

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

ШПАРИЙ МИКОЛА ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 547.412.23.07; 541.128.1. 661.723.2

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ХЛОРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ

спеціальність 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Автореферат

дисертації на здобуття наукового

ступеня кандидата технічних наук

Львів – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка»
Міністерства освіти і науки України та ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ», м.Калуш,
Івано-Франківської обл.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Старчевський Володимир Людвікович,
Національний університет «Львівська політехніка»
професор кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Попов Євген Вадимович,
Інститут хімічних технологій Східноукраїнського
національного університету ім.В.Даля, м.Рубіжне,
завідувач кафедри екології та технології полімерів

кандидат технічних наук, доцент
Микитин Ігор Михайлович,
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім.
В.Стефаника», м.Івано-Франківськ, доцент кафедри хімії

Захист відбудеться «7» травня 2021р. о 15 годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка»
(79013, м.Львів, пл.Св.Юра 3/4, 8 корп., ауд.339).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного універси-
тету «Львівська політехніка» (79013, м.Львів, вул.Професорська, 1)

Автореферат розісланий «5 » квітня 2021 року

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07, д.т.н., проф.

Б.О. Дзіняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. При виробництві 1,2-дихлоретану і вінілхлориду на ТОВ «Карпатнафтохім» в м. Калуші за збалансованою схемою 1,2-дихлоретан одержують окисним хлоруванням та прямим хлоруванням етилену шляхом приєднання хлору по подвійному зв'язку. У процесі прямого хлорування етилену газоподібним хлором в середовищі рідкого 1,2-дихлоретану під тиском (3-4) $\times 10^5$ Па і температурі 353-389 К реакція приєднання перебігає в присутності каталізатора хлориду заліза (III) та промотора реакції—натрій хлориду.

Незважаючи на достатньо високу селективність утворення дихлоретану (ДХЕ) (98-99%) при практично 100% конверсії етилену, в цьому процесі утворюються побічні продукти, такі як трихлоретан (ТХЕ), чотирихлоретан, перхлоретилен, хлороформ та ін. При продуктивності виробництва дихлоретані 240 000 тонн/рік кількість побічних продуктів складає 2400-3600 тонн/рік. Всі ці побічні продукти після виділення ректифікацією основного продукту направляються на спалювання при 1600 К з утворенням суміші газів – двоокису вуглецю, хлористого водню та водяної пари, які після спалювання нейтралізуються водним розчином гідрооксиду натрію, що створює додатковий негативний вплив на довкілля. Тому пошук шляхів удосконалення технології хлорування з метою зменшення кількості побічних продуктів залишається актуальною задачею.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана в межах науково-дослідних робіт кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка»: «Створення екотехнологій та їх інтенсифікація хімічними та фізичними методами».

Мета і завдання дослідження. Мета роботи - удосконалення технології прямого хлорування етилену шляхом модифікації каталізатора хлорування – суміші хлоридів заліза та натрію – для підвищення селективності утворення дихлоретану та зниження негативного впливу на навколишнє середовище .

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- проаналізувати сучасний стан каталізу процесів прямого хлорування етилену до 1,2-дихлоретану і запропонувати шляхи удосконалення технології;
- уточнити механізм хлорування етилену і встановити лімітуючі стадії процесу;
- запропонувати ефективний стабілізатор каталітичної системи та дослідити його вплив на перебіг процесу в промислових умовах;
- дослідити склад осаду, що засмічує трубопроводи , та розробити технологію вилучення каталізатора із стічних вод ;
- дослідити можливості застосування отриманих результатів на інші об'єкти.

Об'єкт дослідження – технологія рідиннофазного прямого хлорування етилену

Предмет дослідження – каталізатори та модифікатори процесу хлорування.

Методи досліджень : хроматографія, рН-метрія, термогравіметрія, спектроскопія, масспектроскопія, рентгено-фазний аналіз (РФА), об'ємні та вагові методи.

Наукова новизна одержаних результатів.

З ціллю підвищення селективності процесу прямого хлорування етилену дисертантом **вперше** отримані такі найбільш важливі наукові результати:

- уточнено механізм реакції прямого хлорування етилену і показано, що швидкість реакції залежить від концентрації каталізатора і промотора та їх комплексної сполуки $[\text{NaFeCl}_4]$, а також їх перехідного комплексу з етиленом $[\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_4]]$, і проходить у дифузійній області, що передбачає можливість утворення комплексних сполук між каталізатором, промотором та етиленом за новим механізмом реакції;

- показано, що застосування як стабілізатора каталітичного комплексу хлориду амонію (сполука з електронодонорними лігандами) не дає позитивного ефекту, а натрієва сіль перфторованої сульфокислоти (сполука з електроноакцепторними лігандами) веде не тільки до зростання вмісту йонів натрію в каталітичній системі і досягнення проектних їх значень (50 ppm), але й до зростання чистоти ДХЕ та зменшення вмісту побічних продуктів, при цьому дисперсність каталітичної системи має другорядне значення;

- встановлено, що натрієва сіль перфторованої сульфокислоти не тільки стабілізує каталітичний комплекс, але дозволяє скоротити час його приготування у два рази;

- запропоновано основи технології вилучення залізовмісного каталізатора з технологічних потоків прямого хлорування етилену і показано, що екстракцію сполук заліза доцільно здійснювати технічною водою за підвищеної (близько 350K) температури.

Отримали подальший розвиток дослідження каталітичного хлорування етилену до 1,2-дихлоретану у рідкій фазі.

Практичне значення одержаних результатів.

Аналіз даних експериментальних досліджень дав змогу розробити та впровадити ефективну каталітичну систему на основі хлоридів заліза та натрію, модифіковану натрієвою сіллю перфторованої сульфокислоти. Дана каталітична система, захищена патентом України на корисну модель, дозволила не тільки підвищити селективність утворення 1,2-дихлоретану, але і знизити екологічне навантаження на атмосферу. Запропоновані умови виділення залізовмісного каталізатора із стоків хлорорганічних продуктів знизили вміст заліза у стічних водах.

За результатами роботи продано 2 ліцензії на ТОВ «Інтер-Синтез» (м. Борислав, Львівська обл.) на виготовлення модифікатора та ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ», м.Калуш, Івано-Франківська обл.) для використання модифікатора в процесі прямого хлорування етилену. Результати роботи впроваджені на ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ», фактичний економічний ефект від впровадження складає близько 88 000 грн/місяць, очікуваний економічний ефект від впровадження – близько 1 млн.грн/рік.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем особисто опрацьовано літературні джерела за темою дисертаційної роботи, проведено лабораторні та натурні експериментальні дослідження, систематизовано й узагальнено експериментальний матеріал, сформульовано науково обґрунтовані висновки, підготовлено патент України на корисну модель та підготовлено документацію та проведення промислових випробувань. Постановка задач, розроблення методик дослідження процесів хлорування та приготування каталізаторів, обговорення поставлених задач проводились та виконувались під керівництвом д.т.н., проф. Старчевського В.Л., окремі положення та результати обговорювались із д.т.н., проф. Куртою С.А. (ДНВЗ «Прикарпатський національний університет ім.В.Стефаніка»), д.т.н., проф. Знаком З.О., доц., к.т.н. Полюжиним І.П. (Національний університет «Львівська політехніка»).

Апробація результатів дисертації.

Основні положення дисертації представлялись, обговорювались та опубліковані в матеріалах міжнародних конференцій: 2nd International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering” (м.Львів, 2019); X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереобній та нафтохімічній промисловості» (м.Львів, 2020).

Публікації.

Основний зміст роботи викладений у 9 наукових публікаціях, в тому числі 5 статей у фахових виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз даних, 1 патент України на корисну модель та 3 тез доповідей міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 134 сторінках тексту, що містить 26 таблиць, 23 рисунки та 10 додатків. Бібліографічний список використаних джерел містить 103 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, показано зв'язок роботи з науковим напрямком кафедри, сформульовано мету і задачі досліджень, наукову новизну і практичну значимість результатів роботи, їх апробацію та впровадження, перелік публікацій, наведена структура та обсяг роботи.

У першому розділі узагальнено літературні дані за темою дисертації стосовно теоретичних аспектів процесів рідиннофазного хлорування етилену до 1,2-дихлоретану (ДХЕ), наведено методи одержання ДХЕ та описано каталізатори та каталітичні системи процесу. Особлива увага зосереджена на недоліках каталітичних систем та методам і підходам для створення нових модифікаторів каталітичної системи.

У другому розділі подано характеристики сировини, основних та побічних продуктів хлорування, методики проведення експериментів та аналізу вихідних та кінцевих продуктів реакції, схеми експериментальних установок та описано роботу промислового реактора прямого хлорування етилену, на якому проводи-

лись промислові випробовування удосконаленої каталітичної системи процесу рідиннофазного хлорування етилену.

Третій розділ дисертації містить експериментальні результати досліджень каталітичної системи $[\text{FeCl}_3\text{--NaCl}]$, впливу дисперсності компонентів каталітичної системи та модифікаторів на селективність реакції хлорування етилену. Для аналізу промислового зразка каталізатора і промотора ($\text{FeCl}_3\text{--NaCl}$) прямого хлорування етилену нами були використані хроматографічний спосіб визначення вмісту мікродомішок в 1,2-ДХЕ за допомогою хроматографа з детектором іонізації в полум'ї, а також методи ДТА, фазового рентгеноструктурного та мас-спектрометричного аналізу зразків каталізатора. Досліджувались 3 зразки каталізатора, що були приготовані в різних умовах:

№1) $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}$ – тверда механічна суміш кристалічних форм компонентів, сумісно подрібнена в шаровому млині;

№2) $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$ – твердий, висушений осад з розчину у воді;

№3) $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}+\text{ДХЕ}$ – твердий, висушений осад з розчину у 1,2-ДХЕ (промисловий каталізатор) у відповідних концентраціях і співвідношеннях $\text{FeCl}_3:\text{NaCl}$ як (100–1000) : (10–100 ppm) .

Результати досліджень наведено на рис.1.

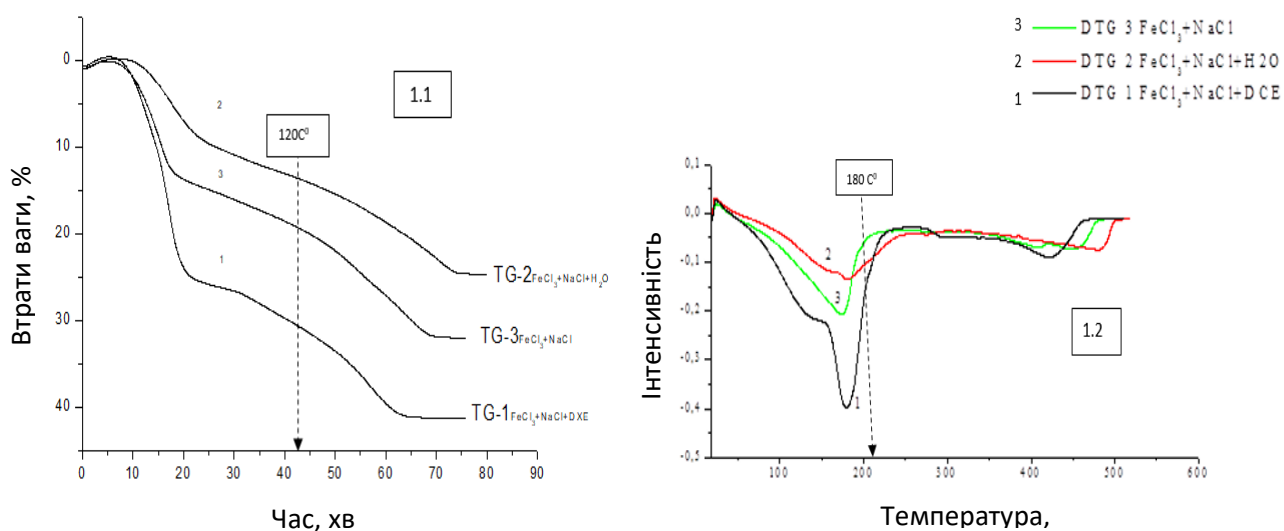


Рис. 1. ТГ-діаграми зразків каталізатора та промотора реакції прямого хлорування етилену, одержані з різних середовищ: **1** – ТГ і ДТГ – $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}+\text{ДХЕ}$ – твердий, висушений осад з розчину у 1,2-ДХЕ (промисловий каталізатор); **2** – ТГ і ДТГ – $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$ – твердий, висушений осад з розчину у воді; **3** – ТГ і ДТГ – $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}$ – тверда механічна суміш ($\text{FeCl}_3:\text{NaCl}=10:1$)

Співвідношення NaCl та FeCl_n у зразках №2 і 3 відрізняється один від одного. У зразку №2 переважає NaCl , а в зразку №3 – FeCl_n . Таким чином, можна говорити про підтвердження утворення двох проміжних сполук між NaCl та FeCl_n з розчину в 1,2-ДХЕ в зразку №3, як це спостерігалось при ДТА аналізі. Окрім цього, можна констатувати про полівалентність хлоридів феруму $\text{Fe}^{+1,2,3,n}$ у його сполуках FeCl_n разом з NaCl , що передбачає утворення між ними комплексних сполук типу $\text{Na}(\text{FeCl}_n)$, де $n=1,2,3,4$.

Для вивчення будови проміжних сполук каталізатора і промотора $\text{Na}(\text{FeCl}_n)$, в каталітичному комплексі одержаних у різних середовищах, було проведено маспектроскопію всіх вище згаданих зразків (рис.2). Видно, що на відміну від механічної суміші та суміші, одержаної з водного розчину в каталізатора і промотора, приготованого з розчину в 1,2-ДХЕ, є два десорбційні піки при 353К(80 С) та при 393К(120 С), що підтверджує двохкомпонентність цієї комплексної сполуки між промотором і каталізатором- $(\text{NaCl}/\text{FeCl}_3)$.

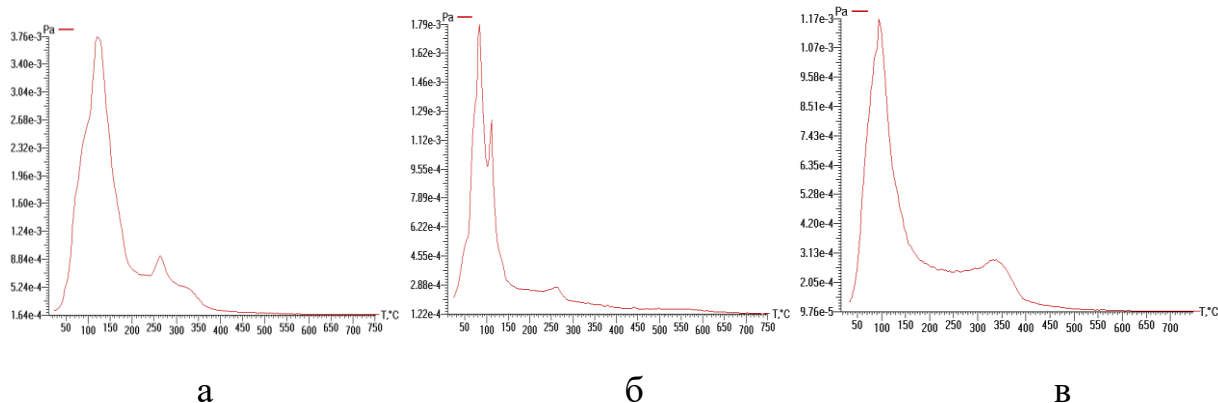


Рис. 2. Залежність тиску парів від температури при маспектроскопії для каталізатора прямого хлорування етилену $(\text{NaCl}/\text{FeCl}_3)$, в різних середовищах: а - зразок №2- $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ з вод. р-ну; б - зразок №3 $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{ДХЕ}$ з р-ну 1,2-ДХЕ; в - зразок № 1 мех.сум. $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$

Очевидно, що під час приготування каталізатора FeCl_3 і промотора NaCl в середовищі 1,2-ДХЕ. між ними можуть утворюватися проміжні комплекси, які служать каталізатором процесу прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ.

На відміну від описаного в літературі механізму реакції (1) вважаємо, що на другому етапі каталітичний комплекс $\text{FeCl}_3(\text{III})$ переходить у каталітичний комплекс із NaCl типу: $\text{Na}(\text{FeCl}_4)$, який взаємодіє з етиленом.

Для вивчення механізму й визначення можливого впливу якості та дисперсності каталізатора і промотора в реакції рідиннофазного прямого хлорування етилену, спочатку було проведено обстеження промислової стадії прямого хлорування етилену. Були зібрані статистичні дані з реальних концентрацій натрій хлориду і ферум (III) хлориду в дихлоретані. Було проведено хроматографічне визначення чистоти дихлоретану і кількості мікродомішок у ДХЕ, (табл.1).

Як видно з даних таблиці, при поступовому зменшенні концентрації каталізатора та промотора до оптимального співвідношення 1500:50, чистота дихлоретану зростає з 99,13 до 99,88. При цьому концентрація непрореагованих етилену і вінілхлориду в домішках зменшується майже у два рази-до 0,01-0,1%. В той же час значно зменшується концентрація чотирехлористого вуглецю, хлороформу та інших домішок, що утворюються як побічні продукти прямого каталітичного хлорування етилену (Табл.1). Необхідно зазначити, що в промислових умовах не вдається досягнути необхідного вмісту йонів натрію в реакційній суміші (50 ppm).

Відомий вплив розміру частинок каталізатора і промотора, та їх поверхні і ефективності розподілу в ДХЕ. Тому нами було досліджено розчинність натрій хлориду в залежно від ступеня подрібнення частинок кристалічного NaCl . Після

закінчення помолу порошок натрій хлориду вивантажували з млина і розділяли шляхом розсіювання на ситах з розмірами 45 мкм, 65 мкм, 120 мкм.

Таблиця 1

Результати дослідження промислової стадії прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ на ТОВ «Карпатнафтохім»

№	Склад каталізатора		Кількісний склад продуктів прямого хлорування за даними хроматографічного аналізу, %							
	FeCl ₃ , ррм	NaCl, ррм	C ₂ H ₄	ВХ,	ЧХВ,	СНCl ₃ ,	ТХЕ _{тл} ,	ДХЕ,	ТХЕ,	ТетХЕ _{тл} ,
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
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	-	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	-	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	0,001	99,42	0,169	0,003
13	1375	41,1	0,009	0,069	0,052	0,064	-	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	-	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

Тоді відібрані фракції розсіву розчиняли за стандартних умов у дихлоретані, нагріваючи і перемішуючи компоненти (Табл. 2). Наступним кроком була зміна температури розчинення натрій хлориду в діапазоні 323-351К(50–78°C) і визначення зміни концентрації розчиненого натрій хлориду в 1,2-дихлоретані, результати яких теж представлені в табл. 2.

Незважаючи на численні експерименти по вивченні впливу дисперсності хлориду натрію, його розчинність в ДХЕ є низькою. Крім того, каталізаторний комплекс Na [Fe(C₂H₄Cl)₄] є нестабільним і розкладається або випадає в осад при низьких температурах. Враховуючи досвід інших дослідників, які використовували як стабілізатор каталітичного комплексу сполуки з азотвмісними донорами, такими як гексаметилфосфортриамід, піридин та інгібіторами радикальних реакцій-2,6-ди-трет-бутил-4-метил-фенол, п-нітрофенол, 2,2-ди(п-оксифеніл)пропан в реакціях хлорування, а також у реакціях окиснення органічних сполук, ми дослідили вплив таких стабілізаторів каталітичного комплексу як хлорид амонію та натрієвої солі перфорованої сульфокислоти загальною формулою (CF₃CF₂OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃Na) в

кількості 10% від маси хлориду натрію. Використовували хлорид натрію і хлорид амонію наступного фракційного складу (табл.3).

Таблиця 2

Результати дослідження взаємного розчинення NaCl та FeCl₃ в 1,2 ДХЕ при пряму хлоруванні етилену в 1.2-ДХЕ

№	Діаметр частинки NaCl, мкм	Температура розчинення каталізатора, °С	Час розчинення каталізатора, год	Швидкість обертання мішалки під час розчинення кат., об/хв	Концентрація NaCl			Концентрація FeCl ₃	
					задана, ppm	визначена аналітичним шляхом, ppm	визначена ваговим способом, ppm	задана, ppm	проаналізована, ppm
1	120	78	1,0	300	400	10,8	15,4	-	-
2	63	78	1,0	150	400	30,6	31,2	-	-
3	45	78	1,0	300	400	35,6	40,2	-	-
4	63	78	1,0	300	29,6	1,28	1,2	-	-
5	63	78	1,0	100	39,9	2,03	2,31	-	-
6	63	50	1,0	300	397	30,6	31,2	-	-
7	63	20	1,0	300	400	2,9	2,99	-	-
8	63	78	1,0	300	397	36,6	37,0	-	-
9	63	78	1,0	300	100	5,5	5,8	-	-
10	63	78	1,0	300	700	40,9	45,3	-	-
11	63	78	1,0	300	700	5,1	5,2	-	-
12	63	78	1,0	б/п	400	45,2	70	600	153
13	63	78	1,0	300	100	32	38	660	87
14	63	78	1,0	300	40	15	17	660	82
15	63	78	2,0	300	700	42	78	1000	558
16	63	78	1,0	300	100	12	39	1000	89
17	-	78	1,0	300	0	0	0	1000	421
18	-	78	1,0	300	0	0	0	1000	410
19	63	78	2,0	б/п	400	43,3	45	1000	323
20	63	78	2,0	300	100	30,5	32	1000	419
21	63	78	2,0	300	40	10	15	1000	467

В якості показників процесу контролювали вміст йонів заліза та натрію в реакторі прямого хлорування, а також чистоту дихлоретану та вміст побічних продуктів хлорування.

Таблиця 3

Фракційний склад хлоридів натрію і амонію

Суміш хлоридів Дата	Волога,%	Фракційний склад,%			
		0,2 мм	0,09 мм	0,045 мм	0,045 мм
27.07.2018	0,15	46,1	46,9	6,5	0,3
25.10.2018	0,16	59,3	24,5	14,9	0,4

Введення до складу каталізатора з сполук з донорними лігандами (хлорид амонію) не привело до позитивного результату– вміст йонів заліза змінювався від 750 ppm до 1500 ppm, що пов'язано із різним часовим фактором відбору проб і дозуванням каталізатора, а вміст йонів натрію знаходився в діапазоні 2-6 ppm, що значно нижче проектних значень (50ppm), тоді як сполука з акцепторними

лігандами (натрієва сіль перфторованої сульфокислоти) дозволяє підвищити концентрацію йонів натрію до 50 ppm (рис. 3).

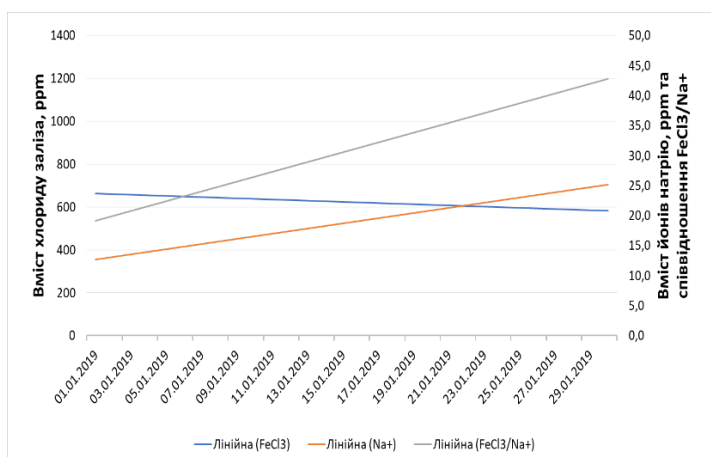


Рис. 3. Залежність вмісту йонів заліза (синя крива), натрію (червона крива) та їх співвідношення (зелена) від часу промислових випробовувань в процесі прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ в присутності натрієвої солі перфторсульфокислоти.

Отримані позитивні експериментальні дані щодо впливу натрієвої солі перфторсульфокислоти дозволили нам провести промислові випробовування даної домішки до каталітичної системи хлоридів заліза та натрію.

Четвертий розділ дисертації містить результати промислових випробовувань запропонованої модифікованої каталітичної системи хлорування етилену. Для цього компанія ТОВ «Інтер-Синтез», м.Борислав придбала у Національного університету «Львівська політехніка» ліцензію на виробництво каталітичної системи, що випускається під торговою маркою «Активатор М-247», а ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» - ліцензію на право її використання в процесі прямого хлорування етилену. Були оформлені всі необхідні документи на проведення промислових випробовувань, які подано у додатках до дисертаційної роботи.

Випробовування складались із трьох періодів:

- Січень 2019р. протягом трьох тижнів;
- Липень-серпень 2019 року протягом двох місяців.
- Січень-березень 2020р. протягом трьох місяців

За базу порівняння брались результати роботи промислового реактора хлорування R 1201 впродовж попереднього піврічного періоду роботи. Оскільки дихлоретан, який направляється на ректифікацію, накопичується у ємності V 1201, були проведені також аналізи його чистоти у цій ємності.

Серед побічних продуктів хлорування були ідентифіковані трихлоретан, тетрахлоретан, чотири хлористий вуглець, хлороформ та ін..., однак 90% і більше припадає на трихлоретан, тому основна увага була зосередження саме на його вмісті.

Введення до складу каталітичної системи натрієвої солі перфторсульфокислоти (акцепторний ліганд) веде до плавного зростання вмісту йонів натрію протягом всього часу проведення процесу і досягає необхідних значень (50ppm) на сьомий день і далі не змінюється. Що стосується чистоти дихлоретану, то вона зростає з 97% до 99,5% (криві 1 – біжучі значення, 2 – усереднені за місяць), а вміст трихлоретану як побічного продукту знижується від 0.58% до 0.25% (3 – біжучі, 4 – усереднені) (рис 4).

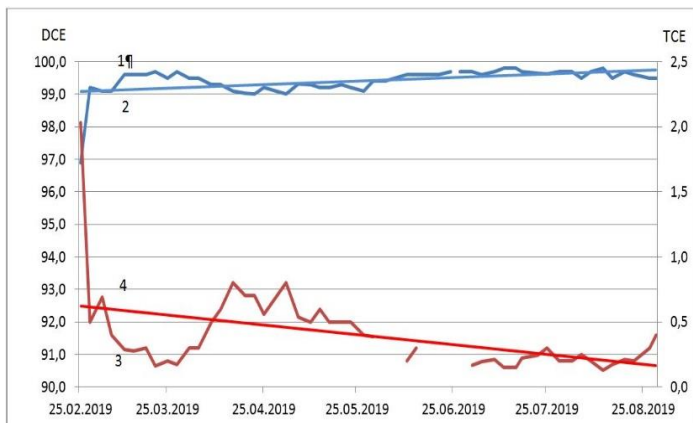


Рис. 4. Залежність чистоти дихлоретану (1,2) та вмісту трихлоретану (3,4) від часу промислових випробовувань в присутності модифікатора-натрієвої солі перфторованої сульфокислоти в промисловому процесі прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ. 1,3 – біжучі концентрації, 2,4 – усереднені.

Таким чином, основним фактором, який сприяє розчиненню хлориду натрію в дихлоретані є не його дисперсність, а присутність стабілізатора каталітичного комплексу.

Як показали результати довготривалих випробовувань активатора М-247 (суміші дрібнодисперсного хлориду натрію 90% і натрієвої солі перфторованої сульфокислоти 10%), з початку випробовувань концентрація йонів натрію в реакторі прямого хлорування зростала при подачі активатора на реактори прямого хлорування та зменшувалась після припинення його дозування (рис.4), як це спостерігалось при короткотривалому (3 тижні) використанні активатора, чистота дихлоретану зростала, а кількість трихлоретану - знижувалась. (рис. 5).

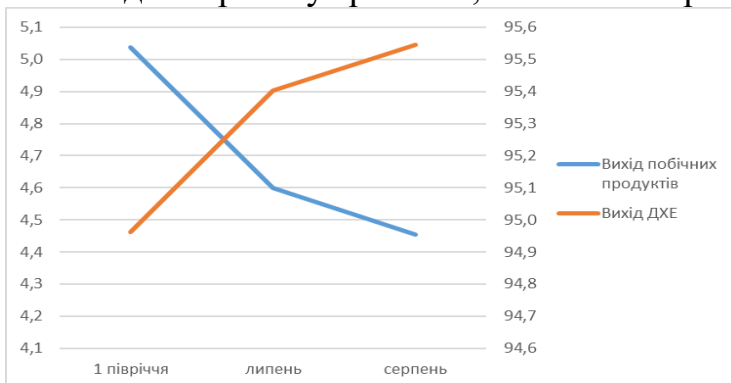


Рис. 5. Залежність виходу побічних продуктів хлорування етилену та чистоти ДХЕ від часу до(1 півріччя) і під час випробовувань(липень-серпень)

Відповідно до результатів аналітичного контролю середня концентрація ТХЕ в продуктовому ДХЕ з ємності накопичення та зберігання V1201 А/В в липні –серпні зменшилась в порівнянні із усередненими значеннями за перше півріччя 2019 року (без врахування результатів аналізів за січень 2019 року, оскільки згідно наказу №684 від 21.12.2018р. в цеху з виробництва вінілхлориду з 3 січня по 25 січня 2019р. також проводились дослідно – промислові випробування активатора М-247). Випробування розпочались 1 липня 2019р.

Порівняння вмісту ТХЕ за вказані періоди наведено на рис.6.

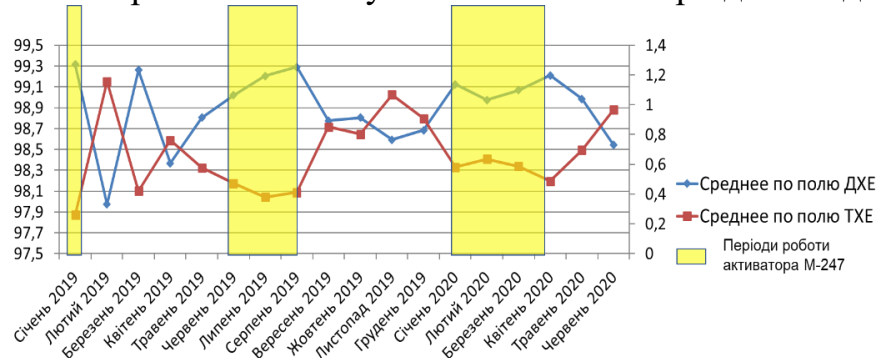


Рис. 6. Залежність виходу побічних продуктів хлорування етилену та чистоти ДХЕ від часу до і під час випробовувань

Аналіз усередненого значення співвідношення вмісту ТХЕ показав, що в результаті використання активатора М-247 протягом липня – серпня 2019 року концентрація його зменшилась у дихлоретані з V1201 А\В (продукт, який подається на стадію ректифікації з 0,49% до 0,27% (у **1,8 разів**), вміст ТХЕ поступово зростав після припинення подачі активатора та в жовтні місяці зріс до 0,57%.

Аналіз матеріального балансу (рис. 7) утворення дихлоретану за перше півріччя та в період липня-серпня також показує зменшення утворення побічних продуктів хлорування етилену в реакторах R-1201 А\В в порівнянні з першим півріччям 2019р.

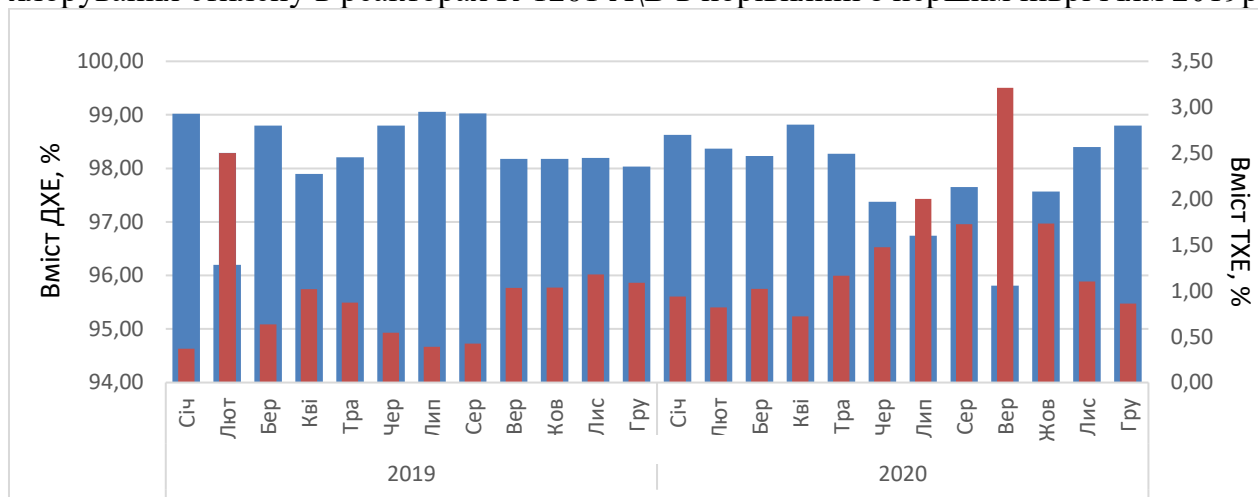


Рис. 7. Залежність чистоти ДХЕ (синій колір) та вмісту ТХЕ (червоний колір) від періоду випробувань

Після стадії ректифікації дихлоретану вміст ТХЕ становить не більше 0,25%, таким чином зменшення його вмісту у дихлоретані зі стадії прямого хлорування зменшує кількість поданих на утилізацію хлорорганічних залишків і, як наслідок, зменшує утворення хлористого водню на стадії спалювання та кількості гідрооксиду натрію на його нейтралізацію і як наслідок – кількості утвореного хлориду натрію.

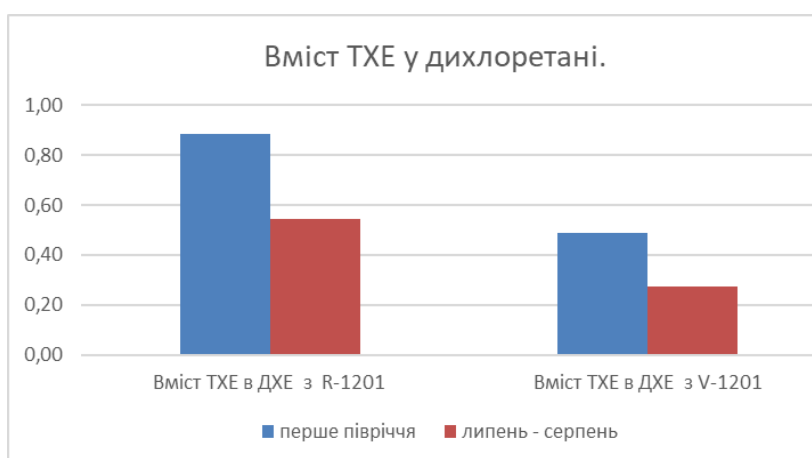


Рис. 8. Діаграма вмісту побічних продуктів у ДХЕ до і під час випробувань активатора в реакторах хлорування (R1201) та у ємностях (V1201) для зберігання

З результатів аналізу та порівняння роботи реакторів прямого хлорування етилену видно, що від час їх роботи в присутності активатора каталітичної системи вміст трихлоретану (січень 2019р – короткотривалі випробування)

липень-серпень 2019р. та січень-березень 2020р. (довготривалі випробовування) є у всіх випадках нижчий за середньомісячні показники роботи без додавання активатора. Чистота дихлоретані при цьому складає вище 99%.

Ці результати наведені на рис.8.

П'ятий розділ дисертаційної роботи присвячений вирішенню екологічних проблем виробництва, а саме удосконаленню роботи вузла спалювання хлорорганічних відходів (ХОВ) виробництва ДХЕ. Оскільки ці продукти є забруднені солями металів (каталізаторів процесу прямого і окиснювального хлорування), був проведений аналіз шламу, який утворюється після різкого охолодження газів після спалювання. Результати наведені в табл.4.

Таблиця 4

Склад (% мас.) за РФА для нерозчинних частин після екстракцій та сухого залишку водної екстракції шламу від спалювання ХОВ

Елемент	Частина розчинна у воді	Частина нерозчинна у воді	Частина нерозчинна в кислоті
Fe	0	60.27	64.82
Cl	76.71	3.82	4.08
Na	11.47	2.12	0.33
Mg	6.04	3.80	1.05
S	0.78	0.24	0.09
Ca	0.68	0.06	0.05

Як видно із результатів, основними компонентами шламу є залізо та магній. Аналіз причин появи у шламі магнію можна пояснити взаємодією хлористого водню із матеріалом футеровки печі спалювання, тому основну увагу приділено вилученню заліза.

Як показали експерименти, основним фактором, який впливає на ступінь вилучення заліза із хлорорганічних залишків, є температура процесу, яка складає близько 320К. За таких умов спостерігається майже 100% вилучення заліза, а отримана дисперсія – розшаровується табл.5

Таблиця 5

Результати екстракції іонів Fe^{3+} із «важкої» фракції за температури 70-80 °С

№ з/п	Умови екстракції		Ступінь вилучення іонів Fe^{3+} , %
	Тривалість процесу, хв.	Температура, °С	
1	5	70	25
2	15	70	68
3	30	70	82
4	5	80	25
5	30	80	84
6	30	90	84

Запропонована технологічна схема вилучення йонів заліза із хлорорганічних залишків.

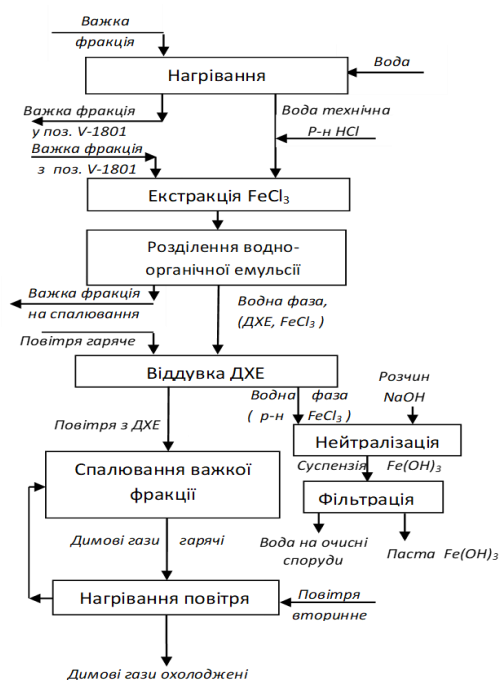


Рис. 9. Функціональна схема очищення «важкого» залишку від сполук заліза

У додатках до дисертаційної роботи містяться дозволи і програми на проведення випробовувань, ліцензії, акти випробовувань та впровадження, а також розрахунок економічного ефекту від впровадження.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі теоретично узагальнено та вирішено важливу науково-практичну задачу – удосконалено технологію прямого рідиннофазного хлорування етилену до 1,2-дихлоретану шляхом модифікації каталітичної системи, що дозволяє підвищити селективність процесу хлорування та зменшити екологічне навантаження на довкілля.

1. Проведений аналіз і дослідження залежності спільної розчинності натрій хлориду та ферум (III) хлориду, як каталізатора та промотора прямого хлорування етилену в 1,2-дихлоретан, від ступеня подрібнення кристалічного натрій хлориду, температури розчинення, інтенсивності перемішування та взаємного впливу компонентів каталізатора. Показано позитивний вплив усіх досліджених параметрів процесу на збільшення концентрації розчинених – натрій хлориду та ферум (III) хлориду в 1,2-ДХЕ.

2. Уточнено механізм реакції прямого хлорування етилену і показано, що швидкість реакції залежить від концентрації каталізатора і промотора та їх комплексної сполуки $[\text{NaFeCl}_4]$, а також їх перехідного комплексу з етиленом $[\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_4]]$ і проходить у дифузійній області, що передбачає можливість утворення комплексних сполук між каталізатором, промотором та етиленом за новим механізмом реакції.

3. Показано, що застосування як стабілізаторів каталітичного комплексу хлориду амонію (сполука з донорними лігандами) не дає позитивного ефекту, а натрієва сіль перфторованої сульфокислоти (сполука з електро-ноакцепторними лігандами) сприяє не тільки до зростання вмісту йонів натрію в каталітичній системі і досягнення проектних їх значень, але й зростанню чистоти ДХЕ та

зменшення вмісту побічних продуктів, при цьому дисперсність каталітичної системи має другорядне значення.

4. Встановлено, що натрієва сіль перфторованої сульфокислоти не тільки стабілізує каталітичний комплекс, але дозволяє скоротити час його приготування у два рази. Визначено оптимальну концентрацію стабілізатора, яка складає 7-10% до маси хлориду натрію.

5. Встановлено склад шламу, що засмічує газопровід від печі до парогенератора системи утилізації тепла при термічному знешкодженні кубових залишків виробництва вінілхлориду. Показано, що дані РФА задовільно корелюють з результатами хімічного аналізу і дають важливу інформацію, щодо напрямку стратегії хімічного аналізу.

6. Запропоновано принципи технології вилучення залізовмісного каталізатора з технологічних потоків прямого хлорування етилену і показано, що екстракцію сполук заліза доцільно здійснювати технічною водою за підвищеної (близько 350К) температури. Розроблено принципову технологічну схему вилучення залізовмісного каталізатора та шляхи вирішення технологічних проблем, що виникають при спалюванні ХОВ виробництва ДХЕ.

7. Випущена дослідно-промислова партія (250 кг) стабілізатора каталітичної системи процесу прямого хлорування етилену і проведені її дослідно-промислові випробовування. Показано, що застосування натрієвої солі перфторованої сульфокислоти дозволяє підвищити селективність утворення 1,2-дихлоретану з 98,9% до 99,3%, при цьому вміст трихлоретану спадає з 0.42% до 0.29%, тобто у 1,8 раз.

8. За результатами роботи продано 2 ліцензії ТОВ «Інтер-Синтез», м.Борислав на випуск стабілізатора каталітичної системи та ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» м.Калуш для її використання в процесі прямого хлорування етилену. Фактичний економічний ефект, досягнутий за час випробувань, склав 88 тис. грн. Очікуваний економічний ефект від впровадження - близько 1 млн. грн. на рік.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРІАЦІЇ

Список публікацій у фахових виданнях:

1. M. Shpariy. Extraction of iron-containing catalyst from chlororganic wastes generation by ethylene chlorination / M. Shpariy, V.Starchevskyy, Z.Znak, R.Mnykh, I.Poliuzhyn // Easter-Europien Journal of Enterprise Technologies . – 2020 .-2/10 (104).- P.19-26. (Scopus). Участь автора полягає у виборі умов екстракції йонів заліза, розробленні технології вилучення їх із хлорорганічних стоків.
2. M.V.Shpariy. Stabilizer for the Catalytic System of the Direct Chlorine Processing of Ethylene to 1,2-Dichlorethane / M.V.Shpariy, V.L.Starchevskyy, Vol.V.Reutskyy, Y.M.Hrynychuk // Chemistry, Technology and Application of Sudstances.- 2020.- V.3.- №1.- P.-90-94. (Index Copernicus international). Участь автора полягає у виборі стабілізатора каталітичної системи, проведенні та обговоренні результатів.
3. Volodymyr Stsrchevskyy. Modification of the catalytic system of the industrial chlorine processing of thr ehylene in 1,2-dichlorethane// Volodymyr

- Stsrchevskyu, Mykola Shpariy, Yurii Hrunchuk, Volodymyr Reutskyu, Sergey Kurta and Olga Hatsevych// Chemistry & Chemical Technology.-2020.-N3.-Vol.14.-P.394-402. doi.org /10.23939 /chcht14.03.394. (Scopus). Участь автора полягає у проведенні промислових випробовувань модифікатора, обговоренні результатів та виборі умов проведення процесу.
4. М.В.Шпарій. Вплив модифікатора на селективність реакції хлорування етилену до 1,2-дихлоретану в промислових умовах / Шпарій М.В., В.Л.Старчевський, Ю.М.Гринчук // Науковий вісник НЛТУ України.-2020.-т.30.-№4.- С.109-113. DOI .org /10.36930 / 40304419.(Index Copernicus international). Участь автора полягає у аналізі основних та побічних продуктів хлорування, обговоренні результатів.
 5. М.В. Шпарій. Склад шламу від спалювання хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану / М.В. Шпарій, П.Й. Шаповал, І.П. Полюжин, С.В. Колобич, В.Є. Стаднік. // Chemistry, Technology and Application of Substances.- 2020.- V.3.- №2.- P.-17-22. (Index Copernicus international). Участь автора полягає у виборі умов виділення заліза, проведенні аналізів та обговоренні результатів.
 6. Патент України на корисну модель №141101 МПК С07С 17/00. Каталізатор процесу прямого хлорування етилену при одержанні 1,2-дихлоретану / Старчевський В.Л., Афтаназів І.С., Атаманюк В.М., Шпарій М.В., Болецький О.Я., Курта С.А. //Заявл.16.07.2019, опубл. 25.03.202, бюл.№6.
 7. Mykola Shpariy . Modification of catalyst the direct chlorination of ethylene into 1,2-dychlorethane / Mykola Shpariy, Volodymyr Starchevskyu, Volodymyr Reutskyu// 2nd International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering”, 24-28 June 2019.-Lviv.-P.412-413.
 8. Mykola Shpariy. Decreasing of the level of ecological pollution at processing of chlor-organic wastes of the production of 1,2-dychlorethane / Mykola Shpariy, Volodymyr Starchevskyu // 2nd International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering”, 24-28 June 2019.-Lviv.-P.414-415.
 9. Mykola Shpariy. Stabilization of catalyst of the ethylene into 1,2-dichloroetane direct chlorination / Mykola Shpariy, Volodymyr Starchevskyu // X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереобній та нафтохімічній промисловості», 18-23 травня 2020, Львів.- С.189-190.

А Н О Т А Ц І Я

Шпарій М.В. Удосконалення технології хлорування етилену.-На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2021.

В дисертаційному дослідженні розв’язана актуальна науково-практична задача: підвищення селективності процесу рідиннофазного прямого хлорування

етилену до 1,2-дихлоретану шляхом модифікації промислового каталізатора на основі хлоридів заліза та натрію натрієвою сіллю перфорованої сульфокислоти.

Уточнено механізм реакції прямого хлорування етилену і показано, що швидкість реакції залежить від концентрації каталізатора і промотора та їх комплексної сполуки $[\text{NaFeCl}_4]$, а також перехідного комплексу з етиленом $[\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_4]]$, і проходить у дифузійній зоні, що передбачає можливість утворення комплексних сполук між каталізатором, промотором та етиленом за новим механізмом реакції.

Показано, що застосування в якості стабілізаторів каталітичного комплексу хлориду амонію не дає позитивного ефекту, а натрієва сіль перфторованої сульфокислоти веде не тільки до зростання вмісту йонів натрію в каталітичній системі і досягнення проектних їх значень, але й до зростання чистоти 1,2-дихлоретану та зменшення вмісту побічних продуктів, при цьому дисперсність каталітичної системи має другорядне значення. Встановлено, що модифікатор не тільки стабілізує каталітичний комплекс, але дозволяє скоротити час його приготування у два рази. Визначено оптимальну концентрацію стабілізатора.

Визначено склад шламу, що засмічує газопровід від печі до парогенератора системи утилізації тепла при термічному знешкодженні кубових залишків виробництва вінілхлориду. Запропоновано принципи технології вилучення хлориду заліза - каталізатора прямого хлорування етилену - з технологічних потоків.

Випущена дослідно-промислова партія модифікатора каталітичної системи процесу прямого хлорування етилену і проведені її дослідно-промислові випробовування. Показано, що застосування натрієвої солі перфторованої сульфокислоти дозволяє підвищити селективність утворення 1,2-дихлоретану з 98,9% до 99,3%, при цьому вміст трихлоретану спадає з 0.42% до 0.29%, тобто у 1,8 раз.

Ключові слова: хлорування, етилен, 1,2-дихлоретан, трихлоретан, каталізатор, модифікатор, селективність.

SUMMARY

Shpariy M.V. Improvement of ethylene chlorination technology. Manuscript Dissertation work for achieving of scientific grade of candidate of technical sciences in speciality 05.17.04 – technology of basic organics products. – Lviv polytechnic national university, Ministry of education and science of Ukraine, Lviv, 2021.

Dissertation research is devoted to the solving of the actual scientific and practical problem: increase of selectivity of process of liquid-phase direct chlorination of ethylene to 1,2-dichloroethane by modification of the industrial catalyst on the basis of ferric chlorides and sodium salt of perforated sulfonic acid.

By analyzing the stages of production of 1,2-dichloroethane, it was determined that the main factor influencing the selectivity of the process is the ratio of the components of the catalytic system, as well as its instability under the conditions of the reaction. It is established that the most effective method of stabilizing the catalytic

system is the introduction of modifiers of different nature. It is these modifiers that affect the operation of the catalyst, so their search is aimed at dissertation research.

The mechanism of the reaction of direct chlorination of ethylene is specified and it is shown that the reaction rate depends on the concentration of catalyst and promoter and their complex compound $[\text{NaFeCl}_4]$, as well as the transition complex with ethylene $[\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_4]]$, and takes place in the diffusion zone, providing the possibility of formation of complex compounds between the catalyst, promoter and ethylene by a new reaction mechanism.

It is shown that the use of ammonium chloride (electron-donor compound) as stabilizers of the catalytic complex does not give a positive effect, and the sodium salt of perfluorinated sulfonic acid (electron-acceptor compound) leads not only to an increase in the content of sodium ions in the catalytic system and to -achieving their design values, but also to increase the purity of 1,2-dichloroethane and reduce the content of by-products, while the dispersion of the catalytic system is of secondary importance. It is established that the modifier not only stabilizes the catalytic complex, but allows to reduce its preparation time by half. The optimal stabilizer concentration is determined.

The composition of the sludge that clogs the gas pipeline from the furnace to the steam generator of the heat utilization system during thermal neutralization of vat residues of vinyl chloride production has been determined. The principles of technology of extraction of iron chloride - catalyst of direct chlorination of ethylene - from technological streams are offered and it is shown that extraction of iron compounds should be carried out with technical water at elevated (about 350K) temperature, and also methods of utilization of organochlorine waste of vinyl chloride production. A basic technological scheme for the extraction of iron-containing catalyst and ways to solve technological problems that arise during the combustion of organochlorine residues in the production of vinyl chloride have been developed.

An experimental-industrial batch of a modifier of the catalytic system of the process of direct chlorination of ethylene was released and its experimental-industrial tests were carried out. It is shown that the use of sodium salt of perfluorinated sulfonic acid can increase the selectivity of the formation of 1,2-dichloroethane from 98.9% to 99.3%, while the content of trichloroethane decreases from 0.42% to 0.29%, ie 1.8 times. Two licenses of Inter-Synthesis LLC, Boryslav, for the production of a catalytic system stabilizer and KARPATNAFTOKHIM LLC for its use in the process of direct chlorination of ethylene were sold. The actual economic effect achieved during the tests amounted to 88,000 UAH. The expected economic effect from the implementation is about 1 million UAH per year.

Key words: chlorination, ethylene, 1,2-dichloroethane, trichloroethane, catalyst, modifier, selectivity.

АННОТАЦИЯ

Шпарий М.В. Усовершенствование технологии хлорирования этилена. На правах рукописи.

Диссертация на соискание усеной степени кандидата технических наук за специальностью 05.17.04 – технология продуктов органического синтеза.

Национальный университет «Львовская политехника» Министерства образования и науки Украины, Львов, 2021.

В диссертационном исследовании разрешена актуальная научно-практическая задача: повышение селективности процесса жидкофазного прямого хлорирования этилена до 1,2-дихлорэтана путем модификации промышленного катализатора на основе хлоридов железа и натрия натриевой солью перфторированной сульфокислоты.

Уточнен механизм реакции прямого хлорирования этилена и показано, что скорость реакции зависит от концентрации катализатора и промотора и их комплексного соединения $[\text{NaFeCl}_4]$, а также переходного комплекса с этиленом $[\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_4]$ и протекает в диффузионной области, что предусматривает образование комплексных соединений между катализатором, промотором и этиленом за новым механизмом.

Показано, что использование в качестве стабилизатора каталитического комплекса хлорида аммония не дает положительного эффекта, а натриевая соль перфторированной кислоты благоприятствует не только увеличению содержания ионов натрия в каталитической системе, чистоты дихлорэтана но и уменьшению содержания побочных продуктов, при этом степень дисперсности каталитической системы имеет второстепенное значение. Установлено, что модификатор не только стабилизирует каталитический комплекс, но и сокращает время его приготовления в два раза. Определена оптимальная концентрация модификатора.

Определен состав шлама, загрязняющего газопровод от печи до парогенератора системы утилизации тепла при переработке кубовых остатков производства дихлорэтана. Предложены принципы технологии извлечения хлорида железа – катализатора прямого хлорирования этилена – из технологических потоков.

Выпущена опытно-промышленная партия модификатора каталитической системы процесса прямого хлорирования этилена и проведены ее опытно-промышленные испытания. Показано, что использование натриевой соли перфторированной сульфокислоты позволяет увеличить селективность образования 1,2-дихлорэтана с 98,9% до 99,3%, при этом содержание трихлорэтана снижается с 0.42% до 0.29%, т.е.у 1,8 раза.

Ключевые слова: хлорирование, этилен, 1,2-дихлорэтан, трихлорэтан, катализатор, модификатор, селективность.