

ВИЗНАЧЕННЯ ІНІЦІУЮЧОГО ВПЛИВУ ХЛОРУ НА ПРОЦЕС ПІРОЛІЗУ 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ

Вступ

За останні роки значно зріс попит на такі продукти хлорорганічного синтезу, як хлорметан, 1,2-дихлоретан, метилхлороформ і особливо хлористий вініл, як основна сировина для синтезу одного з багатотонажних полімерів-поліхлорвінілу [1]. Сировиною для одержання вінілхлориду є 1,2-дихлоретан, який перетворюють в цільовий продукт, шляхом термічного піролізу. Згідно з технологічним регламентом [2] процес піролізу проводять при температурі 500-520^oC. На піроліз подають 1,2-дихлоретан з вмістом основного продукту не менше 99,5%, оскільки чистота 1,2-дихлоретану впливає на тривалість пробігу печей піролізу. Ступінь конверсії при цьому складає 50-60%. Температура реакції також впливає на ступінь конверсії, склад і кількість побічних продуктів реакції. Залежність ступеня конверсії від температури реакції піролізу показано в табл. 1.

Таблиця 1

Залежність ступеня конверсії 1,2-дихлоретану від температури

	Температура процесу, ^o C			
	520	525	530	535
Ступінь конверсії 1,2-дихлоретану, %	50	53,5	56,5	59,5

В основному стараються підтримувати температуру не більше 520^oC, тому що наступне підвищення температури приводить до значного збільшення кількості побічних продуктів реакції в бік утворення трихлоретану, тетрахлоретану, бензолу та інших хлорпохідних. В кінцевому результаті це понижує продуктивність установки і приводить до закоксування печей раніше за регламентований час.

Таким чином, знижуючи температуру і зберігаючи високу конверсію 1,2-дихлоретану, можна добитися збільшення виходу вінілхлориду і збільшення пробігу печей піролізу за рахунок зниження їх закоксування продуктами реакції [3]. Вдосконалення стадії піролізу 1,2-дихлоретану запропоновано здійснювати шляхом переходу від термічного процесу до ініційованого і пошуком нових інженерних рішень для утилізації тепла реакційних газів. На основі проведених експериментів в якості ініціатора для промислової реалізації було обрано хлор, як один з найбільш активних та доступних в даний час каталізаторів (табл.2).

Єдиний недолік хлору – високий вихід побічних продуктів нівелюється тим, що практично всі вони можуть бути перероблені в товарні продукти [4].

Основні показники термічного і ініційованого хлором процесів піролізу 1,2-дихлоретану подані в табл. 3.

Таблиця 2
Характеристика ініціаторів для процесу пролізу 1,2-дихлоретану

Ініціатор	Температура процесу, °С	Переваги	Недоліки
ЧХВ	480	легкість застосування, незначний вихід побічних продуктів	дороговизна ініціатора
ЧХВ+гексахлоретан	430-470	легкість застосування, незначний вихід побічних продуктів	дороговизна ініціатора
Коронний розряд	300	низька температура процесу, відсутність продуктів взаємодії з ініціатором	складне апаратурне оформлення, помітне утворення ацетилену
NO+Cl ₂	380-420	висока конверсія 1,2-дихлоретану	необхідність спеціальної обробки абгазів
Хлор	370-420	висока конверсія 1,2-дихлоретану	значний вихід побічних продуктів
Кисень	370-410	висока конверсія 1,2-дихлоретану	горіння продуктів реакції

Таблиця 3

Порівняльна характеристика термічного та ініційованого хлором піролізу

Показники процесу	Піроліз 1,2-дихлоретану	
	Термічний	Ініційований
Температура, °С	500-520	400-420
Ступінь конверсії 1,2-ДХЕ, %	50	70
Кількість смолистих речовин, що утворюються, від поданого на піроліз 1,2-ДХЕ, % (мас.)	0,3-0,4	0,03
Ступінь конверсії вінілхлориду, %	0,25	0,10
Вміст в продуктах реакції ацетилену, %	0,04	0,03
Вміст в продуктах реакції бензолу, %	0,04	Сліди

Порівняння основних показників термічного і ініційованого хлором піролізу показує переконливу перевагу останнього [5].

Експериментальна частина

Процес дегідрохлорування 1,2-дихлоретану проводили на установці, яка схематично зображена на рисунку 1. Досліди проводили в реакторі диференційного типу з мішалкою. Частота обертання останньої підтримувалася постійною і становила 1500 хв⁻¹. Хлорований 1,2-дихлоретан заливали в мірник 2. Реактор 4 і мірник 3 були оснащені кожухами, з допомогою яких

проводилося нагрівання реактора і випарника до необхідної температури. У всіх дослідах температура у випарнику підтримувалася на рівні 210-220^oС, що дозволяло подавати в реактор перегріту пару 1,2-дихлоретану. Температура в реакторі підтримувалася на рівні 400, 450, 480^oС. При досягненні у випарнику і реакторі необхідної температури на електролізер 1, заповнений розчином NaOH, подавали струм. Силу струму регулювали з допомогою блоку живлення електролізера 5. Швидкість підведення 1,2-дихлоретану складала 8 мл/год та 14 мл/год, що відповідала часу перебування 1,2-дихлоретану в реакторі 20с і 10с. Газ піролізу з реактора 4 гартували в колоні 6 шляхом зрошування водою з мірника 7. Одночасно з охолодженням пірогазу відбувалася абсорбція хлористого водню з утворенням слабкої соляної кислоти. Остання разом з продуктами конденсації збиралася в нижній частині колони 6. Несконденсовані продукти, які в основному склалися з вінілхлориду та парів 1,2-дихлоретану, пропускали через осушувальну колону, заповнену прокаленим хлоридом кальцію, і збирали в приймачі. Після виходу на режим проводилася попередня обкатка установки на протязі однієї години. Після цього проводилися досліди тривалість яких становила 60 хв. Під час проведення дослідів вимірювали температуру у випарнику і реакторі, подачу вихідного 1,2-дихлоретану, кількість отриманих продуктів.

Метод визначення ступеня конверсії 1,2-дихлоретану на установці піролізу базується на аналітичному визначенні масової частки хлористого водню у водному і органічному шарі продуктів реакції [6]. Зібрані в нижній частині реактора водну і органічну фази відділяють одну від одної з допомогою ділильної лійки. Органічний шар зливають у стакан і зважують, а водну фазу переносять в мірну колбу ємністю 250 мл і відтитровують соляну кислоту 0,1n розчином NaOH. Розрахунок ступеня конверсії проводять за формулою (1):

$$\alpha = \frac{99}{36,5} \frac{g_1}{g_2} 100 \% \quad (1)$$

де 99 - молярна маса 1,2-дихлоретану, г/моль;

36,5- молярна маса хлористого водню, г/моль;

g_1 -сумарна масова частка хлористого водню у водному і орг. шарі, г;

g_2 -масова витрата 1,2-дихлоретану поданого в реактор, г.

Метод визначення вмісту хлору в 1,2-дихлоретані базується на здатності хлору окислювати йодид-йон до елементарного йоду, який відтитровують тіосульфатом натрію.

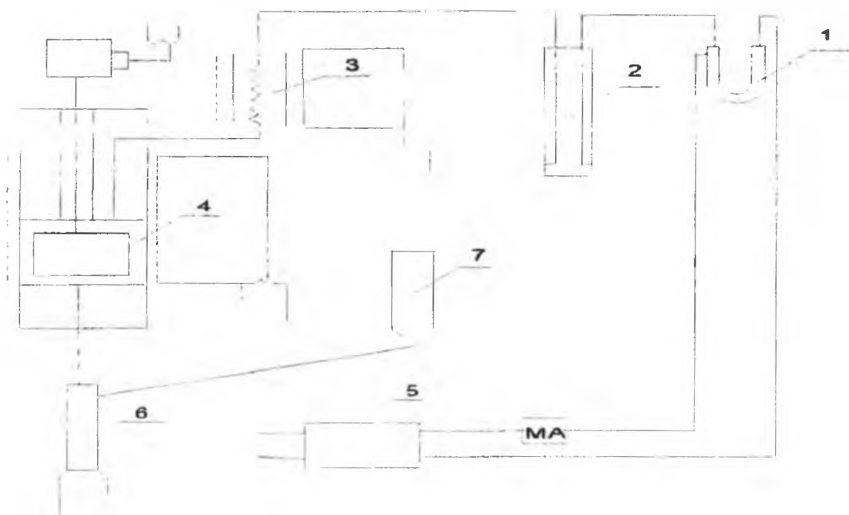


Рис.1 Принципова схема лабораторної установки піролізу 1,2-дихлоретану 1-електролізер, 2-мірник 1,2-дихлоретану, 3-випарник, 4-реактор, 5-блок живлення електролізера, 6-насадочна колона, 7-мірник води

Результати та обговорення

Для початку була досліджена конверсія 1,2-дихлоретану в залежності від температури та часу контакту парів 1,2-дихлоретану на лабораторній установці піролізу. Температура реакцій вибиралася в межах від 450 до 520⁰С, яка не перевищувала встановленої регламентом. В табл. 4 наведена залежність конверсії від температури при зміні часу контакту.

Таблиця 4

Залежність ступеня конверсії 1,2-дихлоретану від тривалості контакту та температури

Тривалість контакту, с	Ступінь конверсії 1,2-дихлоретану, %		
	450 ⁰ С	470 ⁰ С	520 ⁰ С
10	17,1	27,1	50,2
20	25,4	30,6	56,4
30	27,9	37,4	60,7
40	31,2	43,8	66,1
50	33,7	46,7	70,6
60	40,1	48,2	70,2

При збільшенні часу контакту при тих самих температурних умовах, відбувається збільшення конверсії 1,2-дихлоретану з 25% до 40% при

температурі 450⁰С і з 50% до 70% при температурі 520⁰С. При цьому тривалість контакту збільшується з 10 с до 60 с для обох випадків і усіх кривих. Таким чином оптимальний час контакту знаходиться в межах 20-30 с, а при кожному його зростанні на 10 с конверсія дихлоретану в середньому збільшується на 10% (див.рис.2).

Але в ході експерименту було визначено, що при зростанні часу контакту більше за 20 с, і температури піролізу вище 480⁰С відбувається утворення значної кількості та побічних продуктів широкого діапазону. Це приводить до зниження виходу цільового продукту, і ускладнює його очистку. Тому для подальшого дослідження піролізу з використанням в якості ініціатора газоподібного хлору була обрана температура в діапазоні 400-480⁰С і тривалість контакту 10-20 секунд. Для виявлення ініціюючої дії хлору була досліджена залежність конверсії 1,2-дихлоретану від кількості хлору в діапазоні від 0,1 до 1,0 % (об.) при різних температурах. Результати експерименту подані в табл.5

З табл.5 видно, що при збільшенні кількості хлору з 0,1 до 1,0% конверсія дихлоретану в середньому зростає на 50-70%, тобто в 3-7 разів більша ніж при термічному піролізі. Конверсія також зростає при збільшенні температури. Подальше збільшення кількості хлору не приводить до зростання конверсії ДХЕ; при цьому крива конверсії (див.рис.3) не змінює свого положення. За тих самих обставин крива піролізу при 400⁰С більш крута ніж інші, тобто навіть при малому вмісті хлору, конверсія велика.

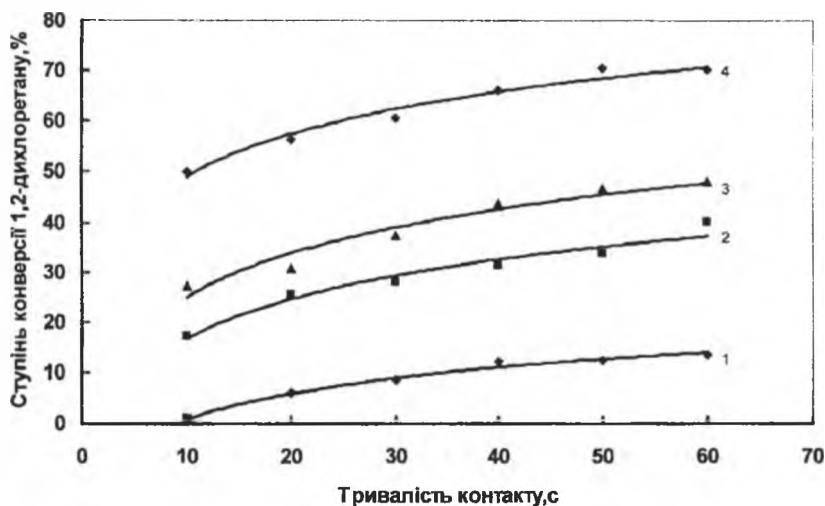


Рис.2. Залежність ступеня конверсії від температури та тривалості контакту 1-400⁰С, 2-450⁰С, 3-470⁰С, 4-520⁰С

Якщо для порівняння побудувати криві піролізу, коли початкова конверсія 1,2-дихлоретану приблизно рівна для всіх температур, то звідси витікає наступне: при 400⁰С процес піролізу досягає максимальної конверсії за дихлоретаном при низьких концентраціях хлору 0,35% (об.) Для 450 і 480⁰С конверсія дихлоретану набуває максимального значення тільки при концентрації хлору 0,6 - 0,7 % (об.) як ініціюючої добавки (див.рис.4). Очевидно, це пов'язано з більш сприятливою для цього процесу температурою і часом контакту, який не перевищує 20 с, що запобігає швидкому закоксуванню печей піролізу та утворенню побічних продуктів.

Таким чином, з наведених даних випливає, що на початковій стадії процес піролізу відбувається більш інтенсивно при 400⁰С при малих концентраціях хлору.

Таблиця 5

Результати дослідження піролізу 1,2-дихлоретану з використанням хлору

Температура піролізу, ⁰ С	Тривалість контакту, с	Початкова конверсія ДХЕ, %	Концентрація хлору, % (об.)	Повна конверсія ДХЕ, %
400	20	1	0,15	41,02
			0,28	46,79
			0,35	57,24
			0,47	52,76
			0,50	57,67
			0,82	695,20
450	20	11	0,91	70,05
			0,16	48,51
			0,21	39,34
			0,36	58,40
			0,45	58,83
			0,53	70,45
480	20	31	0,75	75,06
			0,97	85,00
			0,15	54,64
			0,21	65,80
			0,27	71,71
			0,43	76,82
			0,76	85,42

Висновки

1. В результаті проведеної роботи було досліджено залежність ступеня конверсії 1,2-дихлоретану від температури і тривалості контакту без використання в якості ініціатора хлору. При збільшенні температури від 400 до 520⁰С конверсія дихлоретану на кожні 50 градусів зростає приблизно на 20%. При збільшенні тривалості контакту від 10 до 60 секунд конверсія дихлоретану зростає на 10%, досягаючи в обох випадках максимального значення 75% при значному закоксуванні печей піролізу.

2. При дослідженні піролізу 1,2-дихлоретану з використанням в якості ініціатора хлору було показано, що кількість хлору, яка необхідна для досягнення максимальної конверсії дихлоретану при 400⁰С складає 0,35% (об.), а при 450-480⁰С вміст хлору повинен становити 0,75% (об.), при однаковій початковій конверсії дихлоретану без використання хлору.

3. Рекомендується проводити ініційований піроліз 1,2-дихлоретану при вмісті хлору не більше 0,35% (об.) за температури 400-450⁰С. За даних умов можна добитися високої конверсії 1,2-дихлоретану, котра становить 85%, що на 20% більше, ніж при звичайному термічному піролізі, та одночасно знизити коксоутворення у печах пролізу, тим самим збільшивши тривалість їх пробігу між регенераціями.

1. Мамедов М. Винилхлорид.-Баку, 1964.-128с.
2. Технологічний регламент виробництва вінілхлориду та дихлоретану. "Оріана", 1978.-980с.
3. Капкин П.Д., Савинецкая Г.А., Чапурин Е.И. Технология органического синтеза.- М.:Мир,1978.-648с.
4. Авергьян М.Г. Разработка малоотходной ресурсосберегающей технологии получения винилхлорида из этилена по сбалансированной схеме: Авторефер. дис... канд.хим.наук:М., 1988.-24с.
5. Способ получения ВХ. Экспрес-информация// Хлорная промышленность.-1987.-№3.
6. Промышленные хлорорганические продукты./ Под ред.Л.А.Ошина.-М.:Химия, 1978.-652с.

Kurta S., Lytsiv V. Investigation of the chlorine initiation effect on process of pyrolysis of 1,2-dichloroethane. Investigation of the chlorine initiation effect on 1,2-dichloroethane degree of conversion has been determined. In the frame of experiment acceptable concentration of chlorine for 1,2-dichloroethane was shown. Tabl.5, Fig. 4, Litr. 6.

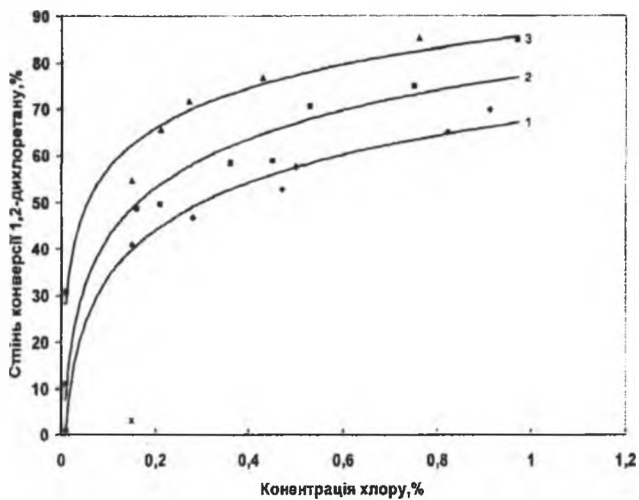


Рис.3. Залежність ступеня конверсії 1,2-дихлоретану від концентрації хлору: 1-400⁰С, 2-450⁰С, 3-520⁰С

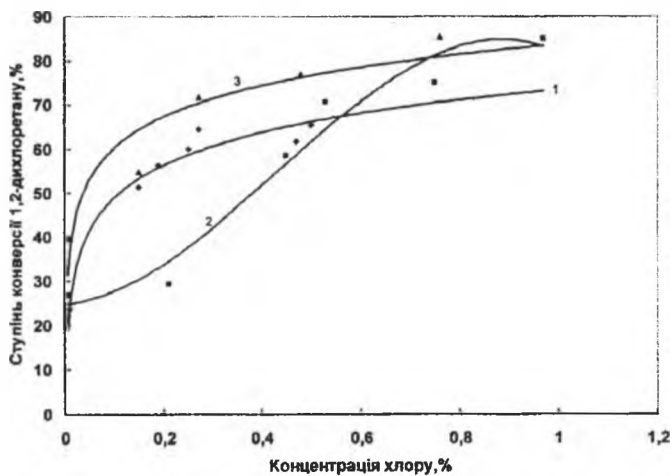


Рис.4. Залежність ступеня конверсії від концентрації хлору 1-400⁰С, 2-480⁰С, 3-520⁰С