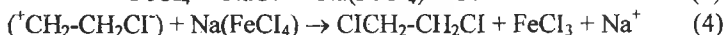
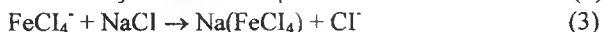
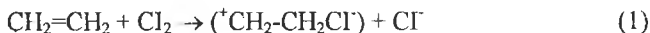


Ігор Микитин, Сергій Курта, Микола Хабер

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ХЛОРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ

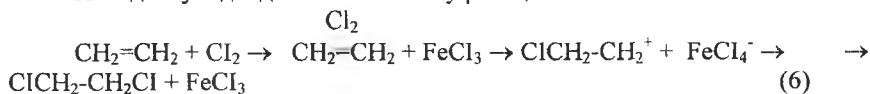
Вступ

В діючому виробництві хлорвінілу ВАТ „Лукор” 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 – ферум (III) хлориду та промотора – натрій хлориду. При цьому проходять наступні реакції:



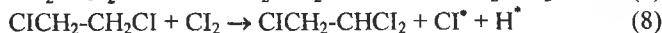
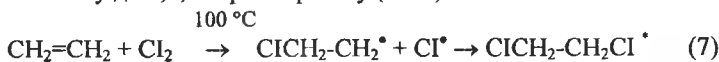
Механізм каталізуючої дії полягає в електрофільному приєднанні хлору до етилену з утворенням π і δ комплексів, а також в утворенні каталітичного комплексу між каталізатором і промотором. Таким чином ферум (III) хлорид разом із натрій хлоридом є носієм іонів хлору в реакції приєднання [1].

На відміну від відомого механізму реакції:



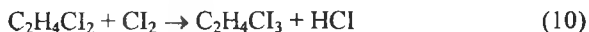
ми вважаємо, що на другому етапі каталітичний комплекс ферум (III) хлориду переходить в каталітичний комплекс із натрій хлоридом донорно-акцепторного типу: $\text{Na}(\text{FeCl}_4)$ реакція №3. При чому регенерація каталізатора та промотора проходить по ходу реакції.

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



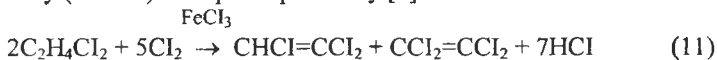


Можливий також іонний механізм заміщеного хлорування вже утвореного 1,2-ДХЕ в 1,1,2-трихлоретан:



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

Окрім цього, при надлишку хлору і ферум (III) хлориду, може протікати реакція заміщення водню в дихлоретані, з утворенням трихлоретилену (ТХЕтл) й тетрахлоретилену [2]:



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

Експериментальна частина

Нами було досліджено розчинність чистого натрій хлориду в залежності від ступеня помолу частинок кристалічної кухонної солі. Для помолу використовувався шаровий лабораторний млин. Після закінчення помолу порошок натрій хлориду 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.

Наступним кроком була зміна температури розчинення натрій хлориду в діапазоні 50-78 °С і визначення зміни концентрації розчиненого натрій хлориду в дихлоретані.

Також ми вивчили вплив інтенсивності перемішування компонентів у дихлоретані при нагріванні на їх розчинність.

Результати та обговорення

Результати проведених досліджень зібрані в табл. 1.

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

Таблиця 1

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

№	Діаметр частинки NaCl, мкм	Температура розчинення катализатора, °С	Швидкість обертання мішалки при розчиненні катализатора, об/хв	Концентрація NaCl		
				задана, ррм	визначена аналітичним шляхом, ррм	визначена ваговим способом, ррм
1	120	78	300	400	10,8	15,4
2	63	78	150	400	30,6	31,2
3	45	78	300	400	35,6	40,2
4	63	78	300	29,6	1,28	1,2
5	63	78	300	39,9	2,03	2,31
6	63	50	300	397	30,6	31,2
7	63	20	300	400	2,9	2,99
8	63	78	300	397	36,6	37,0
9	63	78	300	100	5,5	5,8
10	63	78	300	700	40,9	45,3
11	63	78	6/ш	700	5,1	5,2

Враховуючи, що помол агломератів NaCl проводився на шаровому млині, (4 год.), де вміст фракцій після помолу складав: 45 мкм – 20%, 63 мкм – 65%, 120 мкм – 15%, було прийнято рішення всі інші досліди проводити із фракцією NaCl – D=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 ррм до 30,6 ррм і досягала максимального значення 36,6-37,0 ррм 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=150-300 об/хв (дослід 2, 10, 11), табл. 1.

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

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

Додатково нами було побудовано графічну залежність розчинності промотора реакції прямого хлорвання NaCl від розміру частинок кухонної солі, дані яких представлені в табл. 1 і на рис.1.

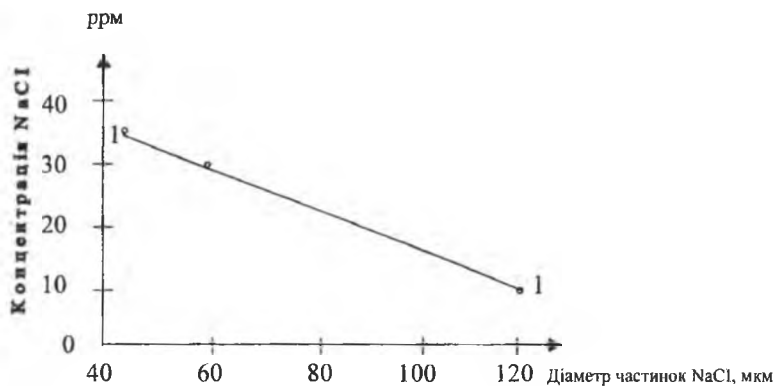


Рис 1. Залежність концентрації NaCl від діаметра частинок NaCl взятих для розчинення в дихлоретані.

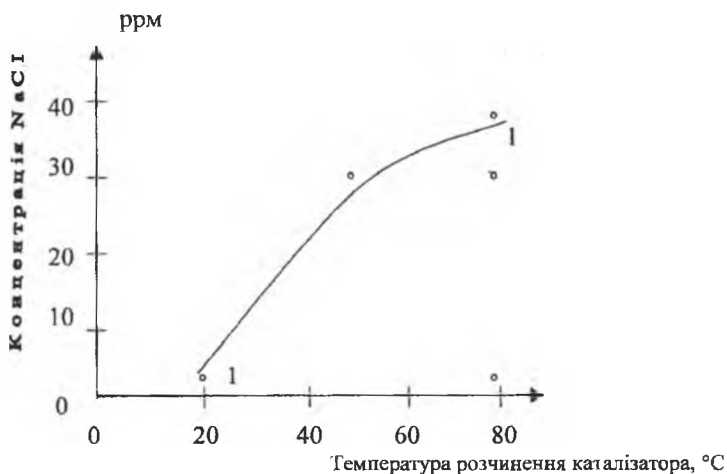


Рис 2. Залежність концентрації NaCl від температури розчинення каталізатора.

Як видно з рис.1 при зменшенні розміру кристалів кухонної солі з 120 до 40 мкм концентрація NaCl в ДХЕ зросла відповідно з 10 до 35 ppm. Це свідчить про те, що розчинність NaCl в ДХЕ залежить від дифузійних факторів.

Крім того, нами було побудовано графічну залежність розчинності NaCl-промотора реакції прямого хлорування від температури. Дані представлені на рис.2 і в табл. 1.

Як видно з представленої залежності на рис.2, 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 складний характер.

Наші припущення підтверджують дані, представлені на рис. 3. Де показано залежність концентрації NaCl в ДХЕ від інтенсивності перемішування при розчиненні каталізатора.

Як видно з рис.3, при зростанні інтенсивності перемішування кількість розчиненого (диспергованого) NaCl в ДХЕ збільшується більш як в 4 рази.

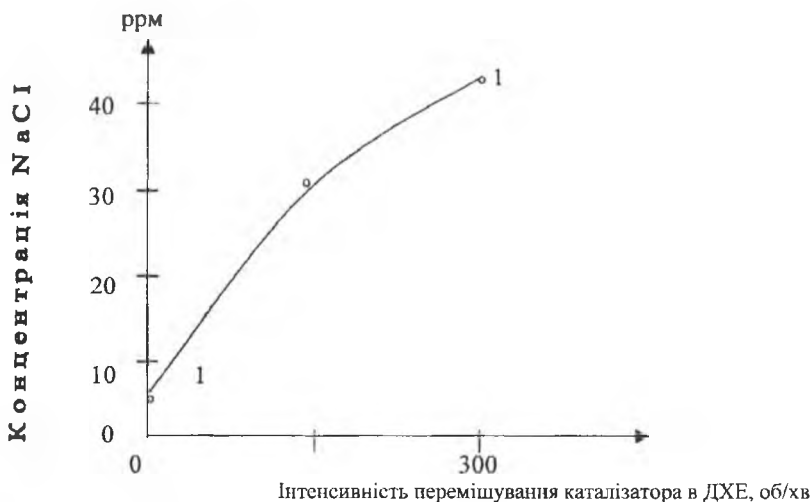


Рис 3. Залежність концентрації NaCl від інтенсивності перемішування каталізатора при його розчиненні.

Висновки

При аналізі статистичних даних виявлено, що збільшення концентрації NaCl вище 50 ppm погіршує чистоту ДХЕ і збільшує кількість мікродомішок ЧХВ, трихлоретану, трихлоретилену і тетрахлоретилену.

Збільшення температури до 100°C, інтенсивності перемішування та зменшення розміру частинок кристалічного NaCl до 63 мкм і менше, збільшує кінцеву концентрацію NaCl в ДХЕ в декілька раз.

Рекомендовано підтримувати оптимальну концентрацію промотора хлористого натрію в технологічному процесі прямого хлорування етилену на рівні 45-55 ppm.

1. Постійний технологічний регламент виробництва хлорвінілу. ВАТ "Лукоор".-1995.- с. 117.
2. Справочник.Промышленные хлорорганические продукты./под ред. Л.А. Ошина. М. Химия, 1978. - с.78.

Kurta S.A., Haber M.V., Mykytyn I.M. Investigation of the process of the catalytic chlorinating of ethylene. The analysis was carried out and research of dependence of solubility is sodium of chloride as promoter of the catalyst of the direct chlorinating of ethylene in 1,2 – dichlorethane from the degrees of growing shallow of crystalline are sodium of chloride, from the temperature of dissolution, from intensity of interfusion. The positive influencing of all explored parameters of process is shown on the increase of concentration of dissolved sodium of chloride in 1,2 – ДСЕ. Tabl.1, Fig. 3, Litr.2.