

**ВИВЧЕННЯ ДИНАМІКИ ЗМІНИ ГРАНУЛОМЕТРИЧНОГО СКЛАДУ
КАТАЛІЗАТОРА ОКИСЛЮВАЛЬНОГО ХЛОРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ
ПРИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ У ПРОМИСЛОВИХ УМОВАХ**

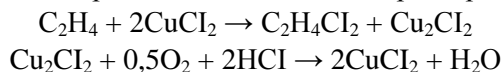
© Курта С.А., Микитин І.М., Хабер М.В., 2006

Подано результати досліджень зміни гранулометричного складу свіжого та робочого каталізатора окислювального хлорування етилену в промисловому реакторі; та зміни гранулометричного складу винесеного каталізатора в гартувальній колоні. Показано, що протягом перших 60 днів каталізатор притирається. Встановлено, що каталізатор має постійний склад і властивості від 100 до 300 днів роботи, а потім іде погіршення його властивостей.

The results of the researches of the gradation composition change of the fresh and of the working catalyst of oxidizing chlorinating of ethylene in an industrial reactor and the changes of the gradation composition of the taken away catalyst in a quenching column is represented. During the first 60 days the catalyst is ground in. The catalyst has permanent composition and the properties from 100 to 300 days works, and then it has the deteriorated properties.

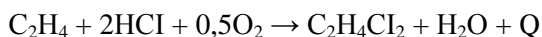
В процесі експлуатації на діючій промисловій установці ЗАТ “Лукоор” з отримання 1,2-дихлоретану окислювальним хлоруванням етилену, як каталізатор використовують хлорну мідь (CuCl₂), нанесену на мікросферичний гамма-оксид алюмінію.

В цьому хімічному процесі хлорна мідь зазнає таких перетворень:



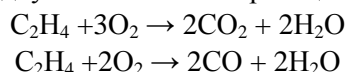
Реакція проходить в киплячому шарі каталізатора.

Реакція окисного хлорування етилену до дихлоретану проходить за таким сумарним рівнянням



і потребує невеликого надлишку етилену [1].

Поряд з основною реакцією відбувається побічна реакція горіння етилену за рівнянням



Одночасно можуть відбуватися і побічні реакції, при яких утворюються такі продукти реакції:

- а) чотирьохлористий вуглець;
- б) хлораль;
- в) хлороформ;
- г) трихлоретан;
- д) трихлоретилен;

та інші побічні продукти, всього до 1 % від одержаного ДХЕ [2].

Метою роботи було порівняння гранулометричного складу каталізатора в реакторі окислювального хлорування етилену та каталізатора, винесеного з реактора в гартувальну колону.

Для кращого розуміння об'єкта дослідження потрібно навести коротке описання схеми установки.

В реактор – сталевий апарат колонного типу (для псевдозрідженого шару каталізатора) подають етилен, хлористий водень і повітря (чи кисень), у відношенні C₂H₄:HCl:O₂ як 1,07:2:0,7, яке забезпечує 3–5 % надлишок етилену (по об'єму). Температура реакції 210–260 °С. Реакційні гази, які виходять з реактора, містять пари 1,2-дихлоретану і домішок, реакційну воду, інертні гази і

непрореаговані продукти. Вони надходять у гартувальну колону, де проходить охолодження газів і видалення з них непрореагованого хлористого водню, зрошенням їх водою з добавкою NaOH. Після гартувальної колони нейтральні пари конденсуються в конденсаторі, і конденсат надходить у фазорозділювач [3].

Вода з фазорозділювача повертається в гартувальну колону, а 1,2-дихлоретан – на промивку. Відхідні гази з конденсатора надходять в абсорбційно-відпарну систему для уловлювання винесеного з інертними газами 1,2-дихлоретану. Кислий або лужний водяний конденсат з гартувальної колони передається на санітарне очищення. 1,2-Дихлоретан-сирець, який виходить з фазорозділювача, промивається в системі промивання водою і лугом від утвореного в процесі оксихлорування за рахунок побічної реакції хлоралю. 1,2-Дихлоретан-сирець надходить після промивання на стадію ректифікації, де на першій колоні проходить азеотропна відгонка 1,2-дихлоретану-сирцю і видалення низькокиплячих домішок, на другій колоні – ректифікація і виділення товарного 1,2-дихлоретану. Ступінь конверсії етилену на стадії оксихлорування близький до 95–97 %, хлористого водню 97–98 %. Вихід 1,2-дихлоретану становить 95–97 % [3].

Нами було визначено зміну гранулометричного складу свіжого та робочого каталізатора окислювального хлорування етилену в промисловому реакторі, пов'язану з його винесенням з реактора в гартувальну колону, протягом одного року роботи.

Додатково в лабораторії була визначена закономірність зміни фракційного складу каталізатора, який був винесений із реактора окисного хлорування етилену в гартувальну колону. Відбирають проби із куба колони гартування. Дослідження тривали протягом року.

В обидвох випадках зразки фракційного складу каталізатора розсіювались на вібраційній машині.

Для порівняння отриманих результатів були побудовані графіки 1 і 2 (рис. 1).

На рис. 1 зображено залежність зміни фракційного складу каталізатора від терміну роботи.

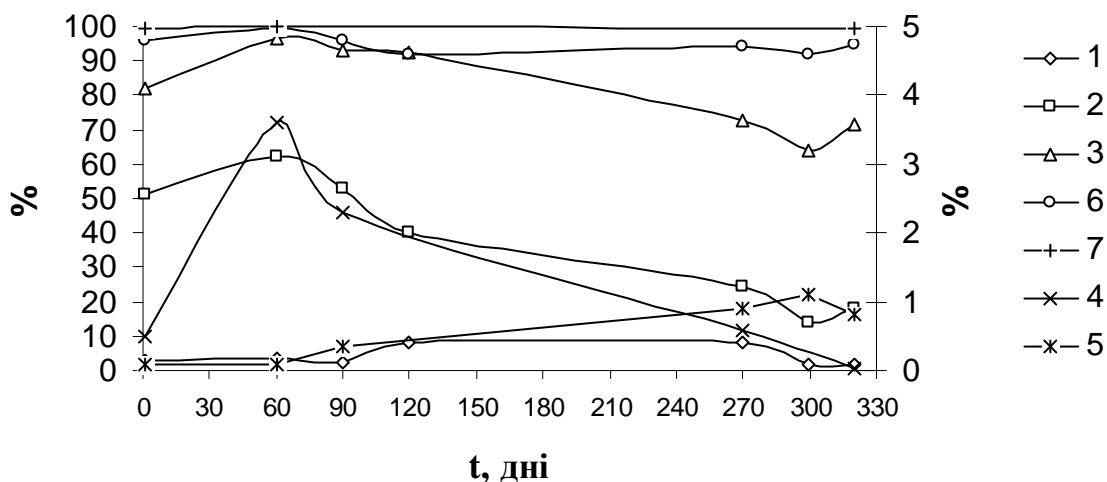


Рис. 1. Залежність фракційного складу каталізатора окисного хлорування етилену в реакторі від терміну роботи:

- 1 – фракційний склад (фракції <20 мкм) каталізатора від часу роботи;
- 2 – фракційний склад (фракції <35 мкм) каталізатора від часу роботи;
- 3 – фракційний склад (фракції <45 мкм) каталізатора від часу роботи;
- 4 – фракційний склад (фракції <65 мкм) каталізатора від часу роботи(друга вісь у);
- 5 – фракційний склад (фракції <90 мкм) каталізатора від часу роботи(друга вісь у);
- 6 – фракційний склад (фракції <120 мкм) каталізатора від часу роботи;
- 7 – фракційний склад (фракції >120 мкм) каталізатора від часу роботи.

На рис. 2 побудована графічна залежність гранулометричного складу каталізатора, винесеного в гартувальну колону, від часу експлуатації протягом року.

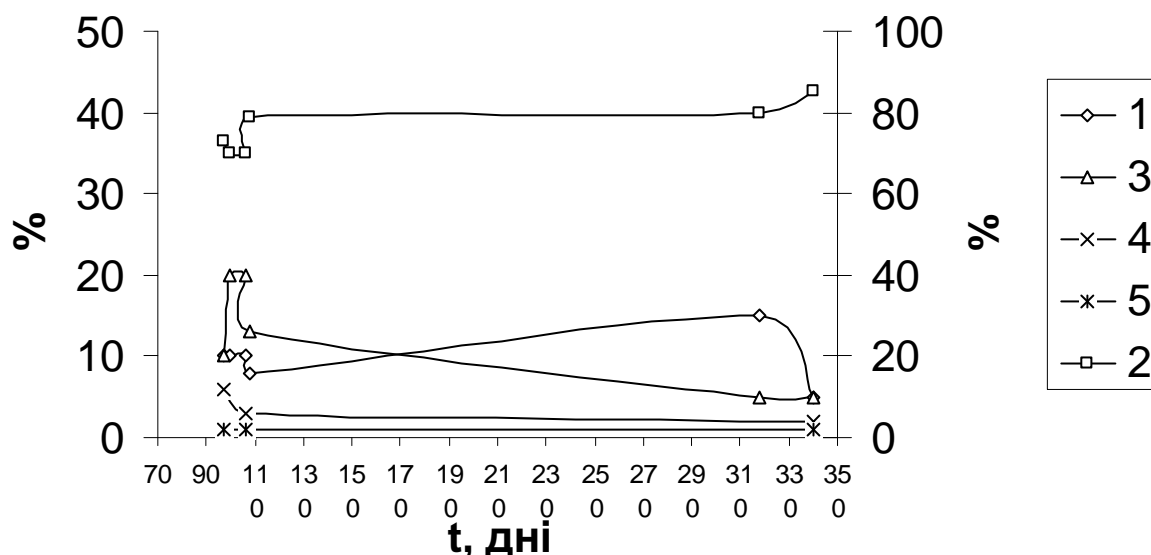


Рис. 2. Залежність фракційного складу каталізатора окисного хлорування етилену, який був винесений в гартувальну колону, від терміну роботи:

- 1 – фракційний склад (фракції <20 мкм) каталізатора від часу роботи; 2 – фракційний склад (фракції <35 мкм) каталізатора від часу роботи (друга вісь у);
 3 – фракційний склад (фракції <45 мкм) каталізатора від часу роботи;
 4 – фракційний склад (фракції <65 мкм) каталізатора від часу роботи;
 5 – фракційний склад (фракції <90 мкм) каталізатора від часу роботи

На основі опрацьованих результатів можна зробити такі висновки:

1. При роботі каталізатора в промисловому реакторі до 60 днів зростає вміст мілких фракцій (<20 мкм, <35 мкм, <45 мкм, <65 мкм) за рахунок винесення дуже мілкої (<1 мкм) фракції та втрата крупнішої фракції >120 мкм стиранням.
2. Пізніше, після 60 днів і до 300 днів іде інтенсивний викид мілких фракцій (<20 мкм, <35 мкм, <45 мкм, <65 мкм), що підтверджує появу цих частинок в кубі гартувальної колони (рис.2).
3. В фракційному складі винесеного каталізатора основну масу становлять частинки розміром 35 мкм, як на початку, так і в кінці експлуатації каталізатора.
4. Вміст фракції >120 мкм накопичується в реакторі і зростає з 0,1 до 1,1 %. Такі великі частинки не виносяться в гартувальну колону, оскільки циклони реактора окислювального хлорування етилену їх ефективно уловлюють.
5. Якщо в гартувальну колону виносяться фракції <90, <65, то ми можемо спостерігати стабільне збільшення вмісту сажі. Це свідчить про порушення реакційного режиму – посилюється реакція горіння етилену.
6. Підсумовуючи вищесказане, ми бачимо, що доцільно було б покращити роздільну здатність циклонів. Цим можна набагато зменшити втрату каталізатора в цьому процесі – за рахунок утримування таких фракцій: <90, <65, <45, <35 мкм.

1. Курта С.А., Хабер М.В., Микитин І.М. Дослідження роботи промислового каталізатора процесу оксіхлорування етилену // *Хімічна промисловість України*. – 2003. – №2(55). – С. 9–14.
2. *Промышленные хлорорганические продукты* / Под ред. Л.А. Ошина. Справочник – М., 1978.
3. *Технологічний регламент виробництва вінілхлориду і дихлоретану*. Калуш. 1978.