

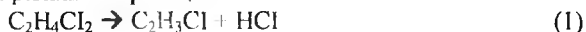
Сергій Курта, Микола Хабер, Ігор Микитин

## ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ІНГІБУЮЧИХ ДОБАВОК БЕНЗОЛУ ТА ГЕКСАХЛОРБЕНЗОЛУ НА ПІРОЛІЗ 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ

### Вступ

У діючому виробництві вінілхлориду збалансованим методом однією з основних є стадія піролізу 1,2-дихлоретану (ДХЕ), продуктами якої є вінілхлорид (ВХ), хлороводень і непрореагований 1,2-дихлоретан.

Поступаючий на піроліз 1,2-дихлоретан підігрівается, випаровується, перегрівається і при температурі 500-520<sup>0</sup>С та тиску 25 атм піддається піролізу за наступним рівнянням реакції:



Одночасно з основною реакцією розпаду дихлоретану з утворенням вінілхлориду проходить ряд бічних реакцій. Піролізу піддається 45-60 % ДХЕ. При конверсії ДХЕ більше 60 % значно зростає вихід бічних продуктів і відбувається інтенсивне коксоутворення. Тому потужність виробництва ВХ визначається фактично часом роботи печей піролізу між регенераціями. Час роботи печей збільшується при зменшенні утворення коксу, що можливо при пониженні температури піролізу на 70<sup>0</sup>С. Зниження температури можливе за рахунок застосування технології ініційованого піролізу. Це дозволяє зберегти ступінь конверсії 1,2-дихлоретану на рівні 50 % при зменшенні температури піролізу до 430-450<sup>0</sup>С (проти 500-520<sup>0</sup>С за відомою технологією) [1, с.43].

Для вивчення нової технології на стадії піролізу виробництва вінілхлориду, де в якості інгібуючої добавки можуть застосовуватись як тверді, так і рідкі відходи виробництва чогирихлористого вуглецю (ЧХУ) та перхлоретилену (ПХЕ), було поставлене завдання дослідити вплив добавки (бензолу, гексахлорбензолу (ГХБ) на ступінь конверсії дихлоретану.

### Експериментальна частина

Процес дегідрохлорування дихлоретану проводиться на установці, яка схематично зображена на рис 1. У досліді використовували реактор диференціального типу з мішалкою. Частота обертів підтримувалась

постійною і становила 1500 об./хв. Дихлоретан у суміші із інгібітором заливався в мірник 2, реактор 4 і випарник 3 були забезпечені кожухами, за допомогою яких відбувався нагрів реактора і випарника до заданої температури. Регулювання і підтримування температури в обох апаратах відбувалось автоматично. У досліді температура у випарнику підтримувалася на рівні 210-220°C, що дозволяло подавати в реактор перегріту пару дихлоретану. Температура в реакторі підтримувалась на рівні 500(±2)°C. При досягненні у випарнику і реакторі заданої температури, на електролізер 1, наповнений 1н. розчином NaOH подавали напругу. Силу струму, що подавали на електролізер, регулювали з допомогою блоку живлення електролізера 5. Водень, що виділявся в електролізері, витісняв еквівалентну кількість 1,2-дихлоретану з мірника 2 і подавався у випарювач 3.

У всіх дослідях надходження дихлоретану підтримувалась постійною і становила 12 мл/год, що відповідало 18-20с перебування ДХЕ в реакторі [2,с.156].

Виходячи з реактора 4, пірогаз піддається гартуванню у заповненій насадкою колоні 6, шляхом орошення холодною водою з мірника 7. Одночасно з охолодженням пірогазу, відбувалась абсорбція хлористого водню водою з утворенням слабкої соляної кислоти. Остання разом із сконденсованими продуктами, збиралась в нижній частині колонки 6. Несконденсовані продукти, що складаються в основному з винілхлориду і випарів дихлоретану, пропускали через осушувальну колону, заповнену прокаленим хлоридом кальцію, і збирали в збірнику. Після виходу на технологічний режим проводились попередні випробування установки на протязі 1 год. Потім проводили дослиди. При їх проведенні контролювалась температура у випарнику і реакторі, виграта вихідного дихлоретану і кількість отриманих продуктів [3,с.35].

Метод визначення ступеня конверсії 1,2-дихлоретану оснований на аналітичному визначенні масової частки хлороводню у водному і органічному шарі продуктів реакції

Зібрані у нижній частині колонки органічну і водну фази відділяють одну від одної за допомогою дільної воронки. Органічний шар зливали в склянку і зважували, а водну фазу переносили в мірну колбу місткістю 250 мл і відтитровували соляну кислоту 0,1н розчином NaOH.

Конверсію ДХЕ розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{99}{36,5} \frac{g_1}{g_2} 100\% \quad (2)$$

де 99 – молекулярна маса дихлоретану, г;  
 36,5 – молекулярна маса хлороводню, г;  
 $g_1$  – сумарна масова частка хлористого водню у водному і органічному шарі, г;  
 $g_2$  – масова витрата 1,2-дихлоретану, поданого в реактор, г.

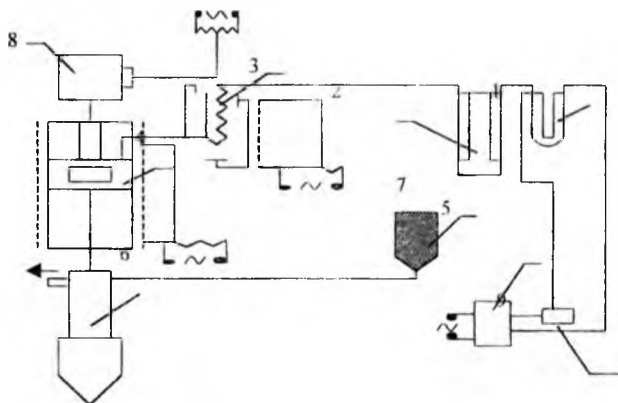


Рис. 1. Схема установки піролізу 1,2-дихлоретану:

1 – електролізер; 2 – мірник дихлоретану; 3 – випарювач; 4 – реактор; 5 – блок живлення; 6 – насадочна колона; 7 – мірник води; 8 – електродвигун з мішалкою; 9 – міліамперметр

### Результати та обговорення

У промислових умовах у дихлоретані, що направляється на стадію піролізу, масова частка бензолу наближається до 1 %. З метою виявлення інгібуючої дії бензолу, досліджувався вплив його концентрації у дихлоретані на процес дегідрохлорування.

Вихідний дихлоретан, що застосовувався у всіх дослідях, мав склад за масою:

|                         |          |
|-------------------------|----------|
| чотирихлористий вуглець | 0,0516 % |
| бензол                  | 0,0016 % |
| 1,1,2-трихлоретилен     | 0,0588 % |
| хлороформ               | 0,1129 % |
| перхлоретилен           | 0,1039 % |
| дихлоретан              | 99,690 % |

Спочатку були проведені зрівнювальні досліді по термічному піролізу дихлоретану без добавок. Потім в аналогічних умовах проводились досліді з добавками. Бензол подавався в кількості від 0,04 до 2 %. Отримані результати зведені в табл.1 З табл.1 видно, що додавання бензолу в кількості 0,05 % знижує ступінь конверсії приблизно від 52 до 47 %.

Таблиця 1

Вплив добавки на ступінь конверсії дихлоретану

| Назва добавки                   | Кількість добавки, % | Середня ступінь конверсії, % |
|---------------------------------|----------------------|------------------------------|
| Вихідний дихлоретан без домішок | 0                    | 51,60                        |
| Бензол                          | 0,04                 | 48,91                        |
|                                 | 0,06                 | 47,83                        |
|                                 | 0,15                 | 46,53                        |
|                                 | 0,85                 | 47,54                        |
|                                 | 1,18                 | 51,05                        |
|                                 | 2,00                 | 51,33                        |

Конверсія ДХЕ, %

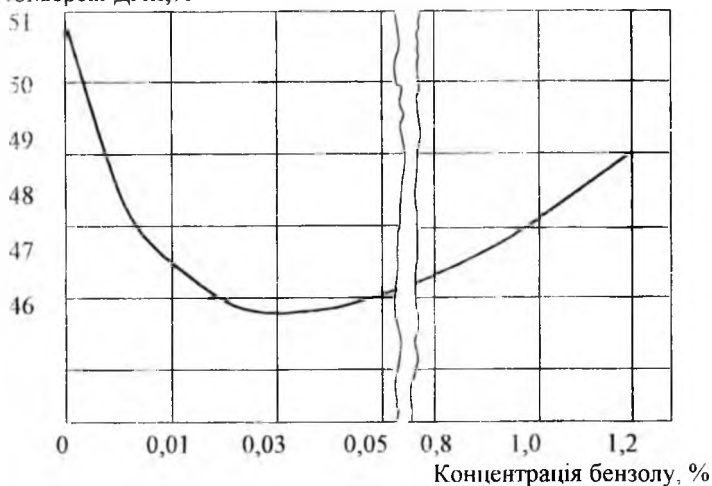


Рис.2. Залежність ступеня конверсії 1,2-дихлоретану від масової частки бензолу

На рис.2 показана залежність ступеня конверсії ДХЕ від масової частки бензолу. Видно, що бензол проявляє інгібуючу дію в межах масової частки від 0,02 до 0,5 %. Подальше збільшення масової частки бензолу (0,8-2 %) у вихідному дихлоретані практично не впливає на ступінь перетворення. Додавання 0,15 % бензолу зменшує ступінь конверсії до 46 %. Враховуючи, що у промислових умовах бензол постійно присутній (до 1 %) в дихлоретані, котрий направляють на піроліз, а також близькі температури кипіння бензолу та ДХЕ, то для виключення інгібуючої дії необхідна ефективна система очистки. При цьому потрібно мати на увазі, що така система повинна забезпечити масову частку бензолу у вихідному продукті на рівні 0,01 – 0,02 %.

У виробництві чотирихлористого вуглецю і перхлоретилену утворюються висококиплячі відходи. В якості основного компоненту вони містять гексахлорбензол (не менше 50 %), а також гексахлоретан (ГХЕ), гексахлорциклогексан (ГХЦ), перхлоретилен і інші хлорорганічні відходи. З метою дослідження можливості використання, як твердих, так і рідких хлорорганічних відходів, вивчали вплив гексахлорбензолу на ступінь перетворення дихлоретану [4,с.93]

Кубова рідина відходів може мати різний склад у масових частках: ЧХВ-3,6 %; ПХЕ-8,1 %; ГХЕ-9,1 %; гексахлорбутадієн - 4,7 %; ГХБ -72,9 %; ГХЦ-1,6 %. Досліджувались суміші гексахлорбензолу в дихлоретані у межах масової долі 0,05-0,25 %.

У табл.2 приведені результати впливу добавки гексахлорбензолу на ступінь конверсії дихлоретану. Аналіз отриманих даних показує, що при дослідженні процесу дегідрохлорування дихлоретану в присутності гексахлорбензолу, додавання його в кількості 0,05 %, знижує ступінь конверсії з 49,74 % до 34,06 %, при цьому зі збільшенням масової частки ГХБ, ступінь перетворення падає (рис. 3).

Таблиця 2

Вплив добавки гексахлорбензолу на ступінь конверсії дихлоретану

| Назва добавки   | Кількість добавки, % | Середня ступінь конверсії, % |
|-----------------|----------------------|------------------------------|
| Гексахлорбензол | 0,05                 | 34,06                        |
|                 | 0,15                 | 32,07                        |
|                 | 0,20                 | 31,11                        |
|                 | 0,25                 | 29,95                        |

З цих даних випливає, що у гексахлорбензолу сильніше виражені інгібуючі властивості, ніж у бензолу.

Конверсія ДХЕ, %

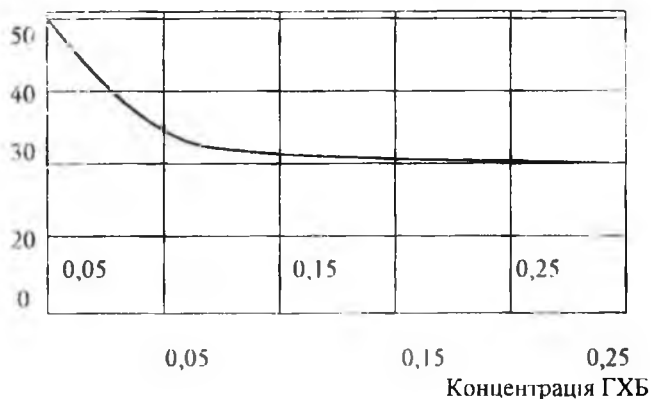


Рис.3. Залежність ступеня конверсії 1,2-дихлоретану від масової частки гексахлорбензолу

### Висновки

1. На процес дегідрохлорування дихлоретану інгібуючу дію зумовлює наявність бензолу. При внесенні у вихідний дихлоретан 0,02 - 0,5 % бензолу ступінь конверсії падає до 47 - 49 %. Вміст бензолу вище 0,8 % у дихлоретані не впливає на ступінь конверсії дихлоретану.

2. При дослідженні процесу дегідрохлорування в присутності гексахлорбензолу, додавання його в кількості 0,05 % знижує ступінь конверсії з 49,97 до 34,06 %, а з підвищенням масової частки гексахлорбензолу у вихідному 1,2-дихлоретані знижується ступінь чертворення дихлоретану до 29 %.

1. Капкин П.Д., Савинецкая Г.А., Чапурин Е.И. Технология органического синтеза - М. Мир, 1978 - С 43.
2. Азингер Ф. Химия и технология олефинов.- М: Нефть Горнотоплив-промиздат, 1972.- С.156.
3. Технологічний регламент виробництва вінілхлориду і дихлоретану "Оріана".-1978.- С.35.
4. Справочник.Промышленные хлорорганические продукты /под ред. Л.А.Ошина. М: Химия, 1978. - С 93.

Kurta S., Haber M., Mykytyn I. Investigation of the influence inhibitors -- benzene and hexachlorbenzene on the 1,2-dichlorethane decomposition. This work was made for the investigation of the inhibitors influence on the 1,2-dichlorethan decomposition. To study influence benzene and hexachlorbenzene on the 1,2-dichlorethane thermal decomposition. To state the inhibitory effect of the benzene - 0,05-1 % on the decrease conversion of the 1,2-dichlorethane thermal decomposition. Fig.3.Tabl.2.Litr.4.