BG Pulse Journal USA
ISSN:1947-2536 Isdoi:omiddinova Imrona
BG PULSE JOURNAL

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Халибекова Алмагуль Кенжебаевна
Навоийский государственный университет, Навои, Узбекистан
doi:https://doi.org/10.5281/zenodo.24010335

Аннотация. В данной статье рассмотрены научные основы переработки хлорорганических жидких отходов, образующихся при производстве поливинилхлорида, на примере получения ацетона из 2,2-дихлорпропана. Цель исследования заключается в разработке селективного технологического подхода, обеспечивающего превращение высокохлорированных компонентов отходов в ценный химический продукт и снижение экологической нагрузки. Научная новизна работы состоит в обосновании интегрированного подхода, основанного на последовательном гидролитическом дехлорировании 2,2-дихлорпропана и перегруппировке образующихся гем-диолов, что способствует повышению селективности образования ацетона. Полученные результаты показывают, что оптимизация состава отходов и организация рециклинга образующегося HCl позволяют повысить экономическую эффективность процесса.

Ключевые слова: поливинилхлорид; жидкие отходы; 2,2-дихлорпропан; гидролиз; дехлорирование; ацетон; селективность.

Введение

Промышленность поливинилхлорида (ПВХ) характеризуется значительным оборотом хлорорганических соединений, в результате чего образуются побочные продукты реакций и жидкие отходы. Под жидкими отходами понимают многокомпонентные смеси, содержащие растворённые хлориды, хлорорганические растворители и низкокипящие фракции C2–C4. Механизм образования данных отходов, как правило, связан с процессами хлорирования, дегидрохлорирования и радикальными побочными реакциями, протекающими на стадиях получения мономера винилхлорида и его полимеризации. В результате этих процессов происходит накопление устойчивых компонентов, в частности геминальных дигалогенпроизводных пропана.

В качестве практического примера можно привести 2,2-дихлорпропан, который часто присутствует в составе хлорсодержащей фракции C3. Его токсикологические и коррозионные свойства существенно затрудняют непосредственную утилизацию. Согласно промышленным наблюдениям и типичным материальным балансам, количество жидких хлорорганических потоков, связанных с производством ПВХ, в зависимости от мощности предприятия может составлять 2–10 кг на 1 т продукции, при этом массовая доля хлора может достигать 20–60 % [1].

С научной точки зрения переработка подобных потоков на основе принципа «замкнутого цикла» позволяет не только снизить экологические риски, но и повысить эффективность использования углеродного сырья за счёт превращения молекул с углеродным скелетом C3 в ценные кислородсодержащие продукты. В связи с этим получение ацетона из 2,2-дихлорпропана является актуальным направлением как с научной, так и с технологической точки зрения.

Анализ литературы

Механизм получения ацетона из 2,2-дихлорпропана в общем виде объясняется гидролизом гем-дихлорида в водной среде с образованием гем-диола или соответствующих

хлорсодержащих спиртов, которые в дальнейшем превращаются в карбонильное соединение посредством перегруппировки и стадий дехлорирования. При этом выделяющийся HCl приводит к значительному подкислению реакционной среды.

В качестве близкого к промышленным условиям примера можно рассматривать процессы гидролитической конверсии, протекающие в присутствии воды, щелочей или катализаторов гидролиза. В таких процессах возникает необходимость нейтрализации или улавливания выделяющегося HCl, поскольку в противном случае усиливаются коррозионные процессы и протекание побочных реакций.

В литературе отмечается, что гидролиз геминальных дигалогенидов ускоряется в температурном интервале 60–120 °C, а применение повышенного давления позволяет ограничить потери летучих компонентов. Кроме того, указывается, что при значениях pH ниже 2 селективность процесса может снижаться [2; 3].

Научное объяснение данного процесса заключается в том, что поляризация связей C–Cl в молекуле 2,2-дихлорпропана и электрофильный характер центрального атома углерода создают условия для протекания реакций по смешанному механизму SN1/SN2. Однако низкая нуклеофильность воды и образование HCl могут смещать равновесие в обратном направлении. Поэтому важное значение имеет обеспечение оптимального термодинамического и кинетического режима процесса.

Методика исследования

В исследованиях в качестве исходного сырья использовали хлорорганические отходы, образующиеся в процессе производства ПВХ. Все эксперименты по синтезу ацетона из данных отходов проводились в лабораторных условиях.

Для проведения процесса был приготовлен катализатор на основе бентонита, модифицированного $Ca(OH)_2$. Для этого первоначально к 45,5 г CaO добавляли 30–40 мл дистиллированной воды, в результате гашения получали $Ca(OH)_2$. Полученную массу сушили при температуре 110 °C в течение 2 часов, после чего измельчали.

На следующем этапе 140 г бентонита и 60 г $Ca(OH)_2$ смешивали в сухом состоянии. Затем к смеси добавляли 50–60 мл воды до образования тестообразной массы. Полученную массу формовали в виде таблеток диаметром 10–13 мм. Подготовленные таблетки сушили при температуре 110–120 °C в течение 6–8 часов, после чего подвергали термической обработке при температуре 300 °C в течение 2 часов.

Процесс получения ацетона из 2,2-дихлорпропана в присутствии модифицированного бентонита осуществляли в паровой фазе. Основным преимуществом данного процесса является его непрерывный характер. Образующийся в результате реакции ацетон покидает реакционную зону в парообразном состоянии, что, согласно принципу Ле Шателье, способствует смещению равновесия в сторону образования продуктов и увеличению выхода ацетона.

Кроме того, выделяющийся HCl взаимодействует с $Ca(OH)_2$, содержащимся в катализаторе, с образованием $CaCl_2$, что предотвращает чрезмерное подкисление реакционной среды.

Бентонит в данной каталитической системе выполняет не только функцию носителя, но и благодаря своей пористой структуре способствует повышению дисперсности активного компонента, обеспечивает термическую стабильность и удерживает образующийся $CaCl_2$. Помимо этого, бентонит придаёт катализатору необходимую механическую прочность, что позволяет увеличить продолжительность его эксплуатации.

Результаты исследований показали, что катализатор на основе бентонита, модифицированного $Ca(OH)_2$, может быть использован повторно до 5–7 циклов. После каждого цикла наблюдалось снижение каталитической активности приблизительно на 5–10 %, что обусловливало необходимость повторной активации катализатора.

Предлагаемый метод имеет также важные экологические преимущества. В отличие от традиционных процессов гидролиза, при которых образуются значительные объёмы жидких отходов, содержащих NaCl или KCl, использование парофазного каталитического метода позволяет существенно сократить количество отходов. Повторное использование катализатора также способствует экономии ресурсов и повышению экономической эффективности процесса.

Анализ и результаты

Результаты исследований показали, что NaOH и KOH обладают более высокой эффективностью и скоростью реакции, тогда как $Ca(OH)_2$ характеризуется сравнительно низкими показателями выхода продукта (таблица 1).

Таблица 1. Сравнительная эффективность различных щелочей

Наименование щёлочи	Растворимость при 20°C, г/100 мл	Оптимальная температура, °C	Концентрация, %	Время реакции, мин	Выход продукта, %
KOH	112g/100ml	60-80	10-30	30-50	85-95
NaOH	109g/100ml	60-80	10-40	30-60	75-90
$Ca(OH)_2$	0,16g/100ml	120-180	5-10 suspenziya	120-240	60-70

Низкий выход продукта при использовании $Ca(OH)_2$ (60–70 %) и продолжительное время реакции (2–4 часа) обусловлены его низкой растворимостью в воде. Реакция протекает преимущественно за счёт ионов OH^-, находящихся в растворённом состоянии. В насыщенном растворе $Ca(OH)_2$ концентрация ионов OH^- составляет всего около 0,02 М.

Эксперименты, проведённые в паровой фазе, показали следующие результаты

Таблица 2. Параметры и результаты парофазной реакции

Масса катализатора	50 г
Продолжительность реакции	2 часа
Выход продукта	75–85 %

В ходе исследования влияния температуры реактора на выход продукта было установлено, что оптимальный температурный интервал составляет 150–200 °C.

Выход ацетона определяли методом газовой хроматографии с использованием хроматографа СВЕТ-500 (рисунок).

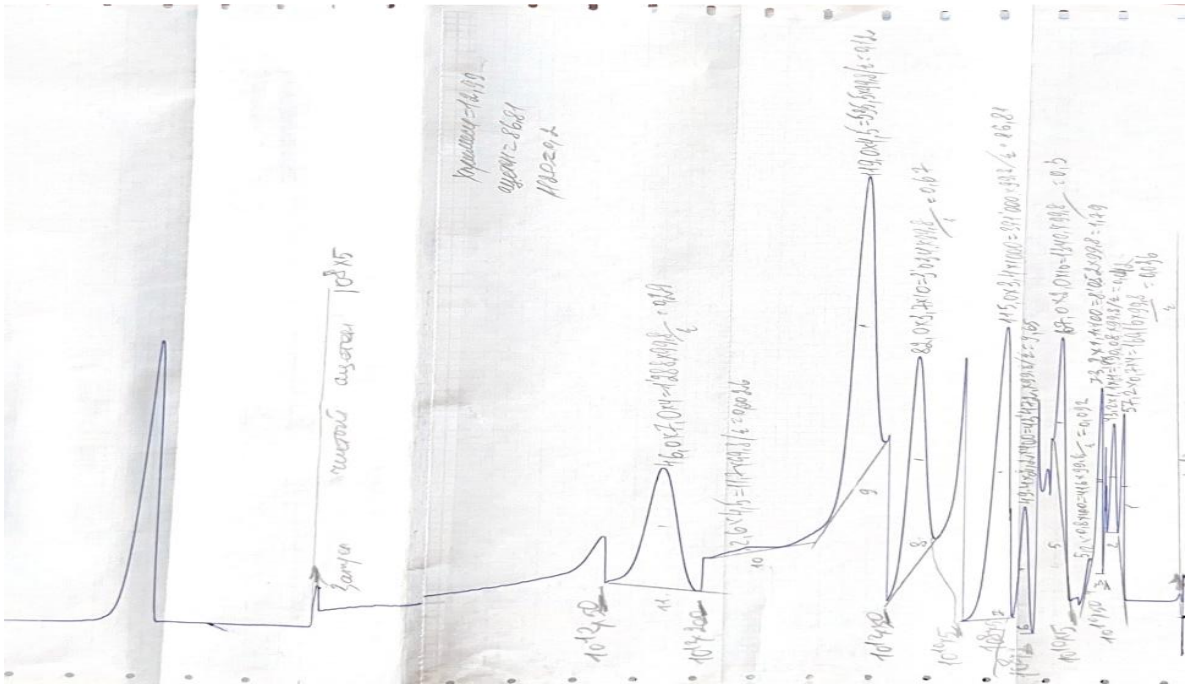


Рисунок. Газохроматографический анализ выхода ацетона.

Заключение и рекомендации

Полученные результаты показывают, что конверсия 2,2 дихлорпропана в ацетон является перспективным направлением переработки отходов производства ПВХ.

Каталитическая система на основе бентонита, модифицированного $Ca(OH)_2$, обеспечивает достаточно высокую эффективность, экологическую безопасность и технологическую простоту процесса.

Внедрение предлагаемого метода в промышленном масштабе позволит сократить объёмы отходов, рационально использовать углеродные ресурсы и усовершенствовать технологию производства ацетона.

Список литературы

1. Каримов А. А., Турсунов Б. О. Технология производства поливинилхлорида и пути сокращения отходов. – Ташкент: Фан ва технология, 2021. – 256 с.
2. March J., Smith M. B. March’s Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. – New York: Wiley, 2013. – 2312 p.
3. Carey F. A., Sundberg R. J. Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms. – New York: Springer, 2007. – 816 p.
4. Augustine R. L. Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist. – New York: Marcel Dekker, 1996. – 608 p.