

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОПИЛЕНХЛОРИГИДРИНА

Джаббарова Н.Э.¹, Асадова И.Б.²

¹Джаббарова Нателла Эйюбовна – кандидат химических наук, доцент;

²Асадова Ирада Бейюкага кызы - кандидат химических наук, доцент,

кафедра химии и технологии неорганических веществ, химико-технологический факультет,

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: изучено влияние температуры, концентрации раствора соляной кислоты, а также растворителя на выход пропиленхлоргидрина.

Исследован состав продуктов реакции получения пропиленхлоргидрина в интервале температур 10—60°C. Максимальный выход пропиленхлоргидрина получен при температуре 40°C и мольном отношении реагирующих компонентов $HCl : H_2O_2 : C_3H_6$ 1 : 1 : 1.

Ключевые слова: низкотемпературное окислительное хлорирование, пропиленхлоргидрин, оптимальные условия.

УДК 547.333.5. 66.094.403

Большой интерес, проявляемый в последнее время к процессу окислительного хлорирования, объясняется прежде всего дефицитом хлора и представившейся возможностью переработки хлористого водорода — побочного продукта хлорорганического синтеза [1, 2].

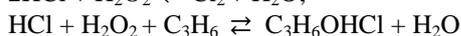
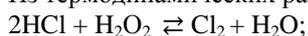
В настоящей работе проведено исследование процесса образования хлоргидрина пропилена и установлены оптимальные условия его получения.

Получение пропиленхлоргидрина проводили в реакторе, представляющем собой стеклянную трубку длиной 800 мм с внутренним диаметром 30 мм, снабженном рубашкой, охлаждаемой водой, позволяющей варьировать температуру в пределах 0—60°. Для увеличения поверхности контакта реактор на 3/4 высоты заполняли стеклянной насадкой. В реактор заливали раствор перекиси водорода (30%), а соляную кислоту 30%-ной концентрации подавали из воронки. Пропилен 99,9%-ной чистоты подавали из баллона через моностат, реометр и осушитель. Продолжительность опытов 1 час.

Не вступающий в реакцию пропилен отводили через верхний боковой штуцер вместе с газообразными продуктами реакции. Далее смесь газообразных продуктов охлаждали до -40° и пропускали через 2 н. раствор KI и раствор щелочи в пропиленовый счетчик, по которому судили о количестве непрореагировавшего пропилена. Продукты реакции (хлорорганические соединения) сушили над хлористым кальцием и анализировали на хроматографе ХЛ-4 с 3,5 м колонкой. В качестве жидкой фазы использовали апезон L, нанесенный на ИНЗ-600; газ-носитель — азот, расход газа 3 л/час.

В работе проводили изучение влияния соотношения исходных компонентов $H_2O_2 : HCl : C_3H_6$, концентрации HCl и H_2O_2 , температуры процесса; природы растворителя и времени контакта на выход продуктов реакции.

Из термодинамических расчетов следует, что константы равновесия реакций



составляют примерно 10^{26} и 10^{46} соответственно.

Исследования показали, что в зависимости от порядка введения в реакционную систему HCl и H_2O_2 наблюдался преимущественный выход дихлорпропана или пропиленхлоргидрина. Выход конечных продуктов реакций зависит от соотношения и концентраций соляной кислоты и раствора перекиси водорода. При $C_{HCl} \geq C_{H_2O_2}$ основным продуктом реакции являлся 1,2-дихлорпропан, а при $C_{H_2O_2} \geq C_{HCl}$ — пропиленхлоргидрин.

Влияние температуры на выход пропиленхлоргидрина представлено на рис. 1. Из рисунка видно, что с повышением температуры от 0 до 40° C (при мольном отношении $HCl : H_2O_2 : C_3H_6 = 1:1:1$) выход пропиленхлоргидрина возрастает от 12,9 до 45,2 вес. %. Дальнейшее повышение температуры до 60° C снижает выход до 35,3 вес. %.

Наряду с пропиленхлоргидрином наблюдали образование дихлорпропана, дихлоризопропилового эфира, пропандиола, выход которых с повышением температуры растет и при температуре 60° равен соответственно 16,2, 6,0 и 2,5 вес. %. Во всех случаях образуется незначительное количество окиси пропилена.

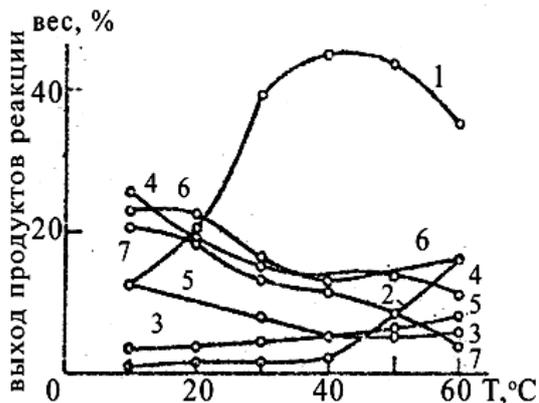


Рис. 1

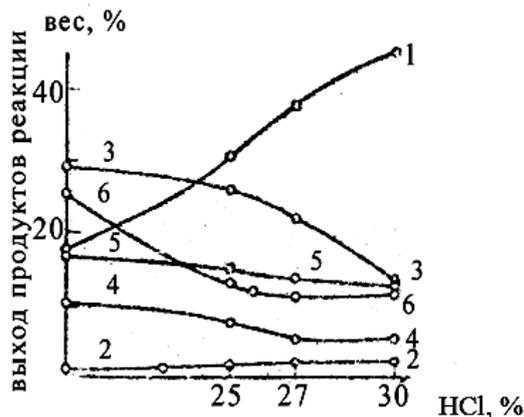


Рис. 2

Рис. 1. Влияние температуры на выход продуктов реакции.

I – пропиленхлоргидрин; II – дихлорпропан; III – дихлоризопропиловый эфир; IV – пропилен; V – кислород; VI – вода; VII – хлористый водород. На рис. 1, 2 мольное отношение $HCl : H_2O_2 : C_3H_6 = 1:1:1$

Рис. 2. Влияние концентрации раствора хлористого водорода на выход продуктов реакции.

I – пропиленхлоргидрин; II – дихлорпропан; III – пропилен; IV – кислород; V – вода; VI – хлористый водород. На рис. 2-3 температура 40°C

При изменении концентрации раствора хлористого водорода от 20 до 30% (рис. 2) выход пропиленхлоргидрина увеличивается от 17,8 до 45,2 вес. %. При этом также растет содержание в продуктах реакции дихлорпропана, дихлоризопропилового эфира, увеличивается конверсия пропилена по пропиленхлоргидрину, но заметно уменьшается выход кислорода.

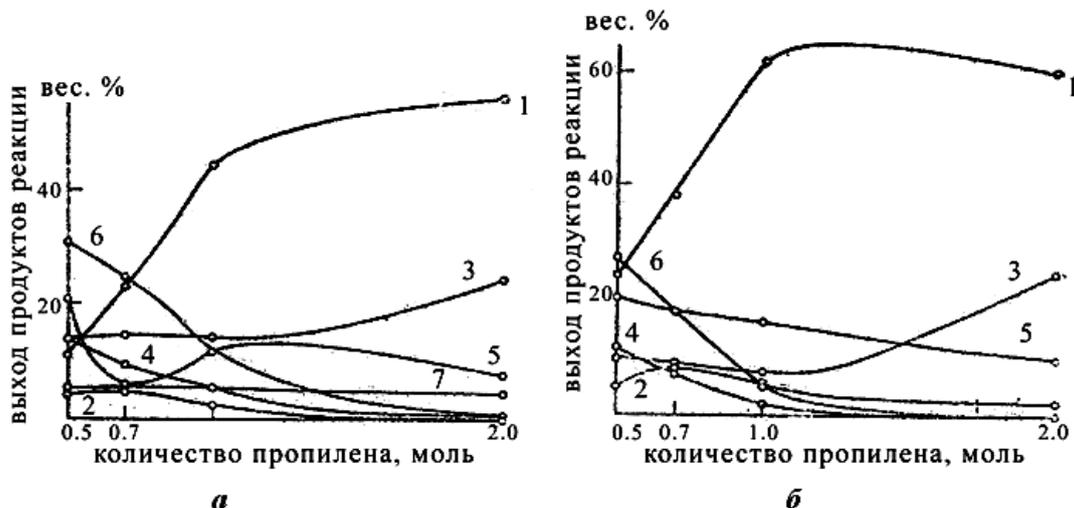


Рис. 3. Влияние количества пропилена на выход продуктов при проведении реакции без растворителя (а) и в растворе CCl_4 (б)

Мольное отношение $HCl : H_2O_2 = 1:1$. I – пропиленхлоргидрин; II – дихлорпропан; III – пропилен; IV – кислород; V – вода; VI – хлористый водород VII – дихлоризопропиловый эфир

При варьировании отношения пропилена к хлористому водороду и перекиси водорода (рис. 3а) оптимальный выход пропиленхлоргидрина в расчете на пропилен (52,5 вес. %) наблюдали при соотношении $HCl : H_2O_2 : C_3H_6$ равном 1:1:1.

При проведении процесса в среде четыреххлористого углерода замечено увеличение выхода пропиленхлоргидрина, который при оптимальном соотношении $HCl : H_2O_2 : C_3H_6$ составлял 74,6 вес. % (рис. 3б).

Для нахождения энергии активации данного процесса были определены константы скорости при трех температурах.

Изменение константы скорости реакции получения хлоргидрина пропилена в процессе низкотемпературного окислительного хлорирования описывается уравнением первого порядка. Рассчитанная величина кажущейся энергии активации в интервале температур 273—300°. К имеет зна-

чение приблизительно 13 ккал/моль.

Список литературы

1. *Рысаев У.Ш., Расулов З.Г., Дмитриев Ю.К.* Разработка технологии утилизации абгазного хлористого водорода производства хлористого олила. Башкирский химический журнал. № 3. Т. 13, 2006.
2. *Рахманкулов Д.Л. и др.* Этилхлоргидрин. Методы получения, физические, химические свойства, технология производства. М. Химия, 2003. 244 с.