа в присутствии хлорангидридов не катализирует побочных реакций. Гидролиз ведут при 105—180 °С водяным паром, взятом в количестве, близком к стехиометрическому.

В качестве растворителя используют образовавшиеся хлорангидриды — от 0,5 до 20 объемов на 1 объем образующихся дихлорангидридов. Катализатор FeCl_3 вводят в количестве 0,01—1,0% (масс.) на гексахлорксилол. Повышенный выход целевых продуктов (99,9%) объясняется протеканием реакций:



На рис. 44 приведена принципиальная технологическая схема получения дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот. Водяной пар из кипятильника с перегревателем 7 подают в нижнюю часть вертикального трубчатого реактора 5, снабженного теплообменной рубашкой 6. Образующийся HCl уходит сверху реактора и поступает в конденсатор 4.

В конденсаторе поддерживают температуру, при которой конденсируются увлеченные HCl -газом пары, но без появления кристаллов. Часть продукта возвращают в качестве растворителя через теплообменник 3 для поддержания заданной температуры. На выходе из теплообменника в циркулирующий растворитель вводят гексахлорксилол и катализатор. Смесь подают в нижнюю часть реактора. Избыток продукта через сборник с мешалкой 2 направляют в ректификационную колонну 1 для очистки. На одну часть (масс.) вводимого в реактор гексахлорксилола в процессе циркулирует 0,4—22 частей (лучше 1,1—6) образующегося дихлорангидрида. Избыток воды против стехиометрии приводит к появлению продуктов конденсации, а избыток гексахлорксилола превращается в трихлорметилбензоилхлорид. Для компенсации избытка бис(трихлорметил)бензола добавляють изофталевую и терефталевую кислоты. Высококипящие продукты собираются в кубовом остатке, отводимом из системы (Пат. 3052712, США, 1962).

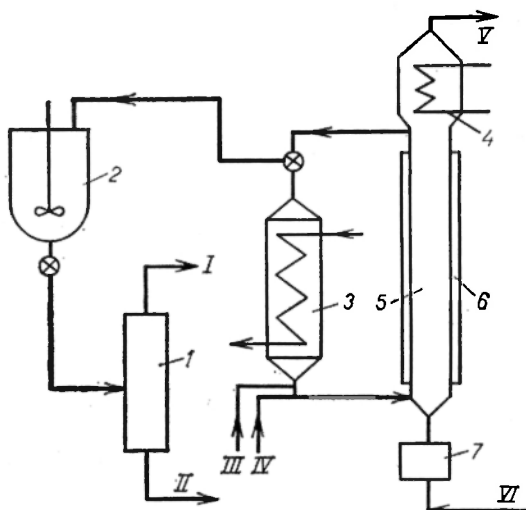
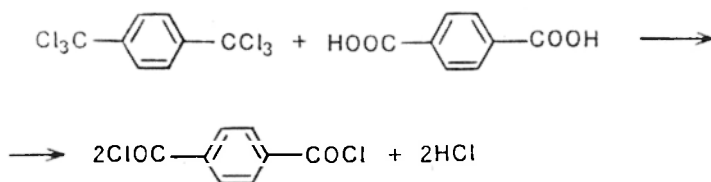


Рис. 44. Принципиальная технологическая схема получения дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот:

I — ректификационная колонна; *2* — сборник с мешалкой; *3* — теплообменник; *4* — конденсатор; *5* — реактор; *6* — рубашка; *7* — перегреватель.
I — очищенный продукт; *II* — остаток; *III* — гексахлорсилол; *IV* — катализатор; *V* — HCl; *VI* — вода

По этому методу реализовано промышленное производство хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот. Целевой продукт можно получить взаимодействием гексахлорсилола с карбоновой кислотой, например



Терефталойлхлорид образуется при взаимодействии гексахлорсилолов со сложными эфирами. Практический интерес представляет применение этой реакции к отходам производства полиэфиров (Пат. 4724593, Яп., 1977; Пат. 3835186, США, 1974).

Терефталойлхлорид получают также из фталевой кислоты и тионилхлорида. Тетрахлортерефталойлхлорид с выходом до 90% получают хлорированием гексахлор-*n*-силола в среде хлорсульфоновой кислоты в присутствии иода [323].

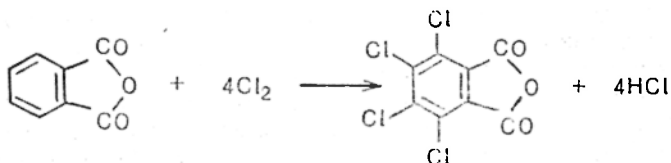
Технологический принцип получения терефталойлхлорида по первому методу состоит в следующем. Гидролиз гексахлор-*n*-силола водой проводят при 120 °С и атмосферном давлении

в присутствии FeCl_3 в эмалированном реакторе, снабженном мешалкой, рубашкой для нагревания в начальный период реакции (или охлаждения в развившемся процессе). Воду в реактор подают с помощью барботера. Сначала в реактор поступает расплав гексахлор-*n*-ксилола, затем дозированное количество FeCl_3 (0,2%). Далее медленно подают воду под слой расплава в количестве, превышающем стехиометрическое отношение на 3%. Выделяющийся HCl отделяют от жидких продуктов с помощью ловушки и холодильника и направляют на очистку и получение хлороводородной (соляной) кислоты. После подачи необходимого количества воды перемешивание продолжают еще 3—4 ч при 120°C. Когда выделение HCl прекратится, реакционную смесь продувают азотом и подвергают перегонке под вакуумом. Хлорангидрид, содержащийся в газах, улавливают в аппаратах для сублимации, охлаждаемых рас-соллом. Отходящие газы направляют в санитарную колонну. Щелочная обработка позволяет избежать потерь ценного фталоилхлорида с кубовыми остатками.

Удельный расход сырья и энергоресурсов: гексахлор-*n*-ксилол — 1,9 т; NaOH — 0,3 т; FeCl_3 — 11 кг; электроэнергия — 2470 кВт·ч; водяной пар — 65 ГДж; холод — 4,2 ГДж; вода — 1050 м³; образуется кубовый остаток — 150 кг, HCl — 840 кг.

Терефталойлхлорид находит применение в производстве волокон типа терлон и фенилон. Хлорангидриды ароматических кислот, содержащие атомы хлора в ароматическом кольце, являются исходными продуктами для получения огнестойких и негорючих полимерных материалов (Пат. 3337624, США, 1965; 3235586, США, 1966). Например, продукты поликонденсации дихлорангидрида тетрахлортерефталевой кислоты с фенолами и спиртами отличаются высокими диэлектрическими показателями и адгезией к металлам, огнестойкостью, причем коэффициенты растяжения их близки к аналогичным показателям для металлов [324]. На основе хлорангидридов хлорзамещенных фталевых кислот получают красители для натуральной целлюлозы и полиамидных волокон, гидравлические жидкости, импрегнирующие добавки, термопластические смолы (Пат. 11944579, ФРГ, 1965); они являются сырьем для синтеза гербицидов, пероксидных соединений [325], лекарственных препаратов [326], дезинфицирующих средств, красителей. Известным гербицидом является дектал — диметилтетрахлортерефталат.

В промышленности используют единственный метод синтеза тетрахлорфталевого ангидрида:



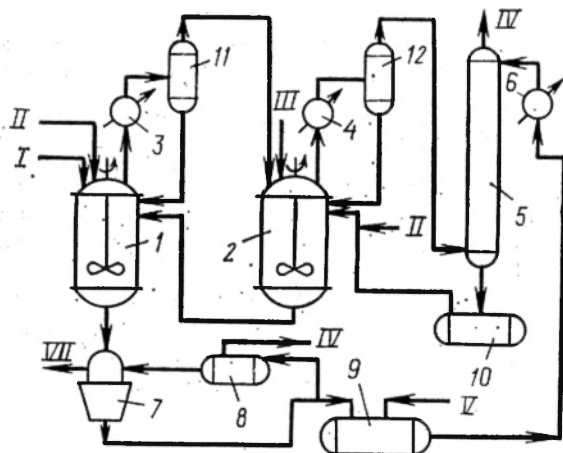


Рис. 45. Принципиальная схема получения тетрахлорфталевого ангидрида:
 1, 2 — хлораторы; 3, 4, 6 — холодильники; 5 — абсорбер; 7 — центрифуга; 8, 9, 10 — сборники; 11, 12 — сепараторы.
 I — хлор; II — иод; III — фталевый ангидрид; IV — абгазы; V — HSO_3Cl ; VI — H_2SO_4 ;
 VII — тетрахлорфталевый ангидрид

Процесс проводят в хлорсульфоновой, серной кислотах или олеуме в присутствии катализатора иода.

Описан способ получения тетрахлорфталевого ангидрида пропусканием фталевого ангидрида, хлора и инертного газа без катализатора через реактор при $350\text{--}600^\circ\text{C}$ (Пат. 4297283, США, 1981).

Принципиальная схема получения тетрахлорфталевого ангидрида приведена на рис. 45 [146, с. 518]. Хлорирование фталевого ангидрида проводят в каскаде двух хлораторов 1 и 2. Ангидрид и хлорсульфоновую кислоту (1:5) подают в реактор 2, куда поступает также катализатор иод (0,5% на сырье). При 120°C начинают хлорирование хлорсодержащим газом из реактора 1. Газы, выходящие из реактора 2 (HCl и 5—7% Cl_2) увлекают с собой немного HSO_3Cl и хлоридов иода. После охлаждения в холодильнике 4 до 20°C , конденсат после сепаратора 12 возвращают в реактор 2, а газы подают на абсорбцию охлажденной до 0°C в холодильнике 6 HSO_3Cl в абсорбер 5 с целью извлечь из отходящих газов иод и его хлориды. Уходящий газ сверху абсорбера направляют на получение хлороводородной кислоты, а остатки хлора поглощают в санитарной колонне раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$. После 40—50 ч хлорирования к реакционной массе добавляют снова иод и сливают ее в реактор 1. Операцию повторяют, подавая свежий хлор, со скоростью $0,015\text{ м}^3/\text{ч}$ сырья. Газы, содержащие 50% непревращенного хлора, HCl , следы HSO_3Cl и иод, проходят холодильник 3. Газовую фазу направляют в реактор 2, а жидкую после сепаратора 11 возвращают в реактор 1. Следует охлаждение реакци-

онной смеси до 10°C в результате чего выпадают кристаллы тетрахлорфталевого ангидрида. Оба реактора эмалированные, снабжены мешалками и рубашками для поддержания необходимого теплового режима. Отделенные кристаллы продукта промывают на центрифуге 7 70%-й H_2SO_4 из сборника 8 и далее подают на очистку. Жидкая хлорсульфоновая кислота собирается в емкости 9, откуда через холодильник 6 поступает на орошение абсорбера. Побочно получают 30%-ю HCl . В процессе используют хлорсульфоновую кислоту, вытекающую из абсорбера в емкость 10.

Потребность в тетрахлорфталевоm ангидриде в США в 1970 г. составляла 20 тыс. т. Применяется в производстве термо- и огнестойких полимерных материалов, а также как компонент смеси, (с ксилолом и бутанолом), ускоряющей сушку лаковых покрытий.

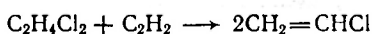
Переработка и уничтожение отходов в производстве хлорорганических соединений

Основными отходами промышленности хлорорганических продуктов являются абгазный хлороводород или абгазная хлороводородная кислота и хлорорганические отходы.

Из 25 млн. т хлора, вырабатываемых мировой химической промышленностью, половина его превращается в процессе производства хлорсодержащих продуктов в побочный продукт — абгазный хлороводород или абгазную хлороводородную кислоту [327]. Возможны несколько вариантов утилизации абгазной кислоты. Прежде всего, она может быть переработана в товарную кислоту, заменяя более дорогостоящие синтетическую и так называемую «сульфатную» ($2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$), или использована в виде безводного HCl в производствах хлорорганических соединений, например винилхлорида из ацетилена, этилхлорида из этилена, метилхлорида из метанола. Однако характер примесей абгазной HCl таков, что прямое использование ее в синтезах часто невозможно без тщательной очистки, что связано со многими техническими трудностями.

Другим вариантом является замена серной кислоты абгазной HCl для травления металлов и в производстве фосфорной кислоты. Хотя процесс регенерации HCl -кислоты из отработанных травильных растворов продолжает совершенствоваться, реализован он в значительно меньших масштабах, чем ожидалось при его появлении, так как цены на хлороводородную кислоту при совместном производстве низкие и капиталовложения на регенерационные установки окупаются медленно [328, 329]. Абгазную HCl можно утилизировать комбинированием хлорорганических производств (прямое хлорирование и гидрохлорирование, прямое и окислительное хлорирование, дегидрохлорирование и гидрохлорирование без применения HCl со стороны)

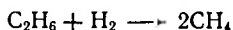
Попытки же реализации двух реакций, в одном реакторе, например



пока неудачны, так как трудно подобрать оптимальные параметры процесса.

Абгазную HCl можно переработать в хлор электролизом или каталитическим окислением хлороводорода. Однако электролиз хлороводородной кислоты как метод, позволяющий утилизировать абгазную HCl, является энергоемким производством хлора (2500 кВт/т) и поэтому не может конкурировать с электролизом растворов хлоридов щелочных металлов. Каталитический способ регенерации хлора из HCl на основе реакции Дикона дешевле. Однако термодинамические ограничения реакции окисления HCl в хлор не позволяют достигнуть полного превращения HCl; в результате образуется разбавленный хлор, что делает невозможным либо затруднительным его использование в синтезах.

Значительно более рациональным является утилизация HCl в процессе окислительного хлорирования углеводородов или хлорорганических отходов, что еще более экономически выгодно. Технологическая схема безотходного процесса окислительного хлорирования метана [70, 330] представлена на рис. 46. Метан освобождается от своих высших гомологов гидрированием (1) в присутствии никелькизельгуровых катализаторов при 300 °C и объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹ или палладиевого катализатора при 220 °C практически полностью:



Этан относится к наиболее трудногидрируемым компонентам, тогда как высшие углеводороды превращаются быстрее, т. е. отсутствие этана свидетельствует об отсутствии высших компонентов. Метан хлорируют в хлораторе 2 и далее вместе с HCl и хлорметанами после смешения с кислородом подают в реактор оксихлорирования 3.

После разделения в сепараторе 12 и «закалки» в аппарате 4 из продуктов реакции удаляется небольшое количество HCl-кислоты (5, 6). Далее следует нейтрализация в колонне 7, сушка в колонне 8. Газовую фазу удаляют после компрессора 9. В блоке конденсации и ректификации 10 выделяют CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 , а CH_3Cl рециркулирует. Непревращенный газ после очистки (11) возвращается в процесс. Во избежание чрезмерного накопления инертных газов в исходном газе часть рециркулирующего газа выбрасывают в атмосферу.

В настоящее время в промышленности преобладает тенденция утилизации абгазной HCl. Хлороводородная кислота уступает многим минеральным кислотам по объему производства, но потребляется многими отраслями техники. Основными по-

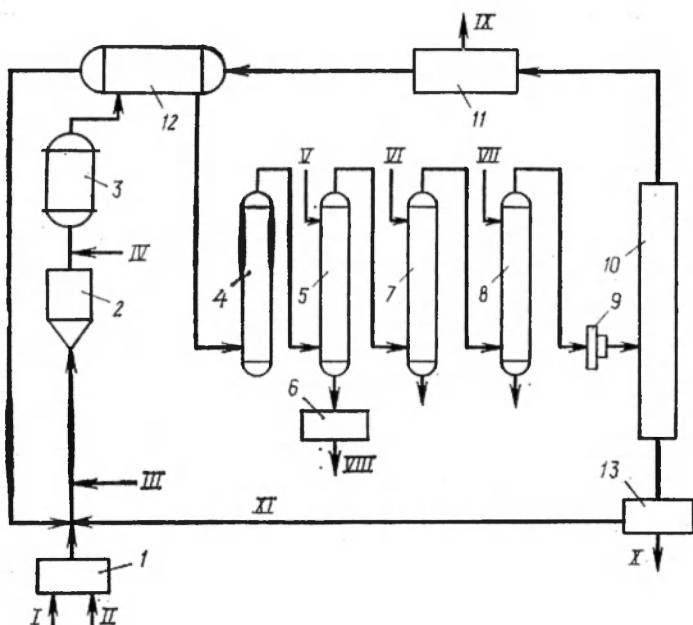


Рис. 46. Принципиальная схема безотходного производства хлорметанов:

1 — блок очистки; 2 — хлоратор; 3 — реактор оксихлорирования; 4 — колонна закалики; 5 — колонна абсорбции; 6, 13 — сборники; 7 — колонна нейтрализации; 8 — колонна осушки; 9 — компрессор; 10 — колонна конденсации-ректификации; 11 — блок очистки от CO_2 ; 12 — сепаратор.

I — природный газ; II — водород; III — хлор; IV — кислород; V — вода; VI — NaOH ; VII — H_2SO_4 ; VIII — HCl (кислота); IX — CO_2 ; X — CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 ; XI — CH_3Cl .

требителям ее являются металлургическая и химическая промышленности.

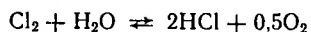
Состав отходов зависит от конкретного производства хлорорганического продукта. На практике хлорорганические отходы содержат широкий спектр соединений различных концентраций, поэтому обезвредить их одним универсальным методом затруднительно. Биохимическая очистка требует разбавления отходов, к тому же многие хлорорганические соединения часто бионеразлагаемы. В таких случаях огневой метод является достаточно надежным. Однако нужно учитывать, что высокотемпературное окисление токсичных хлорорганических отходов при полном уничтожении исходных хлорсодержащих веществ приводит к образованию вторичных продуктов процесса сжигания, хлора и хлороводорода, поэтому выбор схемы установки обезвреживания определяется их дальнейшей судьбой (уничтожение или регенерация). В этой связи различают две группы отходов: содержащие менее 60% хлора и содержащие более 60% хлора по массе (химически связанный хлор).

При сжигании отходов первой группы дымовые газы содержат до 7% (об.) хлороводорода, что не позволяет получить

товарную хлороводородную кислоту. Поэтому газообразный HCl ликвидируют нейтрализацией в топочном пространстве или в хвостовых аппаратах растворами щелочных агентов. Наоборот, при концентрациях хлора в отходах более 60% становится возможным получение HCl-кислоты или хлороводорода. Невысокая стоимость абгазной хлороводородной кислоты дает возможность использовать ее непосредственно в производствах, где образуются рассматриваемые отходы, поэтому из-за экономии на транспортных расходах такой процесс становится рентабельным.

Надежное окисление токсичных веществ и экономичное, полное извлечение хлороводорода из дымовых газов — основные цели процесса огневого обезвреживания хлорорганических отходов. Независимо от различий в технологическом и контактивном оформлении установки такого типа включают следующие стадии: высокотемпературная огневая обработка отходов; закалка дымовых газов; улавливание хлороводорода из дымовых газов.

Устойчивое полное и самостоятельное горение отходов осуществляют в интервале температур 950—1200°C при теплоте сгорания 12600 кДж/кг, т. е. при содержании хлора в отходах менее 70% [331]. С другой стороны, концентрация хлора в отходах должна превышать 60%, чтобы получать товарные продукты из дымовых газов сжигания. Таким образом, оптимальное содержание хлора в отходах составляет 60—70%. Если хлора в отходах более 70%, то требуется сжигать дополнительное количество углеводородного топлива. При этом, в свою очередь, хлороводород дымового газа разбавляется инертными компонентами CO₂, N₂ и H₂O. К условиям сжигания отходов применимо равновесие



Константа равновесия реакции увеличивается от 1 при 550°C до 1000 при 1700°C.

Из уравнения видно, что максимальное превращение хлора в хлороводород возможно при повышении температуры, избытке водяных паров и проведении процесса при минимальном коэффициенте расхода воздуха. Однако последнее обстоятельство может ухудшить собственно процесс горения хлорорганических соединений. Для предотвращения обратной реакции осуществляют закалку продуктов сжигания, которая представляет собой адиабатический процесс с частичной абсорбцией HCl, содержащегося в продуктах горения. При содержании хлора в отходах 60—70% концентрация хлороводородной кислоты при закалке составляет 18—19%, т. е. приближается к азеотропной концентрации при 80—90°C, когда часть HCl остается в газовой фазе. Для повышения концентрации кислоты требуется отвод значительного количества тепла, выделяющегося за счет конденсации влаги, растворения газообразного HCl.

Ясно, что чем ниже температура охлаждения, тем большая концентрация кислоты может быть получена. Присутствие в дымовых газах N_2 , CO_2 , O_2 снижает коэффициент теплопередачи на 70% по сравнению с конденсацией чистого пара, что увеличивает энерго- и материалоемкость стадии абсорбции HCl .

Наибольшую ценность представляет абгазная кислота как источник сухого HCl , получаемого десорбцией, однако концентрированная хлороводородная кислота может быть использована как товарная. При достижении азеотропной концентрации HCl в жидкой фазе 21% отгонка прекращается, а кислота азеотропного состава отводится из десорбера. Для повышения концентрации HCl -кислоты чаще всего применяют добавки водоотнимающих средств (H_2SO_4 или $CaCl_2$). Азеотроп HCl — вода исчезает, когда количество H_2SO_4 , вводимой в хлороводородную кислоту для понижения азеотропной точки при десорбции, будет 38%, а $CaCl_2$ — 30%. Отогнанная парогазовая смесь содержит 60—80% HCl . Влагу из этой смеси удаляют конденсацией, а HCl дополнительно осушают и компримируют.

Некоторые показатели действующих установок огневого обезвреживания хлорорганических отходов приведены в табл. 12. Широкому внедрению подобных установок препятствуют высокие капиталовложения, необходимые для их создания. Стоимость HCl -кислоты или HCl -газа относительно высоки, но расходы компенсируются, а иногда перекрываются. Например, при сжигании отходов производства поливинилхлорида на уста-

Таблица 12. Техничко-экономические показатели установок огневого обезвреживания

Показатели	«Nittetu»	«Nippon-Zeон»	«Rhone Pro- gile»
Количество отходов, т/ч	3	1	1,5
Содержание хлора в отходах, % (масс.)	75,5	60	70
Степень извлечения в пересчете на 100%-й HCl (газ)	96	95	95
<i>Удельный расход (на 1 т отходов)</i>			
Водяной пар, кг	2340	1300	1500
Техническая вода, вводимая в цикл, м ³	7	—	3
Охлаждающая вода, м ³	73	445	150
Электроэнергия, кВт	120	295	100
Щелочь (в пересчете на 100%-ю), кг	33	60	80
Вспомогательное топливо, кг	230 (горючие отходы производства)	Только на растопку	0—50
Экстрагент для десорбции, кг	—	6 (98% H_2SO_4)	—
Сжатый воздух, нм ³	—	470	—
Хладагент, кДж	—	$36 \cdot 10^4$ (—15 °C)	$(21—38) \cdot 10^5$ (—10 °C)

новке «Nittetu» получают прибыль 2 долл. на 1 т отходов. Стоимость обезвреживания без утилизации HCl составляет 32 долл. на 1 т. Капитальные затраты на установку производительностью 3,5 т/ч составляют 3,5 млн. долл., эксплуатационные расходы и амортизация — 1 млн. долл./год. Капитальные затраты на установку «Nippon-Zeon» с нагрузкой 1 т/ч по отходам составляют 300 млн. иен. Основные затраты связаны с высокой стоимостью материалов (пропитанный графит, специальные металлы), а также с расходами на электроэнергию для циркуляции потоков кислоты и охлаждающей воды и с холодопотреблением. Промышленные установки отличает высокая санитарно-гигиеническая и экономическая эффективность.

Принцип работы установки «Nittetu» для получения 35%-й хлороводородной (соляной) кислоты состоит в следующем (рис. 47). Разбавленная кислота из абсорбера 2 поступает в сборник 4, где смешивается с 60%-м раствором CaCl_2 из аппарата погружного горения (печь 1). Смесь поступает в десорбер 5 с насадкой, выполненной из пластмассы. При отпарке за счет CaCl_2 концентрация паров HCl выше, чем при азеотропной концентрации. Разбавленный экстрагент, нагретый до 120°C (8), подают в бак погружной горелки на концентрирование, что позволяет полезно использовать тепло дымовых газов, снимаемое при закалке. Пары с 60%-м содержанием HCl поступа-

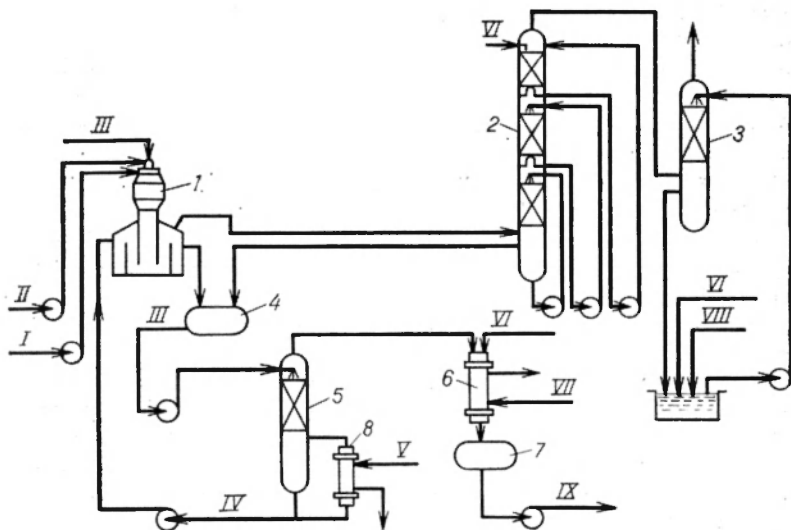


Рис. 47. Технологическая схема фирмы «Nittetu» для получения 35%-й хлороводородной кислоты из хлорорганических отходов:

I — печь; 2 — абсорбер; 3 — нейтрализатор; 4, 7 — сборники; 5 — десорбер; 6 — конденсатор; 8 — теплообменник.
I — воздух; *II* — жидкие хлорорганические отходы; *III* — концентрированный раствор CaCl_2 ; *IV* — разбавленный раствор CaCl_2 ; *V* — водяной пар; *VI* — вода; *VII* — охлаждающая вода; *VIII* — раствор NaOH ; *IX* — 25%-я хлороводородная кислота

ют в конденсатор 6, где они абсорбируются конденсирующейся и добавляемой со стороны водой. Окончательная концентрация кислоты 35%. Таким образом, из разбавленных газов получают кислоту не только концентрированную, но и удовлетворяющую высоким требованиям на отсутствие примесей. При использовании концентрированной кислоты для получения HCl-газа схему дополняют узлом удаления влаги из газов за счет охлаждения в водяных холодильниках и в рассольных теплообменниках до температуры 0°C. В этом случае небольшое количество HCl отводят из десорбера в виде газа на охлаждение и компримирование; 35%-ю кислоту подают из конденсатора в виде флегмы в десорбер. Дымовые газы промывают щелочью (3). Подобная установка работает в СССР; перерабатывается до 40 кг/ч парообразных отходов и 300 кг/ч жидких. Выработка 30%-й кислоты составляет 700 кг/ч. Зарубежный опыт огневого обезвреживания отходов приведен в обзорах [332, 333].

Способ сжигания хлорорганических отходов в кипящем слое, разработанный фирмой «Energy» (США), обеспечивает эффективность разложения 100%. Кипящий слой состоит из катализатора, стойкого против истирания, и известняка. Катализатор сохраняет эффективность до 700°C, а известняк поглощает образующийся HCl с образованием CaCl_2 [334]. Предложено сжигать хлорорганические отходы в присутствии водяного пара в кипящем слое катализатора, состоящего из SiO_2 , Al_2O_3 (95%), Na_2O и K_2O (1% масс.); такой способ обеспечивает гладкое воспламенение различных соединений, а выходящие газы имеют низкое содержание хлора (Пат. 2033063, Великобрит., 1980). Затраты на дорогостоящее оборудование и коррозионностойкие материалы (такие, как титан) для установок сжигания отходов тем не менее быстро окупаются [335].

Полихлорбифенилы легко сгорают в кислородном пламени при 2000°C, времени пребывания в печи $\frac{2}{3}$ с; при этом количество неразложившихся полихлорбифенилов менее 0,1 мг/кг, а концентрация оксидов азота в абгазах 10—30 г/мл [336].

Возможно предварительное полное дехлорирование полихлорированных бифенилов натрияфталином $[\text{C}_{10}\text{H}_8]\text{-Na}^+$ [337]. Предлагаемая французской фирмой «Atochem» установка переработки отходов обеспечивает 95%-е извлечение HCl и использование побочно образующегося пара [338]. Предварительное смешение отходов с водородсодержащим газом-носителем перед сжиганием обеспечивает отсутствие в дымовых газах высокотоксичных соединений, а для сжигания требуется небольшая камера.

Вопросы экономичности и энергоемкости систем сжигания отходов производства винилхлорида рассмотрены в [339].

В табл. 13 приведены показатели процесса сжигания хлорорганических отходов от производства винилхлорида на установке мощностью 227 тыс. т/год при использовании в качестве окислителя кислорода и воздуха.

Таблица 13. Экономические показатели процессов сжигания отходов производства винилхлорида

Показатели	Кислород	Воздух
Объем отходящих газов, м ³ /мин	2,83	283,0
Капиталовложения, тыс. долл.	140,0	1500,0
Эксплуатационные расходы, тыс. долл./г	73,2	590,0
Энергетические затраты электроэнергии, тыс. долл./год	1,6	11,0
топливо	—54,1*	426,0
вода и NaOH	10,8	30,1
Прибыль от реализации пара	—23,1	—463,0
Стоимость сжигания отходящих газов		
тыс. долл./год	8,4	594,4
долл./т ВХ	0,03	2,38

* Отходящий газ сам является топливом [343].

Фирма «Pyrolysis system» использует для деструкции хлорсодержащих шламов, инжестируемых в поток воздуха, плазменную установку мощностью 500 кВт. Стоимость такой обработки 0,3—0,6 долл./г [340]. Отходы производства хлорсодержащих растворителей и линдана можно переработать электролизом с хорошими экономическими показателями [341].

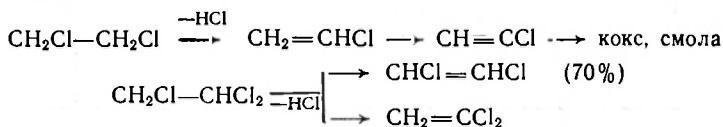
Высокотемпературное сжигание отходов в кипящем слое инертного вещества (песок) только при 1100°C позволяет превратить хлор в HCl. Однако при этом возникают трудности, связанные с использованием высокой температуры и коррозионной агрессивностью среды. В целом высокотемпературное сжигание заставляет решать не только проблему выбора конструкционных материалов, но и выделения хлороводорода из водного раствора.

Показано, что сжигание хлорорганических отходов при умеренной температуре (450°C) в кипящем слое катализатора, состоящего из Pt или Pt/CuO на γ -Al₂O₃ экономически оправдано, если срок службы катализатора составляет более трех месяцев [342].

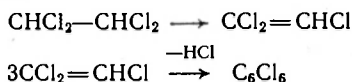
Значительное внимание уделяется разработке процесса пиролиза хлорорганических отходов, протекающего при более низкой температуре (500—800°C) и позволяющего получить безводный HCl и такие ценные хлорорганические продукты как CCl₄, C₂Cl₄, CHCl=CCl₂, а также C₄Cl₆, C₅Cl₆, C₆Cl₆.

Фирма «Stauffer» разработала промышленный процесс комбинированного пиролиза хлорорганических отходов, содержащих 70% хлора [343]. Процесс основан на том, что для легких фракций отходов дегидрохлорирование происходит при более высоких температурах, чем для тяжелых компонентов. Основные реакции пиролиза отходов производства винилхлорида протекают по схеме:

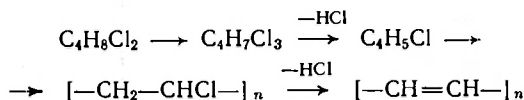
газовая фаза



газовая и жидкая фаза



жидкая фаза



Принципиальная схема комбинированного пиролиза представлена на рис. 48. Хлорорганические отходы направляют в реактор 3 (220°C; 0,7 МПа), где происходит пиролиз жидкой фазы и испарение летучих компонентов. Пары 1,2-дихлорэтана и трихлорэтана поступают в реактор 4, где при 550–600°C дегидрохлорируются. Образующуюся смесь хлоруглеводородов и хлористого водорода направляют в закалочный аппарат 6 (0,65 МПа), где смесь HCl, винилхлорида и дихлорэтиленов отделяют от конденсата. Смесь поступает в колонну 7 (0,6 МПа) для отделения винилхлорида и дихлорэтиленов от HCl.

Конденсат из аппарата 6 направляют сначала в реактор 5 для полимеризации с целью понизить коксообразование в реак-

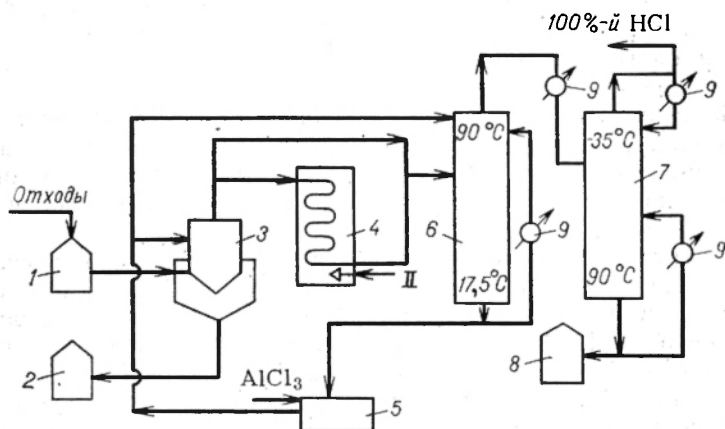


Рис. 48. Схема непрерывного процесса комбинированного пиролиза хлорорганических отходов фирмы «Stauffer»:

1 — сборник хлорорганических отходов; 2 — сборник твердых высокомолекулярных соединений; 3 — испаритель — жидкофазный реактор; 4 — газофазный реактор; 5 — реактор полимеризации конденсата; 6 — закалочный аппарат; 7 — колонна разделения HCl и хлорэтилена; 8 — сборник винилхлорида и хлорэтилена; 9 — теплообменник

торе 4, а затем в реактор 3, где происходит пиролиз жидкой фазы. Газофазный реактор 4 работает непрерывно в течение недели при постоянной температуре испарителя 3. Далее его останавливают для выжигания кокса, составляющего 0,5% от всех отходов. За это время в испарителе 3 происходит накопление тяжелых фракций и высокомолекулярных соединений, а также полимеров из реактора 5. Затем в реактор 3 добавляют $AlCl_3$ [1—10% (масс.)], постепенно повышают температуру до 250—600 °С, в результате чего образуются твердые соединения, содержащие 10% хлора. Их собирают в сборнике 2 и используют в строительной промышленности. Показано, что стоимость сооружения установки и эксплуатационные расходы компенсируются стоимостью конечных продуктов [344].

Хлорорганические отходы перерабатывают также в ценные хлорсодержащие продукты хлорированием в кипящем слое инертного носителя или в присутствии катализатора хлорирования при 200—700 °С. Однако при этом возникают трудности с дезактивацией носителя или катализатора, что вызывает необходимость выжигания отложений на контактах. Неизбежно образуется HCl , который необходимо утилизировать. Поэтому целесообразно проводить оксихлорирование или совмещать процессы хлорирования и оксихлорирования или каталитического окисления и оксихлорирования в присутствии катализатора Дикона (Пат. 819364, Бельг.; 1978, Пат. 1920685, ФРГ, 1976). В настоящее время распространены процессы хлоролиза для переработки отходов, когда хлорирование и пиролиз хлорорганических продуктов за счет выделившейся теплоты протекают в одном реакторе. Процесс хлоролиза более сложный и дорогой, чем сжигание отходов, но он дает ценные продукты при незначительных затратах сырья и более низких затратах. Основными продуктами реакции являются четыреххлористый углерод, перхлорэтилен и трихлорэтилен. Описаны химизм хлоролиза и влияние параметров процесса на распределение продуктов реакции (Пат. 1275700, Великобрит., 1972). Схема процесса хлоролиза приведена на рис. 8; технико-экономические показатели процесса из расчета на 100 кг CCl_4 приведены ниже [345, 346].

Электроэнергия, кВт·ч	13,5
Пар (12 МПа), кг	13,5
Пар (0,5 МПа), кг	32,0
Охлаждающая вода, м ³	8,5
Топливо, кДж	84 000
Капиталовложения на установку мощностью 50 тыс. т/год, млн. долл.	5,0

Большой интерес представляет хлоролиз отходов с добавлением кислорода [347]. В широко разрекламированном, но не реализованном процессе «Transcat», предназначенном для получения винилхлорида, хлорорганических растворителей,

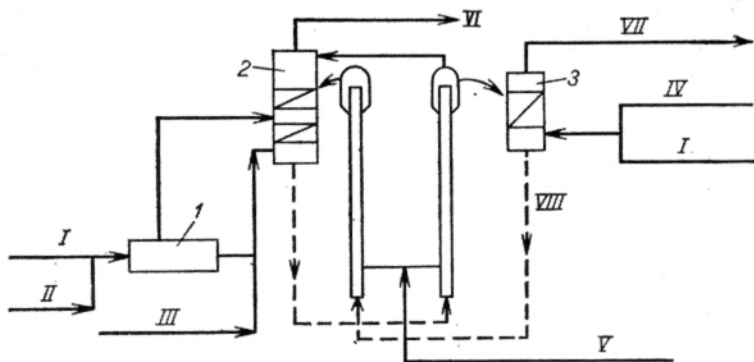


Рис. 49. Схема реакторного отделения процесса «Transcat»:

I — печь; *2* — реактор окисления; *3* — реактор оксихлоролиза.
I — хлорорганические отходы; *II* — топливо; *III* — воздух; *IV* — HCl , Cl_2 ; *V* — газlift;
VI — N_2 , CO_2 , O_2 , H_2O ; *VII* — винилхлорид-сырец; *VIII* — расплав $\text{CuO-CuCl}_2\text{-CuCl}$

хлорметанов, печь для сжигания отходов входит в технологическую схему [348, 349]. Отходы производства винилхлорида, выходящие со стадии дистилляции (дихлорэтилены, перхлорэтилен, трихлорэтан) поступают в печь для сжигания при 1100°C с избытком воздуха. Продукты горения, содержащие хлороводород и хлор, направляют в реактор окисления, где эти газы извлекают потоком расплава солей CuCl_2 и направляют в реактор оксихлоролиза. Такой процесс выгодно отличается высокой степенью использования хлора (до 99%), отсутствием стадии выделения HCl из водного раствора, переработкой отходов в самом процессе, без вывода их за пределы установки, а также исключением необходимости подавлять образование свободного хлора при сжигании отходов в связи с его потреблением в самом процессе.

Схема реакторного отделения процесса «Transcat» приведена на рис. 49. Отходы обрабатывают в одном реакторе хлорлизом в присутствии кислорода и сжиганием при 1100°C . В печи *1* сжигают отходы, состоящие из хлорированных смол и высококипящих фракций. Образовавшиеся CO_2 , HCl и Cl_2 из печи *1*, а также воздух поступают в реактор *2* противотоком к расплаву CuCl_2 , выходящему из реактора *3*. HCl , Cl_2 и O_2 поглощаются расплавом. Расплав, состоящий из CuO , CuCl_2 , CuCl , поступает в реактор *3*, где происходит оксихлоролиз легких отходов (дихлорэтан, трихлорэтан, перхлорэтилен, пентахлорэтан). При этом образуется смесь винилхлорида или хлорорганических растворителей, побочных и непревращенных продуктов и воды, которую подвергают дальнейшей обработке; CuCl направляют в реактор *2*.

Абзаги процесса хлорирования или оксихлорирования этилена очищают обработкой хлором при $100\text{--}250^\circ\text{C}$ в присутствии смеси железа и глинозема, пропитанного FeCl_3 при $0,2\text{--}$

0,6 МПа. (Пат. 795450, СССР, 1981). Интересный метод обезвреживания токсичных отходов состоит в том, что первоначально действием водных или безводных едких щелочей на полигликоли или их моноалкиловые эфиры в присутствии кислорода получают соединения, которые реагируют при 20—120 °С с галогеноорганическим соединением, удаляя из него весь или почти весь галоген (Пат. 4400552, США, 1983). Проблема утилизации остатков в производстве винилхлорида с приведением схем интегрированного оксихлорирования этилена с учетом обратных потоков и переработки хлорорганических отходов на примере динамики производства ФРГ в период 1976—1982 гг. обсуждена подробно в [350].

Предлагается метод переработки хлорорганических отходов, состоящий в исчерпывающем гидрировании хлорпроизводных при 150—350 °С в присутствии Pt/Al_2O_3 с целью получения хлороводорода, не содержащего хлорорганические примеси, и смеси углеводородов, представляющей интерес как сырье или как высококалорийное топливо [5, с. 83]. В связи с возможным сокращением масштаба потребления CCl_4 предложен его гидрогенолиз в хлороформ, протекающий при 45 °С в присутствии $Pd(OCOSH_3)_2$, с селективностью 50% [5, с. 98]. Отходы любого состава можно превращать в четыреххлористый углерод с выходом 99,6% деструктивным хлорированием в избытке хлора при 600 °С под давлением 15—33 МПа [5, с. 179].

Как показал анализ с целью выбора наиболее оптимального направления и метода переработки отходов производства хлоруглеводородов $C_1—C_3$ (сжигание, пиролиз, исчерпывающее хлорирование, окислительное хлорирование), наиболее предпочтительным следует считать оксихлорирование или его сочетание с хлорированием (сбалансированные по хлору схемы). Такой вывод основан на следующих соображениях. Сжигание отходов решает вопрос уничтожения хлорорганических отходов, образующаяся HCl -кислота имеет высокое качество, удовлетворяющее требованиям на товарный продукт, а утилизацией выделяющегося при сжигании отходов тепла получают дополнительный энергетический ресурс. Ясно, что при простой технологии и невысоких капитальных затратах метод сжигания хлорорганических отходов преобладает. Однако безвозвратная потеря сырья делает процесс сжигания неэкономичным.

В пользу метода пиролиза (в плазме, электрокрекинг, в расплавленных средах) можно противопоставить состав пиролизного газа, содержащего до 15% ацетилена и 8% этилена [351]. Так, перевод производства трихлорэтилена с ацетиленового сырья на пиролиз плазмохимической переработкой 10—15 тыс. т отходов в год дает экономический эффект 1,5 млн. руб. Однако присутствие в пирогазе метана и водорода (до 80%) затрудняет его прямое использование.

При электрокрекинге смеси хлорорганических соединений образуется пирогаз, содержащий 20—25% ацетилена [358],

который можно использовать для синтеза винилхлорида. Себестоимость трихлорэтилена, полученного из пирогаза переработки отходов, составляет более 250 руб./т, т. е. на 60—70% выше, чем продукта, полученного высокотемпературным хлорированием углеводов. Что касается процессов хлорирования или оксихлорирования, приводящих к получению три- и перхлорэтилена, то прежде всего нужно отметить, что переработка отходов $C_1—C_3$ в эти хлоруглеводороды экономит углеводородное сырье и хлор, снижая в 1,5—2 раза себестоимость целевых продуктов.

Выбор конкретного варианта процесса исчерпывающего хлорирования или оксихлорирования отходов определяется также мощностью технологической установки и составом продуктов.

Для увеличения мощности производства ресурсы по хлорорганическим отходам можно дополнить этиленом, пропиленом, дихлорэтаном и т. д. Из хлорпроизводных $C_1—C_3$ получают перхлоруглероды, а из хлорпроизводных C_2 — дополнительно и трихлорэтилен. Поскольку в ближайшее время потребность в CCl_4 будет удовлетворяться действующими производствами, внедрение такого эффективного процесса получения CCl_4 , как хлоролит под давлением (до 20 МПа), неперспективно. Местные условия в значительной степени определяют выбор между хлорированием и оксихлорированием. В случае стабильных и многотоннажных потребителей HCl (винил- и этилхлориды) предпочтителен метод хлорирования [352].

Направления утилизации отходов специфичны и зависят от их химического состава. Так, в производстве линдана образуется в 10 раз больше неактивных соединений. Предлагается их превращать путем ступенчатого гидрирования в бензол или хлорбензол, которые являются исходными соединениями для синтеза инсектицидов и линдана; попутно образуется 32%-я HCl .

При производстве растворителей образуется до 8% тяжелых хлорорганических отходов: гексахлорбензол (21,9%), гексахлорбутадиен (27,9%), гексахлорэтан (12%), перхлорэтилен (23,7%), пентахлорбензол (5,1%), тетрахлорбензол (4,6%), четыреххлористый углерод (2,2%) и др.

Схема утилизации этой смеси состоит в следующем. Кристаллизацией с последующей фильтрацией на холоду отделяют гексахлорбензол. Затем жидкость, содержащую гексахлорбутадиен и гексахлорэтан, подвергают ректификации. Гексахлорбензол можно использовать в качестве инсектицида или щелочным гидролизом перевести в пентахлорфенолят, применяемый для пропитки шпал, в гидротехнике, в качестве фунгицида, для получения пентахлорфенола.

Гексахлорэтан используют для окуливания сельскохозяйственных культур, гексахлорбутадиен — в качестве растворителя

для каучука и компонента смазок, а также для получения термостойких полимеров.

Для извлечения хлора при содержании его не более 80% чаще всего используют воду. Образующуюся исключительно агрессивную смесь наиболее удобно нейтрализовать щелочью. Аналогична обработка для утилизации хлора, получающегося при электролизе. Газ можно барботировать через слой CCl_4 на холоду с последующей десорбцией хлора нагреванием смеси. Таким методом можно получить хлор чистотой до 99,95% [353].

Некоторые виды бактерий эффективно разлагают хлорированные углеводороды. Их можно получить из химических отходов. Основой для получения нужных штаммов служат микроорганизмы, устойчивые к действию хлорсодержащих антибиотиков [354].

Рекомендуемые материалы для оборудования процессов получения хлорорганических соединений

Углеродистую сталь применяют для изготовления сосудов и баллонов, предназначенных для хранения и транспортировки жидкого хлора. До 200 °С сухой газообразный хлор не вызывает усиленной коррозии чугунов и углеродистых сталей; не корродируют в сухом хлоре никель, хастеллой С, монель (до 450 °С), алюминий и его сплавы (до 120 °С). Однако сухой газообразный хлор разрушает титан (с горением), цирконий.

При появлении в хлоре влаги более 0,006% коррозионная стойкость металлов резко меняется. Разрушаются углеродистые стали и чугуны, алюминий, серебро. Напротив, в присутствии влаги приобретают коррозионную стойкость титан, серебро с добавками кадмия. В контакте с влажным хлором применяют антихлор, хромистую сталь. Выдерживают действие влажного хлора керамика, стекло, фарфор, диабаз, резина, специальные каучуки. Поливинилхлорид устойчив к действию хлора до 60 °С, а при более высокой температуре — углеграфитовые материалы.

Под действием сухого хлороводорода углеродистая сталь, серые чугуны, хромистые и хромоникелевые стали, алюминий, медь, никель, свинец, титан не корродируют. В контакте с влажным хлороводородом применяют свинец, тантал, хастеллой Б, углеграфиты. Рекомендуется применение гуммированной аппаратуры (в отсутствие органических примесей), а также футеровка металлической конструкции фарфором, керамикой, эмалью, стеклом.

Для работы с концентрированной хлороводородной кислотой при повышенной температуре (до 100 °С) рекомендуется антихлор, антегмит, фторопласт, керамика, стекло, фарфор, эмаль; при температурах до 60 °С, кроме перечисленных материалов,

применяют также хастеллой В, ферросилид, свинец, винипласт. Для температур от 0°C до 50°C этот перечень можно дополнить серебром, полиэтиленом и полипропиленом. Для концентраций хлороводородной кислоты до 20% при повышенной температуре применяют антихлор, хастеллой В, керамику, стекло, эмаль, а при температурах от 0°C до 50°C, кроме перечисленных материалов, также ферросилид, серебро, монель, никель, хастеллой В, С, Д, свинец, титан, резину, полиолефины.

Сухие хлорсодержащие продукты не разрушают металлы, поэтому растворители, плохо растворяющие воду, не корродируют аппаратуру, изготовленную из черных металлов. Однако для получения высококачественных продуктов необходимо использовать легированные металлы. Коррозия начинается в присутствии влаги.

Все растворители разрушают полимерные покрытия, за исключением тефлона. Действие хлорпроизводных растворителей выдерживают фаолит, антегмит, которые применяют для защиты химического оборудования, работающего в среде хлорсодержащих продуктов.

В контакте с хлоруксусными кислотами применяют керамику, стали, покрытые слоем свинца, стекло, тефлон, серебро, которое становится инертным благодаря появлению слоя хлорида серебра на его поверхности, применяют для изготовления только части оборудования (теплообменники, мешалки, клапаны). Рекомендуются применение тантала и титана [355, 356].

Броморганические соединения

Приведены данные о масштабах современного мирового производства, потребления брома и областях его использования. Изложены технологические принципы получения брома и бромоводорода. Рассмотрены термодинамика и стереохимия радикально-цепного и ионно-каталитического бромирования и гидробромирования органических соединений. Подробно представлены препаративные и промышленные методы бромирования. Описана технология производства базовых бромалканов, бромароматических продуктов, броморганических соединений, содержащих другие функции, а также полибромированных соединений. Представлена структура потребления бромсодержащих продуктов. Приведены рекомендуемые материалы для оборудования, устойчивые в условиях бромной коррозии.

Производство брома и бромоводорода

Области применения брома и его соединений постоянно расширяются. В начале нашего века до 90% производимого в мире брома применялось в качестве компонента антидетонатора тетраэтилсвинца, но даже уменьшение потребности в этом антидетонаторе из-за его высокой токсичности не привело к уменьшению производства брома. Соединения брома издавна использовали в медицине, для получения светочувствительных фотоматериалов, в синтезе ряда красителей. Органические бромпроизводные представляют интерес, в основном, как антипиреновые добавки и реакционноспособные интермедиаты. Они применяются в производстве пестицидов, антипиренов, средств тушения очагов возгорания, в электро- и радиоаппаратуре, самолетах, для получения эластомеров, способных к холодной вулканизации [357]. Основные страны — производители брома перечислены в табл. 14.

В производстве броморганических продуктов основными бромирующими агентами являются бром и бромоводород. Для получения брома из рассолов, содержащих бромид-ион в количестве 1—5 г/л, применяют процесс, схема которого приведена на рис. 50.

Рассол-сырец подогревают в теплообменнике 1 и пропускают через две колонны. В абсорбер 2 вводят циркулирующий газовый поток, из которого удаляют хлор и бром. В низ колонны 3 вводят хлор и водяной пар. Хлор реагирует с бромидами рассола, образуя смесь $\text{Br}_2:\text{Cl}_2=85:15$ (по массе), которую отгоняют сверху колонны. Вода и большая часть галогенов конденсируется в аппарате 4. Жидкая фаза поступает в сепаратор 5, а газовая возвращается в колонну. Из сепаратора воду, содержащую растворенные галогены, направляют в колонну 6, в нижней части которой собирается бром с небольшим количеством хлора, который подают в фракционирующую колонну 7.

Таблица 14. Мировое производство брома (в тыс. тонн)

Страна	1982 г.	1983 г.	1984 г.*	Страна	1982 г.	1983 г.	1984 г.*
США	181,9	172,4	153,0	ФРГ	4,0	3,6	3,2
Израиль	69,9	69,9	99,0	Италия	0,6	0,5	0,4
СССР	68,0	68,0	68,0	Испания	0,4	0,4	0,4
Великобритания	27,0	22,7	27,0	Индия	0,4	0,4	0,4
Франция	15,9	13,6	9,0	Другие страны	0,9	0,9	0,9
Япония	12,0	11,8	11,7	Итого	381	364,2	373

* В следующее десятилетие ожидается увеличение производства на 5–6% ежегодно [358].

Пары хлора уходят с верха колонны 6 в хлорный абсорбер 2, в то время как жидкий бром чистотой 99% отводят с верха колонны 7 для получения бромсодержащих соединений или на очистку для продажи. В результате взаимодействия хлора с содержащимися в рассоле восстановителями, например H_2S , рассол приобретает кислую реакцию. Горячий дебромированный рассол после нейтрализации в аппарате 8 для восстановления свободных галогенов проходит теплообменник 1, где подогревает входящий рассол-сырец.

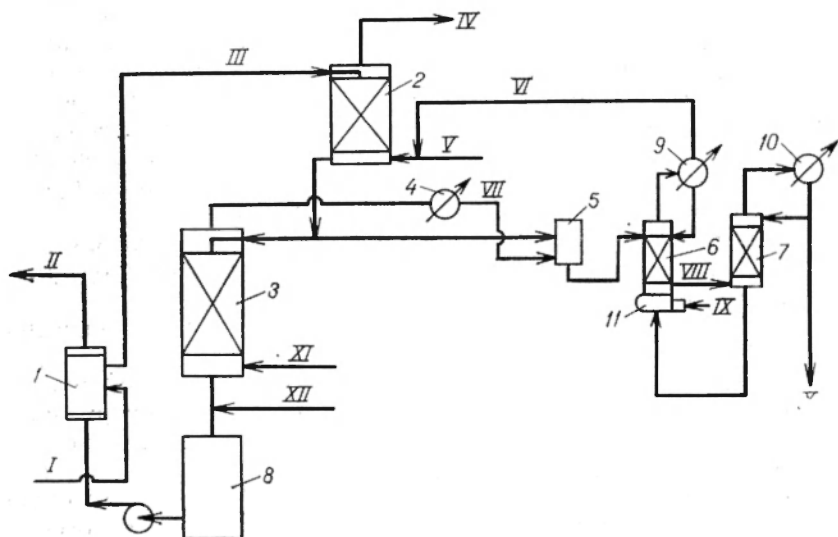
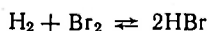


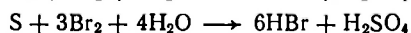
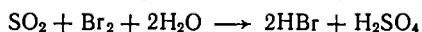
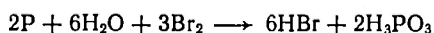
Рис. 50. Схема установки получения брома:

1 — теплообменник; 2 — абсорбер; 3, 6 — отпарные колонны; 4, 9, 10 — конденсаторы; 5 — сепаратор; 7 — фракционирующая колонна; 8 — нейтрализатор; 11 — кипятильник. I — сырой рассол; II — дебромированный рассол; III — горячий рассол; IV — инерты; V — хлор; VI — хлор, бром, водяной пар; VII — охлаждающая вода; VIII — бром (пары); IX — водяной пар; X — очищенный бром; XI — водяной пар, хлор; XII — щелочной раствор

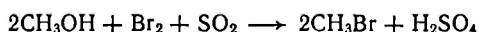
Другим источником брома является морская вода. Производство бромоводорода основано на реакции:



протекающей автотермически в печи при 1300—1400 °С [359]. В обычных условиях даже на солнечном свете реакция не идет. В кипящем слое активированного катализатора процесс протекает при 150—250 °С (Пат. 921929, ФРГ, 1955). Для глубокого превращения брома необходимо хорошее перемешивание и избыток водорода. Следы брома в бромоводороде удаляют, применяя красный фосфор или активированный уголь. Процесс в кипящем слое обеспечивает эффективный теплообмен и перемешивание реагентов. Другим преимуществом этого метода является возможность исключить следы брома в продукте, если вести процесс в избытке водорода. Пределы взрываемости бромоводородной смеси составляют от 20 до 95% (мол.) брома. Из других способов получения HBr назовем следующие:



HBr является побочным продуктом бромирования углеводов. Значительно меньший интерес представляет метод получения HBr, основанный на восстановлении бромидов тяжелых металлов водородом или углеводородом и приготвление водных растворов HBr перегонкой растворов бромидов щелочных металлов, обработанных серной кислотой. Напротив, эти процессы интересны в случае, если они связаны с получением алкилбромидов без использования HBr со стороны, например:



По поведению в химических реакциях бром подобен хлору. Имея окислительный потенциал — 1,0652 В, он является, таким образом, более сильным окислителем, чем Fe^{+3} и разбавленная азотная кислота, но более слабым, чем кислород или хлор. Отличие в реакционной способности брома обусловлено большими, по сравнению с хлором, размерами его атома и, как следствие, более слабым притяжением электронов к ядру. Бром менее реакционноспособен, чем хлор, а бромпроизводные менее стабильны, чем хлорпроизводные. Стерические факторы, связанные с большими размерами атома брома, могут проявляться в некоторых реакциях.

Бром активно атакует металлы и сплавы конструкций, его действие усиливается в присутствии влаги. Таким образом, бром вызывает сильную коррозию многих металлов. Как правило, имеет место так называемая «точечная» коррозия. Обыч-

ным материалом для реакторов бромирования (в отсутствие влаги) является стекло, никель, свинец, монелевые сплавы. Тантал выдерживает действие влажного брома и применяется часто для изготовления теплообменников. На практике контактирующие с бромом изделия выполняют из фторопласта-4 («тефлон»), поливинилиденфторида.

Бром и его растворы в воде высокоагрессивны к металлам — не только чугунам и углеродистым сталям, но и к высоколегированным. Никель и его сплавы устойчивы в присутствии брома, не разрушаются под действием его растворов и паров. Выдерживает действие растворов брома титан и монель, но их разрушает жидкий бром. Сухой бром не корродирует серебро и тантал. Из неметаллических покрытий, стойких к действию брома, нужно отметить природные кислотоупорные материалы, диабаз, фарфор и эмали, применяемые для футеровки оборудования.

Стоек к действию бромоводорода никель и его сплавы, тантал, из которого изготавливают теплообменную аппаратуру. Из пластмасс только тефлон устойчив к бромоводороду. Для футеровки стальной аппаратуры, работающей в контакте с бромоводородом, применяют природные кислотоупорные материалы, фарфор, стекло, эмаль.

Радикально-цепное и ионно-каталитическое бромирование и гидробромирование

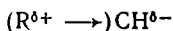
Процесс гомолитического замещения атомов водорода бромом в метане, состоящий из нескольких элементарных стадий, сопровождается следующими изменениями энтальпии:

— ΔH , кДж/моль		
$\text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{Br}^\cdot$	(1)	192
$\text{Br}^\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3^\cdot$	(2)	69
$\text{CH}_3^\cdot + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{Br}^\cdot$	(3)	—100
<hr/>		
$\text{Br}_2 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$	—31	(слагается из изменений энтальпий стадий 2 и 3).

Одной из причин достаточно высокой селективности реакции гомолитического замещения водорода бромом является эндотермичность стадии (2).

Лимитирующей является стадия отрыва водорода, избирательность которой определяет состав продуктов реакции. Энтальпии отрыва атома водорода при бромировании метана, этана (первичного водорода), пропана (вторичного) и изобутана (третичного) составляют соответственно 69,1; 44,0; 29,3 и 14,7 кДж/моль. Этими различиями, находящими отражение в энергии активации, и объясняется разница в скоростях броми-

рования [360]. Естественно, что в этом выражается также полярный эффект алкильных радикалов, являющихся донорами электронов, которые повышают электронную плотность углеродного атома, подверженного электрофильной атаке брома [2, с. 622]:

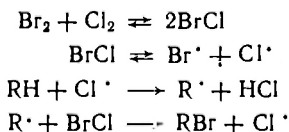


Парафиновые, циклановые углеводороды, а также боковые цепи алкилароматических углеводородов реагируют с бромом по радикальному механизму.

Инициирование можно осуществить различными способами: термически, фотохимически, γ -излучением, с помощью химических инициаторов. Органический радикал генерируется путем отщепления водорода от органического субстрата. Атом брома менее активен, чем атом хлора, а отрыв водорода есть эндотермический процесс (кроме случаев, когда образовавшийся органический радикал стабилизируется за счет резонанса). При бромировании алканов это обстоятельство приводит к тому, что скорость реакции относительно меньше, а атом брома проявляет более высокую селективность. Так, *n*-бутан бромируется по вторичному углеродному атому в 82 раза быстрее, чем по первичному. Бромирование линейных алканов дает почти исключительно вторичные алкилбромиды, а разветвленные алканы бромируются преимущественно по третичному углеродному атому.

Бромирование парафиновых углеводородов не имеет большого значения в промышленности. Из-за относительной нестабильности радикальных интермедиатов кинетические цепи сравнительно коротки при обычных температурах. Так, при фотобромировании циклогексана квантовый выход составляет 12—37 при 100 °C и только 2 при 250 °C. Поэтому требуется высокая энергия или большое количество инициаторов, чтобы обеспечить необходимую скорость реакции или адекватную конверсию. Применение бром-хлорных смесей открывает путь для преодоления этих трудностей (Пат. 767822, ФРГ, 1953). Так, прохождение хлора при 20—50 °C через додекан-бромную смесь, облучаемую ртутной лампой, приводит к 58%-му превращению в бромдодекан.

В этом случае скорость реакции выше, так как отщепление водорода сопровождается образованием более активного атома хлора:

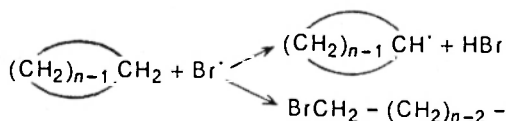


В продуктах реакции обнаруживается 4% хлордодекана, что объясняется образованием радикального хлора.

Таблица 15. Энергии разрыва связи C—H (ΔH), параметры Аррениуса (A , E) и относительные скорости (r) гомолитического бромирования циклоалканов

Величина	Значения параметров при числе С-атомов в цикле				
	3	4	5	6	7
ΔH , кДж/моль	422	402	395	400	388
$\lg A$, см ³ /моль·с	—	14,86	14,55	15,24	14,38
E , кДж/моль	—	52,7	39,6	48,3	33,3
r	—	14,8	155	100	437

Циклоалканы реагируют с бром-радикалом по двум направлениям:

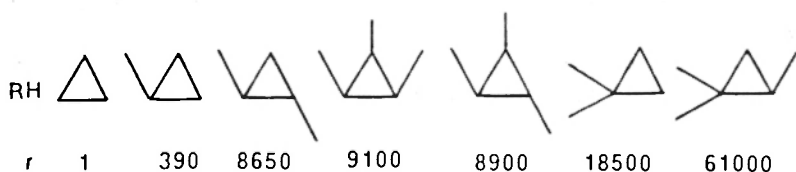


Энергетическая и кинетическая характеристика реакции гомолитического бромирования циклоалканов приведена в табл. 15.

Анализ значений энтальпии реакций бром-радикала с циклопропаном

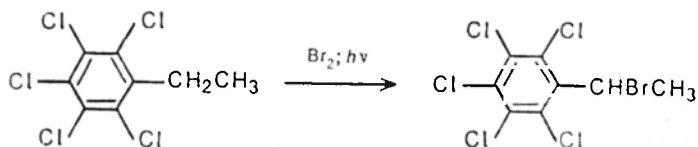


показывает, что процесс может происходить только в направлении раскрытия напряженного трехчленного цикла. Скорость бромирования алкилциклопропанов резко возрастает с увеличением числа алкильных групп и зависит от их положения в цикле [361]. Ниже приведены относительные скорости гомолитического бромирования алкилциклопропанов:



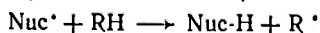
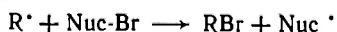
Бромирование алкилароматических углеводородов в боковую цепь протекает легче, чем бромирование алканов, так как этому способствует наличие ароматического кольца. Различие в скоростях бромирования объясняется большей стабильностью свободных радикалов, образующихся при отрыве водорода от углеводорода по экзотермической реакции. Происходит атака

брома почти исключительно по α -углеродному атому алкилароматического углеводорода. Например, при фотобромировании пентахлорэтилбензола с 91%-м выходом образуется α -бром-этилпентахлорбензол:



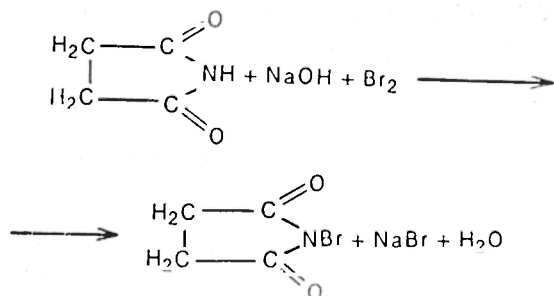
Чаще всего при бромировании боковых цепей алкилароматических соединений прибегают к фотохимическому иницированию. Применяют также химические инициаторы и γ -облучение (Заявка 1468852, ФРГ, 1969). Наиболее экономичный инициатор — пероксид бензоила. Примеси, способствующие обрыву цепи, необходимо тщательно удалять. Оптимальная скорость достигается при поддержании низкой концентрации брома, а инициатор добавляют периодически или непрерывно, отводя непрерывно HBr. Обычно реакцию ведут при 80—100 °C в сероуглероде, четыреххлористом углеороде, тетрахлорэтано или бензоле [362].

Наряду с использованием молекулярного брома осуществляют также бромирование переносчиками брома. Особый интерес представляют соединения, содержащие слабосвязанный бром (с атомами O, S, N, P и др.). Когда реагент принимает участие на стадии роста цепи



в зависимости от природы Nuc $^{\bullet}$ стадия отрыва водорода будет менее экзотермической, чем прямой отрыв радикалом R $^{\bullet}$.

Важное значение имеет селективное бромирование с помощью комплексов брома и бромимидов. Один из них — N-бромсукцинимид, который готовят прибавлением брома к водно-щелочному раствору сукцинимиды:



Его уникальной особенностью является способность «вести» свободно-радикальное аллильное бромирование в присутствии

инициатора:



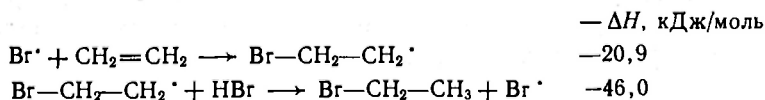
В качестве растворителей рекомендуются бензол, циклогексан, тетрахлорметан, в которых N-бромсукцинимид растворим [363]. Бромсукцинимид применяют также для бромирования боковой цепи алкилароматических углеводородов, насыщенных и непредельных кетонов. Для избирательного бромирования олефинов, монобромирования фенолов, анилинов, гетероциклических соединений, алифатических карбонильных соединений применяют диоксанбромид, получаемый смешением брома и диоксана при охлаждении, с последующим осаждением водой. Для этих целей используют также гидробромид дибромпиридина и четвертичные аммониевые полибромиды, обеспечивающие введение контролируемых количеств брома в субстрат. Однако все перечисленные переносчики брома имеют препаративное значение и применяются только в специальных целях.

Согласно современным представлениям, селективность бромирования N-бромсукцинимидом объясняется наличием следов брома, генерируемых по уравнению



При изменении природы нуклеофила в Nuc-Br возможно изменение механизма реакции от гомолитического до электрофильного [364, 365].

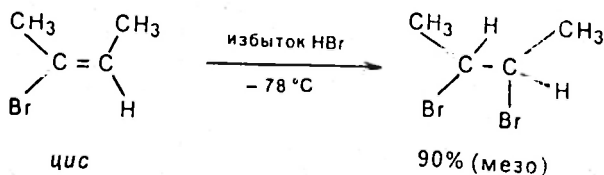
В синтезе броморганических соединений одной из основных является реакция гидробромирования непредельных соединений. Взаимодействие олефинов с бромом развивается по механизму, в котором наиболее значимыми являются стадии присоединения и передачи цепи:



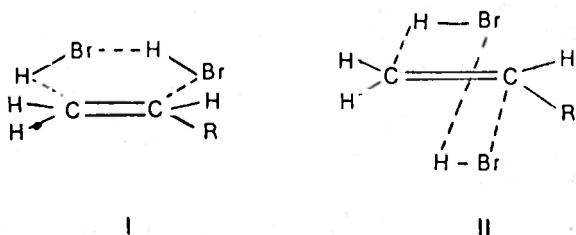
Гидробромирование отличается от гидрохлорирования и гидроиодирования тем, что обе стадии являются экзотермичными. Отсюда вытекает большая вероятность протекания реакции гидробромирования по радикальному механизму, тогда как для реакций с участием HCl и HI такой механизм возможен только в особых случаях. Гомолитический процесс протекает против правила Марковникова [2, с. 530]:



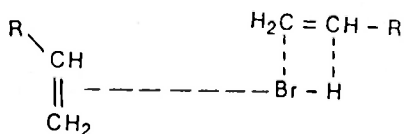
Так, при гидробромировании на свету из аллилбромида получают с высоким выходом 1,3-дибромпропан, из 1,1-дифторпропена — 1,1-дифтор-2-бромпропан [1, ч. 3, с. 115], из 1-хлорциклогексена — 1-хлор-2-бромциклогексан (80% анти-присоединение). При низкой температуре и высокой концентрации HBr протекает стереоспецифическое анти-присоединение, вероятность которого падает при повышенной температуре и низкой концентрации HBr [366]:



При исследовании кинетики реакции присоединения бромоводорода к α -олефинам в неполярных растворителях наблюдается образование комплекса в системе HBr — олефин — растворитель. Теоретические расчеты комплексов, наряду с опытными данными, позволяют предположить молекулярный механизм, включающий образование промежуточных циклических структур:



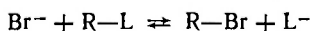
Структуры I и II соответствуют «нормальному» присоединению HBr: I — син-присоединению, II — анти-присоединению. Такие структуры допускают синхронное расщепление существующих связей и образование новых. Механизм согласуется с найденной энергией активации (≈ 20 кДж/моль) перегруппировки комплекса в конечный продукт и энтропией активации 200—240 кДж/(моль·град). Присоединению HBr против правила Марковникова отвечает переходное состояние



Такие четырехчленные структуры обычно имеют место в газовой фазе и требуют высоких энергий активации. Однако в жидкой фазе она значительно ниже вследствие сольватации и

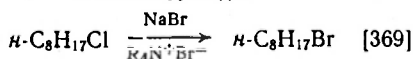
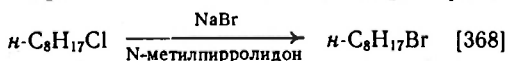
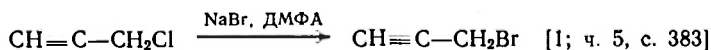
взаимодействия со второй молекулой олефина. Соотношение между продуктами, соответствующими присоединению по правилу Марковникова и против него, зависит от природы реагентов, температуры, среды [367].

Нуклеофильное бромирование лежит в основе синтеза многих броморганических соединений:

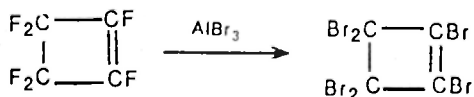
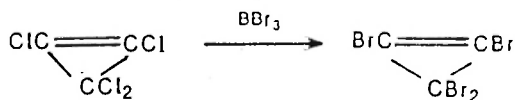


Получение бромпроизводных путем нуклеофильного замещения функциональных групп на бром представляет значительный интерес, если учесть, что прямое введение брома в молекулу субстрата часто затруднено термодинамически и это влечет за собой технические осложнения.

Энергия сольватации бромид-иона в воде равна 335 кДж/моль, поэтому в системе с участием воды он является довольно активным нуклеофилом, уступая иодид-иону I^- (293 кДж/моль), но превосходя хлорид-ион Cl^- (364 кДж/моль). В апротонных растворителях его активность может еще более возрастать. Большое значение имеет взаимодействие с противоионом. Особенно увеличивается реакционная способность, если связывают в комплекс противоион, например краун-эфирами. Эффект комплексообразования проявляется в том, что уменьшается взаимодействие между бромид-ионом и противоионом, а также растворимость комплексов в растворителях, в которых бромиды щелочных металлов плохо растворимы. Применяют также межфазный катализ. Добавки замещенных аммониевых солей способствуют тому, что бромиды переходят в органическую фазу, где бромид-ион менее сольватирован, а потому более реакционноспособен:



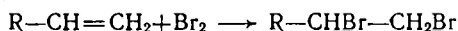
Обмен хлора и фтора на бром происходит также под действием бромидов бора или алюминия [370]:



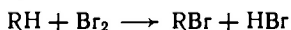
Методы бромирования

Для синтеза алифатических броморганических соединений применяются следующие методы.

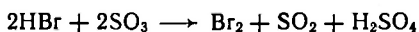
1. Прямое взаимодействие молекулярного брома с соответствующим непредельным соединением:



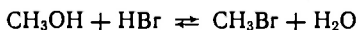
2. Замещение водорода в исходном соединении бромом:



Использование бромоводорода, выделяющегося в процессе прямого бромирования, является актуальной проблемой броморганической подотрасли промышленности. Один из совершенных методов утилизации HBr — его окисление в олеуме:

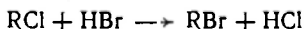
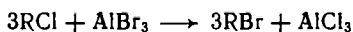


В некоторых случаях целесообразно превратить HBr в один из ценных продуктов, например в метилбромид:

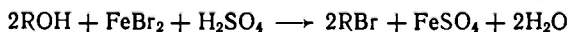
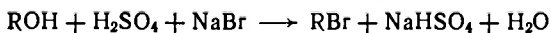


Наступающее равновесие препятствует полному превращению HBr [361, р. 83].

3. Взаимодействие соответствующего хлорпроизводного с безводным бромидом алюминия, взятым в небольшом избытке, или с бромоводородом в присутствии галогенида алюминия в качестве катализатора:



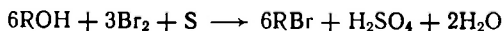
4. Реакция спирта с бромидом и серной кислотой:



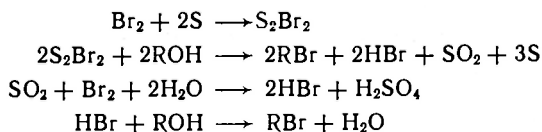
Применяют 20%-й избыток спирта и 90%-й избыток H_2SO_4 по отношению к $FeBr_2$. Метод сопряжен с образованием значительного количества отходов (разбавленные растворы H_2SO_4 и $FeSO_4$, ROH и $FeBr_2$). Более предпочтительно применение аммонийбромида.

Если исходное соединение чувствительно к действию кислоты, то в него пропускают бромоводород, отгоняя алкилбромид из реакционной смеси. Таким образом получают пропил-, бутил- и аллилбромиды. Алкилбромиды, содержащие 8—10 атомов углерода, получают по методике с применением PBr_3 вместо HBr .

В основе процесса получения алкилбромидов лежит также реакция взаимодействия спирта и брома в присутствии восстановителя (C , S , H_2S):

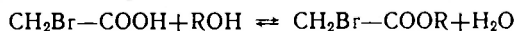


протекающая по стадиям:

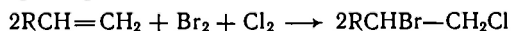


Считают, что лимитирующей является последняя стадия. Применяют 20—30 % -й избыток спирта против стехиометрии по отношению к бром. Метод отличается хорошей селективностью.

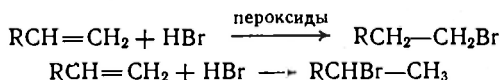
5. Этерификация бромсодержащей кислоты:



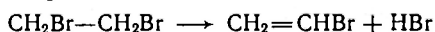
6. Взаимодействие непредельного соединения с эквимольной смесью хлора и брома; реакция сопровождается образованием дихлор- и дибромпроизводных:



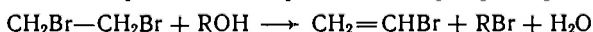
7. Гидробромирование ненасыщенных соединений в различных модификациях: а) в присутствии пероксидов, б) в отсутствие пероксидов, в) фотохимически при низкой температуре:



8. Частичное дегидробромирование дибромидов под действием щелочей или пиролизом:

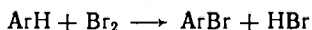


9. Совмещение реакций гидро- и дегидробромирования:



10. Электрохимический синтез.

Ароматические соединения под действием брома вступают в реакции присоединения, замещения в боковой цепи и в ароматическом кольце. Иницируемая светом реакция присоединения брома по ароматическому кольцу протекает медленно и не имеет большого значения в промышленности. Бромирование по боковой цепи ароматического соединения протекает по свободно-радикальному механизму. Наибольшее значение имеет бромирование по ароматическому кольцу:

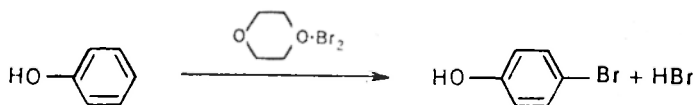


В качестве катализаторов применяют кислоты Льюиса (галогениды алюминия, железа, цинка, сурьмы). Их можно генерировать в процессе бромирования, добавляя в реакционную смесь металлическую пудру. Применяют также добавки иода. Для соединений с электронодонорными заместителями в ароматическом кольце возможно некаталитическое бромирование. Выбор растворителя зависит от многих технологических, эко-

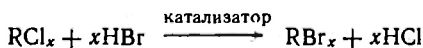
номических и экологических аспектов. Для некаталитического бромирования предпочтительны гидроксилсодержащие растворители (ROH, CH₃COOH, H₂O). Например, 2,4,6-трибромфенол получают в среде этанола.

По схеме с участием бромидов и хлора получают значительно более низкие выхода целевого продукта. Однако для селективного бромирования фенолов чаще применяют растворители, не содержащие гидроксил.

Реакционноспособные соединения реагируют с бромом столь активно, что процесс трудно остановить на стадии монобромпроизводного. Использование диоксанбромида, который готовят, смешивая раствор брома в диоксане с петролевым эфиром, позволяет проводить контролируемое бромирование таких соединений (анилин, фенол). Например, при бромировании фенола диоксанбромидом получают монобромпроизводные с хорошими выходами [371]:

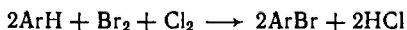


Если реакцию проводят в присутствии катализаторов Льюиса, то гидроксилсодержащие растворители не применяют. Чаще всего используют в этом случае в качестве растворителя CCl₄, CH₂Cl₂, C₂H₂Cl₄, C₂H₄Br₂. Небольшая стоимость и высокая летучесть являются их преимуществом, однако они подвергаются превращению:



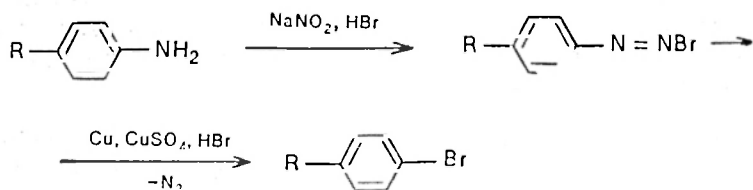
Эта побочная реакция осложняет регенерацию растворителя, уменьшает степень использования брома и тем самым ухудшает экономические показатели процесса.

При наличии в ароматическом кольце электроакцепторных заместителей применяют специальные растворители, например H₂SO₄ или олеум (в производстве тетрабромтерефталевой кислоты или тетрабромфталевого ангидрида). Выделяющийся при бромировании ароматических соединений HBr может быть использован для улучшения экономичности процесса. В одних случаях его направляют для получения молекулярного брома. При необходимости HBr можно нейтрализовать. Чтобы избежать потерь газообразного HBr, весь бром можно использовать в соответствии с уравнением:

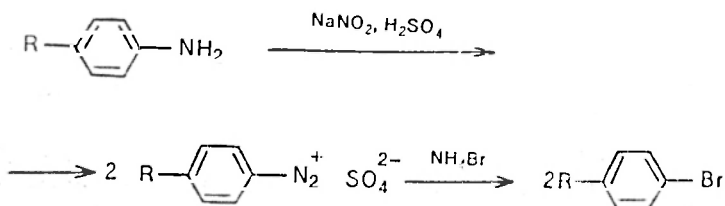


Такой процесс требует тщательного контроля баланса потоков брома и хлора, чтобы избежать потерь HBr в потоке хлороводорода. Как правило, этого трудно достигнуть, поэтому в продуктах реакции обнаруживают хлорпроизводные, что может

быть существенным недостатком, если требуется высокая чистота бромпроизводного. Иногда прибегают к реакции диазотирования (так получают *n*-бромтолуол, *o*-бромтолуол, *o*-бромбензойную кислоту):



Следует перегонка с водяным паром, промывка, перекристаллизация продукта-сырца, перегонка под вакуумом. Более выгодна модификация этого метода:

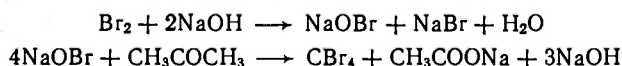


Эксплуатация установок по методу диазотирования требует применения пониженных температур (0—5°C) и более сложна. Возможен электрохимический синтез бромароматических углеводородов. Полагают, что при электрохимическом бромировании ароматических углеводородов первоначально протекает их окисление с последующей реакцией карбокатионов с бромид-анионом [372]:



В синтезе гипобромитов используют бромноватистую кислоту или водные растворы брома. Бромноватистая кислота, полученная *in situ*, реагирует с олефинами, образуя 2-бромспирты.

До настоящего времени сохраняет свое практическое значение реакция получения CBr_4 из ацетона:

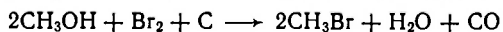


которую проводят следующим образом. При 0—10°C и перемешивании бром добавляют к раствору щелочи, взятой в 10%-м избытке. Ацетон добавляют к полученному раствору NaOBr порциями до исчезновения желтого цвета гипобромита. CBr_4 отделяют фильтрацией или экстракцией растворителями. Побочным продуктом является бромформ. CBr_4 очищают перекристаллизацией из этанола [361. с. 83].

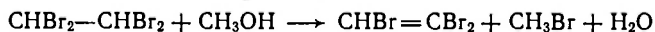
Производство броморганических соединений

Бромалканы

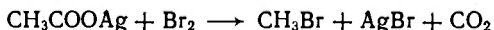
Простейший из бромалканов, метилбромид, получают из различного сырья. Существуют различные варианты получения метилбромида взаимодействием бромоводорода с метанолом (Пат. 12204, ГДР, 1956; Пат. 933986, ФРГ, 1955), диметилсульфатом. Обычно метилбромид CH_3Br получают прямой реакцией метанола с HBr в присутствии гидробромида триэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HBr}$ (Пат. 2070485, США, 1951). Метилбромид можно получить при $250\text{--}300^\circ\text{C}$, пропуская пары метанола и брома над углем, обработанным ZnCl_2 или H_3PO_4 :



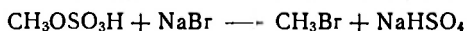
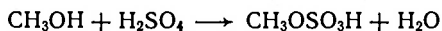
Представляет интерес способ одновременного получения трибромэтилена и метилбромида:



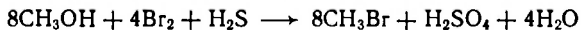
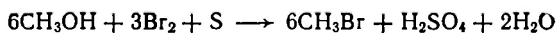
Возможен также синтез метилбромида по схеме:



Из перечисленных методов синтез метилбромида с использованием метилсульфата отличается удобством и простотой [373]:



Метилбромид образуется в смеси с другими бромметанами при парофазном бромировании метана. В настоящее время метилбромид производят из метанола и бромоводорода, получаемого *in situ* при взаимодействии брома с восстановителем (S или H_2S):



Процесс ведут при $75\text{--}85^\circ\text{C}$ под небольшим давлением при постоянной подаче в реактор жидкого брома, элементарной серы и метанола. Пары CH_3Br уходят с верха реактора и освобождаются от диметилового эфира $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ в скруббере, орошаемом H_2SO_4 . Метанол и серу берут в избытке, так как спирт реагирует частично с кислотой, а сера образует немного тиокислоты в качестве побочного продукта. Серную кислоту, содержащую тиокислоту, серу, метанол, постоянно отводят из реактора.

Схема установки получения метилбромида представлена на рис. 51 [374]. В эмалированный реактор 3, снабженный мешалкой и рубашкой, загружают из сборника 1 метанол. Предварительно всю систему продувают азотом; реакция протекает в атмосфере азота (8), чтобы предотвратить образование

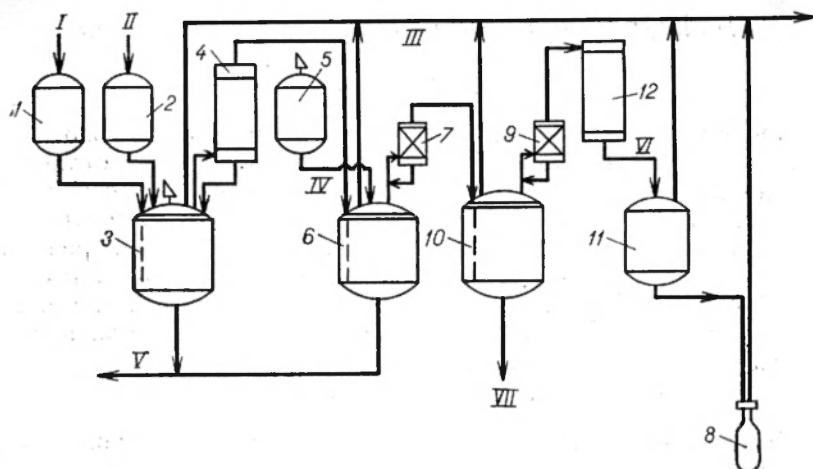
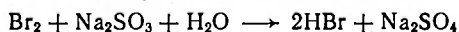
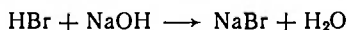


Рис. 51. Технологическая схема производства метилбромид:

1, 2, 11 — сборники; 3 — реактор бромирования; 4 — дефлегматор; 5 — смеситель; 6 — промывочная емкость; 7, 9 — брызгоуловители; 8 — азот; 10 — осушитель; 12 — конденсатор. I — метанол; II — раствор серы в бром; III — отдувка; IV — сульфитно-щелочной раствор; V — отработанный раствор; VI — метилбромид; VII — отработанная H_2SO_4 .

взрывоопасных смесей метанола с воздухом. Раствор серы в бром готовят отдельно при $25^\circ C$. После загрузки метанола при перемешивании и охлаждении начинают подачу раствора серы в бром из сборника 2 (возможен вариант брома в суспензии серы в метаноле), не допуская повышения температуры выше $50-60^\circ C$, а давления более $0,06$ МПа. Образующийся метилбромид покидает реактор и увлекает с собой пары метанола, воды, бромоводорода и брома. Пройдя дефлегматор 4, представляющий собой пасадочную эмалированную колонку с охлаждением, продукт освобождается в основном от метанола HBr и брома. Температуру $25^\circ C$ в дефлегматоре поддерживают с помощью рассола с температурой $-5^\circ C$. После подачи всего количества раствора серы в бром, температура и давление в реакторе снижаются. Для полного удаления метилбромид из реакционной массы реактор подогревают водяным паром до $95^\circ C$. Следует промывка продукта в аппарате 6 от HBr водным раствором смеси Na_2SO_3 и $NaOH$, поступающей из смесителя 5:

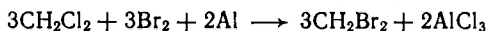


Метилбромид сушат в аппарате 10, отгоняют, конденсируют (12) и собирают в емкости 11.

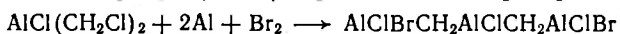
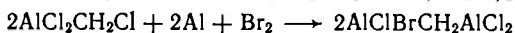
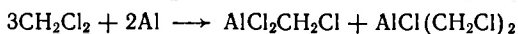
Метилбромид применяют в качестве фумиганта, метилирующего агента, особенно аминов, для приготовления реактива Гриньяра [311, с. 412]. Продукт легко реагирует с серными соединениями, образуя тиозфиры и меркаптаны. Его применяют для тушения пожаров в авиации, однако предпочтение от-

дают менее токсичным метиленхлорбромиду или фторпроизводному.

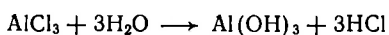
Метиленбромид получают на основе реакции метиленхлорида с бромом в присутствии алюминия [375]:



Протекает сильно экзотермическая реакция с выделением тепла (1034,5 кДж/моль). Синтез проводят в 2—3-кратном избытке метиленхлорида. В противном случае реакционная масса плохо перемешивается из-за накопления в смеси хлорида алюминия, что ухудшает массо- и теплообмен. Применяют 20%-й избыток алюминия. Синтез проводят при температуре не выше 60°C, чтобы избежать образования побочных продуктов:

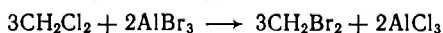


Реакционную смесь разлагают водой. В результате происходит гидролиз хлорида алюминия и частичная отгонка продуктов реакции:



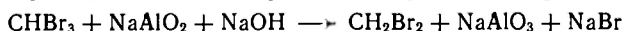
Следует отгонка непревращенного метиленхлорида и выделение метиленбромидом ректификацией. Технологическая схема производства метиленбромидом состоит из следующих стадий: синтез, разложение водой с одновременной отгонкой, ректификация. Температуру поддерживают не выше 60°C циркуляцией захлажденной воды в рубашке реактора. Концентрация брома не должна превышать 0,05 г/см³. Для предотвращения образования взрывоопасных концентраций метана с воздухом перед синтезом и после него систему продувают азотом. Разложение реакционной смеси ведут осторожно с тем, чтобы давление было не выше 0,11 МПа, а температура — не выше 100°C. При ректификации сырого продукта отделяют сначала легкую фракцию (температура в парах не выше 80°C), а затем из кубового остатка целевой продукт (96—100°C).

В промышленности метиленбромид получают также взаимодействием метиленхлорида с бромидом алюминия:



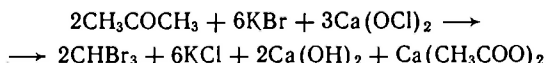
Отделение AlCl_3 от реакционной смеси не представляет трудностей, так как и в метиленхлориде, и в метиленбромиде он плохо растворим, что упрощает технологию. В связи с высокой гигроскопичностью бромида алюминия более предпочтительно применять металлический алюминий и бром (Пат. 2694094, США, 1954). Метиленбромид получают при бромировании метана в присутствии оксидов алюминия и меди при 400—500°C (А. с. 105537, СССР, 1956).

В лаборатории метиленбромид получают по реакции:

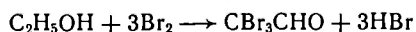


Метиленбромид применяют в качестве растворителя, а также для приборов, измеряющих скорость газов; он является важным промежуточным продуктом в производстве пестицидов [311, с. 413].

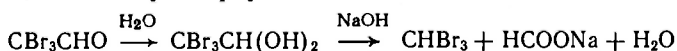
Бромформ CHBr_3 получают в основном из ацетона или этанола:



Продукт высокой чистоты получают из этанола:

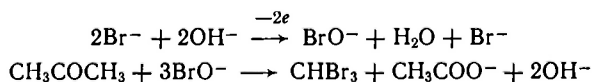


Трибромацетальдегид быстро присоединяет воду с образованием бромальгидрата, который при перегонке со щелочью превращается в бромформ:



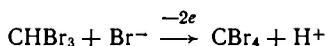
Возможен также синтез бромформа из хлороформа взаимодействием с бромидом алюминия.

Ацетон при электрохимическом бромировании в 20 %-м растворе NaBr при анодной плотности тока 0,1 А/см² превращается в бромформ. Выход по току составляет 90% при использовании в качестве стационарного анода диоксида свинца, осажденного на графитовую основу. Образование бромформа протекает в результате деструктивной реакции с гипобромитом [376]:

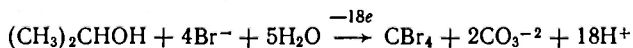


Бромформ применяют в качестве компонента фармакологических и медицинских препаратов, а также в органических синтезах.

Тетрабромметан получают с высокой селективностью при электрохимическом бромировании бромформа:

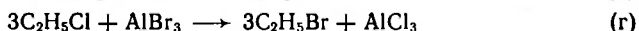
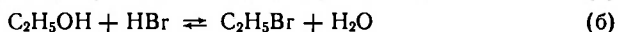


а также при бромировании изопропанола в анодном пространстве с выходом 75% (А. с. 206564, СССР, 1968; 311886, СССР 1981):



Тетрабромметан находит применение в синтезах в качестве бромирующего агента.

Этилбромид получают несколькими способами: а) из этилсерной кислоты; б) из спирта и бромоводорода, в) гидробромированием этилена; г) в присутствии AlBr_3 или BBr_3 : бромированием этана при 290—370 °С, взаимодействием этилхлорида с AlBr_3 ; д) взаимодействием этана с SO_3 и KBr при повышенных температурах:



Синтез этилбромида осуществляют по технологической схеме, аналогичной схеме синтеза метилбромида (рис. 52). В реакторе 2, в котором взаимодействует этанол с раствором серы в броме, поддерживают температуру 60—80°C, а в дефлегматоре 4 — около 55°C. После подачи всего количества раствора серы в бром поднимают температуру до 125°C для отгонки этилбромида. Кубовый остаток в реакторе — разбавленный раствор H_2SO_4 — отправляют на нейтрализацию. Продукт реакции последовательно в несколько стадий промывают раствором, содержащим NaOH и Na_2CO_3 , отгоняют и конденсируют.

Этилбромид применяют в качестве этилирующего агента в синтезах, в основном, фармацевтических препаратов, а также растворителя или хладагента.

1,2-Дибромэтан получают прямым некаталитическим взаимодействием этилена с жидким бромом. Нагревание и добавки

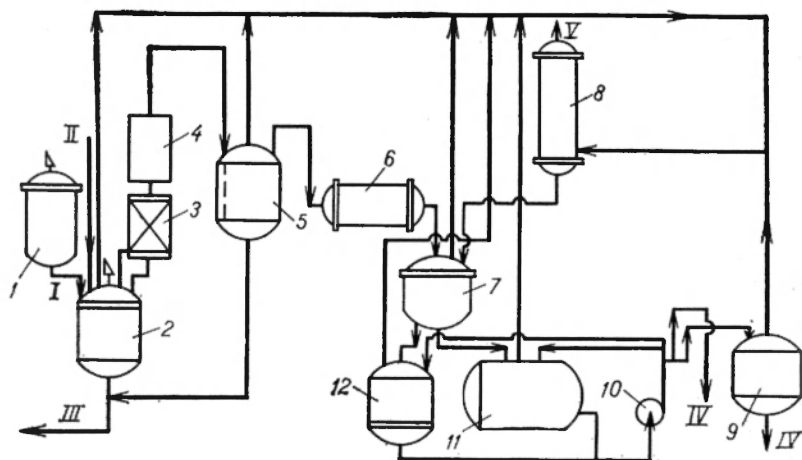


Рис. 52. Технологическая схема производства этилбромид:

I — раствор серы в бром; *II* — этанол; *III* — отходы на нейтрализацию; *IV* — этилбромид; *V* — отдувка

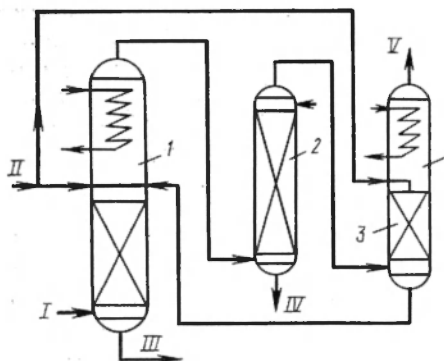


Рис. 53. Схема установки получения 1,2-дибромэтана:

I — реактор; *2* — скруббер; *3* — отдувочная колонна.
I — этилен; *II* — бром; *III* — дибромэтан; *IV* — разбавленная кислота; *V* — отдувочные газы

водяных паров ускоряют реакцию. Схема установки производства 1,2-дибромэтана [362, с. 81] приведена на рис. 53 (Пат. 2766999, США, 1956, Пат. 804995, Великобрит., 1958). Основной аппарат установки — реактор *I* из стекла, состоящий из нижней контактной зоны и верхней охлаждающей, содержащей холодильник. Жидкий бром вводят в среднюю часть реактора, а этилен под насадку. Поддерживают температуру в реакторе не более 100 °С. Дибромэтан периодически выгружают из реактора. Продукт содержит значительные количества растворенного в нем непревращенного брома. Поэтому подача этилена в низ контактной секции способствует выдуванию брома из дибромэтана. Газ, покидающий реактор *I*, состоит в основном из этилена и бромоводорода, а также инертных примесей, входящих в состав исходного этилена; дибромэтан и бром конденсируются в охлаждающей секции реактора полностью.

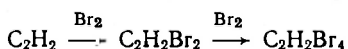
Поддерживают небольшой избыток этилена (меньше 3%) против стехиометрического. Возможна утилизация этого избытка этилена пропусканьем отдувочного газа, выходящего из скруббера *2*, в низ колонны *3*, где он контактирует с частью брома. Дибромэтан-сырец может быть освобожден от непрореагировавших брома и этилена обработкой ультрафиолетовым светом длиной волны 380—500 нм. Реактор диаметром 0,3 м обеспечивает производительность 30 т/сут. Получают 1,2-дибромэтан с высоким выходом. Потери с отходящим газом незначительны. При необходимости продукт нейтрализуют водным раствором щелочи.

Продукт является самым дешевым броморганическим соединением и относится к числу наиболее крупнотоннажных.

1,2-Дибромэтан находит применение в качестве фумиганта, негорючего растворителя полимеров, воска, интермедиа в органических синтезах, например, для получения мономера винилбромиды, на основе которого готовят «самозатухающий полимер». Основное применение 1,2-дибромэтана связано с изготовлением антидетонационной жидкости на основе тетраэтилсвинца, в которой он выполняет роль «выносителя», препятствуя отложению металлического свинца на поршне и цилиндре двигателя.

1,1,2,2-Тетрабромэтан получают по быстрой некаталитичес-

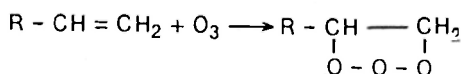
кой реакции взаимодействия ацетилена с бромом:



Видимый или ультрафиолетовый свет ускоряет это взаимодействие. Наиболее существенными технологическими приемами в производстве тетрабромэтана, обеспечивающих успех, являются введение ацетилена в реакционную смесь, снятие тепла экзотермической реакции и очистка продукта реакции. Как правило, в реактор вводят необходимое количество брома, а затем устанавливают определенную скорость подачи ацетилена через слой брома. Рекомендуются добавки небольших количеств воды, что позволяет отводить тепло реакции в режиме «рефлюкса». Необходим небольшой избыток брома, чтобы вызвать наиболее полную конверсию первоначально образующегося 1,2-дибромэтана. От следов брома в конечном продукте освобождаются обработкой его разбавленным раствором щелочи [362, с. 82]. Тетрабромэтан применяют в водомерных стеклах, в рефрактометрии и микроскопии, в качестве растворителя полимеров и жиров.

Высшие бромалканы производят гидробромированием олефинов, спиртов или соответствующих алкилхлоридов.

Схема установки [362, с. 93] получения бромпарафиновых углеводородов взаимодействием бромоводорода в присутствии пероксидов приведена на рис. 54. Олефиновое сырье сначала вводят в контакт с озоном для получения озонидов (1, 2):



В дальнейшем озонидсодержащую смесь комбинируют с исходным сырьем, чтобы установить концентрацию озонида около 0,2—0,5% (мол.). Далее олефиновый поток реагирует с

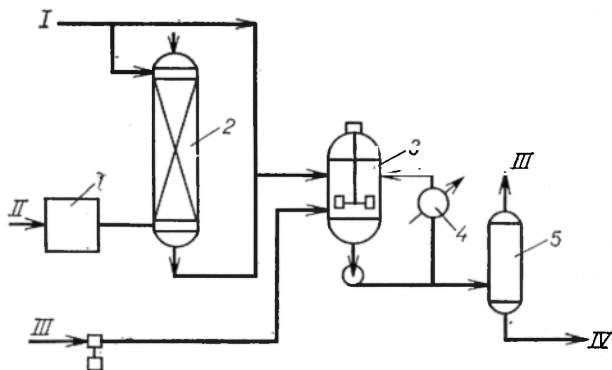
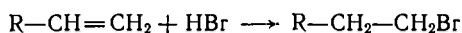


Рис. 54. Схема установки получения первичных алкилбромидов:

1 — генератор озона; 2 — реактор озонирования; 3 — реактор гидробромирования; 4 — холодильник; 5 — отгонный куб.
I — олефин; II — воздух или кислород; III — бромоводород; IV — алкилбромид-сырец

бромоводородом в реакторе 3, в котором обеспечивается интенсивное перемешивание и эффективный съем тепла реакции с помощью циркуляционного насоса и выносного холодильника. Поддерживают коэффициент рециркуляции равным 50—100, что улучшает перемешивание и понижает температуру. Применением умеренного давления поддерживают бромоводород в жидкой фазе, что также способствует лучшему массообмену. Поддержание теплового режима облегчается благодаря короткому времени контакта. В интервале температур от —5 до 0°C количество вторичных бромидов минимально (1,2%), что является показателем высокой селективности реакции, протекающей против правила Марковникова:

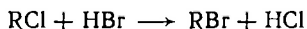


От сырого продукта отгоняют избыток бромоводорода в аппарате 5, а затем промывают водой. Для получения максимального выхода первичных алкилбромидов необходимо поддерживать низкую температуру, что является одним из недостатков процесса, так как требуется применение охлаждающих агентов. По другим сообщениям, выход первичных алкилбромидов при 10°C повышается до 3% и 10% при 37°C (Пат. 3321538, США, 1967). Возможен высокий выход первичных алкилбромидов (до 96%) без использования охлаждения, если проводить гидробромирование олефинов в реакторе с подвижным слоем катализатора, отличающегося не только большой поверхностью теплообмена, но и обеспечивающего эффективное смешение фаз и массообмен. В таком реакторе газообразный HBr реагирует с додецемом в вертикальном трубчатом реакторе, в котором обеспечивается высокая турбулентность и хороший контакт.

Альтернативный метод получения 1-бромододекана гидробромированием додеканола экономически менее эффективен, так как спирт не только относится к более дорогостоящим и дефицитным химическим продуктам, но и обладает меньшей реакционной способностью, чем олефин.

Реакцию додецена-1 с безводным бромоводородом, протекающую по свободно-радикальному механизму, проводят в стеклянном реакторе. Возможно применение тефлона или поливинилиденфторида. При повышении температуры в реакторе с 27 до 32°C молярное отношение 1-бромододекана к 2-бромододекану в продукте понижается с 22 до 8. В качестве инициатора применяют, кроме озонидов, пероксиды, кислород, фосген, облучение ультрафиолетом, молекулярные сита.

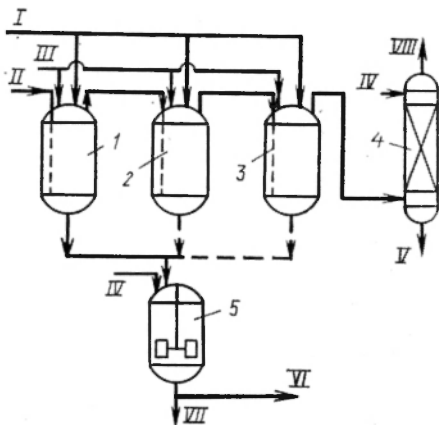
Алкилхлориды под влиянием катализаторов Льюиса превращаются в алкилбромиды:



Относительно небольшого избытка HBr достаточно, чтобы превратить алкилхлорид в соответствующий бромид по схеме [362, с. 94], представленной на рис. 55. Три реактора 1, 2, 3

Рис. 55. Схема установки синтеза алкилбромидов из алкилхлорида:

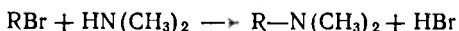
1, 2, 3 — реакторы; 4 — скруббер; 5 — промывной сосуд.
 I — алкилхлорид-сырец; II — бромоводород; III — бромид алюминия; IV — вода; V — разбавленная кислота; VI — алкилбромид-сырец; VII — кислые отходы; VIII — отдувка



предварительно загружают раствором катализатора в алкилхлориде. Газообразный HBr подают в реактор 1 под слой жидкости. Бромоводород проходит последовательно реакторы 2, 3. Газ на выходе из реактора 3

представляет собой в основном HCl, который поступает в скруббер 4 для очистки. Когда в первом реакторе произойдет достаточно полное превращение алкилхлорида в алкилбромид, поток HBr направляют в реактор 2, а содержимое аппарата 1 удаляют. Продукт-сырец промывают водой для удаления катализатора (5) и сушат. Выход продукта достигает 90%.

n-Алкилбромиды с числом углеродных атомов 10—16 применяют в производстве поверхностно-активных веществ различного типа. Из них готовят также третичные амины:



используемые для получения оксидов аминов и четвертичных аммониевых солей, обладающих бактерицидными свойствами и являющихся катионактивными моющими средствами. Часть *n*-алкилбромидов используют для получения инсектицидов, а также межфазных катализаторов [311, с. 410].

Высшие алкилбромиды применяют в синтезах фармакологических препаратов.

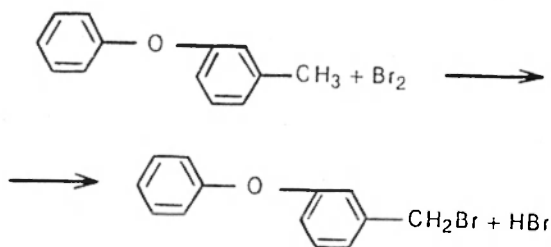
Бромароматические продукты

Из бромароматических соединений, выпускаемых в промышленном масштабе, можно назвать бромфенолы, 1-бром-2-фенилэтан и 1-бромметил-3-феноксibenзол. Как правило, бромирование фенолов протекает легко; основным продуктом реакции являются ди- и трибромпроизводные. Поэтому для достижения высокой селективности получение *n*-бромфенола необходимо проводить в строго контролируемых условиях. Основными требованиями являются правильное соотношение компонентов и низкая температура, что позволяет уменьшить образование дибромфенола и предотвратить накопление побочных продуктов, появляющихся в результате реакций окисления. Следует добавить, что отделение *n*-бромфенолов от ди- и трибромфено-

лов перегонкой затруднительно. Успех обеспечивается только при применении избытка фенола, интенсивном перемешивании и правильном выборе растворителя для брома. Последовательность операций в производстве *n*-бромфенола состоит в следующем (Заявка 2005259, ФРГ, 1971). Раствор брома в метилебромиде (45%-й) добавляют в течение 4 ч в реактор, содержащий 24%-й раствор фенола в том же растворителе, причем избыток фенола по отношению к бромоводороду составляет 5% (мол.). Температуру поддерживают равной 18°C циркуляцией хладагента в рубашке реактора. Реакционную смесь продолжают дополнительно перемешивать еще 1 ч при 20°C. Выделяющийся из реактора бромоводород поглощают в скруббере, орошаемом водой и щелочью. Из реакционной смеси отгоняют для повторного использования растворитель. Продукт, выделенный ректификацией, состоит из *n*-бромфенола (97,1%), *o*-бромфенола (1,5%), 2,4-дибромфенола (0,9%) и фенола (0,5%). Чистоту продукта можно повысить ректификацией. Обычно продукт имеет темно-красную окраску. Бесцветный *n*-бромфенол получают, промывая окрашенный продукт водой с добавкой Na_2CO_3 , после чего перегоняют.

n-Бромфенол является интермедиатом в производстве красителей, огнезамедляющих добавок и фармацевтических препаратов [361, с. 85].

Значительны объемы производства 1-бромметил-3-феноксibenзола. Его получают бромированием в боковую цепь *m*-фенил-окситолуола:



Бромирование проводят в реакторе при 265°C, пропуская избыток (20%) паров брома через слой *m*-фенил-окситолуола. Побочным продуктом является *m*-феноксibenзальбромид. Чтобы избежать бромирования в ароматическое кольцо, поддерживают такую скорость подачи брома, чтобы обеспечивалась низкая концентрация его в реакционной среде; нежелательное присутствие следов железа, способного вызвать эту побочную реакцию. Некаталитическое бромирование приводит к образованию продукта с выходом 65% при 90%-й конверсии *m*-фенил-окситолуола. Чистота продукта 96%.

Имеются варианты каталитического бромирования (PCl_5 ; ультрафиолетовое облучение) *m*-фенил-окситолуола, приводящие однако, к продуктам бромирования в ароматическое кольцо

1-Бромметил-3-феноксibenзол и его производные применяют для получения жаропонижающих препаратов.

Одним из крупнотоннажных продуктов броморганического синтеза является 1-бром-2-фенилэтан, получаемый при свободнорадикальном присоединении HBr к стиролу:



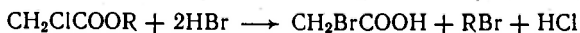
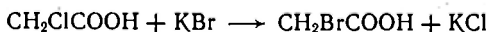
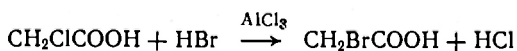
Как правило, процесс ведут периодически, пропуская газобразный HBr через раствор стирола (не более 30%) в неполярном инертном растворителе, содержащем инициатор, например, в гептане, при 40—95°C. Умеренно экзотермическая реакция протекает быстро и хорошо контролируется подачей HBr. Выход бромэтилбензола $\approx 95\%$ при полной конверсии стирола. Применение разбавленных растворов стирола, отсутствие влаги и ингибитора свободно-радикального процесса обеспечивают высокий выход β -изомера. В качестве инициаторов реакции применяют пероксиды, кислород или воздух, азосоединения, ультрафиолетовое или γ -облучение. Синтез β -бромэтилбензола взаимодействием β -фенилэтилового спирта с PBr₃ экономически не выгодно.

β -Бромэтилбензол является исходным для получения β -фенилэтанола (основа розового масла), фармацевтических препаратов, душистых веществ и других ценных продуктов [311, с. 411].

Броморганические соединения, содержащие другие функции

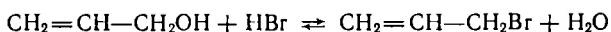
Среди замещенных броморганических соединений необходимо отметить бромуксусную кислоту. Продукт получают по Фольгарду—Зелинскому, применяя в качестве катализатора PCl₃ или PBr₃, необходимые для превращения карбоновой кислоты в галогенангидрид. Процесс ведут при 25—30°C, применяя два эквивалента брома при бромировании кислоты или один эквивалент при бромировании ацетилбромида. После реакции реакционную смесь разлагают контролируемым количеством воды. Монобромуксусную и дибромуксусную кислоты разделяют перегонкой. Выделяющийся HBr используют для получения бромоводородной кислоты.

Возможно применение BrCl с образованием хлорангидрида CH₂BrCOCl, гидролиз которого приводит к получению CH₂BrCOOH и HCl. Бромуксусную кислоту получают также по реакциям:

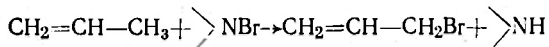


Бромуксусная кислота широко используется в синтезах в качестве промежуточного продукта [311, с. 412].

Значительный интерес для органического синтеза представляет аллилбромид, который получают в основном из аллилового спирта



В периодическом процессе синтеза аллилбромида аллиловый спирт с 35% (мол.) избытком 60%-й бромоводородной кислоты перемешивают в режиме «рефлюкса» в стеклянном реакторе в течение 3 ч. Водную фазу с HBr промывают сначала водой, а затем раствором Na_2CO_3 . При перегонке получают аллилбромид (чистота 99%) с выходом до 75%. Основную примесь (1,2-дибромпропан) отделяют перегонкой. Другим вариантом является процесс с использованием серной кислоты, в котором получают 92%-й выход целевого продукта, однако в этом случае возникают проблемы, связанные с коррозией реактора и рециклом H_2SO_4 . В присутствии CuBr_2 получают аллилбромид с 50%-м выходом взаимодействием аллилхлорида с избытком HBr. Пропилен действием N-бромпроизводных также подвергается аллильному бромированию:

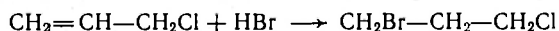


но метод промышленного значения не имеет.

Аллилбромид представляет собой активный реагент для введения аллильной функции; он находит применение в производстве фармакологических препаратов, душистых веществ и фумигантов.

Промышленность броморганических соединений производит также в сравнительно больших количествах 1-бром-3-хлорпропан.

Свободно-радикальное присоединение безводного HBr к аллилхлориду приводит к образованию 1-бром-3-хлорпропана:

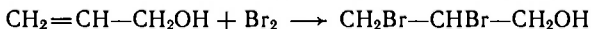


В качестве инициатора применяют кислород, цеолиты, пероксиды, ультрафиолетовое облучение. Реактор выполнен из стекла или металла с полимерным покрытием. Аллилхлорид растворяют в инертном растворителе с низкой диэлектрической проницаемостью. Индуктивный эффект атома хлора проявляется в том, что реакция протекает с умеренной скоростью и без большого выделения тепла. Поскольку скорость присоединения HBr по ионному механизму меньше, чем по свободно-радикальному, нет необходимости применять низкие температуры, чтобы уменьшить выход побочно образующегося 2-бром-1-хлорпропана. Постепенное накопление ионов может ускорять нежелательный процесс в системе. Сырой продукт (не менее 95% 1-бром-3-хлорпропана) получают с выходом 95% на превращенный

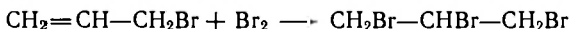
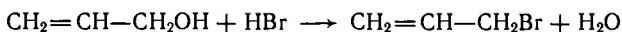
аллилхлорид. Побочный продукт легко отделяется от основного перегонкой.

1-Бром-3-хлорпропан применяют для получения γ -хлорпропилзамещенных, в которых атом хлора очень легко обменивается, образуя, например, γ -хлорбутиронитрил, используемый в производстве гербицидов, фармакологических препаратов, фунгицидов, является растворителем полимеров, воска [311, с. 413].

На основе аллилового спирта производят дибромпропанол:



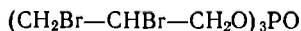
При бромировании аллилового спирта, кроме основного продукта, образуются побочные продукты:



Таким образом, происходит реакция не только по двойной связи, но и по гидроксильной группе аллилового спирта.

Поскольку разделить дибромпропанол (т. кип. 219°C) и трибромпропан (т. кип. $219-221^\circ\text{C}$) трудно, предпочтительно направлять процесс на максимальный выход одного из них. Образование 1,2,3-трибромпропана подавляют, применяя первичный продукт бромирования аллилового спирта в качестве растворителя (Пат. 3268597, США, 1966; Пат. 1090767, Великобрит., 1967). Бром и аллиловый спирт одновременно прибавляют в реактор, в котором находится реакционная смесь, при перемешивании, поддерживая слабый избыток спирта и температуру 60°C . Из реактора отводят постоянно реакционную смесь так, чтобы объем ее в реакторе оставался постоянным. Конечный продукт, дибромпропанол (выход 85%), содержит только 2% 1,2,3-трибромпропана. Найдено, что применением CCl_4 в качестве растворителя и $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве промотора при 20°C и одновременной подаче реагентов можно увеличить выход дибромпропанола. Очистка состоит в промывании водой и фракционировании под вакуумом. По другому методу (Пат. 3681468, США, 1972) бромруют аллиловый спирт в водном растворе, содержащем 45—65% LiBr при 40°C ; продукт реакции плохо растворим и выпадает из раствора. После завершения реакции продукт удаляют из реактора. Поскольку с продуктом частично удаляется LiBr , необходимо компенсировать потерю его в реакторе перед следующим циклом. Продукт промывают водой, сушат и перегоняют в вакууме. Выход дибромпропанола до 85% (чистота 99,9%).

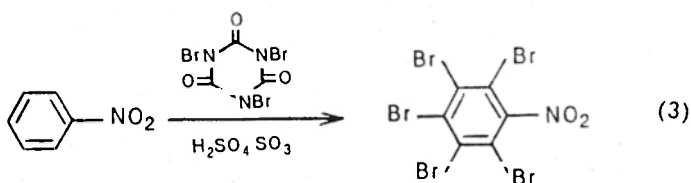
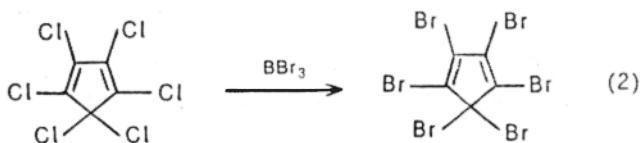
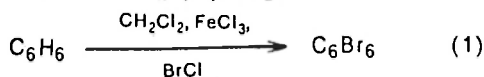
Из 2,3-дибромпропанола получают трис(2,3-дибромпропил)-фосфат:



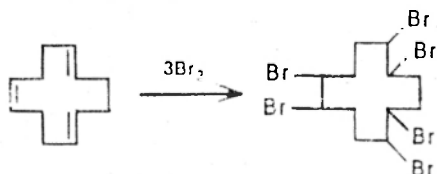
используемый в качестве замедлителя горения (антипирен) [377].

Полибромированные соединения

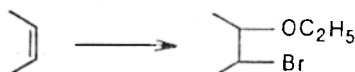
Полибромзамещенные органические соединения получают под высоким давлением, применяя различные бромлирующие агенты, такие как монохлорбромид BrCl (1) (Пат. 3845146, США, 1975), трибромид бора BBr_3 (2) [1, с. 917], трибромизоциануровая кислота (3) [378]:



и другие более активные, чем молекулярный бром, переносчики брома. Одним из продуктов присоединения брома к циклополиенам является гексабромциклододекан. Его получают присоединением брома к 1,5,9-циклододекатриену:



Выбор растворителя влияет на показатели процесса. В неполярном растворителе образуется значительное количество продуктов заместительного бромирования. Напротив, в этаноле можно значительно уменьшить проявление этого нежелательного процесса, однако появляются побочные продукты — бром-этоксипроизводные:

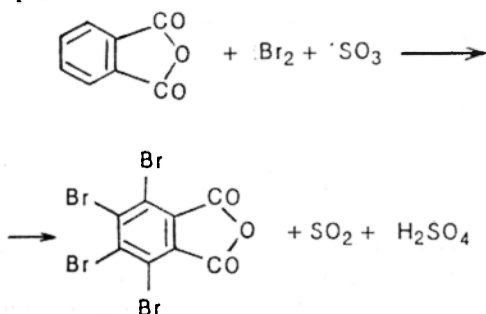


Лучшие результаты дают смешанные растворители (C_6H_6 — *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — C_2Cl_4).

Другой вариант проведения процесса состоит в одновременной (или раздельной) подаче брома и субстрата в этанол в

соотношении 3:1 (мол.) в реактор в течение 2—3 ч при 20—30 °С и перемешивании. Избыток брома составляет не более 5%. Выпавшие кристаллы продукта отделяют фильтрацией или центрифугированием. Выход продукта 92%. Гексабромциклододекан применяют в качестве антипирена — добавки к вспененному кристаллическому, противоударному полистиролу, клеям, резинам [311, с. 419].

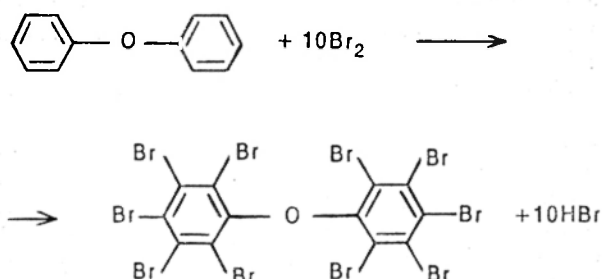
На основе фталевого ангидрида получают тетрабромфталевый ангидрид. Бромирование фталевого ангидрида обычно проводят при повышенной температуре в олеуме. Роль триоксида серы (серного ангидрида) сводится к повторному окислению образующегося в реакции бромоводорода, которую в общем виде можно представить так:



По одной из прописей (Пат. 1084375, Великобрит., 1967) процесс состоит в том, что сначала смешивают фталевый ангидрид, 65%-й олеум, железную пудру и металлический под в соотношении 148:540:0,5:0,1, а затем при интенсивном перемешивании нагревают до 90 °С и медленно добавляют 330 частей брома. Температурный режим и скорость подачи тщательно контролируют, чтобы избежать потерь брома и триоксида серы с испаряющимся диоксидом серы SO₂. После подачи всего количества брома поднимают температуру до 105 °С и снова добавляют 40 частей брома. После завершения реакции отгоняют из смеси избыток Br₂ и SO₃ нагреванием смеси до 140 °С. Следует охлаждение, отделение тетрабромфталевого ангидрида на фильтре, промывка его 50%-й серной кислотой (для удаления железа), затем водой и сушка. Выход продукта 94% (на фталевый ангидрид). Сырой продукт содержит до 0,5% серной кислоты, что затрудняет его прямое использование в производстве ненасыщенных полиэфиров. От таких примесей продукт можно очистить обработкой диоксаном, с последующей фильтрацией, промывкой водой и сушкой при 110 °С (Пат. 3567739, США, 1971, 361, с. 88).

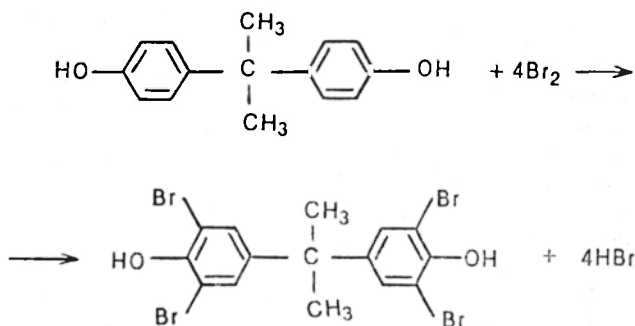
Тетрабромфталевый ангидрид применяют в качестве антипирена в производстве непредельных полиэфиров, а также в производстве полиолов — сомономеров для получения жестких вступенных полиуретанов.

Исчерпывающее бромирование дифенилового эфира приводит к образованию декабромбифенилового эфира:



Периодический процесс получения продукта состоит в том, что дифениловый эфир медленно добавляют в реактор с мешалкой, содержащий 150%-й избыток брома и каталитические количества AlBr_3 при 50°C . Затем реакционную смесь выдерживают при этой температуре. Продукт отделяют от избытка брома отгонкой с водяным паром и отделяют фильтрацией. Сырой продукт содержит 96% декабромпроизводного с примесью нона- и октабромпроизводных (3% и 1% соответственно), а также следы бромоводорода и брома. Обладая повышенной термостабильностью продукт находит применение в качестве антипиреновой добавки в противоударный стирол, каучуки, полиолефины и полиэпоксиды [311, с. 417].

К многотоннажным продуктам относится тетрабромбисфенол. Продукт получают бромированием бисфенола в соответствующем растворителе в отсутствие катализатора:



В качестве растворителей для проведения синтеза применяют ледяную уксусную кислоту, четыреххлористый углерод, спирты или смеси спирт—вода (Пат. 1.151811, ФРГ, 1964), бензол—вода, дибромэтан—вода, водные этоксиэтанол или дихлорэтан (Пат. 3363007, США, 1968; 3546302, США, 1970). Выбор растворителя определяется его стоимостью и доступностью, возможностью его регенерации, легкостью отделения от

продукта реакции, степенью чистоты основного продукта и возможностью утилизации побочных продуктов. Так, при необходимости получения наряду с основным продуктом метилбромида процесс ведут в метаноле.

Реакцию проводят при 25—35 °С в контакторе, снабженном охлаждающей рубашкой и мешалкой. Применяют 40%-й (масс.) раствор бисфенола в метаноле и небольшой избыток брома (4,01—4,05 моль Br_2 на 1 моль бисфенола). Повышение температуры приводит к образованию окрашенного продукта, непригодного к дальнейшему использованию. Скорость прибавления брома в реакционную смесь лимитируется мощностью охлаждающей системы. После подачи всего брома температуру поднимают до 60—65 °С и продолжают перемешивание еще 0,5 ч. Дополнительно к основному продукту получают 0,6 моль метилбромида на 1 моль брома, а также бромоводород. При обработке реакционной массы водным раствором щелочи выделяется метилбромид, конденсирующийся в выносном холодильнике. Реакционную смесь охлаждают до 30 °С и перекачивают на фильтр для отделения ключевого продукта. Твердый осадок промывают водой до отсутствия бромоводорода и сушат в вакууме при 40—45 °С. Выход продукта чистотой 97% составляет 94—98%. Повысить чистоту продукта можно понижением температуры и дополнительной обработкой продукта. Возможна очистка перекристаллизацией из изопропанола. Присутствие в маточном метанольном растворе бромоводорода диктует необходимость применения коррозионностойкого оборудования. Фильтрат обрабатывают щелочью и отгоняют из него метанол. Бромид натрия отправляют на установку получения брома.

Бромирование бисфенола в водном этоксиэтаноле или в смеси метилхлорид — вода позволяет получить тетрабромбисфенол высокой чистоты с выходом до 96%. Для бромирования можно использовать НВг или эквимольную смесь брома и хлора. Образующийся при этом побочный HCl необходимо нейтрализовать щелочью. При применении бром-хлорных смесей получается менее чистый продукт.

Тетрабромбисфенол А применяют в качестве антипиреновых добавок к полиуретанам, поликарбонатам, непредельным полиэфирам и эпоксидам.

Промышленность bromорганических соединений вырабатывает значительные количества гексабромбензола. Производство полибромированных соединений, замещенных в ароматическом кольце, требует повышенной температуры и длительного времени контакта. Обычно в качестве растворителя используют малолетучие соединения, такие как тетрахлорэтан, дибромэтан (Заявка 1933486, ФРГ, 1971), а также проводят реакцию в присутствии олеума. В качестве катализаторов применяют железную пудру, безводные галогениды железа или их комбинации с иодом, или галогениды алюминия.

Гексабромбензол получают по следующей схеме (Пат. 1175213, ФРГ, 1964). В реактор загружают бензол, тетрахлорэтан, железную пудру и иод в соотношении 1:18:0,03:0,03 (масс.). Поднимают температуру до 80°C и добавляют 6,9 частей брома (65% от теоретического) в течение 10 ч. Затем поднимают температуру до 143°C. Выделяющийся бромоводород поступает во второй реактор, где окисляется хлором до молекулярного брома. После конденсации бром возвращают в первый реактор. Бромирование продолжают 15 ч. Реакционную смесь первоначально фильтруют. Для технологических операций с бромом и бромоводородом требуется коррозионностойкое оборудование (фильтры, насосы, транспортные линии). Фильтрат возвращают на бромирование. Твердую фазу промывают метанолом для очистки ее от бромида железа. Конечный продукт имеет вид белой пудры с т. пл. 315—316°C; выход достигает 93%. Дальнейшая очистка состоит в перекристаллизации из горячего дибромэтана, промывке метанолом и сушке при 50°C. Выход очищенного продукта можно повысить до 99%, если маточную жидкость отправить на рецикл (Пат. 1934155, ФРГ, 1971).

Гексабромбензол находит применение в качестве антипиреновой добавки к полистиролу, полиолефинам и другим полимерам.

Иодорганические соединения

Приведены новые сведения о мировом производстве иода и направлениях его использования в органическом синтезе. Рассмотрены теоретические вопросы и методы иодирования органических соединений. Описана технология производства ряда иодсодержащих соединений. Приведены варианты получения фторид- и хлориодалканов.

Производство иода и иодоводорода

Наиболее крупным потребителем иода являются США (30% всего производства); столько же приходится на Великобританию, ФРГ и Францию, вместе взятых. США удовлетворяет до 10% своих потребностей в иоде за счет внутренних ресурсов.

В ФРГ основным потребителем иода и его соединений является фармацевтическая промышленность; в США расход иода на лекарственные препараты упал с 50% в 1972—75 гг. до 10—15% в 1979 г. Намечается тенденция увеличения расхода иода на производство катализаторов (ZnI_2 , CuI_2 и др.) в производстве изопрена, дивинила, уксусной кислоты, фторуглеродов. Возможно возрастание потребности в соединениях иода для производства гербицидов, а также для обработки питьевой воды [384]. Иод начинают применять в производстве водорода из воды, при газификации углей.

Самыми мощными производителями иода в мире являются Япония, Чили, на чью долю приходится 70 и 20% общего выпуска (11,4 тыс. т/год). Третье место среди производителей занимают США [385]. Источником получения иода являются иодсодержащие попутные воды при газо- и нефтедобыче. Содержание иода в них колеблется в широких пределах: 0,01% (Япония), 0,03—0,007% (США), 0,001 (СССР).

Объем и структура потребления иода в мировом масштабе приведены в табл. 16 и 17.

Существует три способа промышленного производства иода: угольно-адсорбционный (СССР, США), воздушно-десорбционный и метод сорбции на ионообменных смолах (Япония, Франция, СССР) [386, 387].

В СССР перспективны методы: воздушно-десорбционный — для переработки термального сырья и сорбционный на ионообменных смолах — для нетермального. Для окисления иодид-иона рекомендован пероксид водорода, применение которого дает крупные кристаллы и обеспечивает высокий выход иода. Плавкой под серной кислотой и сублимацией повышают качество иода.

Таблица 16. Мировое потребление иода (в тоннах)

Страна	1975 г.	1977 г.	1985 г.	Страна	1975 г.	1977 г.	1985 г.
США*	3200	3850	5000	Канада	205	150	—
СССР	1500	1200	—	Западная Евро- па	—	3500	—
Япония	1100	—	1000	Швейцария	37	—	—
Китай	450	1000	—	Прочие	300	300	—
Индия	300	—	—	Всего	10 000	10 000	—

* Прогноз на 2000 г. — 7300 т.

Производство иода включает две стадии: 1) концентрирование, 2) выделение иода из концентрированных растворов.

По угольно-адсорбционному методу иодсодержащую воду (60 мг/л) подкисляют и обрабатывают окислителем. Активированный уголь адсорбирует иод, десорбцию проводят раствором щелочи при 90—100 °С. Из термальных вод иод извлекают воздушно-десорбционным методом, основу которого составляет отдувка иода воздухом из иодсодержащей воды, по стадиям: подкисление иодсодержащей воды; окисление подид-иона до свободного иода; отдувка иода из воды; адсорбция иода из иодовоздушной смеси; кристаллизация иода, промывка его и фильтрование.

Метод основан на простой технологии и может быть полностью автоматизирован; при этом снижается расход кислоты, возможна регенерация каустической соды, можно избежать применения активированного угля.

Иод можно извлекать из буровых вод с помощью аннионитов АВ-17, АМП, АВ-17Ф по стадиям: подкисление сырья и окисле-

Таблица 17. Структура потребления иода, % [381—383]

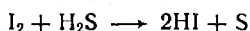
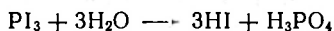
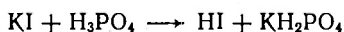
Область потребления	1975 г.	1976 г.			1978 г.	2000 г.
	США	США	Велико- британия	ФРГ	Япония	США
Катализаторы	20	22	—	—	22	27,8
Стабилизаторы	10	15	5	20	15	12,3
Фармацевтические препара- ты	15	14	—	50	—	10
Чернила и красители	—	14	—	—	14	16,7
Фотореактивы	—	10	14	—	4	5,5
Санитария и дезинфици- рующие средства	20	10	9	—	10	8,3
Добавка к кормам	—	5	—	—	15	13,9
Гербициды	15	15	36	—	—	—
Прочие	20	—	36	30	20	5,5
Всего:	100	100	100	100	100	100

ние иодид-иона хлором; сорбция свободного иода на анионитах; десорбция иода с анионитов; кристаллизация иода из концентратов, промывка и прессование кристаллов. Метод отличается от предыдущего рядом преимуществ: непрерывностью, более высоким содержанием иода в концентратах, большей единичной мощностью агрегата, более высоким качеством иода, возможностью переработки буровой воды любой степени минерализации. Высокая степень очистки иода-сырца достигается его расплавом под слоем кислоты (Пат. 32192, Яп., 1974).

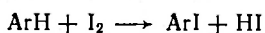
Иодсодержащие соединения резко отличаются по свойствам от хлоридов и бромидов. Они имеют большую плотность, низкое давление паров, высокую реакционную способность и низкую стабильность.

Учитывая определенный дефицит и высокую стоимость иода по сравнению с бромом и хлором, его расходуют главным образом в производстве фармацевтических препаратов и органических интермедиатов для специальных синтезов.

В качестве иодирующего реагента применяют и иодоводород. Его получают по следующим схемам:



Образуется он также в результате реакции прямого иодирования:



Обладая свойствами восстановителя, иодоводород может реагировать с продуктом реакции (обратная реакция), уменьшая выход целевого продукта, поэтому его необходимо связывать обработкой растворами тиосульфата или щелочн. С другой стороны, для наиболее полного использования иода, выделяющегося при прямом иодировании, иодоводород целесообразно использовать для синтеза иодпроизводных.

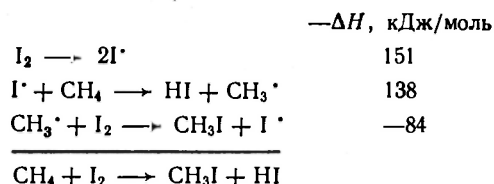
Иодоводород применяют в виде 60%-й иодоводородной кислоты, а также в момент выделения:



Даже легированные стали интенсивно разрушаются под действием паров иода. Удовлетворительную стойкость к парам иода проявляет свинец, а высокую — алюминий, который, однако, не выдерживает действия его спиртового раствора. В качестве материалов для оборудования, стойкого к действию иода, рекомендуется применение стекла, эмали, кварца и фарфора.

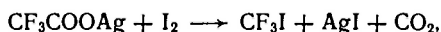
Гомолитическое и ионно-каталитическое иодирование

В случае гомолитического иодирования энтальпии элементарных стадий имеют следующие значения:

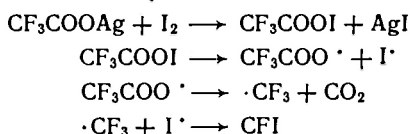


Как видно, иодирование относится к эндотермическим реакциям и при обычной температуре невозможно.

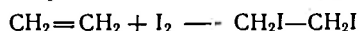
Примером радикально-цепного иодирования является реакция Хундикера — гомолитическое замещение карбоксильной группы [388] на иод



протекающее по механизму:

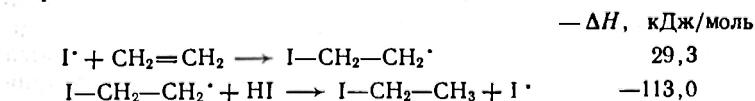


Иод может присоединиться по кратным связям непредельных соединений с образованием полииодпроизводных:



Во многих случаях реакции иодирования равновесны.

Для наиболее значимых стадий радикально-цепного гидроиодирования изменения энтальпии составляют:

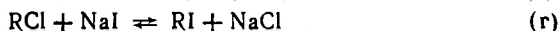
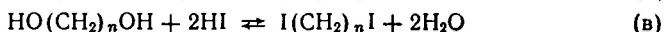
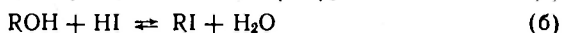
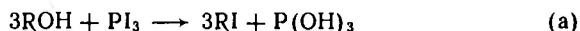


откуда можно заключить, что присоединение HI по такому механизму маловероятно [1, с. 623].

В пользу ионно-каталитического иодирования говорит тот факт, что энергия сольватации иодид-иона в воде составляет 293 кДж/моль, поэтому в водных растворах из всех галогенид-анионов он является наиболее эффективным нуклеофилом.

Длина связи C—I составляет 0,2135 нм (наибольшее из значений для связей углерод—галоген) и энергии диссоциации CH_3-I (234 кДж/моль) показывают, что в случае, когда лимитирующей стадией является разрыв связи C—X, иодсодержащие соединения проявляют максимальную активность. Поляризуемость иода в ряду других галогенов

также максимальна. По механизму ионно-кагалитического иодирования с участием иодид-аниона протекают процессы получения алифатических иодпроизводных из спиртов и диолов (а—в), присоединение к олефинам ICl и IBr, а также замещение хлора в хлорсодержащих соединениях при взаимодействии с иодидами щелочных металлов в соответствующем растворителе (г):

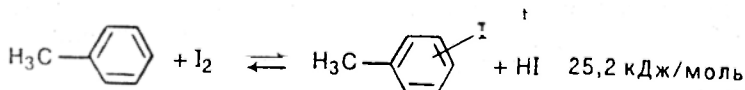


Скорость последней равновесной реакции (г) зависит от природы растворителя. В безводном ацетоне иодид натрия растворяется при нормальной температуре в 20 раз лучше, чем иодид калия. К тому же растворимость в нем иодида натрия (1,29 моль/л) намного выше растворимости его хлорида и бромида ($5,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л), что объясняет его применение в качестве растворителя. В реакции замещения алкилиодида образуют ряд: $\text{RCH}_2\text{X} > \text{R}_2\text{CHX} > \text{R}_3\text{CX}$.

Бром обменивается на иод легче, чем хлор. Реакционная способность других соединений оценивается следующей последовательностью: $\text{RCOX} > \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X} > \text{RX}$.

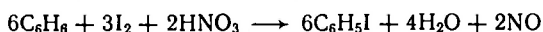
Реакция для галогенароматических углеводородов протекает только при наличии электроакцепторной группы в кольце в *пара*- или *орто*-положении к галогену. В качестве растворителя применяют также метилэтилкетон, диметилформамид; хорошие результаты дает применение межфазных катализаторов [389—393].

Прямое иодирование ароматических соединений протекает по равновесной эндотермической реакции:



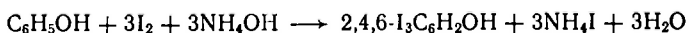
Выделяющийся иодоводород восстанавливает иодпроизводное до углеводорода, поэтому в существующих методах иодирования стараются предотвратить образование иодоводорода различными способами.

1. Применение окислителей:



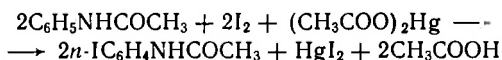
Показано, что иодирование ароматических эфиров в присутствии H_2O_2 ускоряют сильные кислоты [394, 395].

2. Применение основных реагентов (NaOH , NH_4OH , NaHCO_3):



Эффективным иодирующим агентом являются также гипонититы. Если субстрат обладает основными свойствами, то можно обойтись без использования основания. Так иодируют анилин, но даже в этом случае выход иоданилина можно удвоить применением оксида ртути, соединений со слабыми основными свойствами.

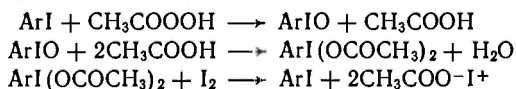
3. Одновременное действие иода и ртутных солей, что приводит к образованию иодида ртути или иодмеркуратных комплексов:



Понятно, что первый метод позволяет использовать иод наиболее полно. Обзор по соединениям иода сделан в [396].

Иодирование в присутствии иодноватой кислоты было проведено на большом числе ароматических субстратов [397]. Метод дает хорошие результаты при иодировании алкилбензолов, флуорена, полифениленов, молекулы которых содержат легкоокисляемые метильные или метиленовые группы [398—401]. Показано, что лучшим методом введения иода в молекулу алкилбензола является использование для этой цели дигидрата иодной кислоты [402—405].

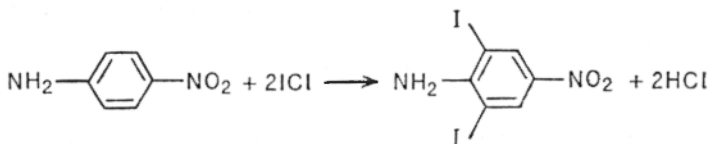
В работах [406—408] установлена возможность иодирования ароматических соединений, имеющих электронодонорные заместители в присутствии надуксусной кислоты. Отмечено, что при этом имеет место автокатализ:

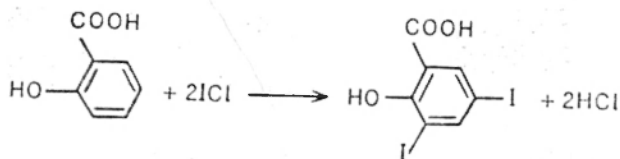
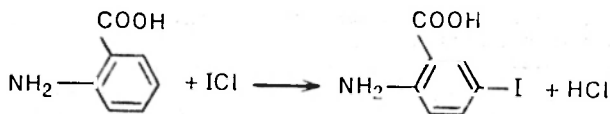


Хорошие результаты дает иодирование с использованием донора иода в виде I_2 , AlI_3 или $\text{FeI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Установлена также высокая эффективность системы $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}-\text{I}_2$ и SbCl_5 в качестве окислителя при иодировании ароматических соединений в CCl_4 [409—411]. В последнем случае иодпроизводные, полученные на основе галоидбензолов, представлены почти исключительно *n*-изомерами.

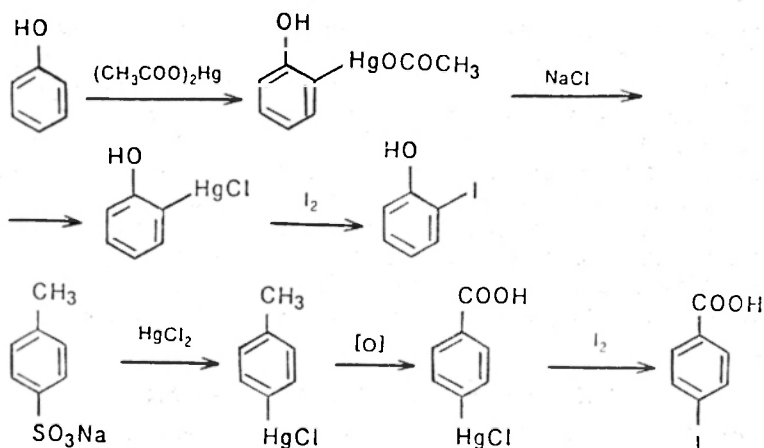
Арены иодируют *N*-иодсукцинимидом [412], а также другими *N*-иодамидами кислот [413—414]. Полагают, что при катализе CF_3COOH источником электрофила I^+ является трифтор-ацетилгипоидит. Вместо иода можно применять ICl [415].

Монохлорид иода успешно применяют для иодирования нитроанилина, антралиновой и салициловой кислоты в растворе уксусной кислоты [371, т. 2, с. 34]:

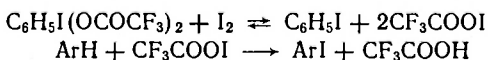




Примером введения в ароматическое кольцо иода замещением группы —HgCl является синтез иодфенола и иодбензойной кислоты:



Высокой активностью в реакции иодирования, проявляющейся в том, что ароматическое соединение при нормальной температуре можно вводить до трех атомов иода, обладает фенилиодотрифторацетат (А. с. 639846, СССР, 1978). В данном случае иодирующим агентом является трифторацетилгиноидит:



Показано, что его можно генерировать *in situ* из фенилподоацетата и трифторуксусной кислоты [416, 417].

Большой интерес для практики органического синтеза представляет иодморфолиновый комплекс, позволяющий иодировать терминальные ацетилены [371, т. 2, с. 47]:

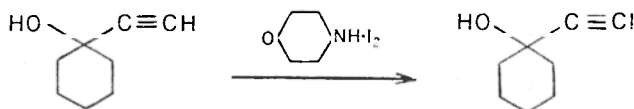


Таблица 18. Результаты иодирования ароматических углеводов в ацетонитриле на платиновом аноде

ArH	Продукт электролиза	Выход по току, %	ArH	Продукт электролиза	Выход по току, %
Бензол C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ I	96	n-Ксилол	n-IC ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	100
Толуол	o-CH ₃ C ₆ H ₄ I	47	n-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂		
C ₆ H ₅ CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄ I	47	Анизол	n-IC ₆ H ₄ OCH ₃	56
			C ₆ H ₅ OCH ₃	m-IC ₆ H ₄ OCH ₃	24

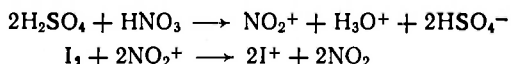
Для получения иодорганических соединений иногда применяют с неплохими результатами электросинтез. При иодировании ароматических соединений в неводной среде (табл. 18) процесс протекает через стадию образования иодид-аниона [418].

Находят применение методы непрямого иодирования ароматических соединений. Иодирование через стадию диазотирования анилинов не утратило своего значения до настоящего времени. Достаточно эффективным оказалось применение в этой реакции краун-эфиров [419]. Представляет интерес получение иодидов термоллизом бромидов в присутствии иода [420]. Арилиодиды можно получать декарбоксилированием иодангидридов ароматических карбоновых кислот с высокими выходами [421]. Большой интерес представляет синтез арилиодидов через таллийорганические соединения. Например, действием KI на бис(трифторацетат)арилталлий получают арилиодид [422, 423]:



Такой способ используется для препаративного синтеза моноиодаренов. Применение молекулярного иода в присутствии трис(трифторацетата)таллия как окислителя служит методом синтеза полииодпроизводных [424]. Реакция с бензойной кислотой в этих условиях отличается высокой стереоспецифичностью [423].

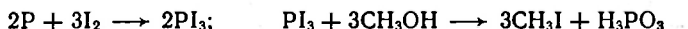
Можно вводить иод в ароматические соединения с помощью ртутьорганических соединений [425, 426]. Разложение иодниевых солей под действием температуры приводит к образованию арилиодидов [427, 428]. Полагают, что в сильно кислой среде можно считать I⁺ кинетически независимой частицей [429]:



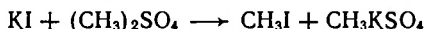
Скорость иодирования толуола в 9,5 раз выше скорости аналогичной реакции для бензола. Величина ρ в корреляционном уравнении Гаммета для различных методов иодирования колеблется от -4,5 до -6,4 [430—432].

Производство иодорганических соединений. Фторид- и хлориодалканы

Из иодорганических соединений, производимых в значительных количествах, следует назвать метилиодид. Получают метилиодид обычно взаимодействием метанола с фосфором и иодом:



действием диметилсульфата на иодид калия

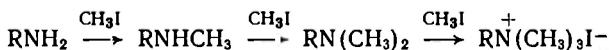


или суспензию иода в воде (Пат. 3053910, США, 1962; Пат. 879350, Великобрит., 1961), содержащую восстановитель, например железную пудру или бисульфит натрия. Другой метод его получения основан на реакции метанола с иодоводородной кислотой или иодида калия с метилтолуолсульфонатом, а также алюминия и иода с метилфениловым эфиром. Высокий выход метилиодида получают в реакции метанола с иодом и дибораном [433].

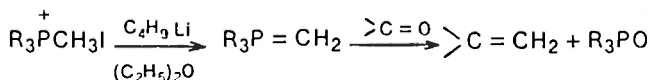
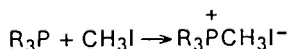
Несмотря на высокую активность метилиодида, в промышленности отдают предпочтение более дешевым алкилирующим агентам — метилбромиду или метилхлориду.

Применяемый в металлорганическом синтезе CH_3HgI готовят из ртути и метилиодида при облучении.

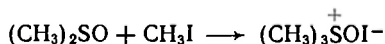
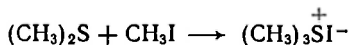
Реакцией в эфире магния с CH_3I получают CH_3MgI . Находят применение в синтезах $(CH_3)_2AsI$, $(CH_3)_4AsI$. С аминами CH_3I реагируют последовательно:



Такие соли являются исходными для синтеза олефинов по Виттигу:

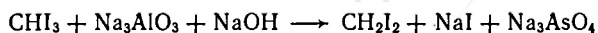


Метилиодид образует с диметилсульфидом и диметилсульфоксидом комплексные соединения:



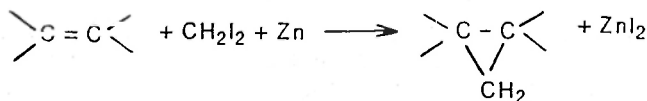
Метилиодид применяется для получения фармакологических препаратов и в качестве интермедиатов в синтезах. Его используют для удаления серных «мостиков» в вулканизированных каучуках.

Метилениодид получают из иодоформа:

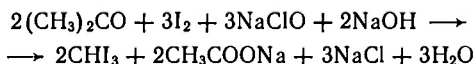


или окислением иодуксусной кислоты персульфатом калия, а также из CH_2Cl_2 и KI . При взаимодействии с малоновым эфиром и избытком CH_3ONa образуется метиленмалоновый эфир $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, используемый в лабораторном органическом синтезе.

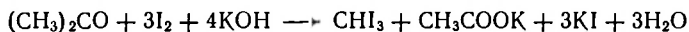
Метилениодид является источником активной метиленовой группы и используется для получения, например, циклопропановых производных [434]:



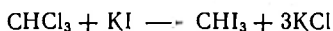
Иодоформ синтезируют действием иода, щелочи и окислителя на соединения, содержащие карбонильную группу:



или



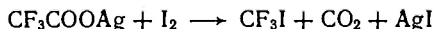
В промышленности его получают электролизом ацетоновых или спиртовых растворов иода в присутствии карбоната натрия. Его легко получить взаимодействием хлороформа с иодидом калия:



Иодбензол готовят взаимодействием бензола с иодом в присутствии окислителя, а также бензолдиазонийсульфата и иодида калия. Большой интерес представляют иодозосоединения RIO , иодоксисоединения RIO_2 и соли иодония R_2IX . Иодбензол реагирует с хлором, образуя иодбензолдихлорид. Иодокси-соединения получают из иодсодержащих соединений нагреванием в присутствии воды с последующей перегонкой с водяным паром:



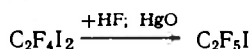
До настоящего времени не имеется сведений о промышленном применении соединений, содержащих положительно заряженный иод [359, часть II, с. 861—865]. Методам синтеза и применению фториодсодержащих соединений посвящен обзор [435]. Один из методов получения трифториодметана состоит в декарбоксилировании серебряной соли в присутствии иода [436]:



Значительно более низкие выходы дает пиролиз солей щелочных металлов [437]. Термическое разложение CF_3ONO_2 в

присутствии I_2 позволяет получить 53,5% -й выход трифториодметана. По выходу целевого продукта лучшим можно считать метод декарбоксилирования серебряной соли.

Пентафториодметан получают из тетрафторэтилена или 1,2-диодтетрафторэтана. Наиболее удачным является процесс получения пентафториодэтана:

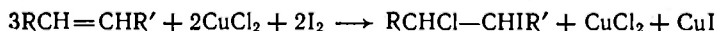


В качестве катализаторов для процесса на основе 1,2-диодтетрафторэтана применяют также SO_2Cl_2 с добавками $SbCl_5$. Существует также электрохимический способ синтеза пентафториодэтана.

Перфторалкилиодиды применяют в производстве поверхностно-активных веществ, инициаторов полимеризации, для тушения возбужденных атомов аргона, криптона, ксенона, в лазерной технике (фотодиссоциативные квантовые генераторы), в синтезе различных труднодоступных фторорганических соединений, в качестве телогенов для получения гидрофобных соединений, обладающих водо-, масло- и грязеотталкивающими свойствами [435].

Попытки получения хлориодалканов прямой реакцией монохлорида иода, как правило, не приводят к желаемому результату, так как образуются в основном диодиды вследствие диссоциации галогенирующего агента. Нужно учесть, что требуется дополнительная стадия приготовления иодхлорида из галогенов. Реакция хлоролефинов с иодоводородом не всегда возможна из-за побочных реакций перегруппировки, галогенного обмена и восстановления под действием иодоводорода.

Синтез хлоридпарафинов обработкой β -хлорэтилфосфитов метилиодидом ограничен и не применим к другим производным. Реакция олефинов с хлоридом меди (II) и иодом



указанных ограничений не имеет и, к тому же, не имеет технических трудностей (табл. 19). Интересно, что механизм реакции не связан с образованием монохлорида иода; на протекание реакции влияет структура олефина и среда.

Таблица 19. Взаимодействие олефинов с хлоридом меди(II) и иодом

Олефин	Продукт реакции (доля)	Выход, %
$CH_2=CH_2$	ICH_2-CH_2Cl (100%)	82
$CH_3CH=CH_2$	$CH_3-CHCl-CH_2I$ (73%)	75
	$CH_3-CHI-CH_2Cl$ (27%)	
$C_4H_9CH=CH_2$	$C_4H_9CHCl-CH_2I$ (80%)	91
	$C_4H_9CHI-CH_2Cl$ (20%)	
Циклогексен	1,2-Хлоридциклогексан (100%)	95

Взаимодействие олефина с хлоридом меди(II) и иодом протекает через стадии образования и превращения иодониевого комплекса и иодониевой соли. Хлориодалканы представляют основной интерес как промежуточные продукты в синтезе различных соединений, в том числе и пестицидов [438].

* * *

Галогенорганические продукты (хлор-, бром-, подсодержащие соединения) производятся в больших масштабах и широко используются в различных сферах человеческой деятельности — промышленности, сельском хозяйстве, быту. Методы их получения в значительной степени отработаны, однако далеко не все из них в настоящее время приемлемы как с экологической точки зрения, так и в части рационального использования сырья, материалов, энергоресурсов, аппаратурного оформления. В этой связи приведенные технологии и схемы получения продуктов ни в коей мере нельзя принимать как оптимальные. Наоборот, рассматривая их, можно и необходимо находить пути их улучшения и оптимизации. Этому в немалой степени должен способствовать критический подход к химизму процессов получения галогенорганических, и в первую очередь хлорорганических, соединений. Несмотря на то что этими вопросами занимаются несколько десятков лет во многих странах мира, успехи, достигнутые в области изучения реакционной способности, катализа, использования физических и физико-химических способов воздействия на протекание химических реакций, открывают новые возможности для коренного усовершенствования технологических процессов. Это последнее необходимо, так как без галогенорганических соединений, без получения на их основе и из них полимеров, волокон, лаков, красок, бытовой техники, химических средств, используемых в сельском хозяйстве, и т. д., немыслима пока современная цивилизация.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. The Chemistry of the Carbon—Halogen Bond/Ed. S. Patai. London etc.: John Wiley and Sons, 1973. Part I. 607 p.
2. Общая органическая химия: Пер. с англ./Под общ. ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса: М.: Химия, 1981. Т. 1. 735 с.
3. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
4. Аглулин А. Г., Бакиш Ю. М., Гельбштейн А. И.//Кинетика и катализ. 1983. Т. 23. № 3. С. 519—524.
5. Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов. Тез. докл. IV Всес. конф. Баку, 1985. Т. 1. 233 с.
6. Кондратьев В. Н. Константы скоростей газофазных реакций: Справ. изд. М.: Наука, 1970. 350 с.
7. Лебедев Д. Д.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21, № 2. С. 320—324.
8. Полуэктов В. А., Бегишев И. Р.//Там же. 1979. Т. 20, № 2. С. 283—291.

9. Каталитические процессы прямого хлорирования углеводов: Обзорн. информ. М.: НИИТЭхим, 1981. 30 с. (Хим. пром-сть. Хлорная пром-сть).
10. Жидкофазное хлорирование углеводов: Обзорн. информ. М.: НИИТЭхим, 1982. 29 с. (Хим. пром-сть. Хлорная пром-сть).
11. Аверьянов В. А., Зарытовский В. М., Швеиц В. Ф. и др.//ЖОргХ. 1981. Т. 17, № 1. С. 36—45.
12. Вьюнов К. А., Гунак А. И.//Усп. химии. 1981. Т. 50, № 2. С. 273—295.
13. Olah G. A., Renner R., Schilling P., Mo J. K.//J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95, N 23. P. 7686—7692.
14. Горячев В. В., Трегер Ю. А., Флид М. Р.//Нефтехимия. 1976. Т. 16, № 6. С. 887—892.
15. Chua J. H., Ratcliffe J. S., Aust M. I.//Mechan. a. Chem. Eng. Trans. 1971. V. 7, N 1. P. 6—22.
16. Rhoda J.//Trans. Inst. Chem. Eng. 1974. V. 52, N 3. P. 269.
17. Cook P.//J. Chem. Phys. 1956. V. 25, N 4. P. 788—789.
18. De la Mare P. B. D., Robertson P. W.//J. Chem. Soc. 1943. Part 1. P. 279—281.
19. Brown H. C., Stock L. M.//J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 5175—5179.
20. Mackor E. L., Hofstra A., Van der Waals J. H.//Trans. Faraday Soc. 1958. V. 54, N 2. P. 186—194.
21. Новые проблемы физической органической химии: Пер. с англ./Под ред. И. П. Белецкой, М.: Мир, 1969. 315 с.
22. Химия углеводов нефти: Пер. с англ./Под ред. Брукса Б. Т. и др. М.: Гостоптехиздат, 1959. Т. 3. С. 391—487.
23. Brown H. C., Brady J. D.//J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74, N 14. P. 3570—3582.
24. Condon F. E.//Ibid. 1952. V. 74, N 10. P. 2528—2529.
25. Яновская Л. А. Современные теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1978. С. 229—247.
26. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978. С. 132—139.
27. Olah G. A., Schilling P., Renner R., Kerekes J.//J. Org. Chem. 1974. V. 39, N 24. P. 3472—3478.
28. Haring H. G., Knol H. W.//Chem. Proc. Eng. 1964. V. 45, N 10. P. 560.
29. Tournier A., Deglise X., Andre J. C., Niclaude M.//J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 1982. V. 79, N 7/8. P. 613—616.
30. Riegger P., Steffen K. D.//Chem. Ztg. Bd. 103, N 1. S. 1—8.
31. Bertrame P., Carra S.//Tetrahedron Lett. 1965. N 44. P. 3909.
32. Bertrame P., Carra S., Mori S.//J. Phys. Chem. 1966. V. 70, N 4. P. 1150.
33. Моцарев Г. В., Успенская И. Н. Хлорпроизводные алкилароматических углеводов: Получение и переработка. М.: Химия, 1983. 151 с.
34. Messina J., Morett M., Ficcadenti P., Cancellieri J.//J. Org. Chem. 1979. V. 44, N 13. P. 2270—2274.
35. Островерхов В. Г., Малиновский Г. Т., Тихонов В. П.//Нефтехимия. 1977. Т. 17, № 2. С. 328—333.
36. Джагацпаян Р. В., Косоротов В. И., Филиппов М. Т. Введение в радиационно-химическую технологию. М.: Атомиздат, 1979. 288 с.
37. Моцарев Г. В., Розенберг В. Р.//ЖВХО им. Менделеева, 1985. Т. 30, № 3. С. 284—294.
38. Кретов А. Е., Сыроватко А. Д.//ЖОХ. 1960. Т. 30, № 9. С. 3019—3024.
39. Розенберг В. Р., Энглин А. Л., Ушаков А. А., Моцарев Г. В.//Нефтехимия. 1972. Т. 12, № 4. С. 596—598.
40. Кошелева Л. М., Розенберг В. Р., Моцарев Г. В.//ЖОргХ. 1980. Т. 16, № 9. С. 1890—1893.
41. Люшин М. М., Мехтиев С. Д., Гусейнова С. Н.//Там же. 1970. Т. 6, № 7. С. 1432—1434.
42. Люшин М. М., Мехтиев С. Д., Гусейнова С. Н.//Нефтехимия. 1971. Т. 11, № 1. С. 42—44.
43. Люшин М. М., Лапин В. Б., Мехтиев С. Д., Гусейнова С. Н.//Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1971. Т. 14, вып. 11. С. 1725—1727.

44. Ogata J., Okano M.//J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78, N 20. P. 5423—5425.
45. Шейн В. Д., Миронов Г. С., Фарберов М. И.//ЖПХ. 1967. Т. 40, № 9. С. 2006—2014.
46. Миронов Г. С., Фарберов М. И., Шейн В. Д., Беспалова И. Н.//ЖОргХ. 1966. Т. 2, № 9. С. 1639—1644.
47. Люшин М. М., Пиманос Ялда Бакус, Нагиев А. И.//Химия гетероцикл. соед. 1981. № 4. С. 459—462.
48. Шатенштейн А. И. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях в свете теории кислот и оснований. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 395 с.
49. Пиманос Ялда Бакус. Исследование процесса синтеза хлорметилпроизводных бензо-1,4-диоксана: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13, Баку, АЗИНефтехим им. М. Азизбекова, 1982. 130 с.
50. Jodra L. G., Salvador A. R., Adres V. M.//Ind. Eng. Chem. Prod. Dev. 1982. V. 21, N 1. P. 87—93.
51. Kusano T., Suzuki T.//J. Chem. Soc. Japan., Ind. Chem. Sec. 1962. V. 65, N 2. P. A. 16. 223—226.
52. Sy M., Oiry J.//Bull. Soc. Chim. France. 1967. N 10. P. 3759—3763.
53. Wichterle O., Cerny J.//Chem. Listy. 1955. V. 49, N 7. P. 1038—1040.
54. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе: Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 327 с.
55. Яновская Л. А., Юфит С. С. Органический синтез в двухфазных системах. М.: Химия, 1982. 184 с.
56. Андреевский Д. Н.//ЖФХ, 1967. Т. 41, № 5. С. 980—982.
57. Кабо Г. Я., Андреевский Д. Н.//Нефтехимия. 1965. Т. 5, № 1. С. 132—135.
58. Леванова С. В.//ЖВХО им. Менделеева. 1985. Т. 30, № 3. С. 308—314.
59. Мегедь В. М., Леванова С. В., Шевцова Л. А., Рожнов А. М.//Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1979. Т. 22, № 2. С. 142—146; 1980. Т. 23, № 2. С. 149—151.
60. Benson S. W., Bose A. H.//J. Chem. Phys. 1963. V. 39, N 12. P. 3463—3473.
61. Haugh M. J., Dalton D. R.//J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97, N 20. P. 5674—5678.
62. Леенсон И. А., Сергеев Г. Б.//Усп. химии. 1984. № 5. С. 721.
63. Amar F., Dalton D. R., Eisman J., Haugh M. J.//Tetrahedron Lett. 1975. N 35. P. 3033.
64. Параскевов В. Г., Пименов И. Ф., Трегер Ю. А. и др.//Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, № 2. С. 528—531.
65. Goering H. L., Chaug S., Clevenger J. V.//J. Org. Chem. 1976. V. 4, N 25. P. 4023—4026.
66. Величко С. М., Трегер Ю. А., Флид М. Р.//ЖФХ. 1974. Т. 48, № 4. С. 1060.
67. Fahey R. C., McPherson C. A.//J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91, N 14. P. 3865—3869.
68. Агаев У. Х., Алыев А. Т., Садыхзаде С. И.//Азерб. хим. ж. 1974. № 1. С. 112—118.
69. Сергеев Г. Б., Поляков В. А., Смирнов В. В., Ростовщикова Т. Н.//ЖФХ. 1979. Т. 53, № 8. С. 1946—1959.
70. Трегер Ю. А., Гужновская Т. Д.//Интенсификация хлорорганических производств: Высокоэффективные каталитические системы. М.: Химия, 1989. 80 с.
71. Трегер Ю. А., Карташов Л. М., Кристаль Н. Ф.//Основные хлорорганические растворители. М.: Химия, 1984. 224 с.
72. Fahey R. C., McPherson C. A.//J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87, N 8. P. 2124—2131.
73. Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Ростовщикова Т. Н. и др.//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, № 6. С. 1466—1471.
74. Поляков В. А., Ростовщикова Т. Н., Смирнова В. В., Сергеев Г. Б.//ЖФХ. 1980. Т. 54, № 3. С. 785—786.

75. *Fondere F., Obriot J., Marteau Ph.*//J. Mol. Struct. 1978. V. 45. P. 89—94.
76. *Maillard D., Schriver A., Perchard J. P., Jirardot C.*//J. Chem. Phys. 1979. V. 71, N 1. P. 505—516.
77. *Kerns R. C., Allen L. C.*//J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 100, N 21. P. 6587—6594.
78. *Минков Т. М.* Замороженные свободные радикалы: Пер. с англ. М.: Издательский, 1962. С. 94.
79. *Сергеев Г. Б., Смирнов В. В.* Молекулярное галогенирование олефинов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 239 с.
80. *Desbat B., Huong P. V.*//Bull. Soc. chim. France. 1981. N 7—8. P. 301—304.
81. *Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Бондаренко Е. В., Машьянов М. М.*//Вестн. МГУ Сер. Химия, 1982. Т. 23, № 4. С. 369—372.
82. *Nowak M. J., Szczepaniak K.*//J. Mol. Struct. 1978. V. 47. P. 307—316.
83. *Luck W. A. P., Schems O.*//Chem. Phys. Lett. 1980. V. 76, N 1. P. 75—79.
84. *Lieser K. H., Jutlich Ph.*//Ber. Buns. Phys. Chem. 1965. Bd. 67, N 4. S. 445—450.
85. *Быстров Д. С.*//ДАН СССР. 1963. Т. 149, № 4. С. 872—875.
86. *Жидомиров Г. М., Багатурьянц А. А., Абронин И. А.* Прикладная квантовая химия: Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций. М.: Химия, 1979. 154 с.
87. Энергия разрыва химических связей: Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. С. 333.
88. *Силинг М. И., Гельбштейн А. И.*//Усп. химии. 1969. Т. 38, № 3. С. 479—500.
89. *Ингольд К. К.* Теоретические основы органической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1973. С. 784.
90. *Fahey R. C., McPherson C. A.*//J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93, N 10. P. 2445—2453.
91. *Fahey R. C., Manahan M. W.*//Ibid. 1970. V. 92, N 9. P. 2816—2820.
92. *Смирнов В. В., Поляков В. А., Ростовщикова Т. Н.*//Тез. докл. Всес. науч. совещ. по химии низких температур. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 39.
93. *Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Ростовщикова Т. Н.*//Усп. химии. 1983. Т. 52, вып. 3. С. 473.
94. *Фаустов В. И., Юфит С. С.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 10. С. 2367—2369.
95. *Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Ростовщикова Т. Н.*//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21, № 3. С. 650—656.
96. *Трегер Ю. А., Сировский Ф. С.*//ЖВХО им. Менделеева. 1986. Т. 31, № 2. С. 213—219.
97. *Кургиян К. А.*//Там же. С. 164—169.
98. *Starks C. H., Owen R. T.*//J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95, N 11. P. 3613—3617; Phase-Transfer Catalysis: New Chemistry Catalysts and Applications. Washington, 1987. 365 p.
99. *Walraevens R., Trouillet P., Devos A.*//Int. J. Chem. Kinet. 1974. V. 6, N 6. P. 777—786.
100. *Сировский Ф. С., Величко С. М., Панова М. В. и др.*//Кинетика и катализ. 1985. Т. 26, № 4. С. 847—851.
101. *Solaro R., D'Antoine S., Chiellini E.*//J. Org. Chem. 1980. V. 45, N 21. P. 4179—4183.
102. *Hansch C., Fujita T.*//J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86, N 8. P. 1616—1626.
103. *Gani V., Lapinte C., Viout P.*//Tetrahedron Lett. 1973. N 45. P. 4435—4438.
104. *Голодец Г. И.* Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наукова думка, 1977. 360 с.
105. *Энглин А. Л., Гужновская Т. Д.*//ЖВХО им. Менделеева. 1969. Т. 14, № 3. С. 288—296.
106. *Трегер Ю. А., Розанов В. Н., Флид М. Р., Карташов Л. М.*//Усп. химии. 1988. Т. 57, № 4. С. 577—593.
107. *Гельбштейн А. И., Бакиш Ю. М.*//ЖФХ. 1988. Т. 62, № 10. С. 2649—2666.

108. Шаховцева Г. А., Васильева Н. Б., Аветисов А. К., Гельбштейн А. И.// Кинетика и катализ. 1970. Т. 11, № 6. С. 1469—1475; 1972. Т. 13, № 4. С. 930—935.
109. Хейфец Л. И., Неймарк А. В., Курляндская И. И. и др.//ДАН СССР. 1978. Т. 238, № 6. С. 1361—1364.
110. Курляндская И. И., Дмитриева Н. П., Кудрявцева Т. Ф. и др.//Тез. докл. II Всес. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производств хлорорганических продуктов». Баку, 1978. С. 21.
111. Mallikarjunan U., Hussain S. L.//J. Scient. Ind. Res. 1983. V. 42, N 4. P. 209—229.
112. Трегер Ю. А., Пименов И. Ф., Гольфанд Е. А. Справочник по физико-химическим свойствам хлоралкилатических соединений C_1 — C_5 . Л.: Химия, 1973. С. 184.
113. Агдулин А. Г. Кинетические закономерности и некоторые вопросы механизма реакций окислительного хлорирования метана на трегерных медьсодержащих солевых катализаторах: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15. М.: НИФХИ им. Карпова, 1979. 150 с.
114. Tretyakov V. P., Zimtseva J. P., Rudakow E. S., Osetskii A. N.//React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 12, N 4. P. 543—546.
115. Гельперин Е. И., Бакиш Ю. М., Аветисов А. К., Гельбштейн А. И.//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, № 1. С. 129—135; 1978. Т. 19, № 6. С. 1527—1532.
116. Nicholas P. P., Carroll R. T.//J. Org. Chem. 1968. V. 33, N 6. P. 2345—2349.
117. Жерносок В. М., Васильева Н. Б., Аветисов А. К., Гельбштейн А. И.//Кинетика и катализ. 1971. Т. 12, № 2. С. 407—413.
118. Allen J. A.//J. Appl. Chem. 1962. V. 12, N 9. P. 406—412.
119. Sharpe P. K., Vickermann J. C., Stacey M. N.//Proc. 6th Intern. Congress on Catalysis/Ed. I. C. Bond e. a. London: Chem. Soc. 1977. V. 1. P. 225—234.
120. Carrubba R. V., Spencer J. L.//Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1970. V. 9, N 9. P. 414—419.
121. Трегер Ю. А., Гужновская Т. Д., Феофанова Н. М., Сонин Э. В.//Хим. пром-сть. 1988. № 2. С. 67—70.
122. Fujimoto K., Takashima H., Kunugi T.//J. Catal. 1976. V. 43, N 1—3. P. 234—242.
123. Карташов Л. М., Муганлинский Ф. Ф., Прохорова И. Н.//Хлористый водород в хлорорганическом синтезе: Сб. научн. тр. Госниихлорпроект. М.: НИИТЭхим, 1987. С. 118—141.
124. Мамедов Б. Б. Исследование реакции окислительного хлорирования хлорированных соединений C_3 . Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. Баку, АЗИНефтехим, 1982. 153 с.
125. Muganlinskii F. F., Guseinzade E. M., Mamedov B. B.//Oxyd. Commun. 1984. V. 7, N 3—4. P. 235—248.
126. Берлин Э. Р., Тычинин В. Н., Васильев В. П. и др.//ЖПХ. 1982. Т. 55. № 4. С. 810—814.
127. Карташов Л. М., Атасов А. А., Прохорова И. Н., Трегер Ю. А.//Там же. 1983. Т. 56, № 6. С. 1260—1264; Карташов Л. М., Прохорова И. Н., Трегер Ю. А.//Там же. 1982. Т. 55, № 11. С. 2529—2534.
128. Параскевов В. Г., Пименов И. Ф., Трегер Ю. А., Дасаева Г. С.//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24, № 4. С. 1007—1009.
129. Атасов А. А., Карташов Л. М., Трегер Ю. А., Шарипова Л. М.//ЖПХ. 1975. Т. 48, № 1. С. 247—248.
130. Heineman H., Spector M., Wender L., Yarze J. C.//Erdöl Kohle. 1987. Bd. 20, N 6. S. 400—404.
131. McConnell H. M., Weaver H. E.//J. Chem. Phys. 1956. V. 25, N 2. P. 307—311.
132. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. С. 146—147.

133. White M. L., Kuntz R. R.//Int. J. Chem. Kinet. 1973. V. 5, N 2. P. 187—192.
134. Weissman M., Benson S. W.//Ibid. 1980. V. 12, N 6. P. 403—415.
135. Benson S. W., Weissman M.//Ibid. 1982. V. 14, N 12. P. 1287—1304.
136. Нонхубел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. Структура и механизм реакций: Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 606 с.
137. Tedder J. M.//Tetrahedron. 1982. V. 38, N 3. P. 313—329.
138. Днепровский А. С., Шкуров В. А., Касаточкин А. Н.//ДАН СССР. 1978. Т. 240, № 6. С. 1358—1360; Днепровский А. С., Касаточкин А. Н.//ЖОрХ. 1981. Т. 17, № 4. С. 793—799.
139. Tanner D. D., Arhart R. J., Black E. e. a.//J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96, N 3. P. 829—834.
140. Spanswick J., Ingold K. V.//Canad. J. Chem. 1970. V. 48, N 7. P. 546—554.
141. Deno N. C., Pohl D. P., Spinelli H. J.//J. Bioorg. Chem. 1974. V. 3, N 1. P. 66—71.
142. Marsh F. D., Farnham W. R., Sam D. J., Smart B. E.//J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104, N 17. P. 4680—4682.
143. De Vuycck L., Verhe R., De Kimphe N. e. a.//Bull. Soc. Chim. Belg. 1980. V. 89, N 6. P. 441—458.
144. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии: Справ. изд. М.: Химия, 1976. 443 с.
145. Буланов В. Н. Получение α,α -дихлорпропионата натрия на основе пропионовой кислоты: Дис. ... канд. хим. наук: 05.17.04. М.: Госниихлор-проект, 1983. 111 с.
146. Промышленные хлорорганические продукты: Справ. изд./Под ред. Л. А. Ошина. М.: Химия, 1978.
147. Nakano T., Ohkawa K., Matsumoto H., Nagai Y.//Chem. Lab. Betz. 1978. Bd. 29, N 6. S. 232.
148. Маличенко Б. Ф.//ЖПХ. 1967. Т. 40, № 6. С. 1385—1386.
149. Tanabe K., Sano T.//J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 1965. V. 13, N 2. P. 110—118.
150. Фрейдлин Э. Г.//Кинетика и катализ. 1978. Т. 19, № 6. С. 1470—1476.
151. Успенская И. Н., Моцарев Г. В., Коростелева В. М.//Хим. пром-сть. 1974. № 2. С. 32—33.
152. Мошинская Н. К., Вацук В. Я.//Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1972. Т. 15, № 3. С. 418—421.
153. Вацук В. Я., Соколенко В. Н.//Там же. № 7. С. 1062—1065.
154. Томилов А. П., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. Электрохимический синтез органических веществ. Л.: Химия, 1976. С. 5—6.
155. Acquah F., Kuhn A. T., Mortimer C. J.//J. Appl. Chem. Biotechnol. 1972. V. 22, N 11. P. 1195—1200.
156. Langer S. H., Yurchak S.//J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117, N 4. P. 510—511.
157. Meinert H., Ceck D.//Z. Chem. 1972. Bd. 12, N 8. S. 291—292.
158. Matsuda Y., Nishiki T., Sakata T., Nakagawa K.//Electrochim. Acta. 1984. V. 29, N 1. P. 35—39.
159. Mastragostine M.//Electroanal. Chem. 1978. V. 30, N 3. P. 439—448.
160. Ellis S. R., Pletcher D., Brooks W. H., Healy K. P.//J. Appl. Electrochem. 1982. V. 13, N 6. P. 735—741.
161. Fails G., Fleischman M., Pletcher D.//J. Electroanal. Chem. 1970. V. 25, N 3. P. 455—459.
162. Takasu Y., Matsuda Y., Shimizu A. e. a.//Chem. Lett. 1981. N 12. С. 1685—1686.
163. Алумян Ж. Р., Ашуров Д. А.//Азерб. хим. ж. 1978. № 1. С. 65—67.
164. Тедорадзе Г. А., Ашуров Д. А., Юзбеков Ю. А. и др.//Тез. докл. VI Всес. конф. по электрохимии. М.: 1982. Т. 2. С. 181—184.
165. Фрейдлин Г. М., Томилов А. П., Безуглый В. Д. Электросинтез и механизм органических реакций. М.: Наука, 1973. С. 122—137.
166. Тедорадзе Г. А., Аверьянова Н. М. Электрохимический синтез хлорорганических соединений. М.: Наука, 1987. 181 с.

167. *Светланов Е. Б., Флид М. Р., Гареева Д. А.*//ЖФХ. 1966. Т. 40, вып. 9. С. 2302—2308.
168. *Гусейнов М. М., Салахов М. С., Рзаев А. М.*//Азерб. нефт. хоз-во: 1975. № 12. С. 45—47.
169. *Шаталов Б. И.*//Хим. технол. 1980. № 6. С. 13—15.
170. *Sada E., Katoh S., Yoshii H., Nakanishi A.*//J. Chem. Eng. Japan. 1984. V. 17, N 3. P. 252—254.
171. *Лебедев В. В., Берлин Э. Р., Трегер Ю. А.*//Пути повышения селективности жидкофазного хлорирования органических соединений. НИИТЭхим, М.: 1988. С. 57—64.
172. Chem. Market. Rep. 1985. V. 235, N 12. P. 58; N 11. P. 15.
173. Chem. Market. Rep. 1989. V. 235, N 8. P. 54.
174. *Edwards P. R., Campbell J., Milne J. S.*//Chem. a. Ind. 1982. N 16. P. 574—578; N 17. P. 619—622.
175. *Dodson D. A., Rase H. F.*//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1978. V. 17, N 3. P. 236—240.
176. Chem. Eng. 1979. V. 76, N 25. P. 90.
177. Chem. Market. Rep. 1989. V. 235, N 9. P. 50; N 11. P. 15.
178. Chem. Eng. News. 1988. V. 66, N 25. P. 38; N 50. P. 40; Chem. Market. Rep. 1989. V. 235, N 21. P. 46.
179. *Сонин Э. В., Шкалябин О. К., Трегер Ю. А.*//ЖВХО им. Менделеева. 1985. Т. 30. С. 255.
180. *Austin I. T.*//Chem. Eng. 1974. V. 81, N 6. P. 87—92; N 15. P. 114.
181. Hydrocarbon Proc. 1965. V. 44, N 11. P. 190.
182. *Антонов В. Н., Заликин А. А., Торопов М. С. и др.*//Хим. пром-сть. 1981. № 5. С. 287—289.
183. *Rasmussen R. A., Khalil M. A. K.*//Sci. Total Environ. 1986. V. 48, N 3. P. 169—186.
184. Chem. Market. Rep. 1989. V. 235, N 5. P. 46; N 11. P. 15.
185. Производство хлорметанов за рубежом: Обзорн. информ. М.: НИИТЭхим, 1978, 46 с. (Хим. пром-сть. Хлорная пром-сть).
186. Оксихлорирование в хлорорганическом синтезе за рубежом: Обзорн. информ. М.: НИИТЭхим, 1976, 86 с. (Хим. пром-сть. Хлорная пром-сть).
187. *McPherson R. W., Starks C. M., Fryar Y. Y.*//Hydrocarbon Proc. 1979. V. 58, N 3. P. 75—88.
188. Chem. Ind. News. 1976. V. 20, N 10. P. 708—711.
189. *McNaughton K. J.*//Chem. Eng. 1983. V. 90, N 25. P. 54—58.
190. Inform. chim. 1971. N 95. P. 125—150.
191. Europ. Chem. News. 1984. V. 42, N 1135. P. 28.
192. *Thomas P. I.*//Chem. a. Ind. 1975. N 6. P. 249—253.
193. *Blavier M., Lefebvre Y.*//Rev. Inst. franc. Petr. 1976. V. 31, N 1. P. 149.
194. Производство винилхлорида в основных капиталистических странах: Обзорн. информ. М.: НИИТЭхим, 1979, 44 с. (Хим. пром-сть. Хлорная пром-сть).
195. *Nagel I., Wolff W., Schmidt R., Adler R.*//Chem. Techn. 1975. Bd. 27, N 9. S. 520—523; *Adler R., Yhde H., Nagel I., Hertwig K.*//Ibid. N 8. S. 434.
196. *Гельштейн А. И., Слинько М. Г., Щеглова Г. Г. и др.*//Кинетика и катализ. 1972. Т. 13, № 3. С. 709—718; *Shankar H. S., Agnew I. B.*//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980. V. 19, N 2. P. 232—237.
197. *Хорошко А. С., Муляев Ю. Ф., Балятинская Н. Л.*//ЖПХ. 1979. Т. 52, № 3. С. 676—677.
198. *Gosh A. K., Agnew I. B.*//Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985. V. 24, N 1. P. 152—155; *Gosh A. K., Agnew I. B.*//Chem. Eng. Commun. 1986. V. 40, N 1—6. P. 169—181; *Agnew I. B., Shankar H. S.*//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1986. V. 25, N 1. P. 19—22.
199. *Hertwig K., Adler R., Henkel K. D.*//Chem. Techn. 1974. Bd. 24, N 10. S. 639—640.
200. Jap. Pat. Gaz. 1983. N 32. P. AE: 2.
201. Europ. Chem. News. Chem. Scope. 1980. V. 35, December. P. 48, 50.
202. *Balasubramanian S. N., Rihani D. N., Doraiswamy S. K.*//Ind. Chem. Fundam. 1966. V. 5, N 2. P. 184—188.

203. *E. Van An del.*//Chem. Ind. 1983. V. 21, N 2. P. 139—141.
204. *Горишков С. В., Колбановский Ю. А., Розовский А. Я.*//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24, № 4. С. 1017.
205. *Чухаджян Г. А., Саркисян Э. Л., Ростомян И. М., Исраилян А. Г.*//Арм. хим. ж. 1981. Т. 34, № 6. С. 519—522.
206. Chem. Market. Rep. 1989. V. 235, N 22. P. 46; Chem. Eng. News. 1989. V. 67, N 15. P. 12; Inform. Chim. 1989, N 305. P. 129—162.
207. *Lefebvre J., Nodadi T.*//Rev. Inst. Franc. Petrol. 1983. V. 38, N 2. P. 387.
208. Тенденции развития производства винилхлорида: Обзорн. информ. М.: НИИТЭхим, 1984. 39 с. (Хим. пром-сть. Хлорная пром-сть).
209. *Moshida J., Watanabe H., Fujisu H., Takeshita K.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. N 17. P. 793—794.
210. *Moshida J., Watanabe H., Uchino A. e. a.*//J. Mol. Catal. 1981. V. 12, N 3. P. 359—364.
211. *Chem. Market. Rep.* 1982. V. 222, N 5. P. 54.
212. *Schley J. R.*//Chem. Eng. 1974. V. 81, N 4. P. 144—151.
213. *Hydrocarbon Proc.* 1965. V. 44, N 11. P. 210.
214. *Euror. Chem. News.* 1980. V. 35, N 339. P. 30.
215. *Трегер Ю. А.*//Хим. пром-сть. 1981. № 12. С. 714—719; *Аверьянов В. А., Трегер Ю. А.*//Там же. 1987. № 4. С. 248—249.
216. *Аверьянов В. А., Челожев В. М.*//Тез. докл. I Всес. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производств хлор-органических продуктов». Баку, 1975. С. 44.
217. Справочник по пестицидам/Н. Н. Мельников и др. М.: Химия, 1985. 352 с.
218. *Ogowski J., Jajewski F.*//Przem. Chem. 1984. V. 63, N 5. S. 251—253.
219. *Карташов Л. М., Трегер Ю. А., Прохорова И. Н. и др.*//Хим. пром-сть. 1982. № 17, С. 396; *Карташов Л. М., Прохорова И. Н., Трегер Ю. А.*//ЖПХ. 1982. Т. 55, № 11. С. 2529; *Карташов Л. М., Трегер Ю. А., Ата-сов А. А., Прохорова И. Н.*//ЖПХ. 1983. Т. 56, № 6. С. 1260.
220. Производство и регенерация хлорированных растворителей фракции C₂: Обзорн. информ. М.: НИИТЭхим, 1985. 42 с. (Хим. пром-сть. Хлорная пром-сть).
221. *Гусейнов М. М., Муганлинский Ф. Ф., Мамедов Д. М., Ахмедов Ф. Ш.*//Азерб. хим. ж. 1971. № 1. С. 90—94.
222. *Гусейн-заде Э. М., Трегер Ю. А., Муганлинский Ф. Ф.*//Там же. 1977. № 2. С. 52—55.
223. *Карташов Л. М., Алексеева И. Н., Трегер Ю. А.*//Хлорная пром-сть. НИИТЭхим. 1980. Вып. 5. С. 16—18.
224. *Флид М. Р., Мокроусова И. Я., Трегер Ю. А., Широбокова М. Р.*//ЖФХ. 1977. Т. 51, № 7. С. 1695—1699.
225. *Братолобов А. С., Алешина Г. Ф., Трегер Ю. А.*//ЖПХ. 1971. Т. 44, № 7. С. 1582—1588.
226. *Аверьянов В. А., Зарытовский В. М., Швеиц В. Ф. и др.*//ЖОргХ, 1981. Т. 17, № 1. С. 36.
227. *Горячев В. В., Трегер Ю. А., Берлин Э. Р.*//Хлорная пром-сть. НИИТЭхим. 1979. № 2. С. 10—12.
228. *Chem. Market. Rep.* 1988. V. 233, N 8. P. 13.
229. *Shinoda K.*//Chem. Lett. 1978. N 8. P. 883—884.
230. *Потапов А. М.*//Нефтехимия: Сб. науч. тр. Отд. общ. и техн. химии АН СССР. Л.: Наука, 1985. С. 149—152.
231. *Spadlo M., Szendzielorz J., Stajoczzyk Z., Pokorska Z.*//Przem. chem. 1982. V. 61, N 9. S. 311—313.
232. *Ошин Л. А.* Производство синтетического глицерина. М.: Химия. 1974.
233. *Fujino A.*//J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec. 1960. V. 81, N 7. P. A. 82.
234. *Solomon W. C.*//J. Org. Chem. 1966. V. 31, N 5. P. 1551—1553.
235. *Коган Л. М., Игнатова Н. П.*//ЖПХ. 1962. Т. 35, № 3. С. 593—601.
236. *Howard W. L., Gilbert R. E.*//J. Org. Chem. 1962. V. 27, N 7. P. 2685.
237. *Мамедалиев Ю. Г., Гусейнов М. М.*//Азерб. хим. ж. 1964. № 3. С. 51—53.
238. *Савельева И. П., Скибинская М. Б., Колбасов В. И., Вирин Л. И.*//ЖПХ. 1980. Т. 53, № 10. С. 2384—2386.

239. Симонов В. Д., Недельченко Б. М., Иванов В. И., Соловьев А. Т.//Хим. пром-сть. 1971. № 2. С. 20—21.
240. Chem. Market. Rep. 1982. V. 221, N 11.
241. Runge F., Bendix H., Brenner H.//Chem. Techn. 1964. V. 16, N 4. P. 203.
242. Коган Л. М.//Усп. химии. 1959. Т. 28, вып. 2. С. 133—167.
243. Савельева И. П. Получение гексахлорциклопентадиена из нефтяного сырья: Дис. ... канд. хим. наук: 05.17.04. М.: Госниихлорпроект, 1982.
244. PROMT. 1987. V. 79, N 8. P. 102; N 9. P. 121.
245. Fields E. K.//J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78, N 22. P. 5821—5822.
246. Chem. Market. Rep. 1984. V. 225, N 19. P. 70.
247. Chem. Market. Rep. 1987. V. 231, N 14. P. 16.
248. Трегер Ю. А.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30, № 3. С. 242.
249. Трегер Ю. А., Зайдман О. А., Сонин Э. В., Севостьянова Л. Б.//Хим. пром-сть. 1988. № 1. С. 3—6.
250. Bell A.//Proc. Contr. Eng. 1988. N 7. P. 38—44.
251. Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans iv Perspective/Ed. C. Rappe, G. Chondhary, L. H. Keith: Lenis Publishecs. Inc. 1988. 570 p.
252. Днепровский А. С., Темникова Т. И.//Теоретические основы органической химии. Л.: Химия. Ленинградское отделение. 1979. 520 с.
253. Трегер Ю. А., Розанов В. Н.//Усп. химии. 1989. Т. 58, № 1. С. 138.
254. Трегер Ю. А., Занавескин Л. Н., Карташов Л. М. и др.//Хим. пром-сть. 1989. № 9. С. 643—649.
255. Rubber Statist. Bull. 1983. V. 37. P. 4.
256. Poutsma M. L.//J. Org. Chem. 1966. V. 31, N 12. P. 4167—4170.
257. Stojanowa-Antoszczyszyn M., Zielenski A. Z., Chojnicki E.//Przem. Chem. 1979. V. 58, N 3. P. 160—162.
258. Акопян С. К., Котикян Ю. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.//Арм. хим. ж. 1979. Т. 32, № 11. С. 890—895.
259. Besozzi A. I., Taylor W. H.//Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1972. V. 17, N 4. P. 15.
260. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Мартиросян Г. Т.//Арм. хим. ж. 1982. Т. 35, № 7. С. 595—601.
261. Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.//Там же. 1984. Т. 37, № 7. С. 447—453.
262. Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.// Там же. № 5. С. 323—328.
263. Справочник нефтехимика./Под общ. ред. С. К. Огородникова. Л.: Химия. 1978. Т. 2. С. 422—424.
264. Chem. Market. Rep. 1984. V. 226, N 13. P. 3, 26, 74.
265. Sacharjan S.//Chem. Techn. 1979. V. 31, N 5. P. 229—231.
266. Kazmierczak A., Gebauer P., Paryjczak T.//Przem. Chem. 1984. V. 63, N 6. S. 299—301.
267. Манов-Ювенский В. И., Нефедов Б. К.//Усп. химии. 1981. Т. 50, № 5. С. 889—908.
268. Мельников Н. Н. Химия и технология пестицидов. М.: Химия, 1974.
269. Metcal R. L.//Chem. Techn. 1972. Bd. 24. S. 105.
270. Jap. Chem. Week. 1984. V. 25, N 1249. P. 6.
271. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Пылова М. Н. Химические средства защиты растений (пестициды): Справ. изд. М.: Химия, 1980. 288 с.
272. Quinlivan S. C., Ghassemi M.//Hazard. Mater. 1977. V. 1. N 4. P. 343.
273. Courtney K. D.//Environ. Res. 1979. V. 20, N 2. P. 225—266.
274. Yamoto Y., Suzuki M., Watanabe T.//J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 1978. V. 61, N 5. P. 1135—1139.
275. Скибинская М. Б., Гаврилов Ю. А., Берлин Э. Р. и др.//Хим. пром-сть. 1974. № 7. С. 505—508.
276. Сировский Ф. С., Величко С. М., Панова М. В. и др.//Кинетика и катализ. 1985. Т. 26, № 4. С. 847—851; Сировский Ф. С., Скибинская М. Б., Берлин Э. Р., Трегер Ю. А. и др.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27, № 3. С. 614.
277. Безобразов Ю. П., Молчанов А. В., Гар К. А. Гексахлоран, его свойства, получение и применение. М.: Госхимиздат. 1958. 316 с.
278. Kraft J.//Chem. Ind. 1960. V. 83, N 4. P. 557.

279. Стоева Е., Ангелова Ж., Граматикова М., Железков Ж.//Химия и индустрия. 1982. № 7. С. 294—296.
280. Matsumoto H., Nakano T., Kato N., Nagai Y.//Chem. Lett. 1978. N 2. P. 223—226.
281. Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводов. М.: Химия, 1980. 334 с.
282. Meyer F. J.//Chem. Ind. 1973. Bd. 25, N 12. S. 805—809.
283. Wett T.//Oil a. Gas J. 1974. V. 72, N 10. P. 73—79.
284. Broughton D. B., Neuzil R. W., Pharis J. M., Brearley C. S.//Chem. Eng. Progr. 1970. V. 66, N 9. P. 70—75.
285. Otani S.//Chem. Eng. 1973. V. 80, N 21. N. 1. P. 106—107.
286. Commandeur R., Mathais H., Raynier B., Waegell B.//Nouv. J. Chim. 1979. V. 3, N 6. P. 385—391.
287. Lohse M., Deckwer W. D.//Chem. Ind. Techn. 1982. Bd. 54, N 10. S. 923.
288. Lohse M.//Ibid. 1983. Bd. 39, N 9. P. 1399—1409.
289. Rondstedt Ch. S.//J. Org. Chem. 1976. V. 41, N 22. P. 3580.
290. Novrocik J., Poskocil J., Cepciansky J.//Collection. 1978. V. 43, N 6. P. 1488—1495.
291. Englaender F., Rigger P., Steffen K. P. e. a.//Chem. Ztg. 1979. Bd. 103, N 1. S. 9—17.
292. Фрейдлин Э. Г.//Кинетика и катализ. 1978. Т. 19, № 6. С. 1470—1476.
293. Моцарев Г. В., Успенская И. Н., Бондарева Т. Т.//Хим. пром-сть. 1970. № 5. С. 8—12.
294. Chem. Eng. 1973. V. 80, N 20. P. 64—66.
295. Chem. Eng. News. 1972. V. 50, N 16. P. 33—34.
296. Бехли А. Ф.//ЖВХО им. Менделеева. 1965. Т. 10, № 6. С. 663—671.
297. Розенберг В. Р., Моцарев Г. В., Чаркина Н. А.//Хим. пром-сть. 1983. № 11. С. 11—14.
298. Levy L. A.//Synth. Commun. 1983. V. 13, N 8. P. 639—648.
299. Муганлинский Ф. Ф., Абдуллаев Ф. З., Мамед-заде В. Т., Кахраманов В. А.//Азерб. хим. ж. 1984. № 4. С. 90.
300. Nishiwaki T.//Synth. Org. Chem. Jap. 1981. V. 39, N 3. P. 228—237.
301. Schreiner R.//Chem. Proc. 1981. V. 44, N 10. P. 26—27.
302. Karagjozov Chr., Prodanov E., Dinov Ar.//Chem. Prumysl. 1984. V. 34, N 3. P. 141—143.
303. Каучук и резина. 1983. № 9. С. 41.
304. Chem. Market. Rep. 1984. V. 225, N 19. P. 70.
305. Textilia. 1982. V. 58, N 1. P. 33—35.
306. Pallumba G., Ferreri C., Caputo R.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24, N 12. P. 1307—1310.
307. Guiffze L., Monteneri E., Tempesti E. e. a.//Chim. Ind. 1984. T. 63, N 2. P. 85—89.
308. Technocrat. 1978. V. 11, N 12. P. 68.
309. Chem. Market. Rep. 1978. V. 213, N 17. P. 9.
310. Japan Chem. Annual. 1982. P. 29—30.
311. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: VcH Verlags-Gesellschaft, 1985.
312. Geslak M., Koperska M., Kwiatkowski M., Sieradzka B.//Przem. chem. 1978. V. 57, N 12. S. 645—646.
313. Кислородсодержащие хлорорганические соединения: Обзорн. информ. М.: НИИТЭхим, 1987. (Хим. пром-сть. Хлорная пром-сть). 31 с.
314. Муганлинский Ф. Ф., Джаббаровов Н. Э., Гусейнов М. М.//Нефтехимия. 1976. Т. 16, № 5. С. 737—739.
315. Chem. Eng. 1979. V. 86, N 15. P. 41.
316. Chem. Eng. V. 86, N 13. P. 69.
317. Кязимов Ш. К., Рзаева А. С., Пономарева Г. З., Алиева Ф. М.//Нефтехимия. 1979. Т. 19, № 3. С. 458—461.
318. Carra S., Sautacesaria E., Morbidelli M.//Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1979. V. 18, N 3. P. 424—433.
319. Freedlander R. S., Brison Th. A., Dunlop R. B. e. a.//J. Org. Chem. 1981. V. 46, N 17. P. 3519—3521.

320. Chem. Market. Rep. 1978. V. 213, N 10. P. 440.
321. Europ. Chem. News. 1978. V. 32, N 851. P. 7.
322. Мельников Н. Н., Белан С. Р.//Хим. пром-сть. 1989. № 5. С. 328—333.
323. Симонов В. Д., Иванов В. И., Воронкова Л. В. и др.//Хим. пром-сть. 1978. № 11. С. 829—831.
324. Profft E., Fimn D.//Archiv. Pharm. Ber. deutch. Pharm. 1966. Bd. 299, N 7. S. 577—588.
325. Антоновский В. Л., Набережнова Т. Н.//Хим. пром-сть. 1969, № 3. С. 170—171.
326. Беликов В. Г. Фармацевтическая химия: М.: Высшая школа, 1985. 768 с.
327. Левинский М. И., Мазанко А. Ф., Новиков И. Н. Хлористый водород и соляная кислота. М.: Химия, 1985. 157 с.
328. Proc. Econ. Intern. 1983. V. 4, N 2. P. 4.
329. Chem. Market. Rep. 1984. V. 225, N 4. P. 46.
330. Чернобровец В. Л. Роль химии в охране окружающей среды: Сб. науч. тр. АН СССР. Киев: Наукова думка, 1983. С. 243—255.
331. Kura G.//Chem. Rund. 1974. Bd. 27, N 3. S. 9, 11.
332. Зарубежный опыт огневого обезвреживания жидких токсичных отходов химических производств: Обзорн. информ. М.: НИИТЭхим, 1977. 31 с. (ПО Техэнергохимпром. Энерготехнологич. процессы в хим. пром-сти).
333. Frankel I., Sanders N., Vogel G.//Chem. Eng. Progr. 1983. V. 79, N 3. P. 44—55.
334. Chem. Eng. 1981. V. 88, N 15. P. 18.
335. Oki A., Yasufuki K., Kataoka H.//Chem. a. Ind. 1978. N 21. P. 841—842.
336. Katamiya K., Morosaki S.//Environ. Sci. Techn. 1978. V. 12, N 10. P. 1205.
337. Europ. Chem. News. 1982. V. 39, N 1043. P. 12.
338. Chem. a. Ind. 1984. N 2. P. 39.
339. Santoleri V. J.//Environ. Progr. 1982. V. 1, N 4. P. 268—273.
340. Chem. Eng. 1984. V. 91, N 13. P. 155.
341. Uglea C., Szakacs A., Popa E., Turcu A.//Rev. chim. V. 31, N 6. P. 558.
342. Bond G. C., Sadeghi.//J. Appl. Chem. Biotechnol. 1975. V. 25, N 4. P. 241.
343. Verhuizen P. R. R., Bosch H., Mars P.//Ind. Eng. Chem. Des. Dev. 1976. V. 15, N 2. P. 307—312.
344. Переработка, использование и уничтожение отходов в производстве хлор-органических продуктов: Обзорн. информ. М.: НИИТЭхим, 1977. 42 с. (Хим. пром-сть. Хлорная пром-сть).
345. Steiner R.//Chem. Rund. 1976. Bd. 29, N 48. P. 7, 9, 11.
346. Krekeler H., Riemschneider W.//Chem. Ind. Techn. 1973. Bd. 45, N 16. P. 1016—1021.
347. Knoor J. F., Neikirk G. R.//Hydrocarbon Proc. 1972. V. 51, N 11. P. 109.
348. Chem. Week. 1972. V. 111, N 4. P. 61, 63.
349. Europ. Chem. News. 1973. V. 24, N 593. P. 22.
350. Schulze I.//Chem. Ind. 1984. V. 107, N 8. P. 468—474.
351. Шмыков Ю. И., Шорин С. М., Сурис А. Л. и др.//Химия высоких энергий. 1977. Т. 11, № 4. С. 371—375.
352. Дубовой Л. И., Адитайс Э. Р., Трегер Ю. А., Берлин Э. Р.//Хим. пром-сть. 1982. № 11. С. 658—659.
353. Утилизация азотной соляной кислоты. Обзорн. информ. М.: НИИТЭхим. 1981. 47 с. (Хим. пром-сть. Хлорная пром-сть).
354. Chem. Eng. News. 1981. V. 59, N 16. P. 8.
355. Коррозия и защита химической аппаратуры: Справ. изд. Производств. хлорорганических соединений/Под ред. А. М. Сухотина и А. Л. Лабутина. Л.: Химия, 1972. Т. 7. 439 с.
356. Химическое оборудование в коррозионностойком исполнении: Справ. изд. М.: Машиностроение, 1970. 591 с.
357. Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С. Химия и технология брома, иода и их соединений. М.: Химия, 1979. 303 с.
358. Печуро Н. С., Песин О. Ю., Петрусенко А. П. и др.//Хим. пром-сть. 1981. № 4. С. 267—270.
359. Kirk — Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Second complete! revised ed. V. 3. New York etc.: John Wiley and Sons, 1964. P. 750—783.

360. *Huysen E. S.* Free Radical Chain Reactions. New York etc.: Wiley-Interscience, 1970. P. 91.
361. Advances in Free Radical Chemistry/Ed. J. H. Williams. London etc.: Heyden, 1980. V. 6. 323 p.
362. Encyclopedia of Chemical Processing and Design/J. J. McKetta, W. A. Cunningham. New York; Basel: 1977. V. 5. P. 89—90.
363. *Horner L., Winkelman E. H.* News Methods of Preparative Organic Chemistry/Ed. W. Forst. New York. 1964. V. 3.
364. *Filler R.*//Chem. Rev. 1963. T. 63. P. 21.
365. *De la Mare P. B. D.* Electrophilic Halogenation. London etc.: Cambridge University Press. 1966. 231 c.
366. *Bender P., Flowers D. L., Goering H. L.*//J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77, N 13. P. 3465—3469; *Goering H. L., Larsen D. W.*//Ibid. 1959. V. 81, N 22. P. 5937—5942.
367. *Sergeev G. B., Stepanov N. F., Leenson I. A.*//Tetrahedron. 1982. V. 38, N 16. P. 2585—2589.
368. *Willy W. E., McKean D. R., Garsia B. A.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1976. V. 49, N 7. P. 1989—1995.
369. *Starks C. M.*//J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93, N 1. P. 195—199.
370. *Tobey S. W., West R.*//Ibid. 1966. V. 88, N 11. P. 2481—2488.
371. *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического синтеза: Пер. с англ. М.: Мир, 1970. Т. 1. С. 377—378.
372. *Sasaki K., Ohishi H.*//Electrochim. Acta. 1972. V. 17, N 12. P. 2391.
373. *Ксензенко В. И., Стасевич Д. С.* Технология брома и иода. М.: Госхимиздат, 1960. 303 с.
374. *Скажун С. А., Тимофеева В. Г., Цикоркина Н. А.* Производство метила и этила бромистых. М.: НИИТЭхим, 1987. 90 с.
375. *Бакулина З. А., Борисова Н. В., Германова Л. Ф.* Производство метилбромидов. М.: НИИТЭхим, 1987. 30 с.
376. *Chidambaram S., Pathy M. S. V., Udupa H. V. K.*//Indian J. Technol. 1967. V. 5, N 11. P. 346—349.
377. Bromine and its Compounds/Ed. Z. E. Jolles. London: Ernest Benn Ltd. 1966. 940 p.
378. *Gottardi W.*//Monatsh. 1969. Bd. 100, N 1. S. 42—50.
379. Industrial Minerals. 1977. N 112. P. 19—27.
380. Основные направления развития иодобромной промышленности: Обзорн. информ. М.: НИИТЭхим, 1979. 20 с. (Хим. пром-сть. Иодобромная пром-сть).
381. Jap. Chem. Week. 1979. N 976. P. 6.
382. Japan Chem. Rev. 1978. N 1. P. 56.
383. Chem. Market. Rep. 1979. V. 215, N 5. P. 25.
384. Chem. Ind. 1977. V. 29, N 5. P. 260—261.
385. Chem. Market. Rep. 1979. V. 215, N 6. P. 33.
386. Chem. Eng. 1975. V. 82, N 3. P. 23.
387. *Розен Б. Я.* Геохимия брома и иода. М.: Недра, 1970. 144 с.
388. *Huglicky M.* Chemistry of Organic Fluorine Compounds. Chichester: Ellis Horwood Ltd., Wiley, 1976. 903 p.
389. *Regen S. L.*//J. Org. Chem. 1977. V. 42, N 5. P. 875—879.
390. *Reeves W. P., White M., Hiebrich R. G., Biergert L. L.*//Synth. Commun. 1976. V. 6, N 7. P. 509—514.
391. *Tomoi M., Ikeda M., Kakiuchi M.*//Tetrahedron Lett. 1978. N 39. P. 3757.
392. *Rolla F., Roth W., Horner L.*//Naturwiss. 1977. Bd. 64, N 6. P. 337.
393. *Tundo P.*//Tetrahedron Lett. 1978. N 47. P. 4693—4696.
394. *Новиков А. Н., Халимова Т. А.*//ЖВХО им. Менделеева. 1962. Т. 7, № 2. С. 234.
395. *Слюсарчук В. Т., Новиков А. Н.*//ЖОргХ. 1967. Т. 3. С. 1323.
396. *Houben J., Weyl T.* Methoden der Organischen Chemie. Stuttgart: Thieme Verlag, 1960. S. 514.
397. *Wirth H. O., Konigstein H., Kern W.*//Lieb. Ann. 1960. Bd. 634, N 1—3. S. 84—104.

398. Wirth H. O., Hermann F. U., Kern W.//Macromol. Chem. 1964. Bd. 80. S. 120.
399. Chardonners L., Avar L.//Hely. Chim. Acta. 1969. V. 5, N 4. P. 1091.
400. Ковырзина К. А., Цветкова Т. А.//ЖОрХ. 1977. Т. 13, № 11. С. 2395.
401. Андреешев Е. А., Васырова С. Е., Викторова В. Я.//Там же. 1979. Т. 15, № 3. С. 582—587.
402. Suzuki H., Nakamura K., Ioto R.//Bull. Soc. Chem. Jap. 1966. V. 39, N 1. P. 128—131.
403. Suzuki H., Ioto R.//Ibid. 1963. V. 36, N 4. P. 389—391.
404. Suzuki H.//Ibid. 1970. V. 43, N 2. P. 481—484.
405. Suzuki H.//Org. Synth. 1971. V. 51. P. 94—95.
406. Ogata Y., Hakajima K.//Tetrahedron. 1964. V. 20, N 1. P. 43—57.
407. Ogata Y., Urasaki I.//J. Chem. Soc. 1970. N 12. P. 1689—1691.
408. Ogata Y., Aoki K.//J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90, N 22. P. 6187—6191.
409. Baird W. C., Surridge J. H.//J. Org. Chem. 1970. V. 35, N 10. P. 34—36.
410. Нефедов В. А.//ЖОрХ. 1973. Т. 9, № 4. С. 783—784.
411. Uemura S., Onoe A., Okano M.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1974. V. 47, N 1. P. 147—150.
412. Вейганд-Хильгетат. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969. С. 185.
413. Glaver S. A., Goosen A., Laue H. A. H.//J. South Afric. Chem. Inst. 1973. V. 26, N 3. P. 127—131.
414. Goosen A., Lovelock J., Faljaard B.//Ibid. 1975. V. 28, N 2. P. 196; Goosen A., Faljaard B.//Ibid. P. 235—240.
415. Merkushev E. B., Simakhina N. D., Koveshnikova G. M.//Synthesis. 1980. N 6. P. 486—487.
416. Меркушев Е. Б., Юдина Н. Д.//ЖОрХ. 1981. Т. 17, № 12. С. 2598.
417. Miller L. L., Kujawa E. P., Campbell C. B.//J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92, N 9. P. 2821—2825.
418. Friedman L., Chlebowsky J. F.//J. Org. Chem. 1968. V. 33, N 4. P. 1636.
419. Korzeniowski S. H., Gokel G. W.//Tetrahedron Lett. 1977. N 40. P. 3519.
420. Vonk W. F., Louw B.//React. trav. chim. 1977. V. 96, N 2. P. 59—60.
421. Blum J., Rosenman H., Bergmann E. D.//J. Org. Chem. 1968. V. 33, N 5. P. 1928—1930.
422. McKillop A., Hunt J. D., Zelesko M. J. e. a.//J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93, N 19. P. 4341—4344.
423. McKillop A., Fowler Y. S., Zelesko M. Y., Hunt J. D.//Tetrahedron Lett. 1969. N 29. P. 2427—2430.
424. Ishikawa N., Sekiya A.//Bull. Soc. Chem. Jap. 1974. V. 47, N 7. P. 1680—
425. Deacon G. B., Farquharson G. J.//Aust. J. Chem. 1977. V. 30, N 2. P. 293—
426. Ягупольский Л. М., Попов В. И., Кондратенко Н. В.//ЖОрХ. 1976. Т. 12, № 4. С. 916—917.
427. Sandin R. B.//J. Org. Chem. 1969. V. 34, N 2. P. 456—457.
428. Leffler J. E., Mitchell W. Y. M., Menou B. C.//Ibid. 1966. V. 31, N 4. P. 1153—1159.
429. Меркушев Е. Б.//Усп. химии. 1984. Т. 53, вып. 4. С. 583—594.
430. Седов А. М., Новиков А. Н.//ЖОрХ. 1971. Т. 7, № 3. С. 517—519.
431. Miller L. L., Wafkins B. J.//J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98, N 6. P. 1515—
432. Arotsky J., Darby A. C., Hamilton J. B. A.//J. Chem. Soc. Perkin. Trans 1973. N 2. P. 596—598.
433. Freeguard G. F., Long L. H.//Chem. a. Ind. 1964. N 37. P. 1582—1583.
434. Blanchard E. P., Simmons H. E.//J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86, N 7. P. 1337—1347.
435. Фториодсодержащие соединения: Обзорн. информ. М.: НИИТЭхим. 1979. 43 с. (Хим. пром-сть. Прикладная химия).
436. Banks R. E., Braithwaite A., Haszeldine R. N., Taylor D. R.//J. Chem. Soc. 1968. N 21. P. 2593—2598.
437. Paskovich D., Hammond G. S.//J. Org. Chem. 1967. V. 32, N 3. P. 833—
438. Baird W. C., Surridge J. H., Buza M.//J. Org. Chem. 1971. V. 36, N 1. P. 2088—2092.