

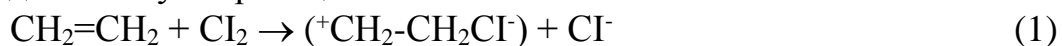
ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ ПРОМИСЛОВОГО КАТАЛІЗАТОРА ПРОЦЕСУ ПРЯМОГО ХЛОРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ ТА ВПЛИВ ЙОГО ВМІСТУ НА ЯКІСТЬ 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ

С. А. КУРТА, М. В. ХАБЕР, І. М. МИКИТИН
Прикарпатський університет ім.В. Стефаника
Кафедра органічної хімії , kca2007@mail.ru

Проведений аналіз та дослідження залежності розчинності хлористого натрію та трьоххлористого заліза, як каталізаторів прямого хлорування, в 1,2 – дихлоретані від : степені подрібнення кристалічного хлористого натрію, від температури розчинення, від інтенсивності перемішування, та взаємного впливу компонентів каталізатора. Показано позитивний вплив всіх досліджених параметрів процесу на збільшення концентрації розчинених – хлористого натрію та трьоххлористого заліза в 1,2 –ДХЕ.

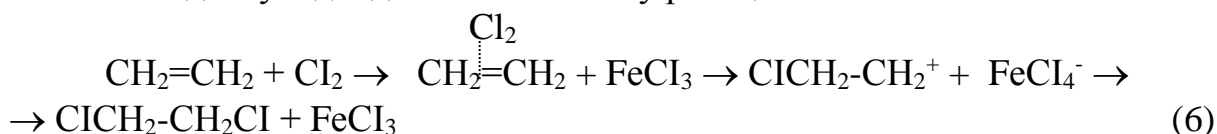
Проведён анализ и исследование зависимости растворимости хлористого натрия и трьоххлористого железа, как катализаторов прямого хлорирования, в 1,2 - дихлоретане от : степени помола кристаллического хлористого натрия, от температуры растворения, от интенсивности перемешивания, и взаимного влияния компонентов катализатора. Показано положительное влияние всех исследованных параметров процесса на увеличение концентрации растворенных– хлористого натрия и трьоххлористого железа в 1,2 –ДХЕ.

В діючому виробництві хлорвінілу ВАТ „ОРІАНА” по збалансованій схемі 1,2- дихлоретан (ДХЕ) одержують окислювальним і прямим хлоруванням етилену. У процесі прямого хлорування етилену 1,2-ДХЕ одержують взаємодією етилену й хлору в середовищі рідкого дихлоретану під тиском 3-4 бар і температурі 120-125 °С в присутності каталізатора – трьоххлористого заліза та промотора – хлористого натрію. При цьому проходять наступні реакції:



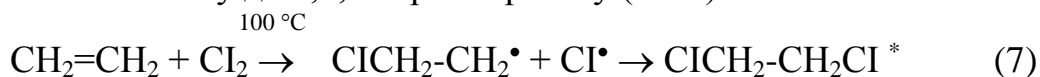
Механізм каталізуючої дії полягає в електрофільному приєднанні хлору до етилену з утворенням π і δ комплексів, а також в утворенні каталітичного комплексу між каталізатором і промотором. Таким чином хлористе залізо разом із хлористим натрієм являється переносником іонів хлору в реакції приєднання. [1,с. 25]

На відміну від відомого механізму реакції:



ми вважаємо, що на другому етапі каталітичний комплекс трьоххлористого заліза переходить в каталітичний комплекс із хлористим натрієм донорно-акцепторного типу: $\text{Na}(\text{FeCl}_4)$ реакц. №.3. При чому регенерація каталізатора та промотора проходить по ходу реакції.

Крім того, разом з іонним механізмом реакції, при несприятливих умовах, а саме при підвищенні температури та концентрацій каталізатора і промотора, можливо протікає вільно-радикальний процес заміщеного хлорування етилену до 1,1,2 –трихлоретану (ТХЕ):

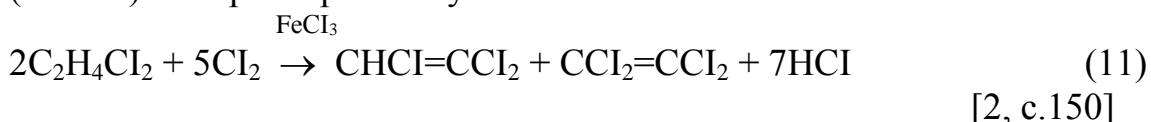


Можливий також іонний механізм заміщеного хлорування вже утвореного 1,2-ДХЕ в 1,1,2-трихлоретан:



В обох випадках іде утворення хлористого водню, що погіршує умови одержання дихлоретану по іонному механізму, забруднює реакційне середовище і приводить до корозії обладнання.

Окрім цього при надлишку хлору і хлористого заліза, може протікати реакція заміщення водню в дихлоретані, з утворенням трихлоретилену (ТХЕтл) й тетрахлоретилену:



Їх ми знаходимо в продуктовому дихлоретані, як побічні продукти основної реакції.

Для початку нами було проведено обстеження промислової стадії прямого хлорування етилену на предмет збору статистичних даних по реальних концентраціях хлористого натрію і трьоххлористого заліза в дихлоретані, а також визначення чистоти дихлоретану і кількості мікродомішок у ДХЕ, які представлені в таблиці 1.

Потім нами було досліджено розчинність чистого хлористого натрію в залежності від степені помолу частинок кристалічної кухонної солі. Для помолу використовувався шаровий лабораторний млин. Після закінчення помолу порошок хлористого натрію вивантажували з млина і розділяли шляхом розсіювання на ситах з розмірами 45 мкм, 65 мкм, 120 мкм. Тоді

відібрані фракції розсіву розчиняли при стандартних умовах в дихлоретані при нагріванні й перемішуванні компонентів. Одержані результати представлені в таблиці 2.

В подальшому ми змінювали температуру розчинення хлористого натрію в діапазоні 50-78 °С і визначали зміну концентрації розчиненого хлористого натрію в дихлоретані, результати яких представлені в таблиці 2.

Додатково ми вивчили вплив інтенсивності перемішування компонентів у дихлоретані при нагріванні на їх розчинність, дані теж представлені в таблиці 2.

І основне, було вивчено взаємний вплив хлористого натрію і трьоххлористого заліза на розчинення в ДХЕ при стандартних умовах (N=300 об/хв, температура 78°C, розмір частинок 63 мкм, та час розчинення 1 год), дані яких представлені в таблиці 2.

Таблиця 1

Результати обстеження стадії прямого хлорування.

№	Склад каталізатора		Кількісний склад продуктів прямого хлорування							
	FeCl ₃ , ррм	NaCl, ррм	C ₂ H ₄ , %	BX, %	ЧХВ, %	CHCl ₃ , %	ТХЕтл, %	ДХЕ, %	ТХЕ, %	ТетХЕтл, %
1	1622	53,4	0,002	0,005	0,05	0,062	0,003	99,28	0,493	0,0033
2	1843	50,8	0,239	0,07	0,041	0,048	0,003	98,83	0,707	0,015
3	1325	58,8	0,010	0,007	0,07	0,095	0,003	99,08	0,636	0,05
4	1532	53,4	0,002	0,001	0,011	0,013	0,003	99,13	0,793	0,002
5	1766	51,3	0,155	0,066	0,02	0,021	-	99,13	0,506	0,006
6	1718	50,8	0,007	0,024	0,057	0,063	-	98,97	0,516	0,009
7	1785	51,3	0,176	0,003	0,022	0,026	-	99,44	0,239	0,006
8	1645	50,8	0,1	0,011	0,01	0,013	-	99,40	0,397	0,002
9	1429	44,9	0,162	0,076	0,14	0,018	0,003	98,88	0,652	0,002
сер.	1522	51,4	0,1	0,024	0,032	0,052	0,003	99,13	0,54	0,013
10	1325	44,1	0,016	0,02	0,023	0,035	0,001	99,37	0,369	0,005
11	1370	43,1	0,081	0,01	0,021	0,012	0,001	99,31	0,267	0,007
12	1364	41,6	0,087	0,009	0,01	0,011	-	99,42	0,169	0,003
13	1375	41,1	0,009	0,069	0,052	0,064	0,001	98,9	0,409	0,003
14	1669	40,6	0,001	0,007	0,037	0,041	-	99,07	0,685	0,004
15	1653	40,6	0,001	0,007	0,043	0,041	-	99,17	0,581	0,003
16	1663	39,3	0,012	0,008	0,025	0,028	0,001	99,4	0,250	0,005
сер.	1322	41,4	0,05	0,018	0,023	0,033	0,001	99,26	0,38	0,004

Як видно з даних, приведених у таблиці 1, при зменшенні концентрації каталізаторів, чистота дихлоретану зростає з 99,13 до 99,26. При цьому падає концентрація непрореагованих етилену і вінілхлориду в домішках майже у два рази. В той самий час значно зменшується концентрація чотирихлористого вуглецю, хлороформу, що утворюються в процесі прямого каталітичного хлорування етилену. А найголовніше, у два рази зменшується концентрація вищих хлорованих вуглеводнів, а саме: трихлоретилену, трихлоретану та тетрахлоретилену (таблиця 1). Очевидно, що при перевищенні концентрацій каталізатора і промотора в середовищі 1,2 ДХЕ,

починають протікати реакції заміщеного хлорування дихлоретану в трихлоретан, трихлоретилен і тетрахлоретилен, згідно механізмів реакції (10-11).

Виходячи з цього нами була поставлена мета вивчити особливості взаємного впливу хлористого заліза та хлористого натрію в дихлоретані від умов розчинення, результати якого представлені в таблиці 2.

Таблиця 2

Результати дослідження взаємного розчинення NaCl та FeCl₃ в 1,2 ДХЕ прямого хлорування етилену

№	Діаметр частинки NaCl, мкм	Т розчинення каталізатора, °С	Час розчинення каталізатора, год	Інтенсивність розчинення каталізатора, об/хв	Концентрація NaCl I проаналізована			Концентрація FeCl ₃	
					зада на, ррм	аналітич на, ррм	фільтра ційна, ррм	задана, ррм	проаналі зована, ррм
1	120	78	1,0	300	400	10,8	15,4	-	-
2	63		1,0	300	400	30,6	31,2	-	-
3	45		1,0	300	400	35,6	40,2	-	-
4	63		1,0	300	29,6	1,28	1,2	-	-
5	63		1,0	300	39,9	2,03	2,31	-	-
6	63		1,0	300	397	30,6	31,2	-	-
7	63		1,0	300	400	2,9	2,99	-	-
8	63		1,0	300	397	36,6	37,0	-	-
9	63		1,0	300	100	5,5	5,8	-	-
10	63		1,0	300	700	40,9	45,3	-	-
11	63		1,0	б/п	700	5,1	5,2	-	-
12	63		1,0	300	400	45,2	170	600	153
13	63		1,0	300	100	32	38	660	87
14	63		1,0	300	40	15	17	660	82
15	63		2,0	300	700	42	178	1000	558
16	63		1,0	300	100	-	39	1000	89
17	-		1,0	300	0	0	0	1000	421
18	-		1,0	б/п	0	0	0	1000	410
19	63		2,0	300	400	43,3	45	1000	323
20	63		2,0	300	100	30,5	32	1000	419
21	63		2,0	300	40	10	15	1000	467

Як видно з експериментальних даних представлених у таблиці 2, дослідження повноти розчинення кристалічного хлористого натрію визначалось в залежності від степені помолу (розміру частинок кухонної солі), від температури розчинення та інтенсивності перемішування. Спочатку перевірили залежність розчиненої кількості хлористого натрію від степені помолу - розміру частинок (дослід 1,2,3).

Враховуючи, що помол агломератів NaCl проводився на шаровому млині, (4 год), де вміст фракцій після помелу складав: 45 мкм – 20%, 63 мкм – 65%, 120 мкм – 15%, було прийнято рішення всі інші досліді проводити із фракцією NaCl – Д=63 мкм.

Подальші дослідження залежності розчинності NaCl в 1,2-ДХЕ від температури показали (дослід 6,7,8), що при підвищенні температури з 20 °С

до 50 °С і 78 °С, розчинність NaCl зростає з 2,9 ppm до 30,6 ppm і досягала максимального значення 36,6-37,0 ppm при 78 °С. Для одержання більш достовірних даних нами було проведено дослідження ефективності розчинення NaCl від інтенсивності перемішування кристалічного NaCl в ДХЕ. Для цього провели розчинення без перемішування і з перемішуванням на магнітній мішалці $I=300$ об/хв (дослід 10,11), таблиця 2.

Для визначення максимально можливої концентрації NaCl в 1,2-ДХЕ, нами було вивчено вплив кількості хлористого натрію, що подавався для розчинення на концентрацію розчиненого хлористого натрію в ДХЕ (досліди 4,5,9,10, таблиця 2).

Очевидно для того, щоб підтримувати такі концентрації хлористого натрію в ДХЕ на прямому хлорюванні, необхідно подавати на розчинення NaCl в кількості, що в десять раз перевищує необхідну концентрацію в розчині 1,2-ДХЕ. Наприклад, для досягнення концентрації хлористого натрію в розчині ДХЕ 40-50 ppm (регламентну норму), необхідно дати на розчинення 400-700 ppm кристалічного хлористого натрію при відповідних умовах – інтенсивному перемішуванні, температурі не нижче 78 °С і розміру частинок $D=63$ мкм.

Враховуючи те, що стадії прямого хлорювання етилену крім хлористого натрію, як промотора, використовується ще й основний каталізатор – хлористе залізо, нами було проведено дослідження взаємної розчинності хлористого натрію і хлористого заліза в рідкому дихлоретані при вище приведених оптимальних умовах. Результати цих досліджень приведені в таблиці 2 (досліди 12–20).

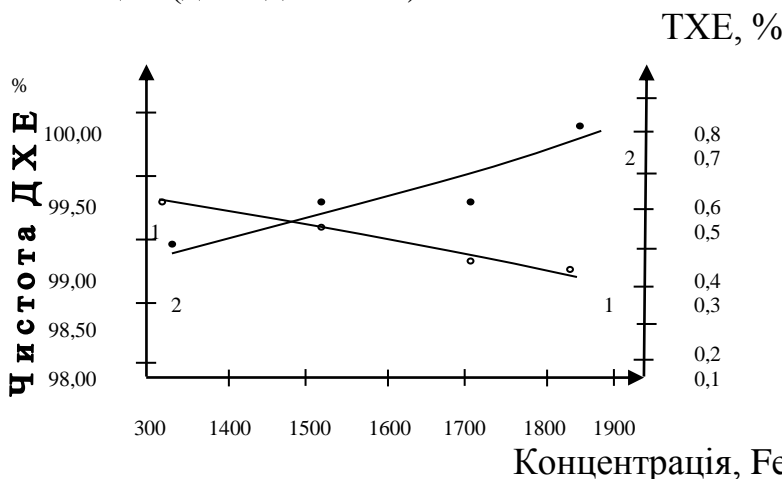


Рис 1. Залежність чистоти ДХЕ і концентрації ТХЕ від кількості FeCl₃ у дихлоретані:

- 1 – чистота ДХЕ від концентрації FeCl₃ у дихлоретані;
- 2 - концентрація ТХЕ від кількості FeCl₃ у дихлоретані.

На рис. 1 зображені залежності чистоти ДХЕ і концентрації трихлоретану від концентрації каталізатора FeCl₃ у ДХЕ. Як видно з приведеного рисунка при зростанні концентрації FeCl₃ у ДХЕ вище 1000 ppm чистота утвореного ДХЕ зменшується, а кількість утвореного трихлоретану при цьому збільшується (крива 1,2) від 0,4 до 0,7 %. Це підтверджує наше

припущення про те, що при перевищенні концентрації каталізатора, а також температури реакції прямого хлорування етилену проходять побічні реакції утворення ТХЕ, по механізму, представленому нами раніше (реакція 7,8,9,10).

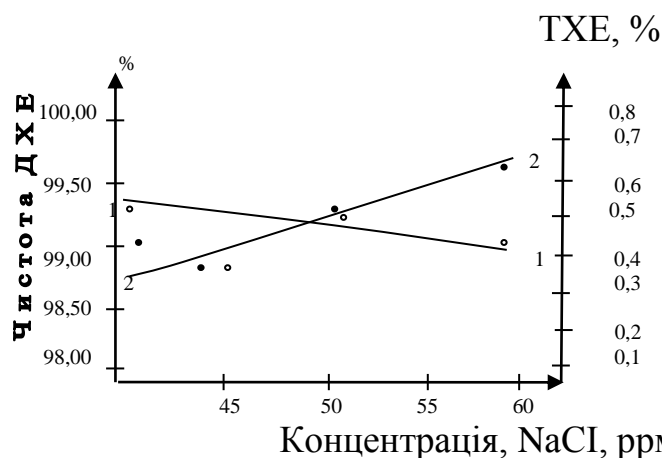


Рис 2. Залежність чистоти ДХЕ і концентрації ТХЕ від кількості NaCl в дихлоретані:

- 1 – чистота ДХЕ від концентрації NaCl в дихлоретані;
- 2 - концентрація ТХЕ від кількості NaCl в дихлоретані.

На рис.2 представлені залежності чистоти ДХЕ і концентрації ТХЕ від концентрації промотора реакції прямого хлорування NaCl. Як видно з представленого рисунка при зростанні кількості промотора NaCl з 40 до 60 ppm чистота ДХЕ погіршується, а кількість ТХЕ, як домішки зростає відповідно з 0,4 до 0,7 %. Очевидно, що надлишок каталізатора і промотора погіршує умови проведення і збільшує кількість вторинних продуктів (ТХЕ й інші).

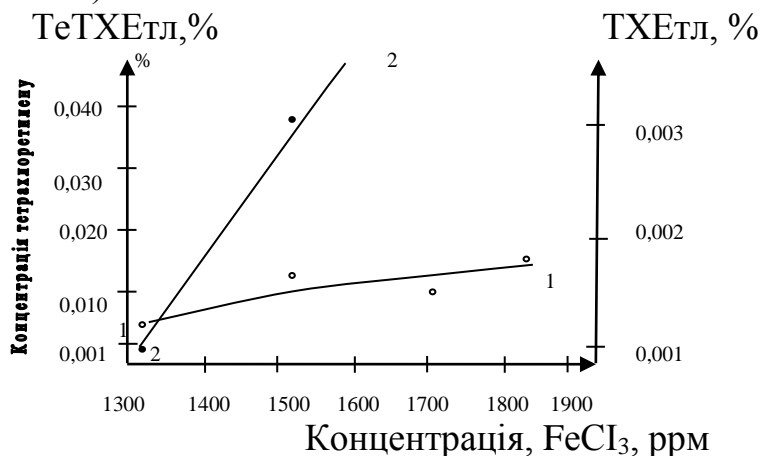


Рис 3. Залежність концентрації тетрахлоретилену і трихлоретилену від концентрації FeCl₃ у дихлоретані:

- 1 – TeТХЕтл від концентрації FeCl₃ у дихлоретані;
- 2 - ТХЕтл від концентрації FeCl₃ у дихлоретані.

На рис.3. представлені залежності концентрації домішок тетрахлоретилену і трихлоретилену, які утворюються в результаті реакції заміщення в ДХЕ (реакція 11) від кількості FeCl₃ у ДХЕ. Як видно з представленого рисунка кількість трихлоретилену і тетрахлоретилену сильно

зростають при збільшенні концентрації FeCl_3 у ДХЕ більше 1300 ppm. Очевидно, що надлишок хлористого водню, хлору й каталізатора FeCl_3 приводить до заміщення гідрогену в ДХЕ на хлор з утворенням відповідно три- і тетрахлоретилену.

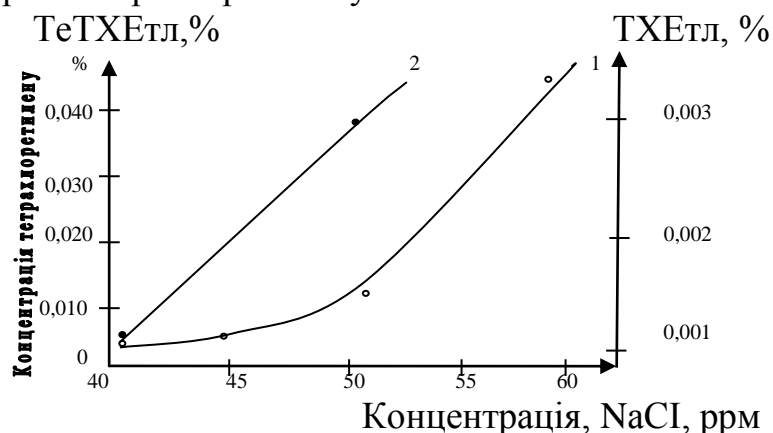


Рис 4. Залежність концентрації тетрахлоретилену і трихлоретилену від концентрації NaCl в 1,2-ДХЕ.

1 – TeTXEtл від концентрації NaCl в 1,2-ДХЕ.

2 – TXEtл від концентрації NaCl в дихлоретані.

На рис.4. представлена залежність концентрації домішок тетрахлоретилену й трихлоретилену від концентрації промотора NaCl в ДХЕ. З даного рисунку видно, що при зростанні концентрації промотора NaCl з 40 до 60 ppm кількість тетрахлоретилену і трихлоретилену зростає більш як в 4 рази, що підтверджує попередні наші припущення про ініціювання побічних реакцій у процесі прямого хлорування етилену.

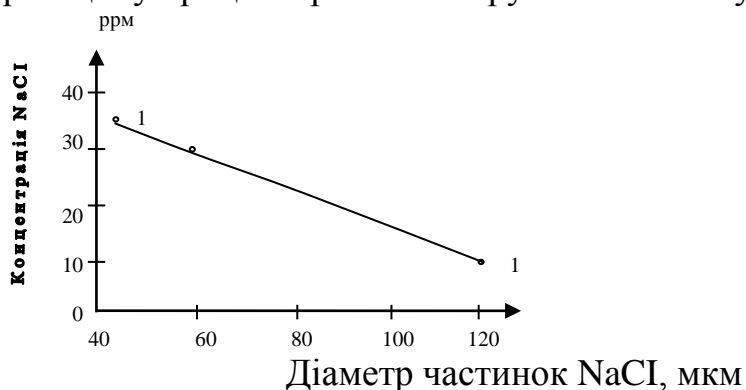


Рис 5. Залежність концентрації NaCl від діаметра частинок NaCl взятих для розчинення в дихлоретані:

Додатково нами було проведено дослідження залежності розчинності промотора реакції прямого хлорування NaCl від розміру частинок кухонної солі. Дані, які представлені в таблиці 2 і на рис.5. Як видно з рис.5 при зменшенні розміру кристалів кухонної солі з 120 до 40 мкм концентрація NaCl в ДХЕ зростає відповідно з 10 до 35 ppm. Це свідчить про те, що розчинність NaCl в ДХЕ залежить від дифузійних факторів.

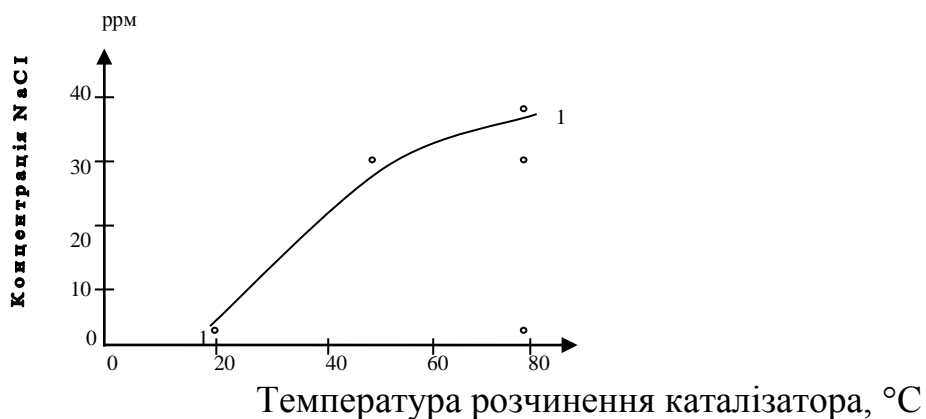


Рис 6. Залежність концентрації NaCl від температури розчинення каталізатора:

Крім того, нами було досліджено залежність розчинності NaCl-протора реакції прямого хлорування від температури. Дані представлені на рис.6 і в таблиці 2. Як видно з представленої залежності розчинність кухонної солі в ДХЕ зростає в 4 рази при збільшенні температури з 20 до 78°C. Це підтверджує наше припущення про те, що механізм розчинення NaCl в ДХЕ має дифузійний характер.

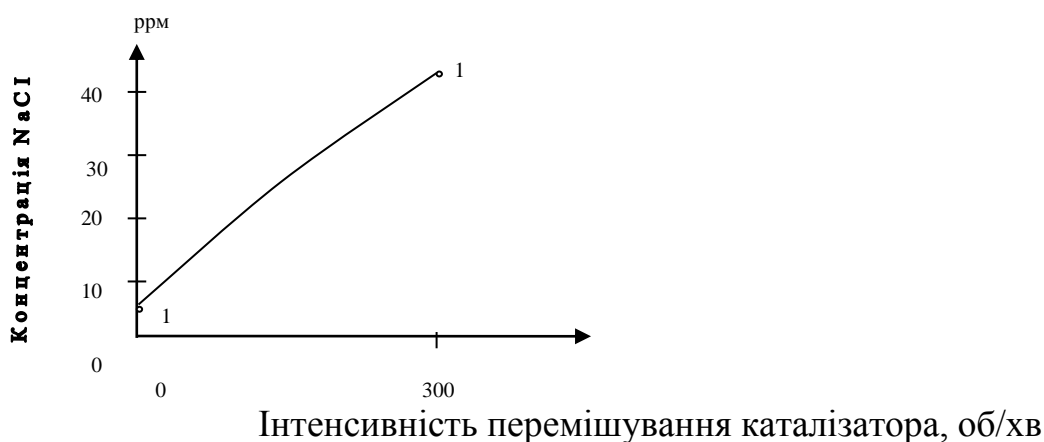


Рис 7. Залежність концентрації NaCl від інтенсивності перемішування каталізатора при його розчиненні:

Наші припущення підтверджують дані, представлені на рисунку 7. Де показано залежність концентрації NaCl в ДХЕ від інтенсивності перемішування при розчиненні каталізатора. Як видно з рисунка при зростанні інтенсивності перемішування кількість розчиненого (диспергованого) NaCl в ДХЕ збільшується більш як в 4 рази.

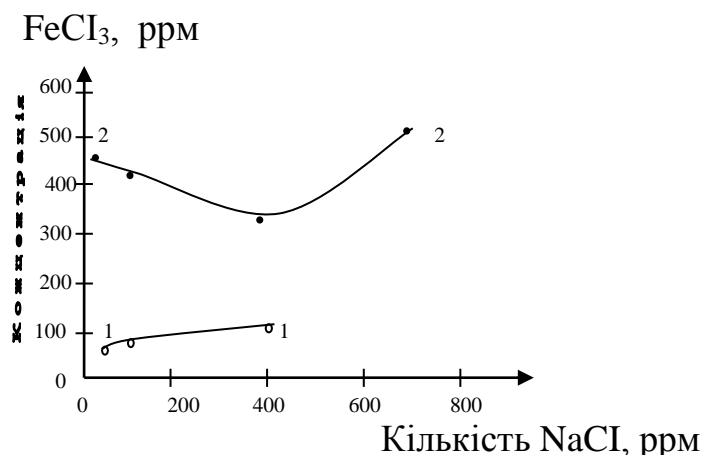


Рис 8. Залежність концентрації FeCl_3 від кількості NaCl взятої для розчинення в дихлоретані:

- 1 – величина концентрації FeCl_3 від кількості NaCl в дихлоретані при 1 годині розмішування;
- 2- величина концентрації FeCl_3 від кількості NaCl в дихлоретані при 2 годинах розмішування.

На рис.8 представлені залежності взаємного впливу на розчинення один одного каталізатора FeCl_3 і промотора NaCl в ДХЕ. Як видно з рис. 8 (крива 1), якщо час перемішування компонентів невеликий (1 год), то при зростанні концентрації NaCl концентрація розчиненого FeCl_3 зростає незначно з 50 до 100 ppm. Це свідчить про те, що в цих умовах ще не проходить утворення комплексу між NaCl і FeCl_3 (NaFeCl_4). В той же час при зростанні інтенсивності й часу перемішування компонентів до 2 годин (крива 2, рис.8) проходить інтенсифікація розчинення FeCl_3 , його концентрація збільшується до 400 ppm при 50 ppm NaCl (крива 2, рис.8). Але в подальшому зростання концентрації NaCl вище 50 ppm до 400 ppm приводить до деякого зменшення каталізатора FeCl_3 з 450 до 350 ppm. В подальшому концентрація FeCl_3 все таки зростає й досягає 500 ppm. Очевидно, що в 2 випадку йде утворення каталітичного комплексу по реакції 2,3 (NaFeCl_4). Це дає можливість збільшити концентрацію FeCl_3 і NaCl в ДХЕ. Співвідношення кількості Na до маси каталітичного комплексу складається як 1:10. Очевидно, що таке саме співвідношення концентрації між NaCl і FeCl_3 може бути досягнуто при розчиненні в ДХЕ, що і підтверджується даними таблиці 2 і графічними залежностями. Тобто співвідношення концентрації $\text{NaCl}:\text{FeCl}_3$ у ДХЕ досягається як 50:(500 – 1000) ppm, тобто 1:10 і більше.

При аналізі статистичних даних виявлено, що збільшення концентрації FeCl_3 вище 1000 ppm, та NaCl вище 50 ppm погіршує чистоту ДХЕ і збільшує кількість мікродомішок ЧХВ, трихлоретану, трихлоретилену і тетрахлоретилену. Збільшення температури до 100 °С, часу, інтенсивності перемішування та зменшення розміру частинок кристалічного NaCl до 63 мкм і менше, збільшує кінцеву концентрацію NaCl та FeCl_3 в ДХЕ в декілька раз.

В результаті вивчення взаємного впливу NaCl та FeCl₃ на кінцеву концентрацію їх в розчині 1,2-ДХЕ встановлено: що надлишок кількості NaCl вище 400 ppm, який подавали на розчинення, негативно впливає на кінцеву концентрацію FeCl₃ у дихлоретані, зменшує її до певної степені, але пізніше цей вплив нівелюється збільшенням часу та інтенсивності розчинення. Але надлишок нерозчиненого NaCl (приблизно 400-50=350 ppm), негативно впливає на процес та технологічне обладнання, приводить до корозії останнього і зниження чистоти 1,2 ДХЕ.

Література

1. Постійний технологічний регламент виробництва хлорвінілу. ВАТ “ОРІАНА”, № И-35/95, т. 1-535 ст. т. 2345 ст., ст. 25.
2. Ошин Л.А. “Промышленные хлорорганические продукты”, справочник, М. ”Химия”, 1978 г. стр. 150-152. (653 ст.).

Kurta S.A., Haber M.V., Mykytyn I.M.

АВТОРСЬКА ДОВІДКА

к.т.н. Курта Сергій Андрійович, доцент кафедри хімії природничого факультету Прикарпатського університету, 283400 м. Калуш вул. Малицька 7/кв.17, тел.:5-28-39.

д.т.н. Хабер Микола Васильович, професор кафедри хімії природничого факультету Прикарпатського університету, 283400 м. Калуш вул. Винниченка 4/кв.6, тел.:2-26-33.

Микитин Ігор Михайлович, студент групи Х-51 природничого факультету Прикарпатського університету, м.Калуш вул. Артемовського 24, тел.:4-29-62.

Курта С.А. ()

Хабер М. В. ()

Микитин І.М. ()