

## РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ СБАЛАНСИРОВАННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

*Толстиков Г. А., Шаванов С. С.*

Планы развития народного хозяйства предусматривают перспективу коренного переворота технологических процессов на основе наиболее прогрессивных достижений фундаментальных и прикладных научно-исследовательских работ. В осуществлении этой программы важное место занимают химические технологии, обеспечивающие практически все области жизнедеятельности общества. Важную роль в промышленном производстве играют галогенсодержащие соединения, в особенности хлорорганические, которые относятся к числу наиболее крупнотоннажных промышленных продуктов. Известно также, что их производство принесло немало трудноразрешимых экологических проблем. Так, производство поливинилхлорида, достигшее мирового объема более 20 млн. т в год, дает до 9% практически не утилизируемых отходов. К экологически несбалансированным можно отнести существующие ныне производства ряда других хлорорганических веществ, в частности хлоропрена — мономера для получения каучуков, обладающих комплексом ценных свойств (маслостойкость, озоностойкость, негорючесть, эластичность).

В Институте химии Башкирского научного центра Уральского отделения АН СССР осуществлен цикл работ, направленных на создание технологических процессов получения хлорсодержащих продуктов с учетом современных требований экологии.

В основу нашей идеологии мы положили отказ от газофазных и других высокотемпературных реакций, которые, как правило, не могут быть доведены до высокой селективности. Понятно, что в условиях существования крупнотоннажных технологий каждый процент селективности оборачивается либо появлением огромного количества отходов, либо их резким сокращением. В круг наших интересов мы включили технологии получения неперелых хлоруглеводородов состава  $C_2 - C_4$ , имеющих большое практическое значение.

Поскольку селективность этих химических процессов определяют реакции элиминирования галогенводородов, получаемых предварительным хлорированием соответствующих органических соединений, главное внимание было уделено разработке катализаторов, обеспечивающих высокие выходы целевых продуктов. В то же время серьезное внимание было обращено на технологические аспекты, имеющие не менее важное значение при создании экологически безопасных производств. При этом мы исходили из принятой нами предпосылки о приоритете жидкофазных методов, осуществляющихся в мягких условиях. Важным моментом концепции является применение принципа замкнутого цикла. Так, при щелочном дегидрохлорировании образуется хлорид натрия, который обычно не находит квалифицированного применения. В наших схемах получается хлорид натрия высокого качества, он может быть использован для электролиза, при получении соды по Сольве и даже в кормопроизводстве.

Высокоэффективные катализаторы, обеспечивающие практически полную селективность реакции щелочного дегидрохлорирования, были разработаны нами на основе новых представлений в области межфазного катализа. Это уникальное явление в органическом синтезе, открытое в 70-х годах, сразу же привлекло внимание многочисленных исследователей, направивших свои работы как на его использование в синтезе различных органических соединений, так и на установление механизма протекающих каталитических процессов [1—3]. Известно, что каталитическую активность в межфазных реакциях проявляют различные кватернизованные соединения, краун-эфиры, полиэтиленгликоли и др., причем область их применения широка. Что касается теоретических аспектов катализа межфазных реакций, то, как показывает анализ известных работ, однозначно понимания роли катализаторов до сих пор нет.

На наш взгляд, общепринятая концепция, согласно которой первоначальным каталитическим актом в межфазных процессах, катализируемых кватернизованными соединениями, в частности четвертичными аммониевыми солями, является анионный обмен, недостаточно аргументирована. Не подкреплено надежными доказательствами утверждение об образовании соответствующих ионных пар в органической фазе за счет депротонирования субстратов. Находятся в противоречии представления об образовании алкоксидов из соответствующих четвертичных аммониевых солей и спиртов в присутствии концентрированных водных растворов гидроксидов щелочных металлов. Все это говорит об отсутствии к настоящему времени теории, надежно объясняющей закономерности межфазного катализа.

Поскольку на практике в качестве катализаторов широко используются четвертичные аммониевые соли, что определяется их доступностью и достаточно высокой каталитической активностью, наше внимание при проведении исследований было сосредоточено на этих соединениях.

Поводом в выборе направления наших научно-исследовательских работ послужил найденный высокий каталитический эффект алкоксидов тетраалкил(триалкилбензил)аммония в реакции дегидрогалогенирования полигалогеналканов под действием концентрированных водных растворов NaOH [4].

Для иллюстрации приводим некоторые данные, полученные при дегидрохлорировании 1,2-дихлорэтана (табл. 1).

Как видно из данных табл. 1, алкоксиды тетраалкил(триалкилбензил)аммония по сравнению с четвертичными аммониевыми солями проявляют значительно более высокую каталитическую активность. Было естественным изучить это явление углубленно в конкурирующих реакциях  $\beta$ -элиминирования и нуклеофильного замещения, имея в виду постоянно повышающиеся требования к экологии производств непредельных хлоруглеводородов  $C_2 - C_4$ . Безусловно, приоритет был предоставлен фундаментальным исследованиям по установлению механизма найденных катализаторов, так как, по нашим представлениям, он должен иметь общий характер независимо от типа межфазных реакций. Кроме того, истинное понимание каталитического процесса создает предпосылки для его регулирования. На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что каталитический процесс реакции  $\beta$ -элиминирования осуществляют не индивидуальные четвертичные аммониевые соли, а образующие ими комплексы [5—8].

Реакция протекает синхронно в органической фазе и на поверхности раздела фаз. Основой комплекса являются ассоциаты четвертичных аммониевых солей и протонодонорных соединений. Ассоциаты в органической фазе сольватируют с галогенорганическим субстратом и взаимодействуют на поверхности раздела фаз с неорганическим основанием. Предложенный

Таблица 1

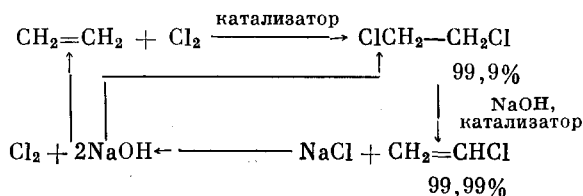
Влияние структуры аниона на скорость ( $W$ ) образования винилхлорида  
(Температура 50–55° С, мольное соотношение  $C_2H_4 : NaOH = 1 : 2$ ,  $NaOH - 50\%$ ,  
время реакции 30 мин., количество катализатора 0,3 мол.%)

| Катализатор                               | $W \cdot 10^4$ ,<br>моль/л·с | Конверсия<br>дихлорэтана, % |
|---|------------------------------|-----------------------------|
| $(C_2H_5)_3NCH_2C_6H_5 + Cl^-$            | 8,6                          | 28,5                        |
| $(C_2H_5)_3NCH_2C_6H_5 + CH_3O^-$         | 13,9                         | 45,7                        |
| $(C_2H_5)_3NCH_2C_6H_5 + C_2H_5O^-$       | 16,8                         | 56,3                        |
| $(C_2H_5)_3NCH_2C_6H_5 + C_4H_9O^-$       | 20,7                         | 68,1                        |
| $(C_2H_5)_3NCH_2C_6H_5 + C_7H_{15}O^-$    | 21,7                         | 71,6                        |
| $(C_2H_5)_3NCH_2C_6H_5 + C_6H_5CH_2O^-$   | 31,6                         | 99,5                        |
| $(C_2H_5)_3NCH_2C_6H_5 + ClC_6H_4CH_2O^-$ | 37,9                         | 99,7 *                      |
| $(C_4H_9)_4N^+OH^-$                       | 9,3                          | 30,8                        |
| $(C_4H_9)_4N^+Cl^-$                       | 9,2                          | 30,6                        |
| $(C_4H_9)_4N^+Br^-$                       | 9,6                          | 31,8                        |

\* Время реакции 24 мин.

механизм исключает анионный обмен катализаторов как первоначальный каталитический акт. Важным является и то, что каталитическая активность комплекса определяется как основностью протонодонорной составляющей, так и зарядом атома азота в катионе тетраалкил(триалкилбензил)аммония. Наличие аллильного заместителя существенно повышает активность катализатора (аллильный эффект). На этой основе разработан ряд высокоэффективных и легкодоступных катализаторов реакции  $\beta$ -элиминирования полигалогеналканов. В частности, применение этих катализаторов к процессу получения винилхлорида методом щелочного жидкофазного дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана позволяет предложить в сущности первую экологически чистую технологию.

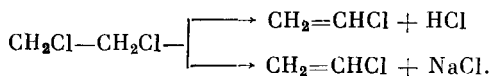
Одновременно мы предлагаем новую стратегию размещения промышленных установок по получению поливинилхлорида, основанную на замкнутых циклах при условии полного хлоропотребления на месте производства. Один из таких циклов включает получение хлора и едкого натра электролизом, селективное хлорирование этилена и дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана, получение полимера по экологически чистой технологии и, наконец, возврат хлорида натрия на электролиз. Об эффективности процесса можно судить по параметрам стадии синтеза винилхлорида. Реактор с рабочим объемом, равным 1 м<sup>3</sup>, имеет производительность 20–40 тыс. т в год. Но главное в том, что при этом получается мономер с чистотой, ранее никогда в промышленности не достигавшейся. Отходы сведены к долям процента. На основе мономера высокой чистоты можно развернуть производство поливинилхлоридной смолы, пригодной для изготовления изделий высшей категории качества и длительного срока эксплуатации. Особо важным направлением использования высокочистого поливинилхлорида является изготовление изделий медицинской техники, в том числе шприцов одноразового пользования. Схематично разработанный экологически сбалансированный цикл получения винилхлорида можно изобразить следующим образом:



## Технологический процесс получения винилхлорида

| Основные показатели производства            | Газофазный метод | Жидкофазное дегидрохлорирование дихлорэтана |
|---|------------------|---|
| Селективность реакции, %                    | 95–98            | 99,99                                       |
| Конверсия дихлорэтана, %                    | 50–60            | 99,5–99,6                                   |
| Условия:                                    |                  |   |
| Температура, °C                             | 500–550          | 55–60                                       |
| Давление, атм.                              | 20–30            | Без давления                                |
| Неутилизируемые отходы, тыс. т на 10 млн. т | 500–110          | 1–2   |

На каждый эквивалент винилхлорида на стадии электролиза образуется два эквивалента гидроксида натрия. Последнее является одним из положительных факторов при организации производства непредельных хлорорганических мономеров при полном потреблении хлора. В этом случае половина количества получаемого гидроксида натрия становится товарным продуктом. В табл. 2 приведены сравнительные данные, характеризующие показатели производства винилхлорида по газовому методу и жидкостному дегидрохлорированию дихлорэтана:



Такие показатели ныне действующих процессов, как неполная конверсия исходного дихлорэтана, высокая температура и давление относятся к числу факторов, удорожающих конечный продукт и усложняющих обслуживание технологического процесса в целом. Большое количество отходов также заставляет критически отнестись к этой технологии. Структура и состав отходов таковы, что вопрос об их утилизации не нашел своего решения, да и вряд ли в обозримое время может решиться. В самом деле, в числе отходов вредные хлорорганические продукты, отработанная серная кислота и «саже-смоляная пульпа» (по терминологии производственников). Для захоронения подобных «подарков» выделяются специальные зоны. Поэтому пуск опытно-промышленной установки, осуществляемый на Стерлитамакском ПО «Каустик», является насущной необходимостью. Ведь тиражирование новой технологии невозможно без ее тщательного анализа в заводских условиях. Здесь необходимо добавить, что удельная себестоимость винилхлорида, получаемого по предлагаемой технологии с учетом капитальных затрат и срока окупаемости, будет на несколько процентов ниже, чем по газофазному методу. С точки зрения экологии предлагаемая нами технология предпочтительна.

Развиваемая нами идеология замкнутого цикла предлагается и для производства хлоропреновых каучуков. Мы убеждены, что принятие нашего предложения развяжет жесткие экологические узлы, завязанные применяемой ныне устаревшей технологией.

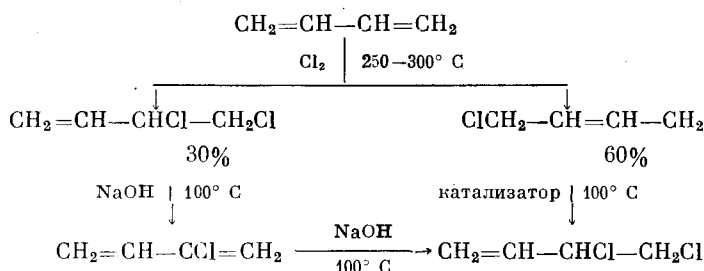
Данные работы пилотной установки позволяют прийти к выводу о возможности создания технологии, дающей почти в 10 раз меньше хлорсодержащих отходов и сводящей практически к нулю количество сточных вод. Весьма важным является упрощение технологического процесса, миниатюризация аппаратов, замена легированных материалов на более доступные. Кроме того, в предлагаемом процессе предусматривается получение дихлорбутана, который в СССР не производится.

Наш принцип замены высокотемпературных парофазных процессов на жидкофазные, протекающие в мягких условиях, мы приложили к про-

цессу хлорирования бутадиена. Эта стадия промышленного синтеза хлоропрена, приносящая весьма большое количество отходов и прямых потерь (чего стоит периодический выход из строя из-за коррозии дорогостоящих импортных компрессоров и иного оборудования), по предлагаемому нами каталитическому жидкофазному методу превращается в стадию, резко меняющую в лучшую сторону экологические показатели всей технологии. При этом важным оказалось то, что продукты более глубокого хлорирования, в обязательном порядке образующиеся при газофазном хлорировании бутадиена, полностью отсутствуют. Вследствие этого отпадает необходимость создания специальных мест их захоронения.

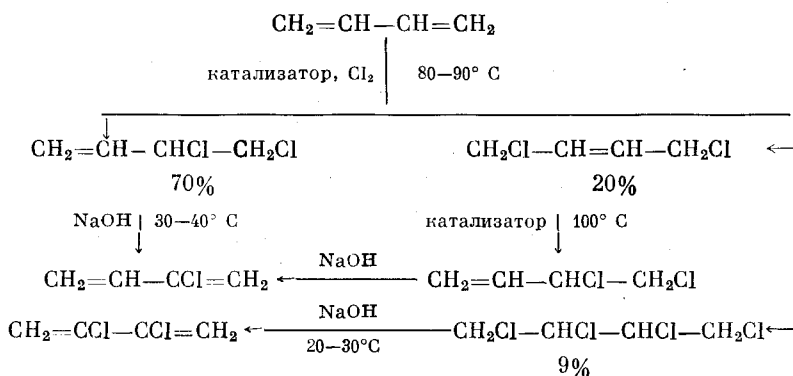
Ниже сопоставлены показатели процесса получения хлорсодержащих мономеров на существующем производстве и разработанным нами методом.

Существующее производство:



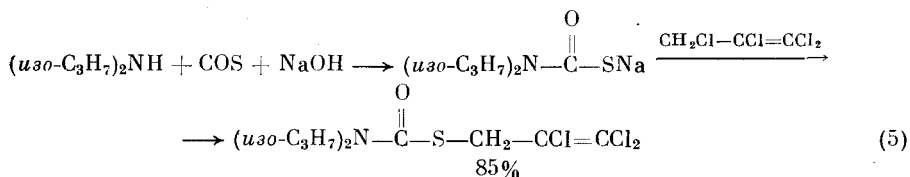
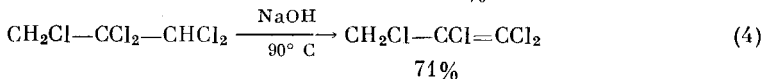
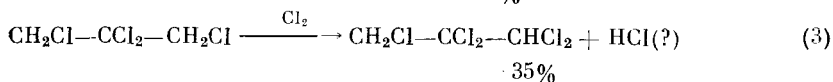
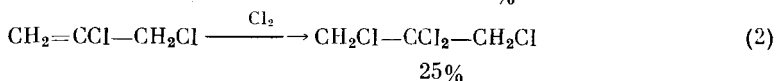
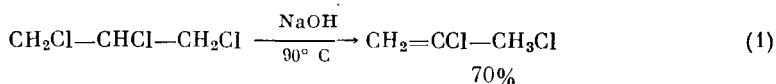
Неутилизируемые отходы при хлорировании составляют 7—9%; общее количество отходов на тонну хлоропрена — 250 кг.

Разработанный нами метод:



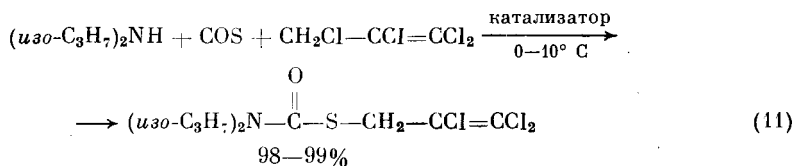
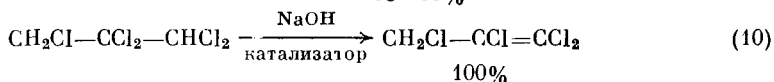
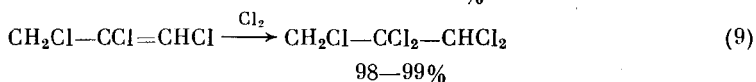
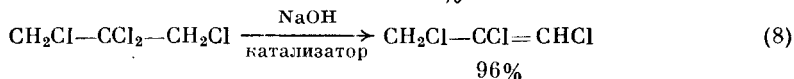
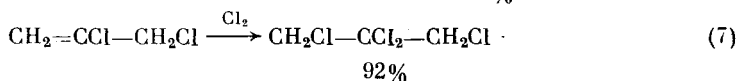
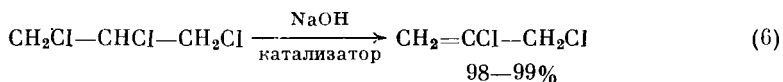
Неутилизируемые отходы при хлорировании составляют 0,5—1%; общее количество отходов на тонну хлоропрена — 20—30 кг.

Новые катализаторы позволили разработать экологически чистую технологию синтеза триаллата — эффективного гербицида против овсяга. Процесс характеризуется малоотходностью и высоким качеством препарата. Ключевой проблемой в этом технологическом процессе является синтез 1,1,2,3-тетрахлорпропена из 1,2,3-трихлорпропана. Этот процесс четырехстадийный (реакции (1)—(4)), селективность по стадиям невысока, что соответственно дает большое количество неутилизируемых хлорсодержащих отходов. К этому нужно добавить большой объем сточных вод, содержащих вредные и до конца не идентифицированные примеси.



Последняя стадия, кроме того, характеризуется нестабильностью из-за неустойчивости промежуточного продукта, что также снижает эффективность производства.

Разработанная нами и испытанная на опытной установке и опытно-промышленной установке новая технология обладает высокой селективностью на всех стадиях, что иллюстрируется приводимой ниже схемой. Необходимо подчеркнуть, что найденные катализаторы оказались весьма эффективными непосредственно на стадии получения триаллата.



Преимущество разработанной технологии заключается в резком снижении отходов, а кроме того, существенно (в 6—7 раз) сокращается количество сточных вод. Процесс приобретает ранее ему недоступную экологическую сбалансированность.

Таким образом, приведенные примеры наглядно демонстрируют практически неограниченные возможности химии для решения экологических проблем. Необходимо провести анализ ныне действующих технологий, выявить абсолютно неприемлемые с точки зрения охраны природы про-

цессы и совместно с министерствами разработать перспективный план фундаментальных исследований и прикладных разработок, направленных на создание принципиально новых химических процессов, которые следует положить в основу коренной реконструкции химической промышленности в соответствии с тенденциями развития современной науки и химической технологии и настоятельно диктуемой требованиями экологии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М.: Мир, 1980. 328 с.
2. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир, 1987. 485 с.
3. Юфит С. С. Механизм межфазного катализа. М.: Наука, 1984. 264 с.
4. А. С. 1038338 СССР Б. И. 1983. № 32. С. 86.
5. Шаванов С. С., Толстиков Г. А., Шутенкова Т. В., Рябова Н. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288, № 6. С. 1379—1382.
6. Шаванов С. С., Толстиков Г. А., Шутенкова Т. В., Викторов Г. А. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 87, № 7. С. 1587—1594.
7. Шаванов С. С., Толстиков Г. А., Викторов Г. А., Шутенкова Т. В. // Журн. прикл. химии. 1987. № 1. С. 150—153.
8. Шаванов С. С., Толстиков Г. А., Шутенкова Т. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 8. С. 1806—1811.

Институт химии Башкирского научного центра Уральского отделения АН СССР, Уфа