

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”**  
**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

На правах рукопису

**ШПАРІЙ МИКОЛА ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК 547.412.23.07; 541.128.1. 661.723.2

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ХЛОРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ**  
спеціальність 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу,

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Шпарій М.В.

Науковий керівник - **Старчевський Володимир Людвікович**, доктор технічних наук, професор

Ідентичність усіх примірників дисертації

**ЗАСВІДЧУЮ**

Вчений секретар спеціалізованої

вченої ради Д 35.052.07 д.т.н., проф.



Дзіняк Б.О.

**Львів – 2021**

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, 2020.

Захист дисертації відбудеться на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

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.

Шляхом аналізу стадій виробництва 1,2-дихлоретану визначено, що основним фактором, який впливає на селективність процесу, є співвідношення компонентів каталітичної системи, а також її нестабільність в умовах проведення реакції. Встановлено, що найбільш ефективним методом стабілізації каталітичної системи є введення до її складу модифікаторів різної природи. Саме ці модифікатори впливають на роботу каталізатора, тому на їх пошук направлені дисертаційні дослідження.

Проведений аналіз і дослідження залежності спільної розчинності хлоридів натрію та заліза (III) хлориду, як каталізаторів та промотора прямого хлорування етилену в 1,2-дихлоретані від ступеня подрібнення кристалічного хлориду натрію, від температури розчинення, від 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.

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 (сполука з електроно-донорними 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, 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 і показано, що екстракцію сполук заліза доцільно здійснювати технічною водою за підвищеної (близько 350К) температури, а також способи утилізації хлорорганічних відходів виробництва вінілхлориду. Розроблено принципову технологічну схему вилучення залізовмісного каталізатора та шляхи вирішення технологічних

проблем, що виникають при спалюванні хлорорганічних залишків виробництва вінілхлориду.

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. Продано 2 ліцензії ТОВ «Інтер-Синтез», м.Борислав на випуск стабілізатора каталітичної системи та ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» 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.

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

## **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

### ***в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:***

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-European Journal of Enterprise Technologies . – 2020 .-2/10 (104).- P.19-26. (Збірник входить до затвердженого МОН Переліку фахових видань України з технічних наук; міжнародна індексація Scopus).

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. (Збірник входить до затвердженого МОН Переліку фахових видань України з технічних наук; міжнародна



індексація Index Copernicus international).

3. Volodymyr Stsrchevskyu. Modification of the catalytic system of the industrial chlorine processing of the ethylene 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. (Збірник входить до затвердженого МОН Переліку фахових видань України з технічних наук; міжнародна індексація Scopus).

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.( Збірник входить до затвердженого МОН Переліку фахових видань України з технічних наук; міжнародна індексація Index Copernicus international).

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. (Збірник входить до затвердженого МОН Переліку фахових видань України з технічних наук; міжнародна індексація Index Copernicus international).

***які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

1. Mykola Shpariy . Modification of catalyst the direct chlorination of ethylene into 1,2-dychlorethane / Mykola Shpariy, Volodymyr Stsrchevskyu, Volodymyr Reutskyu// 2<sup>nd</sup> International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering”, 24-28 June 2019.-Lviv.-P.412-413.

2. 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 Starchevsky // 2<sup>nd</sup> International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering”, 24-28 June 2019.-Lviv.-P.414-415.

3. Mykola Shpariy. Stabilization of catalyst of the ethylene into 1,2-dichloroethane direct chlorination / Mykola Shpariy, Volodymyr Starchevsky // X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереобній та нафтохімічній промисловості», 18-23 травня 2020, Львів.- С.189-190.

*які додатково відображають наукові результати дисертації:*

1. Патент України на корисну модель №141101. 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.

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, 2020.

Defend of dissertation work will be held at meeting of specialized scientific council D 35.052.07 of Lviv polytechnic national university of Ministry of education and science of Ukraine.

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 analysis and study of the dependence of the joint solubility of sodium chloride and iron (III) chloride as catalysts and promoters of direct chlorination of ethylene in 1,2-dichloroethane on the degree of grinding of crystalline sodium chloride, the dissolution temperature, mixing intensity and mutual influence catalyst components were made. The positive effect of all investigated process parameters on the increase of the concentration of dissolved sodium chloride and iron (III) chloride in 1,2-DCE is shown.

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.*

## LIST OF PUBLICATIONS

*scientific works, in which the main scientific results of the dissertation are published:*

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.

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.

3. Volodymyr Stsrchevskyy. Modification of the catalytic system of the industrial chlorine processing of thr ehylene in 1,2-dichlorethane// Volodymyr Stsrchevskyy, Mykola Shpariy, Yurii Hrynychuk, Volodymyr Reutskyy, Sergey Kurta and Olga Hatsevych// Chemistry &Chemical Technology.-2020.-N3.-Vol.14.-P.394-402. doi.org /10.23939 /chcht14.03.394.

4. M.V.Shpariy. Vplyv modyfikatora na selektyvnist reaktsii chloruvannia etylenu do 1,2-dychloretanu v promyslovykh umovach. / M.V.Shpariy, V.L.Starchevskyy, Y.M.Hrynychuk // Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy.-2020.-T.30.- №4.- C.109-113. DOI .org /10.36930 / 40304419

5. M.V.Shpariy, Sklad shlamy vid spaliuvannia chlororhanichnykh vidchodiv vyrobnytstva 1,2-dychloretanu / M.V.Shpariy, P.J.Shapoval, I.P.Poliuzyn, S.V.Kolobych, V.E.Stadnik // Chemistry, Technology and Application of Sudstances.- 2020.- V.3.- №2.- P.-17-22.

*scientific works, which additionally reflect the scientific results of the dissertation:*

1. Mykola Shpariy . Modification of catalyst the direct chlorination of ethylene into 1,2-dychlorethane / Mykola Shpariy, Volodymyr Starchevskyy,

Volodymyr Reutskyi // 2<sup>nd</sup> International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering”, 24-28 June 2019.-Lviv.-P.412-413.

2. Mykola Shpariy. Decreasing of the level of ecological pollution at processing of chlor-organic wastes of the production of 1,2-dichloroethane / Mykola Shpariy, Volodymyr Starchevskyi // 2<sup>nd</sup> International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering”, 24-28 June 2019.-Lviv.-P.414-415.

3. Mykola Shpariy. Stabilization of catalyst of the ethylene into 1,2-dichloroethane direct chlorination / Mykola Shpariy, Volodymyr Starchevskyi // X Miznarodna naukovo-technichna konferentsia “Postyp v naftopererobnii ta naftochimichnii promyslovosti”, 18-23 travnia 2020, Lviv.- P.189-190.

***scientific works, which additionally reflect the scientific results of the dissertation:***

1. Patent Ukrainy na korysnu model №141101. Katalizator protsesu priamoho chloruvannia etylenu do 1,2-dichloroetane / Starchevskyi V.L., Aftanaziv I.S., Atamaniuk V.M., Shpariy M.V., Boletskyi O.Ia., Kurta S.A. //Zaiavl.16.07.2019, opubl. 25.03.202, bul.№6.

<b>ЗМІСТ</b>	<b>сторінка</b>
<b>ВСТУП</b>	14
<b>РОЗДІЛ 1.</b> Способи одержання, механізм, технологія та каталізатори виробництва 1,2-дихлоретану (огляд літературних джерел)	18
<b>1.1.</b> Способи синтезу 1,2-дихлоретану	18
<b>1.2.</b> Хімізм та механізм реакції каталітичного адитивного хлорування етилену	20
<b>1.3.</b> Каталізатори процесу прямого хлорування етилену в 1,2-дихлоретан	26
<b>1.4.</b> Технологія виробництва 1,2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену	29
<b>1.5.</b> Модифікатори і стабілізатори каталітичної системи прямого хлорування етилену	38
<b>РОЗДІЛ 2.</b> Характеристика об'єкту досліджень. Методи і методика досліджень	42
<b>2.1.</b> Вихідні речовини	42
<b>2.1.1.</b> Фізичні та хімічні властивості 1,2-дихлоретану	42
<b>2.1.2.</b> Каталізатор прямого хлорування етилену: Хлорид заліза, безводний (III).	44
<b>2.1.3.</b> Сокаталізатор (промотор) прямого хлорування: Хлорид натрію NaCl	44
<b>2.2.</b> Метод приготування робочого розчину каталізатора FeCl <sub>3</sub> і промотора NaCl	45
<b>2.3.</b> Визначення концентрації йонів заліза та натрію у рідкому 1,2-дихлоретані	46
<b>2.4.</b> Метод аналізу складу 1,2-ДХЕ	52
<b>2.5.</b> Схема реактора	52
<b>2.6.</b> Лабораторна установка одержання 1,2-ДХЕ прямим каталітичним хлоруванням етилену	57

<b>2.7.</b> Визначення макроскладу пилового шламу	60
<b>РОЗДІЛ 3.</b> Каталізатори, промотори та стабілізатори для процесу рідиннофазного хлорування етилену до 1,2-дихлоретану	63
<b>3.1.</b> Дослідження каталітичного комплексу хлоридів заліза та натрію	65
<b>3.2.</b> Механізм прямого хлорування етилену	70
<b>3.3.</b> Вплив дисперсності хлориду натрію	71
<b>3.4.</b> Стабілізація каталітичного комплексу	77
<b>РОЗДІЛ 4.</b> Дослідження впливу промотора на каталітичні властивості хлоридів заліза та натрію в промисловому процесі хлорування етилену	83
<b>4.1.</b> Аналіз даних роботи реакторів прямого хлорування етилену при довготривалій подачі активатора	84
<b>4.2.</b> Матеріальні баланси реакторів прямого хлорування етилену при довготривалій подачі активатора	88
<b>4.3.</b> Розрахунок економічної ефективності роботи стадії прямого хлорування етилену від застосування активатора	90
<b>РОЗДІЛ 5.</b> Екологічні аспекти виробництва 1,2-дихлоретану	93
<b>5.1.</b> Методи знезараження хлорорганічних відходів	93
<b>5.2.</b> Визначення складу твердого осаду	99
<b>5.3.</b> Розробка принципів технології вилучення залізовмісного каталізатора з хлорорганічних відходів прямого хлорування етилену	109
<b>5.3.1.</b> Екстракція сполук заліза із важкої фракції хлоридною кислотою	110
<b>ВИСНОВКИ</b>	123
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	125
<b>ДОДАТКИ</b>	136



## **Перелік умовних позначень, символів, одиниць скорочень і термінів**

ДХЕ – 1,2-дихлоретан

ХВ – хлористий вініл

ТХЕ- трихлоретан

ЧХВ – чотири хлористий вуглець

ТХЕт – трихлоретилен

ХОВ – хлорорганічні відходи

М-247 – активатор (торгова марка) – суміш дрібнодисперсного хлориду натрію та натрієвої солі перфторсульфоокислоти (10%).

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** При виробництві 1,2-дихлоретану і вінілхлориду на ТОВ «Карпатнафтохім» в м. Калуші, Україна 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) –  $\text{FeCl}_3$  – та промотора реакції –  $\text{NaCl}$  – натрій хлориду.

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

### **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: удосконалення технології прямого хлорування етилену шляхом модифікації каталізатора хлорування – суміші хлоридів заліза та натрію – з метою 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 етиленового виробництва.
- 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 включають в себе розроблені методики експериментальних 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 каталізатора і промотора  $[\text{NaFeCl}_4]$ , а також їх перехідного комплексу з етиленом  $[\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_4]]$ , і проходить у дифузійній 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 (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, 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 350К) 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 перфорованої 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 автором 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. (Прикарпатський національний університет ім.В.Стефаника), 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: 2<sup>nd</sup> International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering”, (м.Львів, 2019); X Міжнародна науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереобній та нафтохімічній промисловості», (м.Львів, 2020).

### **Публікації.**

Основний зміст роботи викладений у 8 наукових публікаціях, в тому числі 5 статей ( з них 5 – у фахових виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз даних), 1 патент України на корисну модель та 3 тези 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.

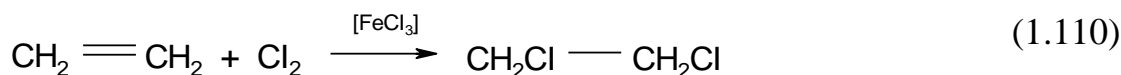
## РОЗДІЛ 1

### Способи одержання, механізм, технологія та каталізатори виробництва 1,2-дихлоретану (огляд літературних джерел)

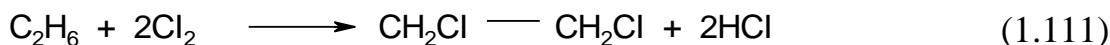
#### 1.1. Способи синтезу 1,2-дихлоретану

Існує декілька основних способів синтезу 1,2-дихлоретану, що описані в монографії [2] :

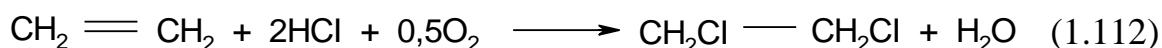
1. Хлорування етилену в газовій чи рідкій фазі в присутності каталізатора:



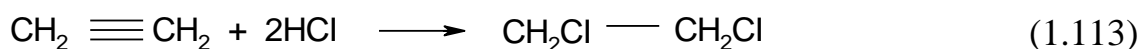
2. Хлорування етану в газовій фазі:



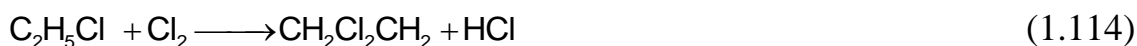
3. Окисне хлорування етану чи етилену в газовій фазі в киплячому шарі, каталізатор Дікона ( $\text{CuCl}_2 / \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ), наприклад:



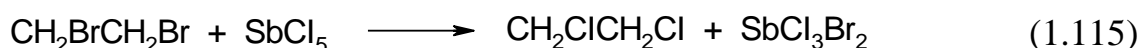
4. Взаємодія ацетилену з хлористим воднем у присутності двоокису азоту чи з хлором у присутності чотирьоххлористого вуглецю в паровій фазі на змішаному каталізаторі ( $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}/\text{FeCl}_3$ ):



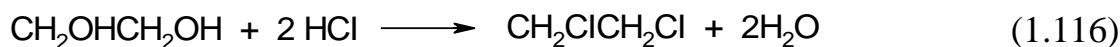
5. Хлорування етил хлориду хлором чи іншими агентами хлорування, наприклад  $\text{SbCl}_5$ :



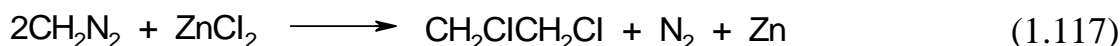
6. Синтез з 1,2-диброметану і п'ятихлористого стибію, взятого у кількості не менше 2 моль:



7. Взаємодія етиленгліколю з соляною кислотою, що димить, із хлоридами фосфору в присутності хлориду цинку, наприклад:



8. Синтез із діазометану і цинк хлориду в ефірному розчині:



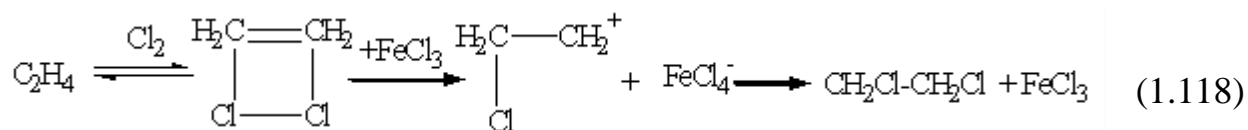
## 1.2. Хімізм та механізм реакції каталітичного адитивного хлорування етилену

Вперше синтез 1,2-ДХЕ було проведено в 1920 році в Німеччині [3]. Процес одержання 1,2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену складається з двох основних стадій:

- 1) синтез 1,2-дихлоретану
- 2) очищення 1,2-дихлоретану-сирцю

Процес хлорування етилену хлором у рідкій фазі здійснюється в присутності каталізатора, як правило, ферум хлориду, що вводиться в реакційну зону чи спеціально утворюється в результаті корозії стінок реактора.

Механізм каталітичного процесу згідно регламенту виробництва полягає в електрофільному приєднанні хлору з проміжним утворенням  $\pi$ -комплексу з етиленом:



Роль хлориду феруму (III) за літературними даними [4–5] полягає в тому, що він руйнує зв'язки в молекулі хлору, інгібує ланцюгові радикали, прискорює стадію переходу  $\pi$ -комплексів в  $\sigma$ -комплекс з утворенням 1,2-дихлоретану. Як побічний продукт утворюється 1,1,2-трихлоретан при реакції взаємодії 1,2-дихлоретану і хлору (реакц.1.119). Рідкий 1,2-дихлоретан прокачується через п'ятиступеневу систему промивки. Промивка складається з двох кислотних ємностей, двох лужних і однієї ємності водної промивки [6].



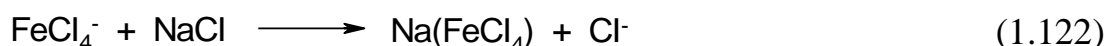


Крім цього, в незначних кількостях утворюються небажані побічні продукти: хлористий етилен, 1,1-дихлоретан, тетрахлоретан, тетрахлоретилен [7].

Продукт-сирець 1,2-дихлоретан включає також непрореагований хлор, хлористий водень, ферум (III) хлорид і незначні кількості оксиду феруму [8].

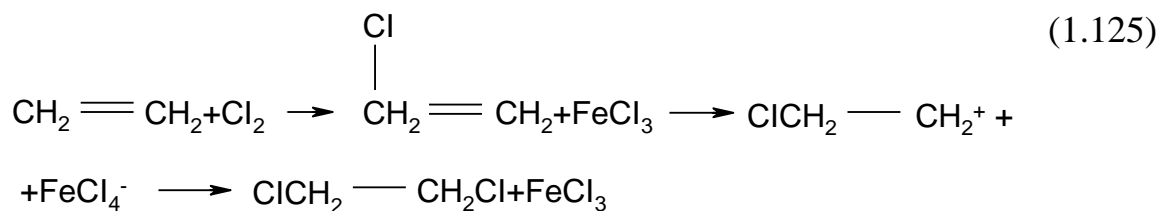
Очистка 1,2-дихлоретану вимагає великих енергетичних витрат, а тому ведуться пошуки нових, економічно вигідних технологічних процесів [9].

У процесі прямого хлорування етилену 1,2-дихлоретан одержують також взаємодією етилену й хлору в середовищі рідкого 1,2-дихлоретану під тиском 3–4 бар і температурі 120–125 °С в присутності каталізатора – ферум (III) хлориду та промотора – натрій хлориду [10]. При цьому проходять наступні реакції:



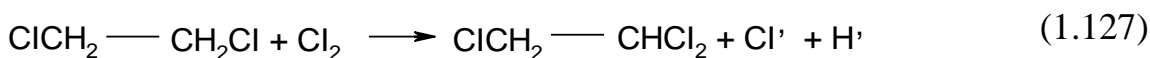
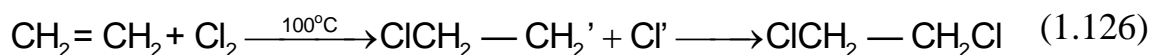
Механізм каталізуючої дії полягає в електрофільному приєднанні хлору до етилену з утворенням  $\pi$  і  $\delta$  комплексів, а також в утворенні каталітичного комплексу між каталізатором і промотором [11]. Таким чином ферум хлорид разом із натрій хлоридом є переносниками іонів хлору в реакції приєднання [12].

На відміну від відомого механізму реакції [13] :



на другому етапі каталітичний комплекс ферум (III) хлориду переходить у каталітичний комплекс із натрій хлоридом донорно-акцепторного типу:  $\text{Na}(\text{FeCl}_4)$  реакція (1.122). Причому регенерація каталізатора та промотора проходить під час реакції [14].

Крім того, разом з іонним механізмом реакції, при несприятливих умовах, а саме при підвищенні температури та концентрацій каталізатора і промотора, може протікати вільно-радикальний процес заміщеного хлорування етилену до 1,1,2-трихлоретану (ТХЕ)[10]:



Можливий також іонний механізм заміщеного хлорування вже утвореного 1,2-дихлоретану в 1,1,2-трихлоретан [15]:



В обох випадках утворюється гідроген хлорид, що погіршує умови одержання 1,2-дихлоретану за іонним механізмом, забруднює реакційне середовище і приводить до корозії обладнання [16].

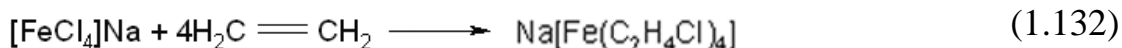
Окрім цього, при надлишку хлору і ферум хлориду, може протікати реакція заміщення гідрогену в дихлоретані з утворенням трихлоретилену (ТХЕ) й тетрахлоретилену:



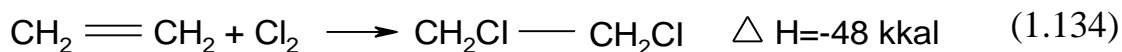
Ці речовини виявляються в продуктовому дихлоретані як побічні продукти основної реакції [17].

Автором запропонований новий механізм процесу прямого хлорування [18]. Дана реакція відноситься до реакцій, які каталізуються хлоридами металів (кислотами Льюїса), а саме ферум (III) хлоридом у суміші з натрій хлоридом.

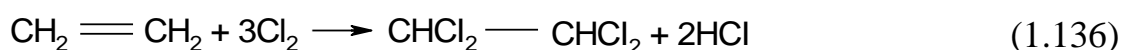
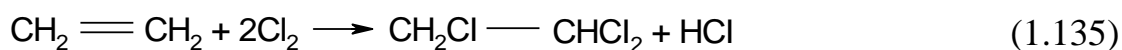
На відміну від раніше прийнятого механізму реакції приєднання хлору до етилену через каталітичний комплекс ферум (III) хлориду, ми вважаємо, що на другому етапі ферум (III) хлорид переходить в  $\text{FeCl}_4^-$ , який стабілізується, утворюючи комплекс з хлористим натрієм  $\text{Na}^+[\text{FeCl}_4]^-$ . На другій стадії, хлорування проходить за допомогою цієї комплексної солі (реак.1.131), та утворюється комплекс за участю етилену з наступним утворенням 1,2-дихлоретану та регенерацією каталізатора до ферум (III) хлориду і натрію хлориду, які знову утворюють комплекс, що використовується в процесі [19, 20].



При отриманні дихлоретану взаємодією етилену з хлором у середовищі рідкого дихлоретану, який розчиняє обидва гази, реакція протікає фактично у гомогенному середовищі. Завдяки цьому досягається безпека процесу, тому що суміш газоподібних хлору і етилену вибухонебезпечна, і покращуються умови теплопередачі. Відвід реакційного тепла значно полегшується і повністю усувається можливість місцевих перегрівів. Крім того, в середовищі дихлоретану процес протікає з участю розчиненого каталізатора ( $\text{Na}^+[\text{FeCl}_4]^-$ ) і швидкість реакції значно вища, ніж при взаємодії газоподібних етилену і хлору [20].



При взаємодії газоподібного етилену з рідким хлором, крім продукту приєднання хлору за подвійним зв'язком (1,2-дихлоретану), утворюються також продукти заміщення – трихлоретан, тетрахлоретан; а також такі побічні продукти, як хлороформ, тетрахлор карбон та вищі поліхлориди [21]:



Реакції заміщення прискорюються з підвищенням температури. При температурах від  $-30$  до  $-20$  °С утворюється майже виключно дихлоретан, в той час, як при  $+20$  °С - переважно трихлоретан. При наступному підвищенні температури проходить більш глибоке заміщення з утворенням тетрахлоретану [22].

В таблиці 1.1 наведений склад продуктів хлорування газоподібного етилену в рідкому хлорі при різних температурах (в %) . Склад продуктів, які одержуються, різко змінюється, якщо в реакційне середовище вводити вільний кисень. При цьому утворення побічних продуктів заміщення сповільнюється і навіть зупиняється. Пояснюється це тим, що ланцюгова реакція заміщення в присутності кисню обривається. Ця обставина значно спрощує технологію виробництва 1,2-дихлоретану [23]. Тому при додаванні кисню можна проводити взаємодію етилену з хлором при  $20-30$  °С і відводити тепло реакції холодною водою, без охолодження сольовим розчином, який використовується при температурах нижче  $0$  °С. Завдяки цьому спрощується апаратне оформлення процесу і знижується собівартість 1,2-ДХЕ [10].

Таблиця 1.1.

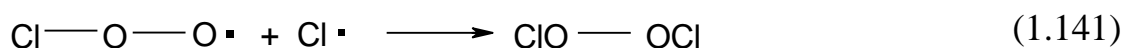
## Склад продуктів хлорування етилену при різних температурах

Назва продуктів	Температура реакції хлорування етилену		
	t= -25 °C,	t= 0 °C,	t= +20 °C,
	%	%	%
Дихлоретан	93	66	20
Трихлоретан	2	21	53
Тетрахлоретан	1	4	6
Вищі поліхлориди	3	4	13

Механізм інгібування киснем реакції заміщення атома гідрогену атомом хлору точно не відомий. Припускають, що радикали хлору, які утворюються у процесі хлорування етилену при підвищених температурах



реагують з киснем за схемою:



внаслідок чого число радикалів хлору значно зменшується і реакція заміщення інгібується [24].

Виходячи із запропонованого авторами монографії [2] метало-комплексного механізму (реакції 1.131–1.133) приєднання хлору до етилену, можна зробити такі висновки:

1. Для процесу прямого хлорування етилену небезпечним є надлишок хлору, каталізатора та промотора у відношенні до етилену тому, що при цьому проходить перехід реакції приєднання в реакцію заміщення.

2. Наведений механізм реакції підтверджує високу селективність та продуктивність процесу аддитивного хлорування в присутності комплексу  $\text{Na}^+[\text{FeCl}_4]^-$ , що у свою чергу дає можливість використовувати для цього процесу хлор-газ невисокої чистоти, а також дешеві фракції олефінів. У випадку роботи з розведеними газами є можливість працювати при невисоких тисках, що інтенсифікує процес і покращує уловлювання пари 1,2-дихлоретану.

### **1.3. Каталізатори процесу прямого хлорування етилену в 1,2-дихлоретан**

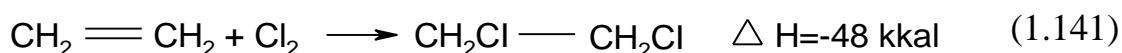
Як каталізатори процесу прямого рідко фазного хлорування етилену в 1,2-дихлоретан використовуються сполуки типу кислот Люїса [25]. В більшості випадків це складні комплексні системи з хлоридів феруму та олова [26] і хлориду натрію [27], а також інших електронодонорних сполук [28] типу гексаметилфосфортриамід [29] п-нітрофенол [30]. Додатково в композиції каталізаторів використовують інгібітори радикального хлорування на основі фенолів [31]. Авторами [32] повідомлялось, що добавка в реакційну масу хлориду натрію до феруму хлориду в співвідношенні менше 0,5 моль, дозволяє досягнути чистоти дихлоретану сирцю - 99,2%, при якій його можна без ректифікації зразу направляти на піроліз [33].

В якості каталізаторів використовувались також аміді RCONRR1 [34], кількість такого каталізатора складає від 0,001 до 5 мол%. Причому кисень в цьому процесі є не каталізатором основного процесу, а інгібітором побічних реакцій. В інших роботах [35] пропонують використовувати, як каталізатор диметилформамід, стабілізований гексаметилентетрааміном. В патенті [36] реакцію хлору з етиленом проводять в середовищі рідкого ДХЕ при 0,1-1,5 МПа і 20-100°C, але нижче температури кипіння ДХЕ. Це й процес неодноразово удосконалювали вводячи каталітичні суміші на основі кислот Люїса і галогенідів металів 1а і 2а групи [37.] Поряд з цим використовують каталітичні

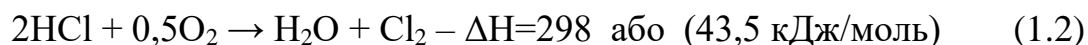
комплекси на основі  $\text{HFeCl}_4, \text{NY}_4\text{FeCl}_4$ , та ортокрезолат [38.], при цьому проходить зменшення хлоридів заліза, але не окиперхлорфератів з о-крезолом. 1,2-ДХЕ отримують на основі суміші хлоридів заліза, алюмінію і олова [39]. Хлорування етилену до ДХЕ проводили з участю  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cl}]^+ \cdot [\text{FeCl}_4]^-$  до 2,7% який добре розчинний в реакційному середовищі. Для зменшення вкладу реакції заміщеного хлорування етилену до побічних продуктів, в основному 1,1,2-трихлоретану, як інгібітори процесу використовували хлориди металів: Sb, Al, Sn, Pb і інші [40]. Якщо вони володіють електрофільними властивостями, то вони додатково можуть виконувати роль сокатализаторів прямого хлорування [41].

У промисловому масштабі 1,2-дихлоретан одержують двома методами: *прямим хлоруванням* етилену у рідкій фазі в присутності катализатора ферум хлориду за реакцією (1.110) чи *окислювальним хлоруванням* етилену в паровій фазі на катализаторі Дікона за реакцією (1.112) [3]. Найбільшого поширення у промисловості набули способи одержання 1,2-дихлоретану з використанням як сировини етилену, через його доступність і порівняно невелику вартість. Існує декілька способів одержання дихлоретану [42].

Пряме хлорування етилену в газовій чи рідкій фазі за присутності катализатора у спеціальних реакторах [5]:



Окисне хлорування етилену (реак.1.3) в газовій фазі в киплячому шарі катализатора ( $\text{CuCl}_2 / \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ) проходить на основі реакції Дікона:



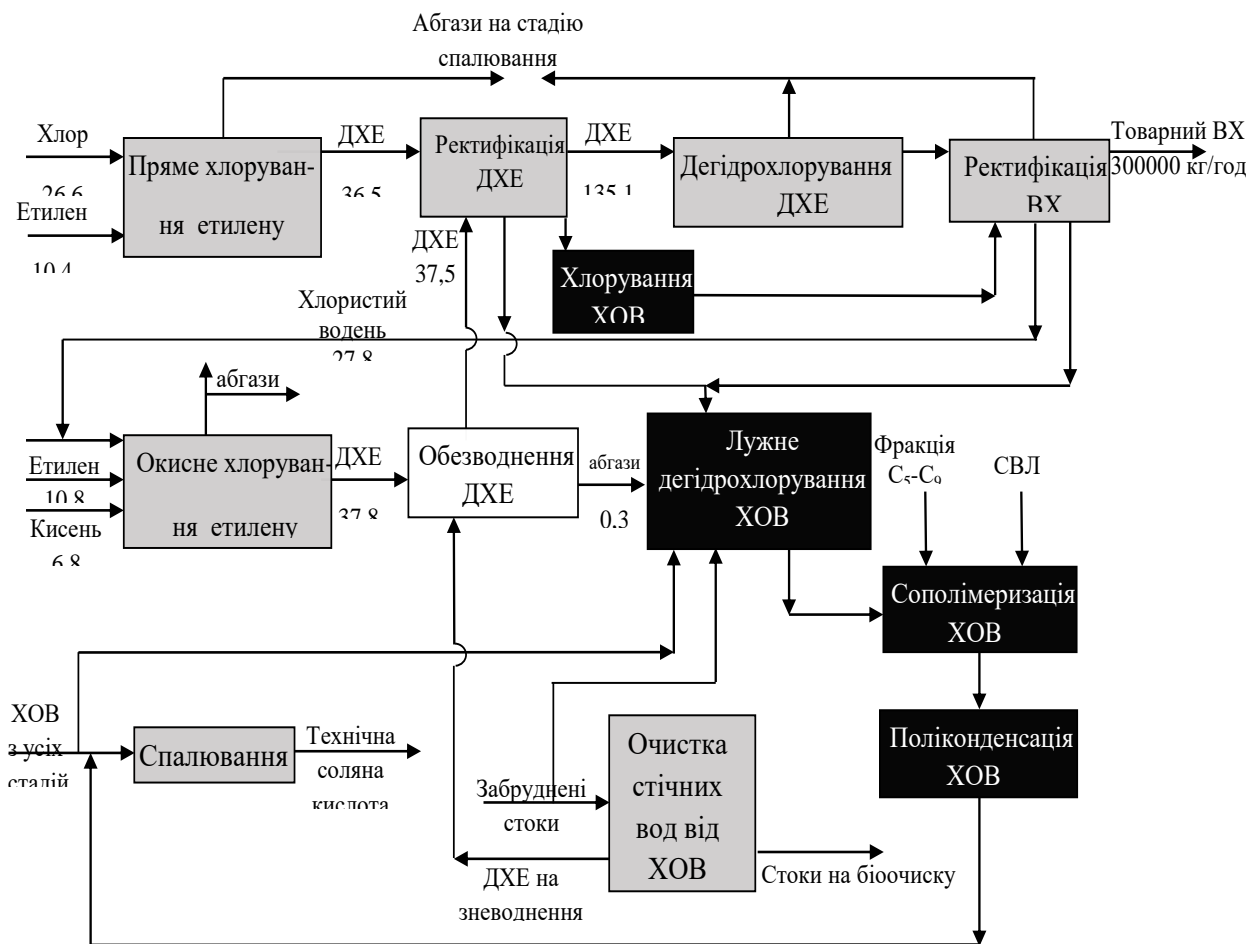


Рис. 1.1. Блок-схема існуючих стадій збалансованого виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду на ТОВ Карпатнафтохім м. Калуш.

Схема стадій сучасного промислового виробництва на ТОВ «Карпатнафтохім» [6] ДХЕ і VХ показана на блок-схемі (рис. 1.2) 1,2-дихлоретан синтезують за відомою технологією за допомогою реакцій прямого – (1.4) та оксихлорування етилену – (1.3), а вінілхлорид одержують піролізом ДХЕ (1.). Під час виробництва VХ спільно з цільовим продуктом та проміжним 1,2-дихлоретаном утворюються також побічні хлорорганічні продукти, або відходи. Ці відходи утворюються через домішки у сировині, за рахунок неповного протікання основних реакцій (1.1, 1.2, 1.3) та побічних процесів [43].



#### **1.4. Технологія виробництва 1,2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену**

У залежності від методу тепловіддачі процес проводиться з відбором продукту із парової фази (тепловіддача за рахунок випаровування реакційної маси) – схема А, чи із рідкої фази (тепловіддача за рахунок виносних теплообмінників) – схема Б, (рис. 1.3)[44].

**Схема А.** Агрегат хлорування – це сполучений реактор, виконаний з вуглецевої сталі з порожньою нижньою реакційною частиною, заповненою 1,2-дихлоретаном, і верхньою ректифікаційною частиною. Вихідні реагенти – хлор і етилен (з вологістю менше  $ppm=20\text{млн}^{-1}$ ) подаються по барботерах знизу реакційної частини апарату (поз.1 рис.1.3 А) хлорування у співвідношенні, що забезпечує 3–10 %-вий (за об'ємом) надлишок етилену. Температура в реакційній частині 90–100 °С. 1,2- Дихлоретан, що утворюється, у вигляді пари надходить у ректифікаційну частину (поз.2 рис.1.3 А). Пара, що виходить із ректифікаційної частини поз.2, конденсується в апараті поз.3 і конденсат частково повертається у вигляді флегми в ректифікаційну частину агрегату; решта – “легкі” відходи – подається в реакційну частину для відбору надлишкового тепла реакції. Товарний 1,2-дихлоретан відбирається із глухої тарілки вверху ректифікаційної частини поз.2. Продукт охолоджується до 20–30 °С у теплообміннику поз.4 і надходить в збірники. З реакційної частини постійно або періодично виводиться невеликий потік реакційної маси для виключення накопичення поліхлоридів.

**Схема Б.** Реактор є порожнім сталевим апаратом із зовнішнім теплообмінником для віддачі тепла реакції. Сухі етилен і хлор подаються у реактор (поз.1 рис.1.3 Б), заповнений 1,2-дихлоретаном.

Температура реакції – 50–60 °С. 1,2-дихлоретан, що виходить з реактора, для звільнення від солей феруму направляється на триступеневе промивання кислотою, лугом і водою в апарат (поз.2 рис.1.3 Б) (на схемі показаний один

апарат). Промитий 1,2-дихлоретан-сирець іде на двоколонну систему ректифікації.

На першій колоні поз.3 1,2-дихлоретан осушується і з нього виділяються легкокиплячі домішки. На другій колоні поз.4 виділяється товарний 1,2-дихлоретан.

Ступінь конверсії хлору близька до 100 %, а ступінь конверсії етилену залежить від узятого його надлишку і складає 90–99 %. Вихід 1,2-дихлоретану більше 99%.

Теоретична витрата основної сировини в кг на 1 т готового продукту:

Хлор.....	716
Етилен .....	283
Каталізатор, FeCl <sub>3</sub> /NaCl.....	0,1/0,01

**Схема А**

**Схема Б**

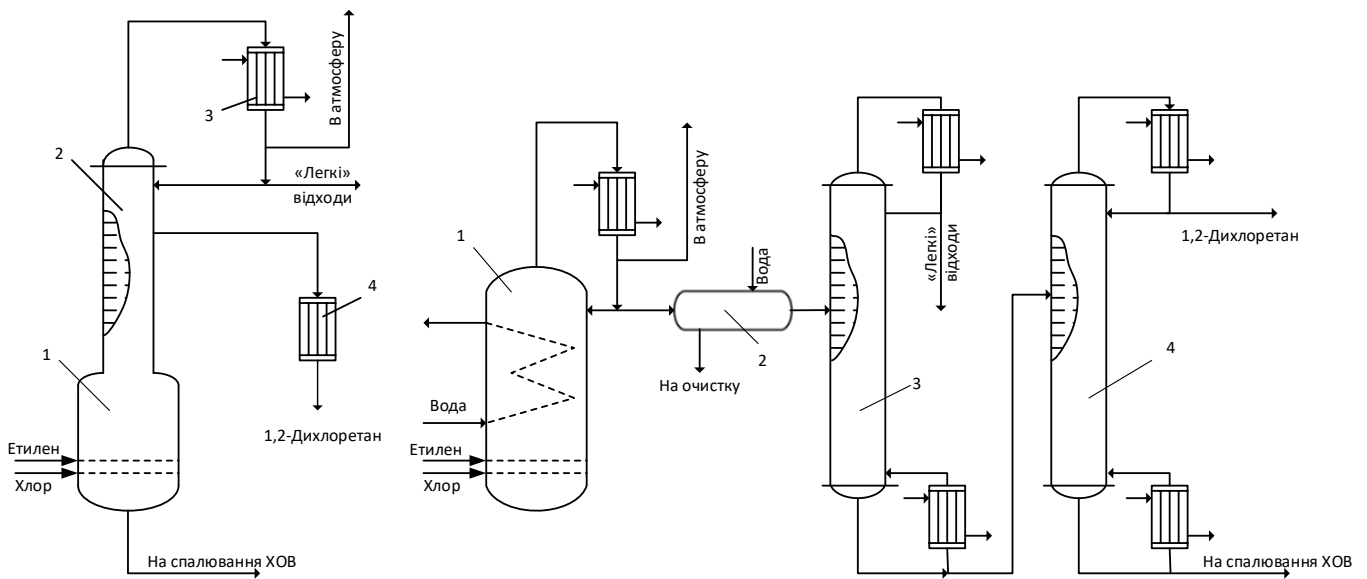


Рис. 1.2. Принципова схема одержання 1,2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену в рідкій фазі: Схема А. 1 – реакційна частина апарату хлорування; 2 – ректифікаційна частина апарату хлорування; 3, 4 – конденсатори. Схема Б. 1 – реактор; 2 - апарат промивання 1,2-дихлоретану-сирцю; 3, 4 – ректифікаційні колони [1].

На стадії прямого хлорування ТзОВ “Карпатнафтохім”, м. Калуш Україна відповідно до регламенту [6], отримується 1,2-дихлоретан шляхом хлорування етилену за реакцією 1.134.

У статті [45] автори запропонували новий механізм каталітичної реакції прямого адитивного хлорування етилену в 1,2-дихлоретан за участю каталізатора  $\text{FeCl}_3$  разом з промотором  $\text{NaCl}$ . Було встановлено, що швидкість реакція прямого хлорування етилену залежить не тільки від концентрацій каталізатора і промотора, але і їх комплексної сполуки каталізатора і промотора ( $\text{NaFeCl}_4$ ). В роботі [45] ідентифіковано утворення перехідного комплексу каталізатора та промотора з етиленом і 1,2-дихлоретаном ( $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_4]$ ) і припущено проходження гетерогенно-гомогенного каталізу, що починається на поверхні каталітичної системи та продовжується в розчині 1,2-дихлоретану.

Реакція проходить в рідкій фазі між розчиненими в дихлоретані хлором і етиленом. Каталізатором служить ферум (III) хлорид, який через взаємодію з промотором –  $\text{NaCl}$  переводиться у комплексну сполуку феруму. Спеціальна сполука каталізатора і промотора дає високу селективність відносно утворення дихлоретану. В процесі реакції утворюється деяка кількість побічних продуктів – три- і тетрахлоретану, наприклад по реакції 1,135–1,136. Утворюються також інші небажані побічні продукти в незначних кількостях, наприклад, етилхлорид, 1,1-ДХЕ, тетрахлоретан та інші.

Утворений під час реакції дихлоретан виводиться із зони реакції шляхом випаровування в ємності стравлювання і подається в паровій фазі для відділення високо киплячих фракцій на стадію ректифікації дихлоретану. Синтез ДХЕ проходить при надлишку етилену, тому абгаз основного реактора містить частину неперетвореного етилену. Конверсія цієї частини етилену проходить у дохлораторі. Завдяки цьому загальна конверсія етилену досягає 99,5 %. [46].

Для запобігання утворення вибухонебезпечної суміші вміст кисню в абгазі основного реактора не повинен перевищувати 8 %. Виконання цієї умови досягається шляхом введення азоту [47].

Рецикловий дихлоретан поступає в ємкість для стравлювання поз.V-1206 стадії прямого хлорування етилену, де розділяється на парову і рідку фази. Парова фаза збагачена бензолом та іншими легко киплячими компонентами, рідка фаза збагачена хлоропреном.

Парова фаза конденсується і хлорується в реакторі поз. R-1203 (на схемі не показана) каталітичним шляхом (каталізатор  $\text{FeCl}_3 / \text{NaCl}$ ) при невеликому надлишку хлору. Хлорований рецикловий дихлоретан змішується із збагаченою хлоропреном фазою із ємності для стравлювання поз.V-1206 (пропущена на рис.1.4) і поступає в реактор поз.R-1204 (пропущена на рис.1.2), в якому проходить хлорування хлоропрену та інших сполук.

Реактор поз. R-1201/А рис. 1.4 прямого хлорування - це вертикальний циліндричний апарат діаметром 3,6 м, висотою 8,5 м. Знизу всередині є циліндрична труба, у яку входить дихлоретан від циркуляційного насосу і подаються газоподібні хлор і етилен. Встановлено два паралельні реактори прямого хлорування поз.R-1201А/В (зображено один) [48].

Хлор від компресора поз.К-201А/В (пропущена на рис.1.4) або із цеху рідкого хлору подається в ежектор реактора поз.І-1201А/В (пропущена на рис.1.4), котрий розміщений безпосередньо під реактором. При роботі реакторів по безкомпресорній схемі для покращення якості дихлоретану передбачена можливість дозування кисню в лінію хлору безпосередньо перед реактором. Кисень служить інгібітором для усунення побічних реакцій заміщення і за рахунок цього підвищення якості дихлоретану. Витрата кисню при цьому регулюється ротаметром.

Етилен подається під тиском в потік дихлоретану після ежектора безпосередньо перед реактором поз.R-1201А/В рис.1.4). Тиск етилену підтримується регулятором із сигналізацією при мінімальному тиску 0,4 МПа

(4 бар) і максимальному тиску 0,8 МПа (8 бар). Витрата етилену встановлюється до 4672 кг/год регулятором витрати із сигналізацією при мінімальній витраті – 1640 кг/год і максимальній витраті – 6255 кг/год.

Хлор дозується в кількості 12,96 т/год регулятором співвідношення, причому потік етилену служить ведучим параметром.

Реактор прямого хлорування поз.R-1201A/B обладнаний всередині вертикальною трубою для забезпечення циркуляції рідини. Час перебування вибрано так, щоб при тиску 0,25–0,4 МПа (2,5-4 бар) і температурі 120 °С в реакторі поз.R-1201A/B (рис.1.4) проходило майже повне перетворення етилену і хлору в 1,2-дихлоретан.

Тепло, що виділяється при сильно екзотермічній реакції хлорування, поглинається при випаровуванні дихлоретану в ємності втравлювання поз.V-1201 A/B (рис.1.4), а також відводиться у водяних холодильниках поз.E-1202 A/B і E-1211 A/B (рис.1.4).

## Стадія прямого хлорування

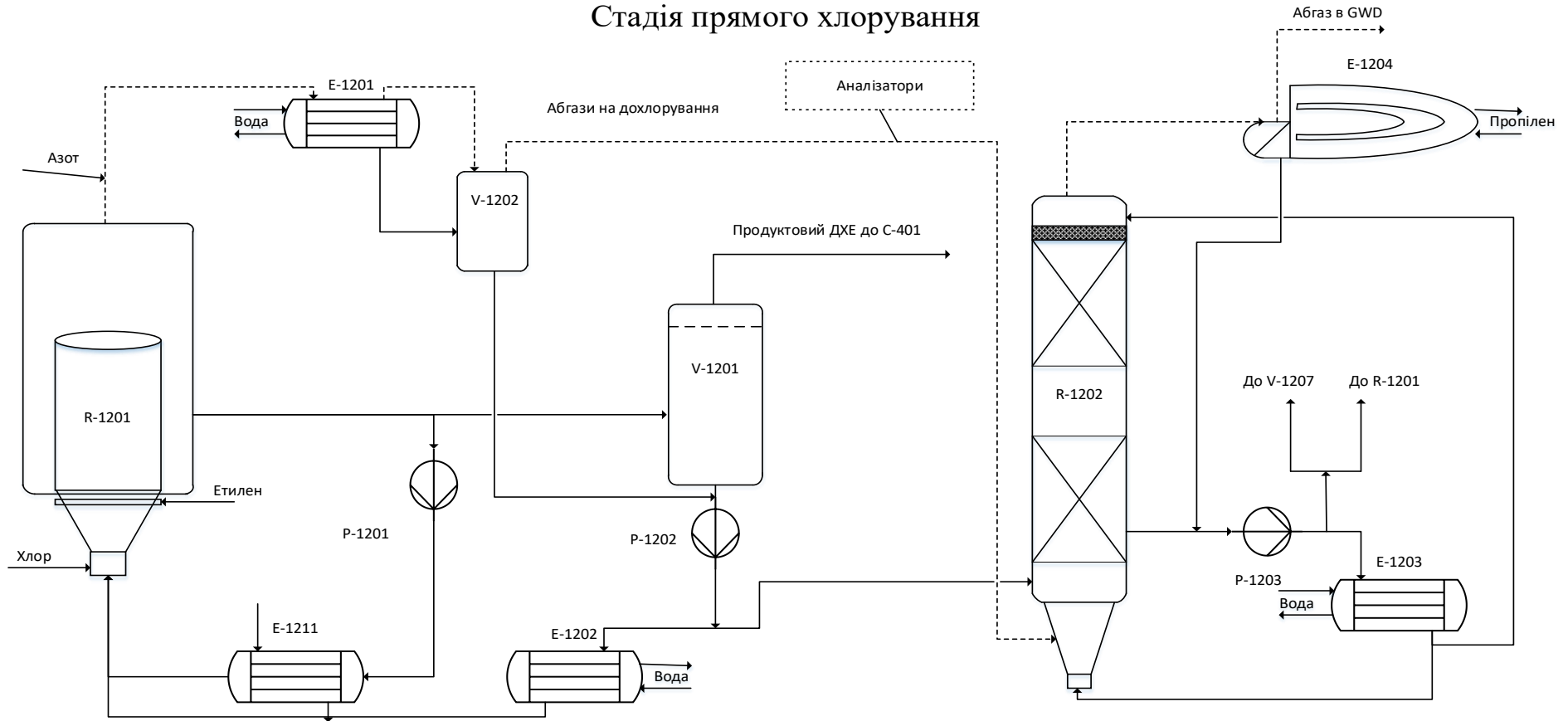


Рис. 1.3 Спрощена технологічна схема стадії прямого хлорування етилену в 1,2-дихлоретан [6]

R-1201 – реактор прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ; E-1201 – водяний холодильник абшайдера абгазів, V-1202 – абшайдер абгазів; V-1201 - ємність стравлення продуктового 1,2-ДХЕ; поз. E-1203 – водяний холодильник реактора дохлорування; поз. P-1201 циркуляційні насоси 1,2-ДХЕ; E-1202 та E-1211- водяні холодильники 1,2-ДХЕ; R-1202 – реактор дохлорування абгазів.

Гарячий дихлоретан із реактора поз.R-1201 (рис.1.3) за допомогою циркуляційних насосів поз.P-1201 (рис.1.4) прокачується через водяні холодильники поз.E-1211 до ежектора реактора поз.R-1201(рис.1.3).

Синтезований дихлоретан виводиться із реактора через регулятор рівня в ємність стравлювання поз.V-1201 (рис.1.4). Тут за рахунок зниження тиску частина дихлоретану випаровується. Утворений при цьому газоподібний дихлоретан подається через регулятор витрати в колону легко киплячих речовин поз.C-401 (або C-402) стадії ректифікації дихлоретану (на рис.1.3 не зображено).

Для приготування та підтримання постійної концентрації каталізатора у реакторах служить ємність поз.V-1209 (на рис.1.3 не зображено), через яку подається окремий потік дихлоретану від насосів поз.P-1202 (рис.1.4) Ємність обладнана мішалкою .

Інерти, що вводяться із сировиною етиленом і хлором, попадають із реактора у систему абгазів. Вузол конденсації абгазів складається із водяного холодильника поз.E-1201A/B (рис.1.3), розділювальної ємності поз.V-1202A/B. Після охолодження і часткової конденсації в абгазному конденсаторі поз.E-1201A/B в абшайдері поз.V-1202A/B (рис.1.4) проходить розділення абгазу і конденсату.

При нагромадженні важкокиплячих речовин, а також збільшенні вмісту солей у системі циркуляції основних реакторів поз.R-1201A/B (рис.1.3) є можливість вивести частину дихлоретану в кількості до 1,2 м<sup>3</sup>/год. від насосів поз.P-1202A/D по місцевому витратоміру у колону відділення важкокиплячих поз.C-403 (на рис.1.3 не зображено) або в лінію живлення колони випарювання стічних вод поз.C-102 A/B (на рис.1.3 не зображено) .

Реактор дохлорування поз.R-1202 (рис.1.3) служить для уловлювання надлишку етилену із абгазів основних реакторів прямого хлорування і уловлювання етилену із абгазів колон ректифікації поз.C-402, C-401 (на рис.1.3 не зображено).

Дохлоратор у вигляді вертикального циліндричного апарату діаметром 1400 мм і висотою 8400 мм, всередині у верхній частині містить два шари насадки із залізних кілець. Знизу, безпосередньо перед реактором, є послідовно змішувальна форсунка, статичні змішувачі. Абгази із колон ректифікації поз.С-401, С-402 (на рис.1.3 не зображено) засмоктуються у дохлоратор через змішувальну форсунку. Циркулюючий потік реактора поз.Р-1202 служить при цьому несучим середовищем [49].

Необхідний хлор в кількості 594 кг/год дозується перед змішувачем регулятором витрати. Основним параметром цього регулювання служить показник вмісту етилену в абгазах після реактора поз.Р-1202 (рис.1.3), вимірюваний аналізатором із сигналізацією при мінімальній об'ємній частці етилену 2 %. У потік циркуляційного дихлоретану перед змішувачем подається абгаз із контуру основного реактора від абшайдерів поз. V-1202А/В (рис.1.3).

Після циркуляційного насосу поз.Р-1203 А/В (рис.1.3) частина дихлоретану, залежно від рівня в реакторі поз.Р-1202 виводиться через витратоміри в основні реактори поз. R-1201 А/В або по спеціальній лінії в ємність поз. V-1207 з наступною подачею через систему хлорування ре циклового дихлоретану на ректифікацію в колону поз.С-401. Температура в реакторі дохлорування підтримується до 60 °С регулюванням потоку дихлоретану через холодильник регулятором, і контролюється приладом із сигналізацією максимального значення 80 °С.

Абгаз після конденсатора через абшайдер (на рис.1.3 не зображено) поступає в колектор GWD (рис.1.4) на стадію спалювання хлорорганічних залишків. В аварійних випадках є можливість подачі абгазу в колектор GWCl (рис.1.3) на санітарну колону поз.С-110 (на рис.1.3 не зображено).

Оскільки вироблений на стадії прямого хлорування дихлоретан виводиться із системи реакторів у вигляді парів, каталізатор у системі реакторів залишається. Для початкового завантаження і дозування каталізаторного комплексу  $FeCl_3 + NaCl$  в систему циркуляції реакторів поз.Р-1201 А/В (рис.1.3) використовують



ємність розчинення поз.V-1209 (на рис.1.3 не зображено). В ємність завантажується відміряна кількість ферум хлориду і натрій хлориду. Ємність обладнана циркуляційним насосом поз. P-1207 (на рис.1.4 не зображено) і мішалкою поз.M-1201 (на рис.1.4 не зображено). ДХЕ в ємність розчинення каталізатора може подаватись із системи циркуляції реактора А або В. Концентрація каталізатора в системі прямого хлорування становить:

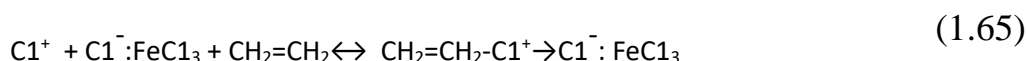
- реактор прямого хлорування приблизно 1000 ppm;
- реактор дохлорування приблизно 100 ppm.

Дохлорування зворотного дихлоретану проходить у дві стадії: хлорування бензолу і хлорування хлоропрену.

Реактор поз.R-1204 має вигляд сталюого вертикального циліндричного апарату діаметром 2400 мм і висотою 4650 мм, завантажений всередині двома шарами залізної насадки. Реактор працює при температурі 60 °С. Неконденсовані абгази після холодильника поз.E-1210 (на рис.1.4 не зображено) подаються в кількості до 15 м<sup>3</sup>/год через місцевий витратомір у колектор GWD (на рис.1.4 не зображено) на стадію спалювання 1800.

Стічна вода із стадії прямого хлорування етилену (корпус 902 Г) (на рис.1.4 не зображено) збирається у приймку, звідки періодично електронасосом поз.P-1901A відкачується у ємність поз.G-902 (на рис.1.4 не зображено) корпусу 905 на локальну очистку.

Отже, процес прямого хлорування етилену у присутності хлоридів феруму може бути описаний через утворення відповідних  $\pi$  і  $\sigma$  комплексів, такою схемою:



Швидкість реакції в цьому випадку описується рівнянням третього порядку.

$$r = [\text{FeCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] \quad (1.69)$$

Запропонована модель утворення дихлоретану під час взаємодії етилену і хлору в середовищі рідкого дихлоретану [50], згідно з якою хлор і етилен роздільно розчиняються в дихлоретані, реакція протікає в рідині. Допускається, що реакція протікає миттєво. Оскільки розчинність хлору в дихлоретані приблизно в сім разів вища за розчинність етилену, а їх коефіцієнти дифузії приблизно рівні, то передбачається, що реакція протікає поблизу поверхні бульбашок етилену, і основна маса розчину містить постійну концентрацію вільного хлору.

### **1.5. Модифікатори і стабілізатори каталітичної системи прямого хлорування етилену**

Найменша кількість побічного продукту – 1,1,2-трихлоретану (0,32–0,02 %) утворюється під час використання потрібної суміші каталізаторів, наприклад  $\text{NaCl} + \text{FeCl}_3 + \text{o-крезол}$ ,  $\text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{o-крезол}$ ,  $\text{NaCl} + \text{FeCl}_3 + \text{фенол}$ , причому кількість о-крезолу або фенолу не перевищує 0,9–1,1 %, чистота одержаного при цьому 1,2-ДХЕ складає найвище значення – 99,68–99,98 % [50]. На жаль у літературних даних не вказано як впливає дисперсність хлоридних солей каталізаторів на кінетику і каталіз процесу прямого хлорування етилену, що мало б бути дуже цікавим і важливим.

Як видно із наведених вище даних, активність каталітичної системи процесу прямого хлорування етилену в значній мірі залежить не тільки від присутності основних компонентів каталізатора – йонів заліза та натрію, але й від добавок різного типу сполук, які стабілізують каталізаторний комплекс  $[\text{NaFeCl}_4]$ . В цьому аспекті видається цікавим та перспективним застосування для стабілізації каталітичного комплексу різних сполук таких як солі

перфторованих сульфокислот, як це було зроблено для процесу окиснення циклогексану [51].

В роботі вивчено закономірності каталітичної дії солей перфторованих сульфокислот на автоокиснення циклогексану. Встановлено, що з підвищенням молекулярної маси перфторсполук їх каталітична активність зростає. З підвищенням температури ефективність каталітичної дії перфтор-сполук спадає. Показано, що їх застосування веде до збільшення швидкості окиснення на 15-30%, селективність за цільовими продуктами при цьому практично не змінюється.

Також встановлено вплив бінарних каталітичних систем на основі солей металів змінної валентності і органічних модифікаторів різної природи – солей перфторованих окисульфокислот, краун-ефірів, полігліколів - на процес рідиннофазного окиснення циклогексану. Показано, що застосування цих каталітичних систем дає змогу підвищити конверсію вихідного продукту в 1,5-4 рази при селективності за цільовими продуктами на 5-20% вищій, порівняно з окисненням на промисловому каталізаторі.

Визначено вплив каталітичних систем на основі  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  і органічних модифікаторів різної природи – солей перфторованих окисульфокислот та краун-ефірів - на рідиннофазне окиснення толуолу та п-ксилолу. Показано, застосування цих каталітичних систем підвищує швидкість окиснення толуолу на 15-20% а п-ксилолу - на 11-16%, селективність утворення кислот при цьому зростає на 3-10%.

Встановлено відносні ряди активності солей перфторованих окисульфокислот, краун-ефірів та полігліколей як добавок до гомогенних каталізаторів у процесах окиснення циклогексану і метилбензолів і показано, що ефективність їх використання залежить від абсолютних значень та співвідношення концентрацій компонентів каталітичної системи, природи використаного модифікатора, природи металу змінної валентності та природи органічного субстрату.

В роботі [52] описано процес одержання ЦОЛ і ЦОН в присутності бінарного каталізатора, що містить сіль перехідного металу, розчинну в циклоалкані, та алкілароматичну сульфокислоту. Серед солей металів використовувались карбоксилати, сульфонати, алкілфосфати хрому, кобальту, заліза, марганцю, молібдену, ванадію. Процес проводився при температурі 353 – 403 К, тиску 210 – 2410 кПа і при концентрації каталізатора –  $10^{-6}$  –  $10^{-3}$  моль/л.

Введення в реакційну систему поряд з каталізатором (нафтенат кобальту) 5 – 50000  $\text{млн}^{-1}$  ароматичної нітросполуки підвищує селективність за ЦОЛ [53].

Найбільш перспективним шляхом інтенсифікації процесу окиснення циклогексану є створення складних каталітичних систем на основі МЗВ та ряду специфічних добавок різної природи. Використання таких систем, в яких як співкаталізатори використовують не іони важких металів, а органічні ліганди, доцільніше як з екологічної точки зору, так і з позиції цілеспрямованішого впливу на процес окиснення.

Значного покращення якісних та кількісних показників процесу окиснення можна досягнути, використовуючи бікомпонентні каталітичні системи, які містять у своєму складі МЗВ та електронодонорні добавки, здатні безпосередньо в реакційній системі утворювати між собою активні комплекси [54].

Вплив органічних лігандів електронодонорної природи вивчали на прикладі окиснення різних класів органічних сполук. Серед них найбільш широко досліджувалося окиснення циклогексану. алкілароматичних сполук, діоксицикланів.

Як вже зазначалось, великий інтерес викликають азотовмісні ліганди. Наприклад, азокрауни на основі салену використовують при окисненні ненасичених вуглеводнів [55].

Приведені дані свідчать про перспективність застосування каталітичних систем на основі солей МЗВ, що містять органічні координаційно-активні ліганди.

Отже, з наведеного літературного огляду можна зробити висновок, що основними завданнями дослідження є вивчення впливу стабілізаторів

каталітичної системи промислового процесу прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ, моделювання цього процесу у лабораторних та промислових умовах, що є необхідним для вдосконалення технології, визначення будови активних центрів запропонованих нових каталізаторів та механізму їх дії та впровадження їх у виробництво.

## РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕНЬ. МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1. Вихідні речовини

#### 2.1.1. Фізичні та хімічні властивості 1,2-дихлоретану

1,2-дихлоретан - безбарвна летка рідина з солодкуватим запахом; т.кип. +83.47 °С, т.пл. – (-22,96 °С), при вологості менше 0,1 % є гігроскопічною рідиною. Молекулярна маса 98,96.

Таблиця 2.1

#### Густина рідини 1,2-дихлоретану

t, °С	0	15	20	30
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1282	1260	1253	1238

Відносна густина пари за повітрям  $D_{\text{пов.}} = 3,4$ .

Таблиця 2.2

#### Коефіцієнт заломлення 1,2-дихлоретану

t, °С	15	20	25	30
$n_D^t$ (рідини)	1,4476	1,4448	1,4421	1,4393

Коефіцієнт заломлення пари при 0°С  $n_D=1,00134$ .

Таблиця 2.3

## Склад та властивості азеотропних сумішей 1,2-дихлоретану

Другий компонент		Азеотропна суміш	
Назва	т. кип., °С	т. кип., °С	Вміст C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , %
Вода	100	71,6	91,8
Бензол	80,4	80	15
Метиловий спирт	64,7	60	65
Трихлоретилен	87	82	61
Етиловий спирт	78	71	63

1,2-Дихлоретан добре розчиняється в спирті, ефірі, нафтових вуглеводнях, погано розчиняється у воді [1].

Таблиця 2.4

## Характеристика 1,2-Дихлоретану як легкозаймистого, токсичного продукту

Температура спалаху:	
у закритому приладі, °С	13
у відкритому приладі, °С	9
Температурні межі займання, °С	8-13
Область займання парів у повітрі, % (об.)	6,2–16,9
Коефіцієнт дифузії пари у повітрі, м <sup>2</sup> /с	0,72*10 <sup>-5</sup>
ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень, мг/м <sup>3</sup>	10
ГДК в атмосферному повітрі населених пунктів, мг/м <sup>3</sup>	
- середньодобова	1
- максимальна разова	3
ГДК у воді водойм санітарно-побутового водокористування, мг/л	2
Поріг сприйняття запаху людиною, мг/м <sup>3</sup>	25
Мінімальний вміст O <sub>2</sub> , необхідний для дифузійного горіння, %	17,6
Мінімальний вибухонебезпечний вміст O <sub>2</sub> при разбавленні дихлоретаноповітряної суміші діоксидом карбону, % (об.)	16,4

## Розчинність 1,2-дихлоретану

Розчинність $C_2H_4Cl_2$ у воді				Розчинність води у $C_2H_4Cl_2$			
t, °C	Розчинність,%	t, °C	Розчинність, %	t, °C	Розчинність, %	t, °C	Розчинність, %
0	0,91	40	0,97	0	0,09	40	0,26
10	0,84	46,5	1,02	10	0,11	50	0,34
20	0,87	56,5	1,13	20	0,16	57	0,35
25	0,86	67,5	1,29	25	0,19	69	0,52
30	0,86	72,5	1,38	30	0,22		

### 2.1.2. Каталізатор прямого хлорування етилену: Хлорид заліза, безводний (III)

Агрегатний стан – тверда речовина, коричневі кристали. Молярна маса 162.2 г/моль. Густина – 2,8 г/см<sup>3</sup>. Температура плавлення 306°C. Температура кипіння 315 °C. Розчинність у воді 92 г/100 мл. Кристали мерехтливі, чорно-коричневі або темно-червоні, або фіолетові в прохідному світлі, зелені у відбитому світлі, листочки з металевим блиском. Дуже гігроскопічний, на повітрі перетворюється в гідрат  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  – гігроскопічні жовті, або жовто-коричневі кристали, добре розчинні у воді (за 20 °C у 100 г води розчиняється 91,9 г безводної солі) з Тпл. 309 °C.

### 2.1.3. Сокаталізатор (промотор) прямого хлорування: Хлорид натрію NaCl

Молярна маса 58,44277 г/моль. Густина 2,165 г/см<sup>3</sup>. Температура плавлення 800,8 °C. Температура кипіння 1465 °C. Молярна теплоємність (ст. ум.) 50,8 Дж/(моль·K). Розчинність у воді 35,6 % (0 °C), 35,9 (25°C), 39,1 (100 °C). Розчинність у метанолі 14,9 г/100 мл. Розчинність у аміаку 21,5 г/100 мл. Показник заломлення 1,544202 (589 нм). Кристалічна структура гранецентрована кубічна.

Виділяють сорти NaCl: екстра, вищий, перший і другий. Масова частка хлористого натрію у сортах: екстра – не менше 99,5 %; вищий – 98,2 %; перший –



97,5 %; другий – 97,0 %. Масова частка вологи у виварної солі сорту “Екстра” 0,1 %, у вищому сорті – 0,7 %. Допускають добавки йодиду калію (йодистого калію), йодату калію, фторидів калію і натрію. Масова частка йоду повинна складати  $(40,0 \pm 15,0) \times 10^{-4}$  %, фтору  $(25,0 \pm 5,0) \times 10^{-3}$  %. Колір “Екстра” та вищого гатунків – білий, однак для першого і другого допускається сірий, жовтуватий, рожевий та голубуватий відтінки, залежно від походження солі. Харчову поварену сіль виробляють мелену та сіяну. За розміром зерен мелену сіль поділяють на номери: 0, 1, 2, 3. Чим більше номер, тим більші зерна солі.

## 2.2. Метод приготування робочого розчину каталізатора $\text{FeCl}_3$ і промотора $\text{NaCl}$

1. Підготовка сировини: в якості каталізатора взяти сухий безводний  $\text{FeCl}_3$  (99%) і розчини його в безводному 1,2-ДХЕ (99,975%) в кількості 1000ppm (0,01%) при температурі 60-80°C при інтенсивному перемішуванні (150-300 об/хв), на протязі 1-2 год до утворення однорідного розчину (жовто-коричне-вого) кольору.

2. Попередньо підготувати до розчинення сокаталізатор (промотор) прямого хлорування: кристалічний Хлорид натрію  $\text{NaCl}$ , безводний (99,5%), з розміром частинок (20-40мкм). Для цього його кристали необхідно подрібнити на молот-ковій дробарці 15-30 хв до порошкоподібного стану. І зразу, в кількості 100ppm (0,001%) засипати в в реактор з 1.2-ДХЕ, де попередньо був розчинений ката-лізатор  $\text{FeCl}_3$ . При температурі 60-80°C на протязі 2 год при інтенсивному пе-ремішуванні до утворення жовто-коричневої дисперсії в ДХЕ.

3. Приготований розчин каталізатора і промотора в ДХЕ зразу використовувати для дозування в реактор прямого хлорування етилену у відповідних пропор-ціях, але перед використанням потрібно довести його до температури 60-80°C при інтенсивному перемішуванні, інакше весь каталітичний комплекс випаде в осад.

4. Під час процесу прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ контролювати спів-відношення каталізатора  $\text{FeCl}_3$  і промотора  $\text{NaCl}$  так, щоб воно в реакторі

коливалась в діапазоні  $\text{FeCl}_3 : \text{NaCl}$ , як (500-1000ppm) : (50-100ppm), не більше і не менше.

5. При використанні стабілізаторів (активаторів) каталітичного комплексу їх в заданих кількостях додавали до хлориду натрію і приготування каталітичного розчину проводили аналогічно, як описано в п.1-4.

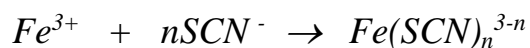
### **2.3. Визначення концентрації йонів заліза та натрію у рідкому 1,2-дихлоретані**

Діапазон вимірювань масової частки заліза: від 0,00004 % до 0,2 % включно.

Діапазон вимірювань масової частки хлорного заліза: від 0,0001 % до 0,12 % включно.

Загальні вимоги до проведення вимірювань – за ГОСТ 27025-86.

Метод вимірювання колориметричний, ґрунтується на взаємодії йонів заліза (III) з іонами роданіду в кислому середовищі і утворенні комплексних йонів, забарвлених в червоний колір.



Для визначення масової частки загального заліза  $[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}]$  проводять попереднє окислення заліза (II) до заліза (III) перекисом водню.

Для визначення масової частки заліза (II)  $[\text{Fe}^{2+}]$  ми, крім масової частки загального заліза, визначали масову частку заліза (III)  $[\text{Fe}^{3+}]$  не окислюючи залізо  $[\text{Fe}^{2+}]$  до заліза  $[\text{Fe}^{3+}]$ , тобто не даючи перекису водню. Віднявши від масової частки загального заліза  $[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}]$  масову частку заліза  $[\text{Fe}^{3+}]$ , ми будемо мати масову частку заліза  $[\text{Fe}^{2+}]$ .

Домішки, які заважають вимірюванню, відсутні.

Масову частку хлорного заліза визначають розрахунковим методом.

Стандартний розчин з масовою концентрацією йонів заліза (III) 1 мг/см<sup>3</sup> приготувати відповідно до ГОСТ 4212-76.

Відібрали піпеткою 10 см<sup>3</sup> стандартного розчину з масовою концентрацією йонів заліза (III) 1 мг/см<sup>3</sup> і перенесли в мірну колбу місткістю 1000 см<sup>3</sup>, доводили до мітки розчином сірчаної кислоти концентрації 0,01 моль/дм<sup>3</sup>. Одержаний робочий стандартний розчин мав масову концентрацію йонів (Fe<sup>3+</sup>) 0,01 мг/см<sup>3</sup>.

Розчин використовувати свіжоприготовленим.

Для приготування 1 дм<sup>3</sup> розчину розраховували необхідний об'єм соляної кислоти (V<sub>к</sub>) в см<sup>3</sup> за формулою:

$$V_k = \frac{n \cdot M \cdot 100}{C \cdot \rho} \quad (1)$$

де  $n$  - число молей ( $n = 2$ ),  $M$  - молярна маса, г,  $C$  - масова частка HCL, г/100 г (%),  $\rho$  - густина соляної кислоти, г/см<sup>3</sup>.

Відміряли циліндром обчислений об'єм соляної кислоти і обережно, невеликими порціями, перемішуючи, вливали в дистильовану воду. Після охолодження доводили дистильованою водою об'єм розчину до 1 дм<sup>3</sup> і перемішували.

Для градування фотоелектроколориметра використовували стандартний розчин з концентрацією Fe<sup>3+</sup>-іонів 0,01 мг/см<sup>3</sup>, приготовлений як описано вище.

Для приготування градувальних розчинів в колби 2-100-2 наливали по 15 ÷ 20 см<sup>3</sup> дистильованої води, із бюреток відповідної місткості додавали стандартний розчин в об'ємах згідно таблиці 1, піпетками додавали по 10 см<sup>3</sup> розчину соляної кислоти, 5 см<sup>3</sup> розчину перекису водню, перемішували і циліндром додавали по 30 см<sup>3</sup> розчину роданистого калію. Доводили об'єм в колбі до мітки дистильованою водою, перемішували. Через (3 ± 1) хвилини після додавання розчину роданистого калію заміряли оптичну густину D градувального розчину відносно контрольного розчину. Контрольний розчин готувати так, як градувальний, тільки без стандартного розчину. Вимірювання

оптичної густини проводили в кюветах з довжиною грані 30 мм на світло-фільтрі з довжиною хвилі  $450 \div 490$  нм.

Обчислювали середнє арифметичне значення оптичної густини кожного градуювального розчину  $D_j$  і побудували графік, відкладаючи по осі ординат  $D_j$ , по осі абсцис – відповідне значення маси заліза  $C_j$  в мг.

Якщо графік пряма лінія, то градуювальна характеристика фотоелектроколориметра - залежність оптичної густини розчинів ( $D$ ) від концентрації  $Fe^{3+}$ -іонів ( $C$ ), виражається формулою:

$$D = a + bC \quad (2); \quad C = (D - a) / b \quad (3)$$

Параметри  $a$  і  $b$  обчислювали за методом найменших квадратів на основі результатів вимірювання оптичної густини градуювальних розчинів за формулами:

$$a = \frac{\sum_{j=1}^m C_j^2 \times \sum_{j=1}^m \bar{D}_j - \sum_{j=1}^m C_j \times \sum_{j=1}^m C_j \times \bar{D}_j}{m \times \sum_{j=1}^m C_j^2 - (\sum_{j=1}^m C_j)^2}; \quad b = \frac{m \sum_{j=1}^m C_j \times \bar{D}_j - \sum_{j=1}^m C_j \times \sum_{j=1}^m \bar{D}_j}{m \times \sum_{j=1}^m C_j^2 - (\sum_{j=1}^m C_j)^2}$$

де  $C_j$  - маса  $Fe^{3+}$ -іонів в  $j$  - тому градуювальному розчині, мг;

$D_j$  - середнє арифметичне значення оптичної густини  $j$ -того градуювального розчину;

$m$  - число градуювальних розчинів.

Перевірку стабільності градуювальної характеристики проводили по трьох градуювальних розчинах з масою заліза в об'ємі, що колориметрується, 0,03, 0,05 і 0,07 мг не рідше 1 разу на 90 днів, або у випадку зміни умов, при яких проводилося градуювання.

Градуювальну характеристику приладу вважали стабільною, якщо  $D_j$  градуювальних розчинів, по яких проводилась перевірка, змінилась не більше, ніж на 5 % значення  $D_j$  градуювання.

Градування приладу проводили не рідше одного разу в рік, після його калібрування.

Для визначення тільки  $\text{Fe}^{3+}$  потрібно встановити градувальну характеристику приладу, не додаючи в градувальні розчини перекис водню. Отже, для приготування градувальних розчинів використовували робочий стандартний розчин, приготовлений за п. 2.5, розчини соляної кислоти та роданиду калію тієї ж концентрації і в тих самих об'ємах, що і в попередній градувальній характеристиці. Замір оптичної густини проводили проти контрольного розчину в тих самих умовах: через  $(3 \pm 1)$  хвилини після додавання розчину роданистого калію, в кюветах з довжиною грані 30 мм на світлофільтрі з довжиною хвилі 450 - 490 нм.

Контрольний розчин готували так, як градувальний, тільки без стандартного розчину і без перекису водню.

В ділільну лійку відібрали циліндром  $50 \text{ см}^3$  проби дихлоретану, додавали циліндром  $50 \text{ см}^3$  розчину соляної кислоти концентрації 2 моль/дм<sup>3</sup>, після чого лійку збовтували на протязі  $(1 \div 2)$  хвилин.

Після  $(2 \div 3)$  хвилин відстоювання зливали водний (верхній) шар в мірну колбу місткістю  $100 \text{ см}^3$ , для проб з реакторів R-1201 А,В – в колбу місткістю  $250 \text{ см}^3$ .

Екстракт зливали в мірну колбу і вміст колби доводили до мітки дистильованою водою - розчин А.

Для визначення масової частки заліза  $[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}]$  в мірну колбу місткістю  $100 \text{ см}^3$  відбирали піпеткою 50, 10, 2 або  $1 \text{ см}^3$  розчину А, додавали піпетками  $10 \text{ см}^3$  розчину соляної кислоти,  $5 \text{ см}^3$  розчину перекису водню, циліндром –  $30 \text{ см}^3$  розчину роданистого калію. Після додавання кожного реактиву вміст колби перемішували.

Для визначення масової частки заліза  $[\text{Fe}^{3+}]$  в мірну колбу місткістю  $100 \text{ см}^3$  відібрали піпеткою 50, 10, 2 або  $1 \text{ см}^3$  розчину А, додавали піпетками  $10 \text{ см}^3$

розчину соляної кислоти, циліндром – 30 см<sup>3</sup> розчину роданистого калію. Після додавання кожного реактиву вміст колби перемішували.

Паралельно готувати контрольні розчини: для визначення масової частки заліза [Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>] і для визначення масової частки заліза [Fe<sup>3+</sup>]. Для цього в мірні колби місткістю 100 см<sup>3</sup> піпеткою вносили 25, 5, 1 або 0,5 см<sup>3</sup> розчину соляної кислоти, при аліквоті розчину А 50, 10, 2 або 1 см<sup>3</sup> відповідно, і всі реактиви в тих же об'ємах, що і в колби з розчином А: для визначення масової частки заліза [Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>] і для визначення масової частки заліза [Fe<sup>3+</sup>].

Через (3 ± 1) хвилини після додавання розчину роданистого калію заміряли оптичну густина (D) розчинів проби відносно контрольного розчину. Умови заміру оптичної густини такі ж, як при градуюванні приладу.

Масову частку заліза [Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>] (X<sub>1</sub>) у відсотках обчислювали за формулою:

$$X_1 = \frac{C_1 \cdot V_1 \cdot 100}{V \cdot d \cdot V_2 \cdot 1000} \quad (6)$$

де C<sub>1</sub> - маса [Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>]-іонів, яка відповідає оптичній густині D<sub>1</sub>, мг, знаходять за формулою (3);

V - об'єм проби, взятий для екстрагування, см<sup>3</sup> ;

V<sub>1</sub> - місткість мірної колби, в якій приготували розчин А, см<sup>3</sup> ;

V<sub>2</sub> - об'єм розчину А, взятий для колориметрування, см<sup>3</sup> ;

d - густина дихлоретану при 20 °С, рівна 1,253 г/см<sup>3</sup>.

Масову частку заліза [Fe<sup>3+</sup>] (X<sub>2</sub>) у відсотках обчислити за формулою:

$$X_2 = \frac{C_2 \cdot V_1 \cdot 100}{V \cdot d \cdot V_2 \cdot 1000} \quad (7)$$

де C<sub>2</sub> - маса [Fe<sup>3+</sup>]-іонів, яка відповідає оптичній густині D<sub>2</sub>, мг, знаходили за формулою (3).

Масову частку заліза [Fe<sup>2+</sup>] (X<sub>3</sub>) у відсотках обчислювали за формулою:

$$X_3 = X_1 - X_2$$

Масову частку  $[\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}]$ -іонів в перерахунку на хлорне залізо (III) ( $X'$ ) у відсотках обчислювали за формулою:

$$X' = 2,904 \cdot X_1 \quad (8)$$

де 2,904 - коефіцієнт перерахунку іону заліза на хлорне залізо (III).

Метод вимірювання йонів натрію - полум'яно-фотометричний, який ґрунтується на вимірюванні інтенсивності випромінювання атомів натрію при введенні в полум'я пальника фотометра проби у вигляді аерозолі, діапазон вимірювання: від 5 до 200 (ppm). Загальні вимоги до проведення вимірювань за ГОСТ 27025-86.

Для приготування робочого стандартного розчину з концентрацією 0,5 мг/см<sup>3</sup> (500 ppm) взяти наважку хлористого натрію, доведеного при температурі (110 ÷ 120) °С до постійної маси, масою 1,2710 г, розчинити в дистильованій воді. Кількісно перенести в мірну колбу місткістю 1000 см<sup>3</sup>, довести дистильованою водою до мітки і ретельно перемішати.

Ввести (аспірувати) почергово порівняльні розчини від першого до п'ятнадцятого, і зчитати з дисплея покази густини полум'я (d).

Вимірювання серії розчинів порівняння повторити 3 рази.

Обчислювали середнє арифметичне значення густини полум'я і побудували графік залежності густини полум'я (d) від масової частки йонів натрію (C, ppm).

Перевірку стабільності градуовальної характеристики проводили по п'ятьох розчинах порівняння з масою йонів натрію 1,0; 4,0; 7,0; 10,0; 17,5 мг не рідше 1 разу в місяць.

Градуовальну характеристику вважати стабільною, якщо середнє значення густини полум'я (d) кожного з розчинів, по яких проводилася перевірка, змінилось не більше ніж на 4 % від значення (d) цих розчинів при встановленні градуовальної характеристики приладу.

Відібрали циліндром 80 см<sup>3</sup> проби в ділильну лійку, додавали 40 см<sup>3</sup> дистильованої води, збовтували до тих пір, поки не буде чіткого розподілу дихлоретану і води. Після відстоювання водний шар зливали в мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>. Повторювали екстракцію ще раз з 40 см<sup>3</sup> дистильованої води, водний шар зливали в ту ж мірну колбу. Вміст колби доводили дистильованою водою до мітки, ретельно перемішати та профільтрувати через шар вати або марлі – розчин А.

#### **2.4.Метод аналізу складу 1,2-ДХЕ**

В якості основного методу аналізу використовується газорідинна хроматографія. Аналіз проводять у дві стадії на двох колонках: перша – для визначення низькокиплячих домішок у 1,2-ДХЕ, друга – для 1,1,2-ТХЕ, 1,1,2,2-тетрахлоретану і вищих ХОР. Використовується хроматограф з полум'яно-іонізаційним детектором. Сорбент 12 % поліетиленгліколю (ПЕГ-1500) (для першої колонки) і 3 % ПЕГ-1500 (для другої колонки) на сферохромі-1 чи хроматоні-Н. Колонки довжиною 3 м (перша) і 1 м (друга), діаметром 3 мм. Температура випаровувача 463К(190°C), колонок 333К(60 °С). Швидкість газу-носія азоту і швидкість водню 30 мл/хв. Швидкість повітря 300 мл/хв. Швидкість руху діаграмної стрічки 600 мм/год. Для аналізу брали об'єм проби 1–6 мкл.

#### **2.5. Схема реактора**

Реактори поз. R-1201 А/В (рис.2.1) прямого хлорування етилену - це вертикальний циліндричний апарат діаметром 3,6 м, висотою 8,5 м (рис.2.1). Знизу всередині є циліндрична труба, в яку подається дихлоретан від циркуляційного насоса поз.Р-1201 А-Ф і в потік циркуляційного дихлоретану подаються газоподібні хлор і етилен. Встановлено два основні реактори прямого хлорування поз.Р-1201 А/В, які працюють незалежно один від одного.

Газоподібний хлор по трубопроводу хлору із цеху ХіКС-М подається в ежектор реактора поз.І-1201 А/В, котрий розміщений безпосередньо під реактором. При роботі реакторів поз.Р-1201 А/В, для зменшення утворення побіч-



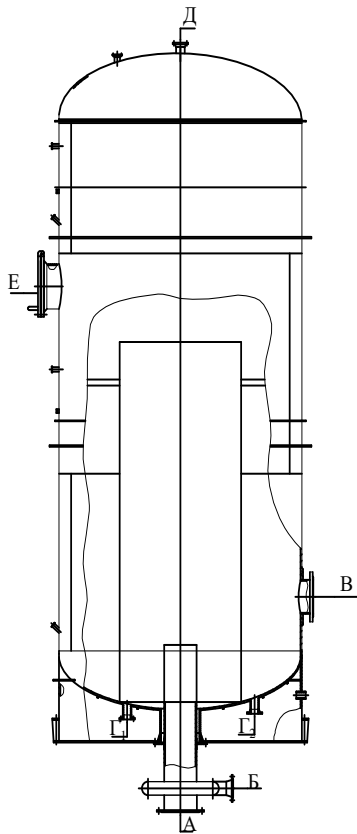


Рис.2.1. Принципова схема реактора прямого хлорування етилену.

А- Вхід циркулюючого 1,2-дихлоретану та хлору, Б- вхід етилену, В- вихід 1,2-дихлоретану, Г<sub>1</sub>-Г<sub>2</sub> - дренажні штуцери для опорожнення реактора, Д – вихід абгазів.

них продуктів в лінію подачі хлору в реактор поз.R-1201 А/В дозується кисень, що виконує роль інгібітора небажаних побічних реакцій. За рахунок цього збільшується селективність утворення ДХЕ. Витрата кисню регулюється ротаметром. Для запобігання попадання хлору в лінію кисню (у аварійних випадках) подача здійснюється через відсічний клапан з перепадоміром, який блокує подачу кисню коли тиск хлору піднімається до значення тиску кисню.

Етилен подається в потік циркуляційного дихлоретану після ежектора поз J-1201 А/В безпосередньо перед реактором поз.R-1201 А/В. Тиск етилену підтримується регулятором поз.РІС-12101 із сигналізацією при мінімальному тиску нижче 0,4 МПа (4 бар) і максимальному тиску вище 0,8 МПа (8 бар). При

зниженні тиску етилену нижче 0,35 МПа (3,5 бар) приладом поз.PS-12102 реактор поз. R-1201 А/В блокується. Для виключення можливості попадання етилену в систему реакторів при блокуванні, на лінії етилену до реакторів встановлено систему із трьох клапанів поз.XVZ-12102/12103/12104 – подвійна відсічка із проміжним стравлюванням.

Витрата етилену встановлюється в межах від 1630 кг/год. до 6250 кг/год. регулятором витрати поз.FIC-12102/ FIC-12302, із сигналізацією при мінімальній витраті менше 1630 кг/год і максимальній витраті більше 6250 кг/год.

Додатково проходить точне дозування етилену (так зване тонке регулювання), що підтримується регулятором поз.FIC-12101/FIC-12301 до 508,5 кг/год. Ведучим параметром цього регулювання є показник кількості етилену в абга-зах, який вимірюється аналізатором поз.AIC-12202/AIC-12402, на виході абгазів із абшайдера поз.V-1202 А/В. Крім цього, здійснюється корекція витрати етилену по температурі і тиску приладами поз.TI-0001 і PIC-12101.

Подача хлору дозується від 5 т/год. до 14 т/год. регулятором співвідношення поз.FFIC-12104/ FFIC-12304 в залежності від витрати етилену, причому потік етилену служить ведучим параметром. Регулятор співвідношення поз.FFIC-12104 / FFIC-12304 коректує витрату залежно від тиску хлору (по приладах поз.TI-12104 і PI-12103) і сигналізує при мінімальній витраті хлору нижче 3,72 т/год. і максимальній витраті вище 14,3 т/год. При витраті хлору менше 2,86 т/год. блокується реактор прямого хлорування поз.R-1201 А/В. Обидва реактори поз.R-1201 А/В блокуються також при зниженні тиску хлору перед реактором менше 0,2 МПа (2 бар). При цьому на лініях хлору до кожного реактора перекриваються швидкодіючі відсічні клапани поз.XV-12108/XV-12109.

Реактор прямого хлорування поз.R-1201 А/В обладнаний всередині вертикальною трубою для забезпечення циркуляції рідини. Час перебування встановлюється таким чином, щоб при тиску від 0,25 МПа до 0,4 МПа (2,5-4 бар)

і температури 120 °С в реакторі поз.R-1201 А/В забезпечити максимальний вихід 1,2-дихлоретану.

Тепло, що виділяється при реакції прямого хлорування, поглинається при випаровуванні дихлоретану в ємкості стравлювання поз.V-1201 А/В, а також відводиться у водяних холодильниках поз.Е-1202 А/В і Е-1211 А/В.

Гарячий дихлоретан із реактора поз.R-1201 А/В за допомогою циркуляційних насосів поз.Р-1201 А/В/С і Р-1201D/Е/F подається через водяні холодильники поз.Е-1211 А/В до ежектора поз.Ж-1201 А/В. Витрата дихлоретану від насосів поз.Р-1201 А/В/С і Р-1201D/Е/F встановлюється в межах від 1500 т/год до 1800 т/год. і контролюється по приладу поз.FI-12115/FI-12315 із сигналізацією мінімальної витрати менше 800 т/год.

Тиск дихлоретану перед ежектором в межах від 0,5 МПа до 1,0 МПа (5-10 бар), контролюється датчиком поз.PI-12111/12311 із сигналізацією при максимальному тиску вище 1,2 МПа (12 бар) і мінімальному тиску нижче 0,4 МПа (4 бар). Витрата дихлоретану перед ежектором в межах від 780 т/год. до 2000 т/год., контролюється приладом поз.FI-12111/12311 із сигналізацією при мінімальній витраті нижче 780 т/год. і блокуванні реактора по приладу поз.FS-12112/12312 при витраті нижче 556,5 т/год.

Рівень дихлоретану в реакторі поз.R-1201 А/В в межах від 30 % до 40 % підтримується регулятором рівня поз.LIC-12110/ LIC-12310 шляхом виведення газоподібного дихлоретану в каскаді через регулятор поз FIC-12204/FIC-12404 у ємність стравлювання поз.V-1201 А/В із сигналізацією при максимальному рівні вище 80 % і мінімальному нижче 30 %. Реактор поз.R-1201 А/В оснащено блокуванням по рівню поз.LIC-12111/LIC-12311. При мінімальному рівні нижче 150 мм вимикаються двигуни циркуляційних насосів поз.Р-1201 А/В/С і Р-1201D/Е/Ф, а при максимальному вище 2700 мм блокується подача етилену і хлору у реактор. Рідкий дихлоретан із ємкості стравлювання насосами поз.Р-1202 А/В/, Р-1202С/Д подається через холодильник поз.Е-1202 А/В до потоку дихлоретану після холодильників поз.Е-1211 А/В.

Регулювання температури в реакторах здійснюється регулятором поз. TIC-12111/TIC-12311 зміною потоку охолоджувальної води через холодильники поз. E-1211 А/В. Сигналізація максимальної температури в реакторі встановлена на 125 °С, і блокування реактора при температурі вище 130 °С. Для контролю за температурою в реакторі поз. R-1201 А на лінії всмоктування насосів поз. P-1201 А-С, на виході з реактора встановлено додатковий датчик температури поз. TI-12115. Температура дихлоретану перед ежектором поз. J-1201 А/В контролюється по приладах поз. TI-12109/TI-12309 із сигналізацією при максимальній температурі вище 115 °С.

Синтезований дихлоретан виводиться із нижньої частини реактора через регулятор рівня поз. LIC-12201/LIC-12401 в ємність стравлювання поз. V-1201 А/В. Тут за рахунок зниження тиску частина дихлоретану випаровується. Утворений при цьому газоподібний дихлоретан подається через регулятор витрати поз. FIC-12204/FIC-12404 в колону легкокиплячих поз. С-401 (або С-402) стадії ректифікації дихлоретану (ст.400).

Рівень дихлоретану у ємності стравлювання підтримується регулятором поз. LIC-12201/LIC-12401 подачею дихлоретану від реакторів поз. R-1201 А/В. При мінімальному рівні нижче 20% і максимальному вище 80% спрацьовує сигналізація. При зниженні рівня поз. V-1201 А/В нижче 200 мм по приладу поз. LIS-12251/LIS-12451 блокуються електродвигуни насосів поз. P-1202 А/В і P-1202С/D. Температура в ємності поз. V-1201 А/В стравлювання контролюється по приладах поз. TI-12201/TI-12401. Тиск контролюється по приладах поз. PI-12201/PI-12401 із сигналізацією при максимальному тиску вище 0,2 МПа (2 бар).

Для приготування та підтримання постійною концентрації каталізатора в реакторах служить ємність поз. V-1209, через яку подається окремий потік дихлоретану від насосів поз. P-1202 А/В і P-1202 С/D. Ємність обладнана мішалкою поз. N-1201. Для подачі каталізатора безпосередньо у реактор поз. R-1201 А/В змонтовано ємність поз. Б-1/1 / Б-1/2 над реактором, в яку каталізатор заванта-

жується через горловину. У реактор поз. R-1201 А/В каталізатор з ємкості поз. Б-1/1 / Б-1/2 витискається подачею азоту.

## **2.6. Лабораторна установка одержання 1,2-ДХЕ прямим каталітичним хлоруванням етилену**

1,2-Дихлоретан одержують хлоруванням етилену в середовищі 1,2-дихлоретану або інших висококиплячих хлорпохідних у присутності  $\text{FeCl}_3$  як каталізатора за реакцією (1.110) [1]. Лабораторна установка синтезу 1,2-ДХЕ хлоруванням етилену при температурі кипіння та при атмосферному тиску, рис. 2.2 описана у [18].

В циліндричний скляний апарат ємністю 0,5 л засипають залізну стружку висотою половини реактора і заливають 250–300 мл 1,1,2,2-тетрахлоретану (чи –1,2,3-ТХЕ). Апарат оснащений барботерами для подачі хлору і етилену та зворотним повітряним холодильником у вигляді ялинкового дефлегматора висотою 20–30 см. Протягом 3 год в реактор подають 150 мл/хв етилену і 140 мл/хв хлору, підтримуючи в реакторі температуру 85–95 °С за допомогою водяної бані.

Пара 1,2-дихлоретану, що утворюється у результаті реакції, проходить ялинковий дефлегматор, де відокремлюється від парів висококиплячого розчинника, конденсується в прямому водяному холодильнику і збирається у приймачі. Отриманий 1,2-дихлоретан-сирець розділяють на скляній ректифікаційній колонці з насадкою Фенске висотою 0,5 м. У приймачі збирають фракцію, що кипить при  $\approx 85$  °С і нормальному тиску. Вихід 1,2-дихлоретану-ректифікату складає 80–85 % від теоретичного.

Робота виконується з використанням чотирьох моделей лабораторних реакторів рідкофазного хлорування етилену, місткістю 100, 150, 400 і 500 мл з водяним термостатуванням або електронагрівом.

Для моделювання технологічного процесу прямого хлорування етилену в 1,2-дихлоретан, рідкофазним хлоруванням за атмосферного тиску та

випробування дії нових каталізаторів на основі ферум (III) хлориду і натрій хлориду, була створена нова дослідно-лабораторна установка, схема якої представлена на рис.2.6. Установку збирають у працюючій витяжній шафі. Етилен із трубопроводу через маностат (4), реометр (5) і буферну ємність (14) поступає в нижню частину реактора (1). Сюди ж подається хлор із балона через маностат (6), реометр (7) і буферну ємність (15).

Крім того, в нижню частину реактора подають газоподібний азот і 1,2-дихлоретан, який містить домішки ферум хлориду із насадкового реактора (містить насадку з кілець Рашинга) (2). Обігрів реактора (1) здійснюється за допомогою електрообмотки, розміщеної на зовнішній стінці реактора. Температуру досліду підтримують у межах 293-358 К (20–85°C). Реакційна суміш перемішується за допомогою мішалки. Пари 1,2-дихлоретану на виході із реактора (1) піддаються ректифікації в ректифікаційній колоні (3) за температури 353-355 К (80–82°C), яка оснащена головкою (11) і термометром (12).

Гази, які відходять із процесу, направляються в насадковий реактор (2), оснащений сорочкою для охолодження. Як насадка використовується залізна стружка. 1,2-дихлоретан із мірника (9), охолоджується в посудині Дюара за допомогою суміші льоду і кухонної солі до температури 283 К (10 °C) і подається в реактор (2) на зрошування. В нижню частину насадкового реактора (2) подається хлор.

Тут ведеться наступне дохлорування етилену. Хлорорганічні продукти з реактора (2) і ректифікаційної колони (3) збираються в збірники (13) і аналізуються на хроматографі. Хлористий водень і непрореагований хлор виводяться у зворотній холодильник і подаються на поглинання 10 % розчином натрій гідроксиду.

Реагенти підводились до нижньої частини реакторів, етилен – з виробничого трубопроводу корпусу 402 через запірну арматуру, маностат і реометр, хлор – шляхом випаровування з балону (2 л) через маностат і реометр.

1,2-дихлоретан – збирався в пастці готового продукту, хімічний склад якого аналізувався хроматографічним методом.

Абгаз – через зворотній холодильник направлявся в мірну колбу (2 л), наполовину заповнену дистильованою водою з метою абсорбції хлористого водню. По збільшенні його маси оцінювався характер реакції хлорування.

Співвідношення реагуючих компонентів хлору і етилену відповідало співвідношенню:  $\text{Cl}_2:\text{C}_2\text{H}_4 = 1:1,03$ , або 407 мл/хв хлору і 419 мл/хв етилену.

Для попереднього заповнення реакторів використовувався 1,2-дихлоретану з поз. Т-501 цеху вінілхлориду. Температура в реакційній зоні підтримувалася в діапазоні температур 313-356 К(40–83°C), концентрація каталізатора ферум (III) хлориду – 0,02/0,04 %, натрій хлориду – 0,002/0,004 %.

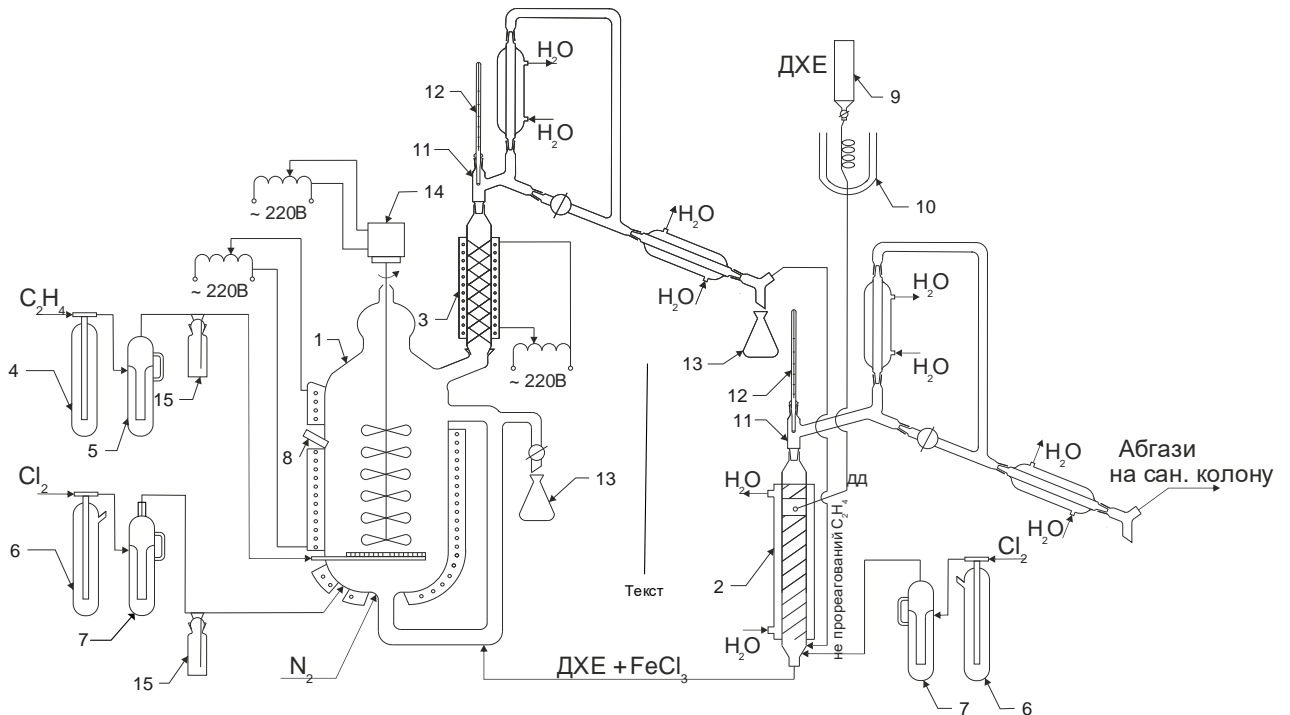


Рис. 2.2. Дослідно-лабораторна установка прямого хлорування

етилену в 1,2-ДХЕ

1 – реактор; 2 – насадковий реактор; 3 – ректифікаційна колона; 4, 5 – мірники витрат етилену; 6, 7 – мірники витрат хлору; 8, 12 – термометри; 9 – мірник подачі 1,2-ДХЕ, 10 – підігрівач 1,2-ДХЕ, 11 – головка зі зворотним

холодильником; 13 – збірник синтезованого ДХЕ; 14 – електродвигун з мішалкою; 15 – склянки Дрекслея.

## 2.7. Визначення макроскладу пилового шламу

Пиловий шлам утворюється при термічній утилізації кубових залишків виробництва хлорвінілу. При попаданні парів спалювання у холодильник-конденсатор внаслідок різкого зниження температури з 1600°C до 60°C на його стінках утворюється осад, що погіршує роботу холодильника і вимагає його очищення. Тому потрібно було встановити склад осаду. Це порошок коричневого кольору, схожий на окисд заліза (+3). Насипна густина – 1,3 грам / см<sup>3</sup>.

Для визначення якісного і кількісного атомного складу пилового шламу використано рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз (аналізатор Elvax Light SDD, Elvatech, Україна).

Пробопідготовка. Пиловий шлам, висушений до постійної ваги за температури 105 °C, подрібнили і гомогенізували (пересіяли через сито) до розміру 80 мкм. 5,0 г підготованого таким чином зразка помістили у кювету, закриту плівкою Prolene® (Chemplex, США) і спресували у таблетку.

Для розрахунку концентрацій елементів використано методом фундаментальних параметрів.

### Technical characteristics of an X-ray fluorescence analyzer ElvaX Light SDD

<b>Basic user specifications</b>	
Element detection range	from Na (Z = 11) to U (Z = 92)
<b>X-ray source (Moxtek Inc., USA)</b>	
<b>X-ray tube (Rh78082)</b>	Rh anode; 150 μm Be window; air-cooling
<b>X-ray generator</b>	voltage: 4 – 50 kV, adjustable in 100 V steps current: 0 – 100 μA, adjustable in 0.2 μA steps maximal power: 5 W
Stability	0.1% per 8 hours
<b>X-ray detector (KETEK GmbH, Germany)</b>	



Detector type	solid state SDD with thermo-electrical cooling
<b>Active area</b>	25 mm <sup>2</sup>
Energy resolution	140 eV at 5.9 keV ( <sup>55</sup> Fe isotope)
Be window thickness	12 μm
<b>Filters (Elvatech, Ukraine)</b>	
<b>Ti (400 μm); Al (800 μm); Ni (100 μm); Ni (300 μm) with Al (300 μm).</b>	
<b>Software</b>	
<b>Quantitative analysis algorithms</b>	fundamental parameters quadratic stepwise multiple regression manual spectra comparison

Для визначення вмісту натрію та калію використано емісійний атомний спектральний аналіз (аналізатор ФПЛ-1) згідно ДСТУ ISO 9964-3:2015 “Якість води. Визначення вмісту натрію та калію. Частина 3. Визначення вмісту натрію та калію методом атомно-емісійної спектрометрії з полуменевим збудженням (ISO 9964-3:1993, IDT)”

Для визначення вмісту Магнію та хлоридів використано титриметричний аналіз.

Титрування (хлориди та магній)

Для визначення Магнію (Mg<sup>2+</sup>) - комплексометричне титрування трилоном Б (ЕДТА – етилен-діамін-тетраоцтової кислоти динатрієва сіль) з індикатором Еріохромовий чорний Т в присутності амонійної буферної суміші згідно ДСТУ ISO 6059:2003 “Якість води. Визначання сумарного вмісту кальцію та магнію. Титриметричний метод із застосуванням етилендіамінтетраоцтової кислоти (ISO 6059:1984, IDT)”.

Для визначення вмісту хлоридів – осаджувальне титрування нітратом срібла за методом Мора з індикатором K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> згідно ДСТУ ISO 9297:2007 “Якість води. Визначення хлоридів. Титрування нітратом срібла із застосуванням хромату як індикатора (метод Мора) (ISO 9297:1989, IDT)”

Вміст Феруму (Fe<sup>3+</sup>) визначали гравіметрично за формою осадження Fe(OH)<sub>3</sub> та гравіметричною формою Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> згідно [56] .

Приготування проб:

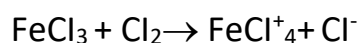
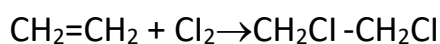
Проведено екстрагування водою при 18 та 80 °С та нітратною кислотою (приблизна концентрація 25 %) при кипінні.

Перемішали суспензію і поступово з допомогою промивання дистильованою водою переносили тверду фазу на паперовий фільтр. Фільтрат збирали і вимірювали його точний об'єм. Осади після сушіння до постійної маси зважували.

## РОЗДІЛ 3

### КАТАЛІЗАТОРИ, ПРОМОТОРИ ТА СТАБІЛІЗАТОРИ ДЛЯ ПРОЦЕСУ РІДИННОФАЗНОГО ХЛОРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ ДО 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ

При виробництві 1,2-дихлоретану на ТОВ «Карпатнафтохім» в м. Калуші, Україна за збалансованою схемою 1,2-дихлоретан (ДХЕ) одержують окисним та прямим хлоруванням етилену, шляхом адитивного приєднання хлору по подвійному зв'язку етилену. У процесі прямого хлорування етилену газоподібним хлором в середовищі рідкого 1,2-дихлоретану під тиском  $(3-4) \times 10^6$  Па і температурі 353-389 К реакція приєднання перебігає в присутності каталізатора, хлориду заліза (III) –  $\text{FeCl}_3$  - та промотора реакції –  $\text{NaCl}$  - натрій хлориду. Згідно літературних даних вважається, що при цьому проходять наступні реакції, де каталізатор служить носієм хлору [6]:



Приведений у літературі [2] механізм каталізуючої дії  $\text{FeCl}_3$  полягає в електрофільному приєднанні хлору до етилену з утворенням  $\pi$  і  $\delta$  комплексів між каталізатором, промотором і етиленом. Таким чином,  $\text{FeCl}_3$  разом із  $\text{NaCl}$ -є носієм іонів хлору в реакції приєднання до етилену [3]. Будова цих сполук окремо один від одного добре описана авторами [69], але сполуки, які утворюються при їх взаємодії у середовищі 1,2-ДХЕ, були ще не вивчені, що і потребувало нашої уваги [5] для в'яснення механізму реакції прямого хлорування етилену та підбору нових більш ефективних промоторів та стабілізаторів каталітичного комплексу в промисловому процесі.

Для вивчення механізму реакції каталізу прямого хлорування етилену, необхідно було дослідити будову каталізатора та промотора в складі каталітичного комплексу [20]. 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 Carlo Erba GC 8000 series з детектором іонізації в полум'ї, а також методи ДТА, фазового рентгено-структурного на ДРОН-УМ1 у Со-К випромінюванні з Fe фільтром у відбитих променях та мас-спектрометричного аналізу MALDI-ToF та LDI-ToF- матрично-активованої лазерної десорбції/іонізації та лазерної десорбції/іонізації. Обидва методи оснащені часовим аналізатором та були реалізовані на приладі Autoflex II LRF 20 Bruker Daltonics, оснащеного імпульсним азотним лазером ( $\lambda = 337$  нм, час імпульсу 3 нс). Зразки у розчині або зразки в матриці наносили на стандартну сталеву мішень та висушували за стандартних умов. Кожен мас-спектр, отриманий під час дослідження, є сумою 200 індивідуальних мас-спектрів. Аналізатор використовували у лінійному режимі. Дослідження проводились в діапазоні 100-6000 Да. Матриці для мас-спектрометричних досліджень MALDI-ToF були підготовлені за стандартними процедурами: 12 мг SA (синапінова кислота Флюка) розчиняли в 1 мл суміші вода-ізопропанол у співвідношенні 1:1. До розчину додавали трифтороцтову кислоту в 1мкл аліквот. 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), методика приготування яких описана в розділі 2 роботи [6].

З опублікованої літератури відомо, що є різні технологічні схеми та реактори прямого хлорування етилену в рідкій фазі [7], але вони не мають великої різниці в будові [8], тому використання іншого типу каталізаторів  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  з азотовмісними 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 має першо-чергове значення [9], як це було досліджено авторами для окислювального хлорування етилену [61].

### **3.1. Дослідження каталітичного комплексу хлоридів заліза та натрію**

Для визначення оптимальних температур при дехлоруванні каталізатора і промотора ( $\text{FeCl}_3/\text{NaCl}$ ) нами було проведено ДТА аналіз наших зразків. Як видно з наведених на рис.3.1. ДТА діаграм, можна спостерігати, що досліджувані 3 зразки достатньо сильно відрізняються один від одного. Так, на ТГ діаграмах рис.3.1 видно, що в діапазоні робочих температур реакції пря-мого хлорування етилену (реак. № 1) від 353K(80 °C) до 473K(200 °C) найменші втрати ваги при дехлоруванні каталізатора ( $\text{FeCl}_3/\text{NaCl}$ ) при 120°C має: механічна суміш каталізатора і промотора № 1 – всього 10 %, та їх суміш №2, одержана випаровуванням з їх водного розчину, де втрати складають 16 %, , тобто вони за звичайних умов, не утворюють ніяких проміжних сполук, так як що ці хлориди заліза і натрію термічно стійкі [10].

У той же час для суміші № 3-(TG-  $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}+\text{ДХЕ}$  )– твердого, висушеного осаду з розчину у 1,2-ДХЕ (робочий каталізатор) ці втрати при нагрівання найбільші і досягають – 30 %, що свідчить про розклад при дехлоруванні новоутвореного комплексу каталізатора і промотора прямого хлорування етилену. Більш детальний аналіз ДТГ кривих на рис. 1.2 показує, що тільки зразок № 1 –  $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}+\text{ДХЕ}$  має два максимуми швидкостей розкладу 2-х проміжних сполук за 125 °C і 180 °C, у той час, як механічна суміш № 3 та суміш з водного розчину № 2 мають тільки один максимум розкладу однієї сполуки в діапазоні 180°C. Очевидно, що можна говорити про наявність у складі робочого каталізатора ( $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}+\text{ДХЕ}$ ) двох проміжних сполук, в сумі яких до 200 °C втрати зростають до 24 %, а загальні втрати при ДТА цього зразка найбільші і досягають 42 %, на відміну від зразка механічної суміші-33 % і суміші, одержаної після висушування водного розчину ( $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$ ) – 24 % (рис.3.1).

При рентгеноструктурному аналізі в дифрактограмах на рис.3.2. показано, що (№ 3- $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}+\text{ДХЕ}$ ) залізовмісних зразків, одержаної на дифрактометрі, було виявлено нову слабокристалічну фазу  $\text{FeCl}_n$  при  $2\theta$  в діапазоні 12.5 град, що може свідчити про можливість утворення сполук між каталізатором і промотором, як це було показано авторами для безводних тетрахлорфератів [11].

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

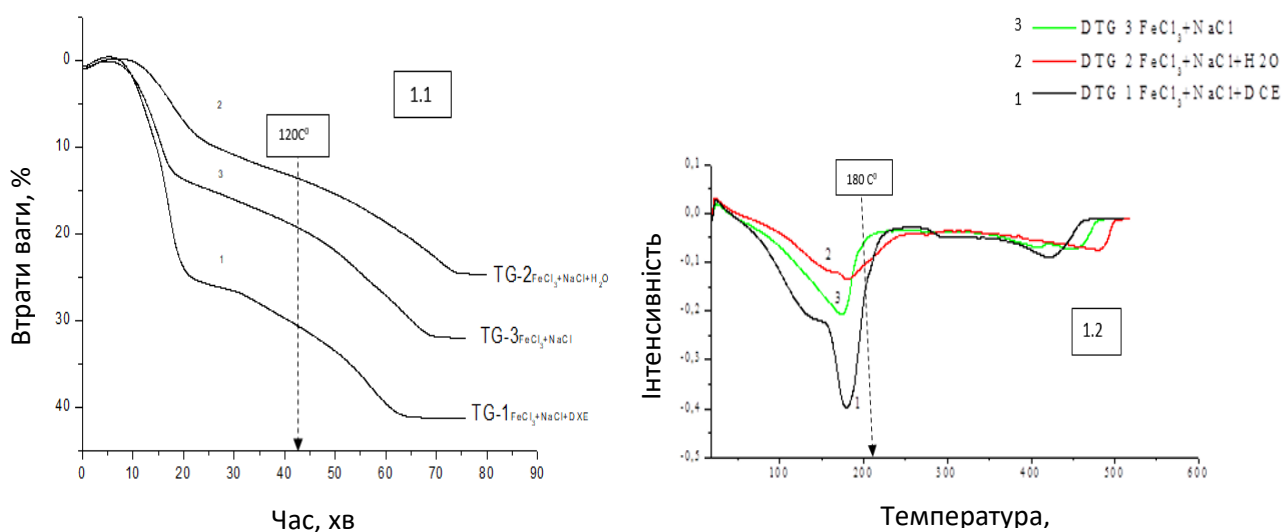


Рис.3.1. ДТГ-діаграми ДТА-аналізу зразків каталізатора та промотора реакції прямого хлорування етилену, одержані з різних середовищ: 1 – ТГ і ДТГ –  $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}+\text{ДХЕ}$  – твердий, висушений осад з розчину у 1,2-ДХЕ (промисловий каталізатор); 2 – ТГ і ДТГ –  $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$  – твердий, висушений осад з розчину у воді; 3 – ТГ і ДТГ –  $\text{FeCl}_3+\text{NaCl}$  – тверда механічна суміш ( $\text{FeCl}_3:\text{NaCl}=10:1$ ).

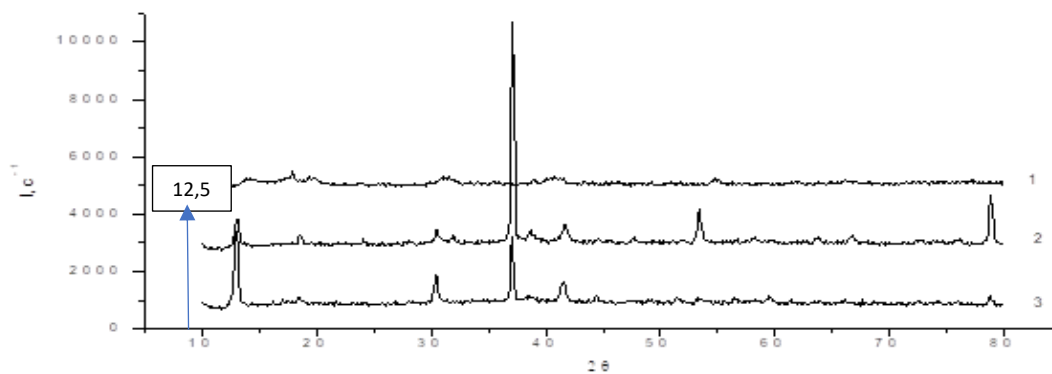
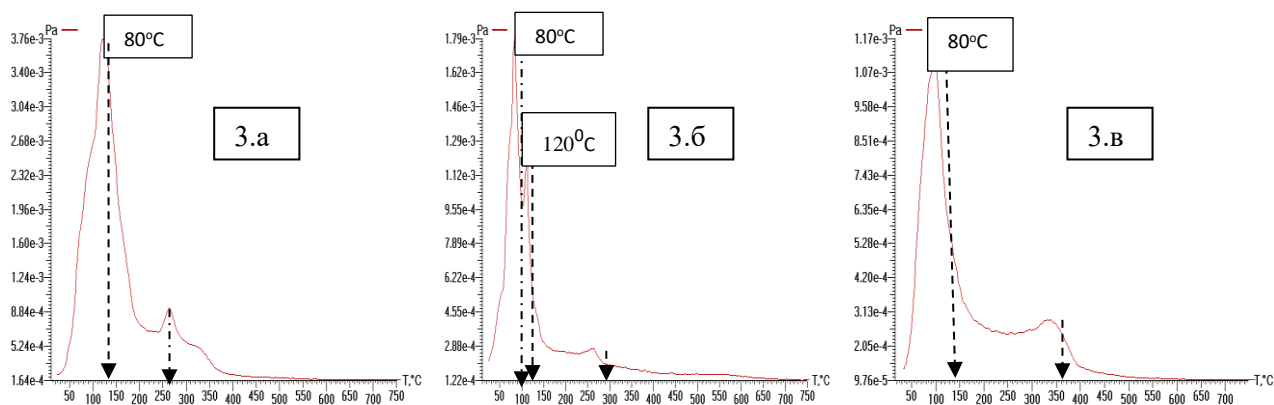


Рис.3.2. Дифрактограми трьох зразків каталізатора прямого хлорування, приготованого в різних умовах: №1- $FeCl_3+NaCl$  крист.; №2-  $FeCl_3+NaCl +H_2O$ ; №3-  $FeCl_3+NaCl +ДХЕ$  промисловий. Співвідношення  $FeCl_3+NaCl=10:1$ .

Для в'яснення будови проміжних сполук каталізатора і промотора  $Na(FeCl_n)$ , в каталітичному комплексі одержаних у різних середовищах, було проведено мас-спектроскопію всіх вище згаданих зразків. При цьому спостерігалась велика різниця залежності тиску парів від температури при термодесорбційній масспектроскопії для каталізатора прямого хлорування етилену ( $NaCl/FeCl_3$ ), приготованого в різному середовищі (див. рис.3.3 а,б, с.). З графіків добре видно, що на відміну від механічної суміші та суміші, одержаної з водного розчину в каталізатора і промотора, для зразка приготованого з розчину в 1,2-ДХЕ, є два десорбційні піки при 353К(80 °С)  $FeCl_3$  та при 393К(120 °С), що підтверджує двохкомпонентність цієї комплексної сполуки -  $Na(FeCl_4)$ .



*Рис.3.3.а,б,в. Залежність тиску парів від температури при маспектроскопії для каталізатора прямого хлорування етилену (NaCl/FeCl<sub>3</sub>), в різних середовищах:*

*а. -зразок №2-FeCl<sub>3</sub>+NaCl+H<sub>2</sub>O з вод. р-ну;*

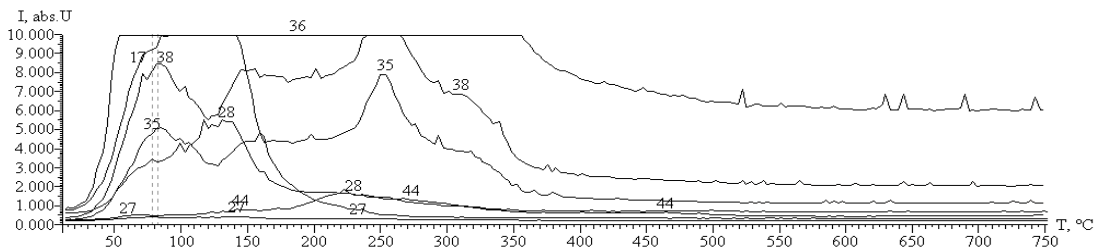
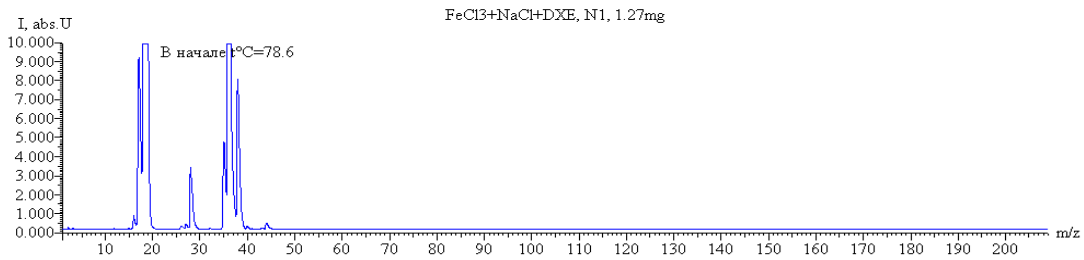
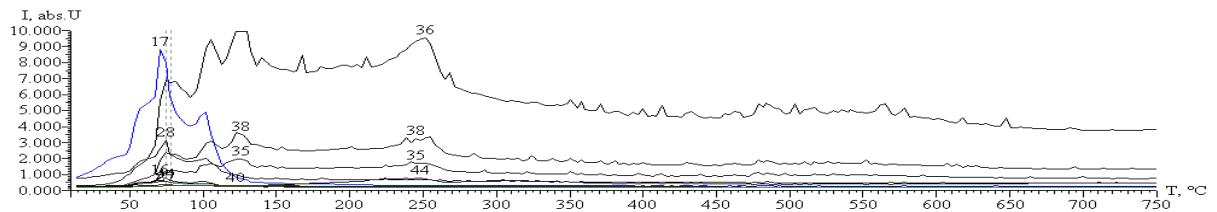
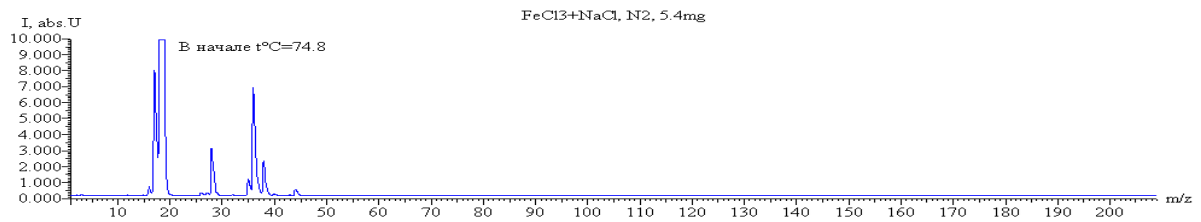
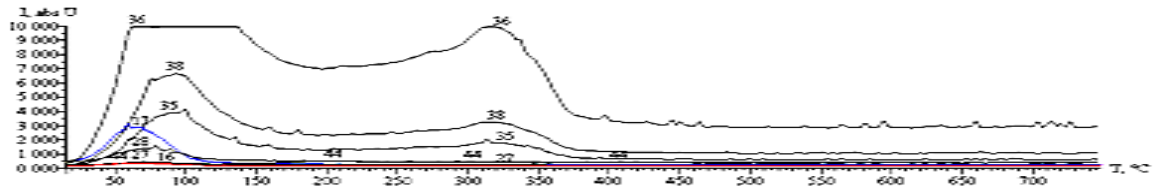
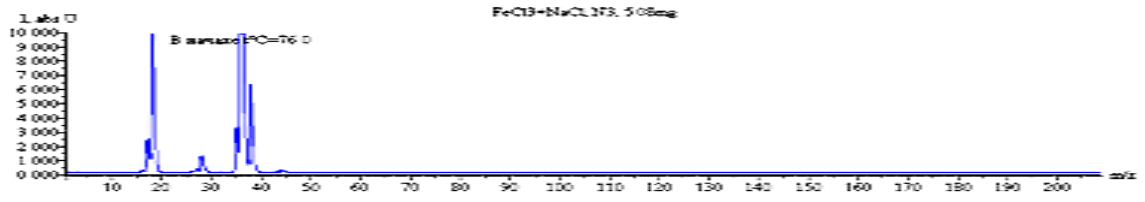
*б. -зразок №3FeCl<sub>3</sub>+NaCl+ ДХЕ з р-ну 1,2-ДХЕ;*

*в. - зразок №1 мех.сум. FeCl<sub>3</sub> + NaCl*

Додатковий аналіз термодесорбційних маспектроскопічних кривих розкладу активної фази (NaCl/FeCl<sub>3</sub>), приготованого в різних середовищах на повітрі, у воді і в 1,2-ДХЕ приведені на рис.3.4 а, б, в.

В термодесорбційних кривих активної фази каталізатора прямого хлорування етилену (NaCl +FeCl<sub>3</sub> мех. суміш), приготованого змішуванням (подрібненням) твердих кристалів на повітрі рис.3.4а, яскраво проявляються залишки при розкладі кристалів NaCl/FeCl<sub>3</sub>, а це можуть бути атомарний хлор (Атом.Мас.Сl=35-36) або молекулярний хлористий водень (ММНСl=36-38). В той же час у термодесорбційних кривих розкладу активної фази каталізатора прямого хлорування етилену з водного розчину (NaCl+FeCl<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O), після висушування рис.3.4б, з'являються нові залишки розкладу води (ММН<sub>2</sub>О=16-18) та кристалогідратів солей . Тільки для термодесорбційних кривих розкладу активної фази каталізатора прямого хлорування етилену з розчину в ДХЕ (NaCl+FeCl<sub>3</sub>+ДХЕ), приготованого після висушування ( рис. 3.4с.) , з'являються адсорбовані залишки деструкованого етилену і 1,2-ДХЕ, а саме: (ММС<sub>x</sub>Н<sub>y</sub>Сl<sub>z</sub>=24-28). Очевидно, що під час приготування каталізатора FeCl<sub>3</sub> і промотора NaCl в середовищі 1,2-ДХЕ. між ними можуть утворюватися проміжні комплекси, що і служать каталізатором процесу прямого хлорування етилену, який входить в структуру проміжного каталітичного комплексу Na[Fe(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>4</sub>] (реакція №4). Тому нами було запропоновано нову будову каталізатора та механізм цієї реакції, який описаний нижче.



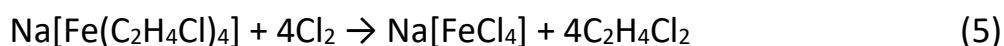
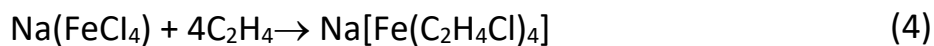
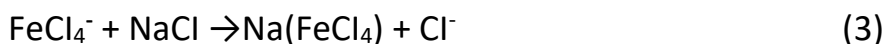


*Рис.3.4,а,б,с. Термодесорбційні мас-спектроскопічні криві розкладу активної фази каталізатора прямого хлорування етилену;(а-№1 NaCl+FeCl<sub>3</sub>, приготована механічна суміш ; б-NaCl + FeCl<sub>3</sub> +ДХЕ), приготованого після висушування з розчину в H<sub>2</sub>O; с- -NaCl + FeCl<sub>3</sub>+ДХЕ, приготованого після висушування з розчину в ДХЕ.*

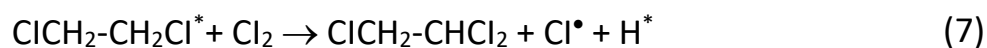
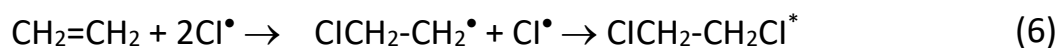
### 3.2. Механізм прямого хлорування етилену

На відміну від описаного авторами [12] механізму реакції (1) ми вважаємо, що на другому етапі каталітичний комплекс FeCl<sub>3</sub>(III) переходить у каталітичний комплекс із NaCl, донорно-акцепторного типу: Na(FeCl<sub>4</sub>) (реакції 2-3) , який взаємодіє з етиленом за реакцією 4. Причому регенерація каталізатора та промотора проходить по ходу реакції 5 [13].

Крім того, ми вважаємо, що в середовищі рідкого дихлоретану процес проходить за іншим механізмом, з участю диспергованого і частково розчиненого каталізатора та промотора (FeCl<sub>3</sub>,NaCl), а також та хлору та етилену. Швидкість реакції в йонній формі між каталізатором промотором і реагентами вища, ніж під час взаємодії цих окремих газоподібних реагентів між собою, причому механізм реакції проходить через можливе утворення перехідних комплексів ферратів і розчиненого етилену (реакції 4,5), подібно до запропонованого нами механізму окисного хлорування етилену[6].



Крім того, разом з іонним механізмом реакції за несприятливих умов, а саме: при підвищенні температури вище ( $\geq 373\text{K}(100^\circ\text{C})$ ) та зниженими концентраціями каталізатора і промотора, може протікати вільнорадикальний процес заміщеного хлорування етилену до 1,1,2-трихлоретану (ТХЕ) [14].



З літературних даних можливий також радикальний механізм заміщеного хлорування вже утвореного 1,2-ДХЕ в 1,1,2-трихлоретан, (реакції 6-9) [15]. В обох випадках іде утворення гідроген хлориду, що погіршує умови одержання 1,2-дихлоретану зі іонним механізмом. Гідрогенхлорид (HCl)- забруднює реакційне середовище і приводить до корозії обладнання [16]. Окрім цього, за надлишку хлору і ферум (III) хлориду, може протікати реакція заміщення водню в дихлоретані, з утворенням трихлоретилену (ТХЕ) й тетрахлоретану, які ми у свій час, ідентифікували в 1,2-дихлоретані, та описали як побічні продукти реакції хлорування [64].

### 3.3. Вплив дисперсності хлориду натрію

Для вивчення механізму й визначення можливого впливу якості та дисперсності каталізатора і промотора в реакції рідкофазного прямого хлорування етилену, нами 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. Як видно з наведених даних, 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 самий час значно зменшується концентрація чотирьохлористого вуглецю, хлороформу та інших домішок, що утворюються як побічні продукти прямого каталітичного хлорування етилену.

Відомий вплив розміру частинок каталізатора і промотора [18], та їх поверхні і ефективності розподілу в ДХЕ. Тому нами було досліджено розчинність натрій хлориду в залежно від степені помолу частинок кристалічного NaCl в лабораторному шаровому млині. 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 за стандартних умов у дихлоретані, нагріваючи і перемішуючи компоненти. Наступним кроком була зміна температури розчинення натрій хлориду в діапазоні 323-351K(50–78°C) і визначення зміни концентрації розчиненого натрій хлориду в 1,2-дихлоретані.

Відомо, що на розчинність впливає інтенсивність перемішування компонентів [68]. Тому ми додатково вивчили вплив інтенсивності перемішування компонентів у дихлоретані під час нагрівання на їх розчинність, дані теж представлені на рис.3.5.а,б,в.

Було також, вивчено взаємний вплив натрій хлориду і ферум (III) хлориду на розчинення в ДХЕ за стандартних умов (N=300 об/хв, температура – 351K (78°C), розмір частинок – 63 мкм та час розчинення 1 год), дані яких також представлені на рис 3.5.а,б,в. Подальші дослідження залежності розчинності NaCl в 1,2-ДХЕ від температури показали, що за підвищення температури з 293K(20 °C) до 323K(50 °C) і 351K (78 °C), розчинність NaCl зростає з 2,9 ррм до 30,6 ррм і досягала максимального значення 36,6–37,0 ррм за 351K(78 °C). Для одержання більш достовірних даних нами було проведено дослідження ефективності розчинення NaCl від інтенсивності перемішування кристалічного NaCl у ДХЕ. Для цього провели розчинення без перемішування і з перемішуванням на магнітній мішалці I=100–300 об/хв .

При збільшенні інтенсивності перемішування ефективність спільного розчинення NaCl і FeCl<sub>3</sub> зростає, при цьому досягається оптимальні співвідношення каталізатора і промотора (рис.3.5. а,б,в і рис.3.6).

Додатково було проведено дослідження залежності розчинності промотора реакції прямого хлорування NaCl від його розміру частинок, дані яких наведені в таблиці 3.2 і на рис. 3.5.а,б,в. Як видно з рис.3.5 а, за зменшення розміру кристалів кухонної солі з 120 до 40 мкм концентрація NaCl у ДХЕ зростає відповідно з 10 до 35 ppm. Це свідчить про те, що розчинність NaCl у ДХЕ залежить від розміру частинок та дифузійних факторів при розчиненні.

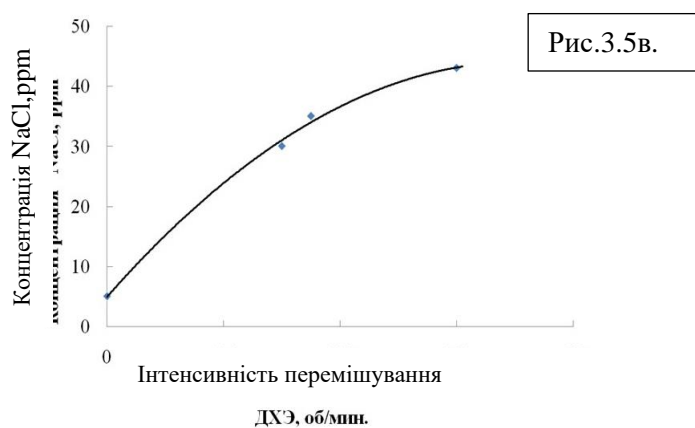
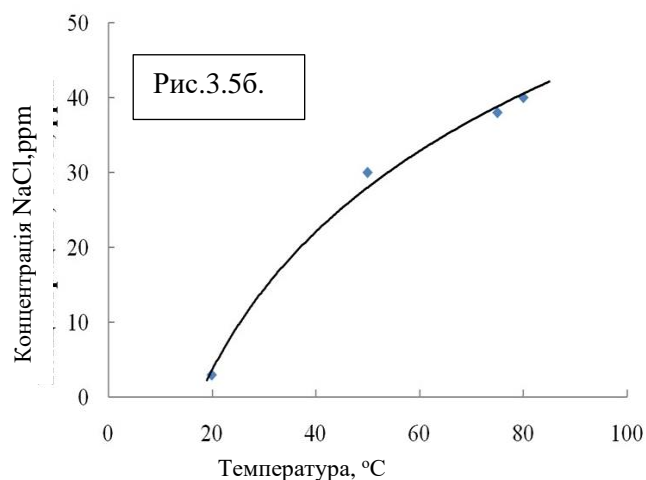
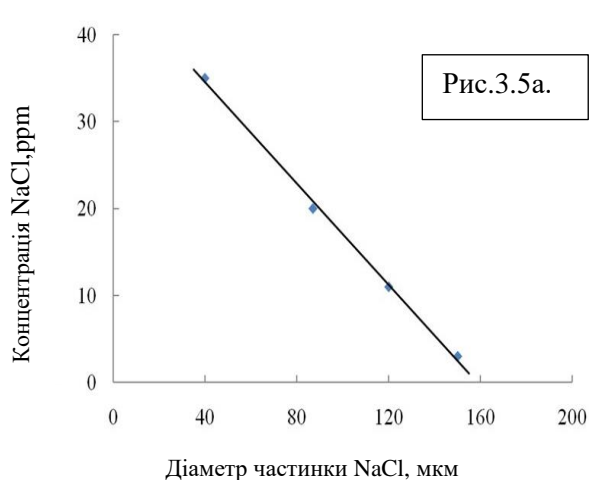


Рис. 3.5.а,б,в. Залежність концентрації NaCl від діаметру частинок NaCl ((мкм) - (5а), та від температури °C - (5б) і інтенсивності перемішування при розчиненні - (5в) промотора каталізатора прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ при 78°C.

Як видно з представленої залежності на рис.3.5б, розчинність хлориду натрію в ДХЕ зростає в 4 рази при збільшенні температури з 293К(20°C) до 351К(78°C).

Це підтверджує наше припущення про те, що механізм розчинення NaCl у ДХЕ має складний фізико-хімічний характер. Наші припущення підтверджують дані, представлені на рис.3.5с, де показано залежність концентрації NaCl у ДХЕ від інтенсивності перемішування під час розчинення каталізатора. Як видно з рисунка, при зростанні інтенсивності перемішування кількість розчиненого (диспергованого) NaCl у ДХЕ збільшується більш як у 4 рази.

Таблиця 3.1

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

№	Склад каталізатора		Склад продуктів прямого хлорування							
	FeCl <sub>3</sub> , ррм	NaCl, ррм	Етилен, %	Вінілхлорид, %	Чотирихлористий вуглець, %	Хлороформ, %	Трихлоретан, %	Дихлоретан, %	Трихлоретилен, %	Тетрахлоретилен, %
1	1620	53,4	0,002	0,005	0,05	0,062	0,003	99,28	0,493	0,0033
2	1840	50,8	0,239	0,07	0,041	0,048	0,003	98,83	0,707	0,015
3	1335	58,8	0,010	0,007	0,07	0,095	0,003	99,08	0,636	0,05
4	1530	53,5	0,002	0,001	0,010	0,013	-	99,13	0,793	0,002
5	1720	50,8	0,007	0,024	0,057	0,063	-	98,97	0,516	0,009
6	1786	51,3	0,176	0,003	0,022	0,026	-	99,44	0,239	0,006
7	1650	50,8	0,100	0,011	0,01	0,013	-	99,40	0,397	0,002
8	1430	44,7	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	1330	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	1365	41,8	0,087	0,009	0,010	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	0,044	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

На рис. 3.6. представлені залежності взаємного впливу каталізатора FeCl<sub>3</sub> і промотора NaCl в ДХЕ. Як видно з рис.3.6 (крива 1), якщо час перемішування компонентів є невеликий (1 год), то при зростанні концентрації NaCl концентрація розчиненого FeCl<sub>3</sub> зростає незначно з 50 до 100 ррм. Це свідчить про те, що в цих умовах ще не проходить утворення комплексу між NaCl і FeCl<sub>3</sub> (NaFeCl<sub>4</sub>). В той же час при зростанні інтенсивності й часу перемішування компонентів до 2 годин (крива 2, рис.3. 6) проходить хімічна взаємодія FeCl<sub>3</sub> з

NaCl, і концентрація FeCl<sub>3</sub> зменшується з 450 до 350 ppm (крива 2, рис. 3.6). Але в подальшому зростання концентрації NaCl вище 50 ppm до 80 ppm веде до деякого зростання концентрації каталізатора FeCl<sub>3</sub> до 500 ppm. Очевидно, що в першому випадку йде утворення каталітичного комплексу за реакцією 3-4 (NaFeCl<sub>4</sub>) і концентрація чистого FeCl<sub>3</sub> зменшується. Тоді механізм прямого хлорування з участю каталізатора і промотора може проходити за механізмом реакції № 2-3. При перевищенні концентрації промотора вище еквімолярної 40–50 ppm, він уже не взаємодіє з FeCl<sub>3</sub> і зростає концентрація чистого FeCl<sub>3</sub> у ДХЕ, що і відображається на кривих розчинення (рис.3.6). Це веде за значного перевищення концентрації FeCl<sub>3</sub> до зменшення виходу основного продукту 1.2-ДХЕ та збільшенні кількості утворених побічних продуктів трихлоретану й три- і тетрахлоретиленів за механізмом реакції заміщення №8-9. Це ж спостерігається і за перевищення вмісту NaCl . Співвідношення кількості NaCl до маси каталітичного комплексу з FeCl<sub>3</sub> складається як 1:10. Очевидно, що таке ж співвідношення концентрації між NaCl і FeCl<sub>3</sub> може бути досягнуто під час розчинення в ДХЕ, що і підтверджується даними залежностями (рис.3.5, 3.6). Тобто співвідношення концентрації NaCl:FeCl<sub>3</sub> у ДХЕ досягається як 50:(500–1000) ppm, тобто 1:10–20.

Під час аналізу статистичних даних виявлено, що збільшення концентрації FeCl<sub>3</sub> вище 800 ppm та NaCl вище 50 ppm погіршує чистоту ДХЕ і збільшує кількість мікродомішок трихлоретану, трихлоретилену і тетра-хлоретилену [19]. Збільшення температури до 373K(100°C), часу, інтенсивності перемішування та зменшення розміру частинок кристалічного NaCl до 63 мкм і менше, збільшує кінцеву концентрацію NaCl та FeCl<sub>3</sub> у ДХЕ в декілька разів (рис.3.5а,в.с).

Таблиця 3.2.

Результати дослідження взаємного розчинення NaCl та FeCl<sub>3</sub> в 1,2 ДХЕ при  
пряму хлоруванні етилену в 1,2-ДХЕ

№	Діаметр частинки NaCl, мкм	Темпе- ратура розчи- нення каталі- затора, °C	Час розчи- нення каталі- затора, год	Швидкість обертання мішалки під час розчинення каталізат., об/хв	Концентрація NaCl		Концентрація FeCl <sub>3</sub>	
					задана, ppm	визначена, ppm	задана, ppm	Визначена, ppm
1	120	78	1,0	300	400	15,4	-	-
2	63	78	1,0	150	400	31,2	-	-
3	45	78	1,0	300	400	40,2	-	-
4	63	78	1,0	300	29,6	1,2	-	-
5	63	78	1,0	100	39,9	2,31	-	-
6	63	50	1,0	300	397	31,2	-	-
7	63	20	1,0	300	400	2,99	-	-
8	63	78	1,0	300	397	37,0	-	-
9	63	78	1,0	300	100	5,8	-	-
10	63	78	1,0	300	700	45,3	-	-
11	63	78	1,0	б/п	700	5,2	-	-
12	63	78	1,0	300	400	70	600	163
13	63	78	1,0	300	100	38	660	97
14	63	78	1,0	300	40	17	660	82
15	63	78	2,0	300	700	78	1000	568
16	63	78	1,0	300	100	39	1000	90
17	-	78	1,0	300	0	0	1000	431
18	-	78	1,0	б/п	0	0	1000	410
19	63	78	2,0	300	400	45	1000	353
20	63	78	2,0	300	100	32	1000	439
21	63	78	2,0	300	40	15	1000	487

В результаті вивчення взаємного впливу NaCl та FeCl<sub>3</sub> на кінцеву кон-  
центрацію їх у розчині 1,2-ДХЕ встановлено, що надлишок кількості NaCl вище  
400 ppm, негативно впливає на кінцеву концентрацію FeCl<sub>3</sub> у дихлоретані,  
зменшує її до певної ступені, але пізніше цей вплив нівелюється збільшенням  
часу та інтенсивності розчинення. Але надлишок нерозчиненого NaCl  
(приблизно 400-50=350 ppm) негативно впливає на процес і технологічне  
обладнання, приводить до корозії останнього та зниження чистоти 1,2 ДХЕ [68].



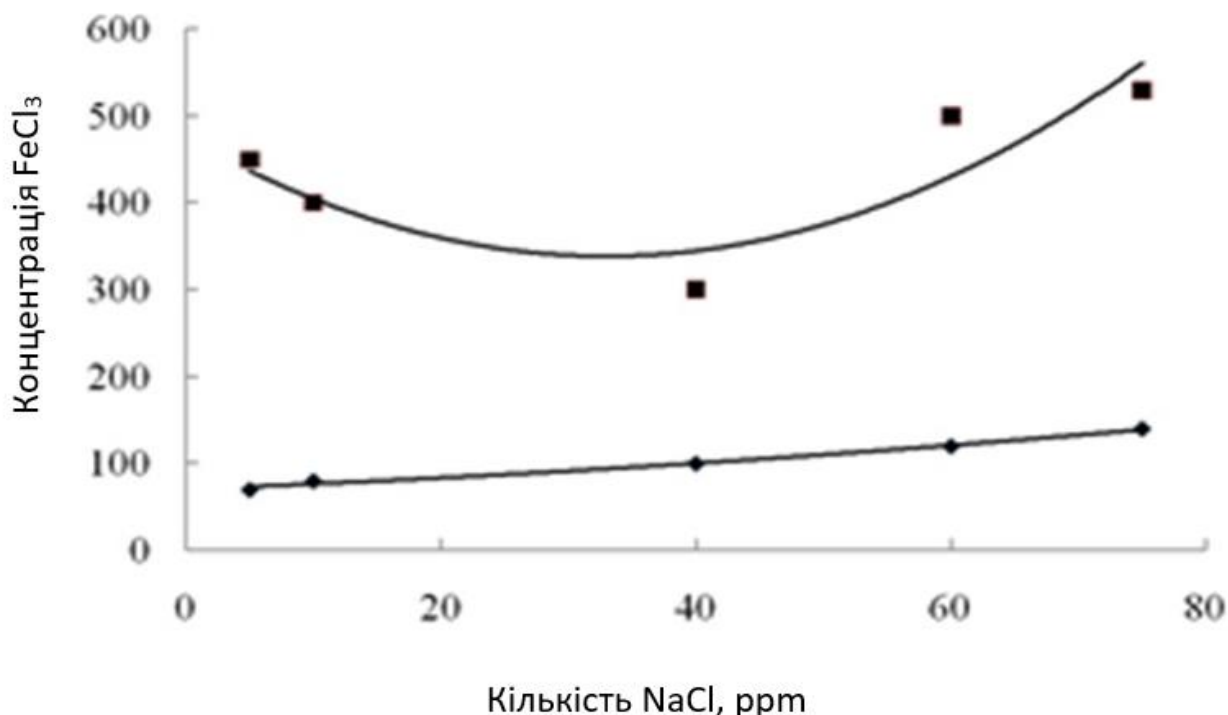


Рис.3.6. Залежність концентрації  $FeCl_3$  від кількості  $NaCl$ , взятої для розчинення в дихлоретані за  $351K(78^\circ C)$ .: 1 – концентрація  $FeCl_3$  від кількості  $NaCl$  у дихлоретані при 1 год. диспергування; 2 – концентрація  $FeCl_3$  від кількості  $NaCl$  у дихлоретані при 2 год. диспергування.

### 3.4. Стабілізація каталітичного комплексу

Незважаючи на численні експерименти по вивченні впливу дисперсності хлориду натрію, його розчинність в ДХЕ є низькою. Крім того, каталітичний комплекс  $Na [Fe(C_2H_4Cl)_4]$  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, *p*-нітрофенол, 2,2-ди(*p*-оксифеніл)пропан [9], [10] в реакціях хлорування, а також у реакціях окиснення органічних сполук [21], ми дослідили вплив таких стабілізаторів каталітичного комплексу як хлорид амонію та натрієвої солі

перфторованої сульфокислоти загальною формулою  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$  в кількості 10% від маси хлориду натрію. Використовували хлорид натрію і хлорид амонію наступного фракційного складу (табл.3.3).

Таблиця 3.3.

Фракційний склад хлоридів натрію і амонію

Суміш хлоридів	Волога,%	Фракційний склад,%			
		0,2 мм	0,09 мм	0,045 мм	< 0,045 мм
Дата					
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

В якості показників процесу контролювали вміст йонів заліза та натрію в промисловому реакторі прямого хлорування етилену.

Як показали результати , повне розчинення хлориду натрію без добавки протікає в реакторі для приготування каталітичного розчину за 2 год. Внесення до складу каталізатора натрієвої солі перфторованої сульфокислоти в кількості 1-4% від маси хлориду натрію не веде до будь-яких помітних змін в процесі розчинення, а зростання кількості стабілізатора каталітичного комплексу від 4 до 10% скорочує час розчинення з 2 до 1 год, причому концентрація йонів натрію в каталі заторному розчині зростає за 1 год, починаючи з 4% вмісту стабілізатора і далі практично залишається незмінною (табл.3.4).

Таким чином, оптимальним часом розчинення хлориду натрію в присутності натрієвої солі перфторованої сульфокислоти є 1 год при її вмісті 8-10% мас. Отриманий таким способом каталітичний розчин хлоридів заліза і натрію, стабілізований натрієвою сіллю перфторованої сульфокислоти, подавали в реактор прямого хлорування етилену і хроматиграфічно аналізували продукти реакції - 1,2-дихлоретан і трихлоретан. Як базу для порівняння впливу натрієвої солі перфторованої сульфокислоти використовували середні показники роботи

реактора прямого хлорування етилену за перше півріччя 2019року, а експерименти по впливу стабілізатора проводили у серпні-вересні 2019р.

Таблиця 3.4.

Залежність вмісту йонів натрію від концентрації стабілізатора та часу розчинення

№ п/п	Концентрація стабілізатора, % мас	Концентрація йонів натрію в ємності для приготування каталізатора, ppm	Час розчинення, год
1.	0	2100	2
2.	1	2120	2
3.	1	1200	1
4.	2	1220	1
5.	3	1280	1
6	4	1670	1
7.	5	2050	1
8.	6	2120	1
9.	7	2130	1
10.	8	2150	1
11.	9	2160	1
12.	10	2130	1

Як показали наші експерименти, введення до складу каталізатора донорних сполук (хлорид амонію) не привело до позитивного результату (рис.3.7) – вміст йонів заліза змінювався від 750 ppm до 150 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).

На відміну від хлориду амонію, введення до складу каталітичної системи натрієвої солі перфторсульфокислоти (акцепторний ліганд) веде до плавного

зростання вмісту йонів натрію (рис.3.8) протягом всього часу проведення процесу і досягає необхідних значень (50ppm) на сьомий день промислових випробувань на ТОВ «Карпатнафтохім», і далі не змінюється.

Що стосується чистоти дихлоретану, то вона зростає з 97% до 99,5% (криві 1 – біжучі значення, 2 – усереднені за місяць дані промислових випробувань), а вміст трихлоретану як побічного продукту знижується від 0.58% до 0.25% (3 – біжучі, 4 – усереднені) (Рис.3.9).

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

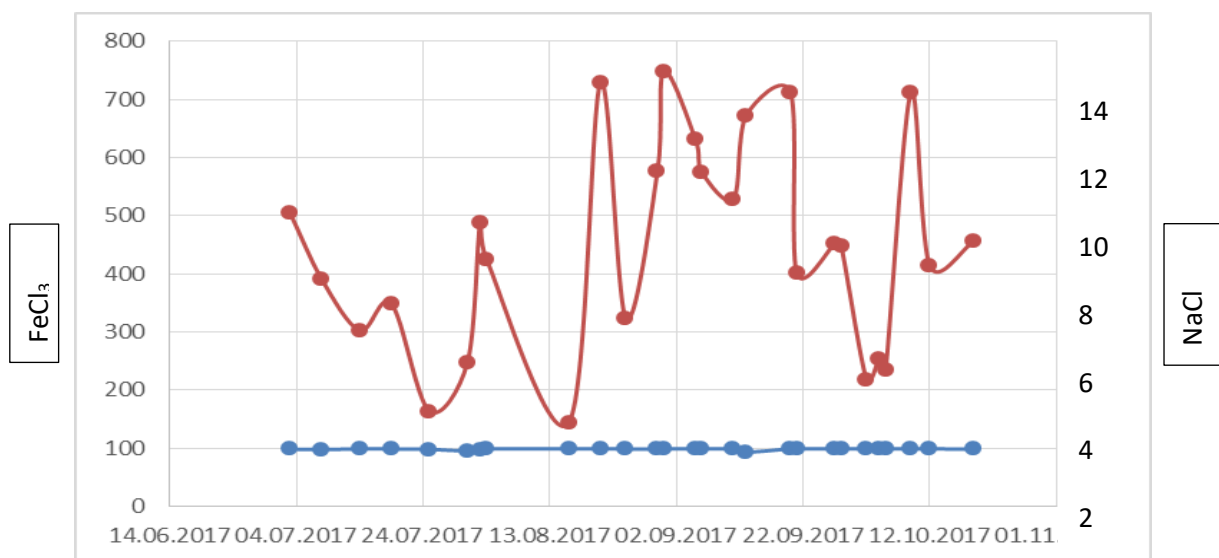


Рис.3.7. Залежність вмісту йонів заліза (червона) та натрію (синя крива) в реакторі прямого хлорування від часу в присутності хлориду амонію в процесі прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ.

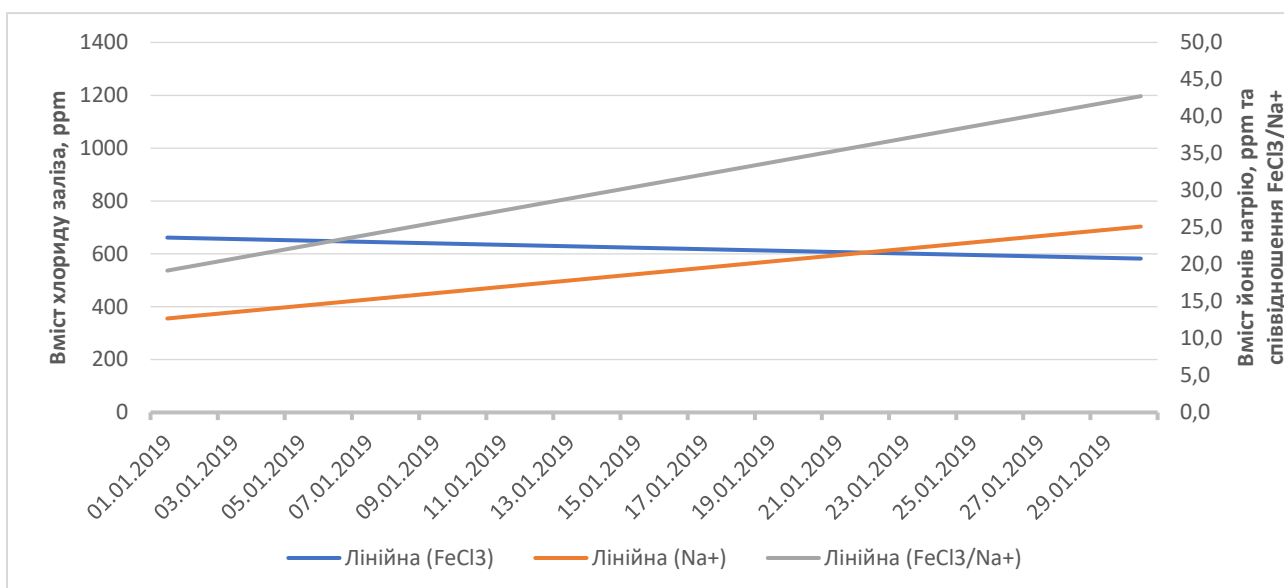


Рис.3.8. Залежність вмісту йонів заліза (синя крива), натрію (червона крива) та їх співвідношення (зелена) від часу промислових випробовувань в процесі прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ в присутності натрієвої солі перфторсульфоокислоти.

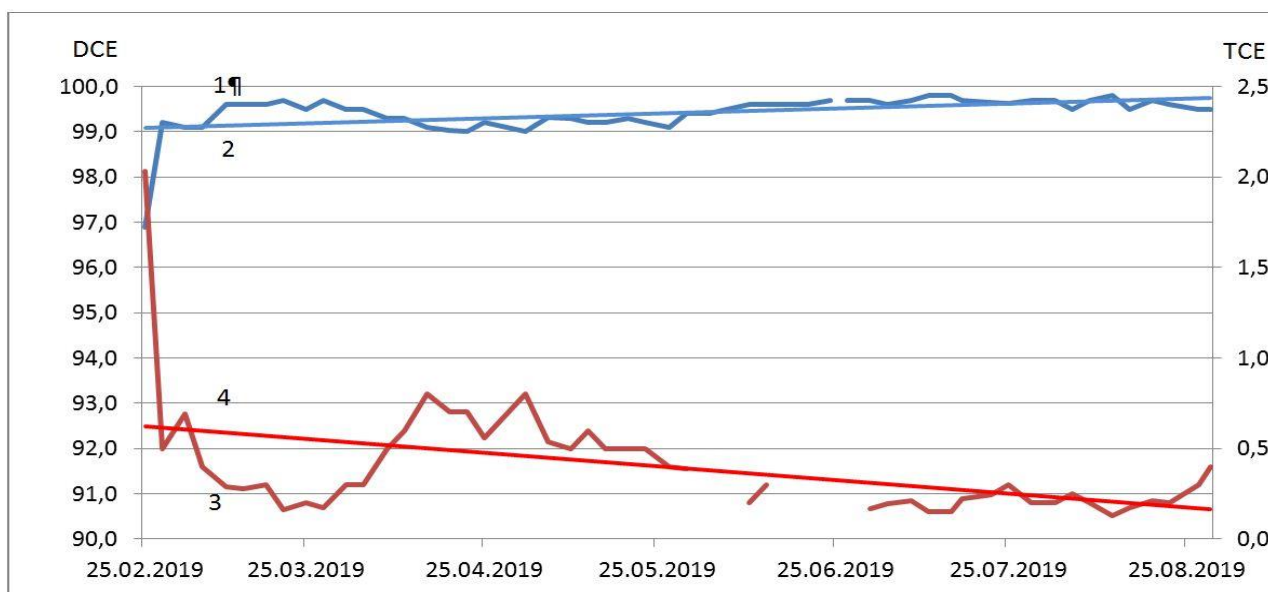


Рис.3.9. Залежність чистоти дихлоретану-% ДХЕ (1,2) та вмісту трихлоретану-%ТХЕ (3,4) від часу промислових випробовувань в присутності модифікатора- натрієвої солі перфторованої сульфоокислоти в промисловому процесі прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ. 1,3 – біжучі концентрації, 2,4 – усереднені.

### Висновки до розділу 3

Проведений аналіз і дослідження залежності спільної розчинності натрій хлориду та ферум (III) хлориду, як каталізаторів та промотора прямого хлорування етилену в 1,2-дихлоретані від ступеня подрібнення кристалічного натрій хлориду, від температури розчинення, від 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.

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

Проведені детальні аналізи методами ДТА, рентгенівської дифрактоскопії та мас-спектрометричного аналізу дає можливість уточнити метало-комплексний механізм реакції прямого хлорування етилену, описаний реакціями № 2–5.

Застосування стабілізатора каталітичного комплексу (натрієвої солі перфорованої сульфокислоти) веде не тільки до зростання вмісту йонів натрію в каталітичній системі і досягнення проектних їх значень, але й до зростання високої чистоти ДХЕ та зменшення вмісту побічних продуктів, при цьому дисперсність каталітичної системи має другорядне значення.

Результати досліджень опубліковані в [89, 90, 93,94].

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРОМОТОРА НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХЛОРИДІВ ЗАЛІЗА ТА НАТРІЮ В ПРОМИСЛОВОМУ ПРОЦЕСІ ХЛОРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ

Як було показано в попередньому розділі, натрієва сіль перфторованої сульфокислоти позитивно впливає на вихід та якість отриманого дихлоретану в реакції каталітичного рідиннофазного хлорування етилену. В зв'язку з цим ТОВ «КАРПАТ-НАФТОХІМ» придбало ліцензію у Національного університету «Львівська політехніка» (Додаток А) на право використання натрієвої солі перфторованої сульфокислоти, а ТОВ «Інтер-Синтез» здійснило випуск промислової партії суміші дрібнодисперсного хлориду натрію 90% і натрієвої солі перфторованої сульфокислоти 10% під торговою маркою «Активатор М-247» на основі придбаної у Національного університету «Львівська політехніка» ліцензії (Додаток Б) і передало її ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» для проведення промислових випробовувань.

Згідно наказу №278 від 21.06.2019р. (Додатки Г, З) та «Програми проведення промислових випробувань активатора М-247 в ректорах прямого хлорування R1201 А/В» (Додатки Д, Е) в цеху з виробництва вінілхлориду виробництва ПХВССіКС ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» з 24 червня по 24 вересня 2019р. проводились дослідно-промислові випробовування активатора М247 (суміш дрібнодисперсного хлориду натрію 90% і натрієвої солі перфторованої сульфокислоти 10%).

Метою проведення випробувань було забезпечити утворення каталітичного комплексу  $[FeCl_3+NaCl]$  та покращення ефективності роботи стадії прямого хлорування етилену.

В якості каталізатора сухий безводний  $FeCl_3$  (99%) розчиняється в безводному 1,2-ДХЕ ((99,975%) в кількості 5 кг, що відповідає його концентрації в ємності для приготування каталізатора V-1209 близько 7200 ppm (або 1000ppm

(0,01%) в реакторі хлорування поз. R1201 В) при температурі 60-80°C при інтенсивному перемішуванні циркуляційним насосом протягом 1-2 год. до утворення однорідного розчину.

Попередньо підготовлений до розчинення активатор каталізаторного комплексу M247 в кількості 1,5 кг, що відповідає 2160 ppm в ємності для приготування каталізатора (або 100 ppm (0,001%) в реакторі прямого хлорування), засипати в ємність V-1209 з 1,2-ДХЕ, де попередньо був розчинений каталізатор FeCl<sub>3</sub>. Приготування проводити при температурі 60-80°C на протязі 2 год при інтенсивному перемішуванні до утворення жовто-коричневої дисперсії в ДХЕ.

#### **4.1. Аналіз даних роботи реакторів прямого хлорування етилену при довготривалій подачі активатора**

Як показали результати довготривалих випробовувань активатора M247 (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, як це спостерігалось при короткотривалому (3 тижні) використанні активатора..

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 виробництва ПХВССіКС з 3 січня по 25 січня 2019р. також проводились дослідно – промислові випробування активатора М-247). В жовтні місяці для перевірки відтворюваності результатів аналізів та оцінки впливу активатора М-247 дозування на реактори прямого хлорування проводилося з одночасною



подачею активатора М-247 та мікросолі у співвідношенні 1:1. Випробовування розпочались 1 липня 2019р.

Порівняння вмісту ТХЕ за вказані періоди наведено на рис. 4.1.

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**) та ріст в жовтні місяці до 0,57%.

Ріст вмісту ТХЕ на протязі жовтня 2019 року не можна пов'язувати із зміною дозування активатора в цей період, оскільки мали місце 4 зупинки реакторів прямого хлорування та суттєве коливання навантажень. Будь-яке коливання навантажень чи зупинки стадії ведуть до перехлорування етилену та зниження якості дихлоретану і потребують певного часу на стабілізацію параметрів роботи стадії.

Аналіз матеріального балансу (табл. 4.1.) 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.4.2, 4.3).

Як було показано в роботі [2], серед побічних продуктів прямого хлорування етилену переважає трихлоретан – більше 90% (ТХЕ), тому при ідентифікації продуктів хлорування основну увагу звертали саме на його утворення.

### Концентрація ДХЕ і ТХЕ у V-1201A

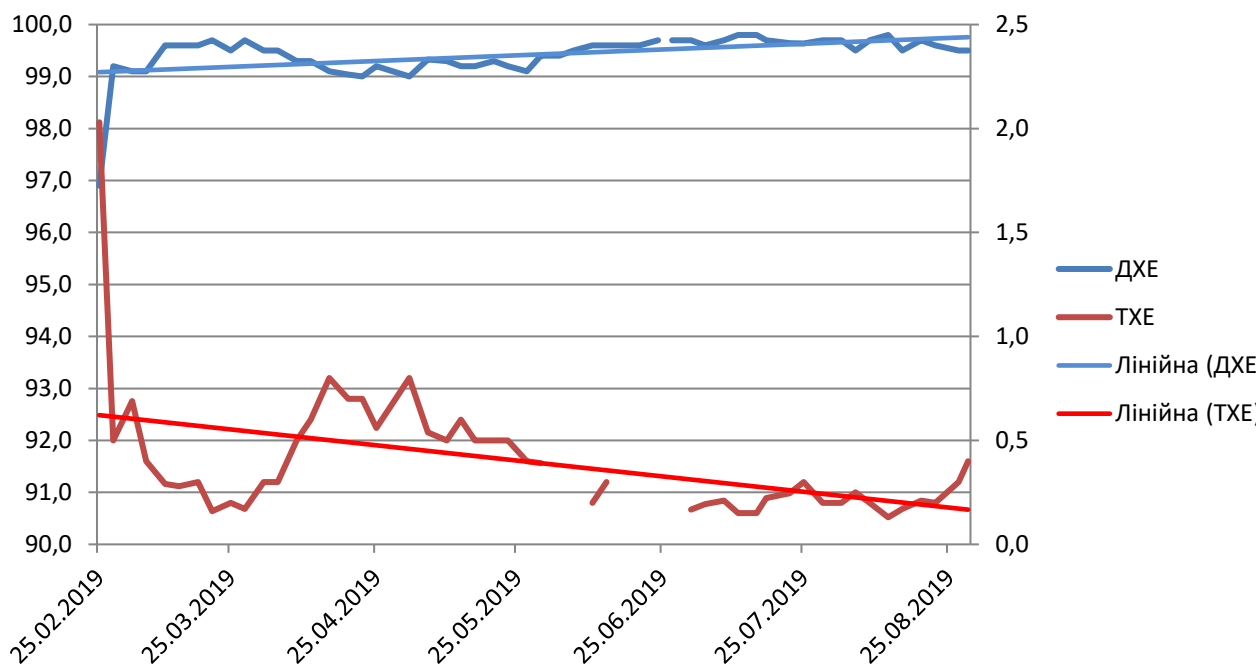


Рис 4.1. Залежність чистоти ДХЕ (синій) та вмісту у ньому ТХЕ (червоний) від часу у ємностях для накопичення і зберігання ДХЕ до і під час випробувань

### Концентрація ДХЕ і ТХЕ у реакторі R-1201B

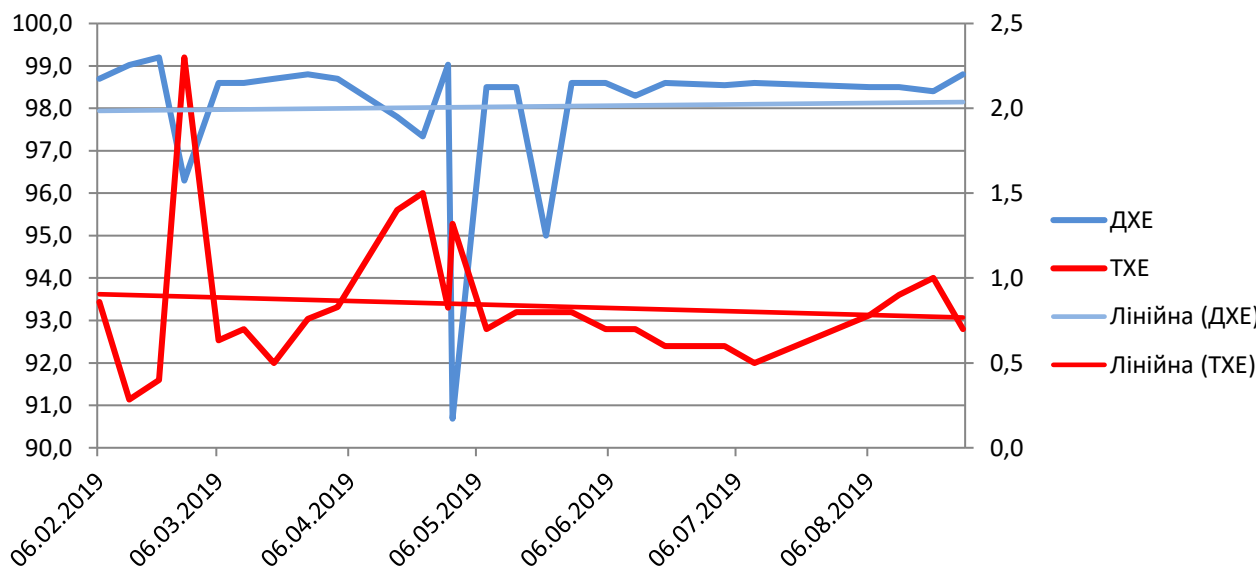
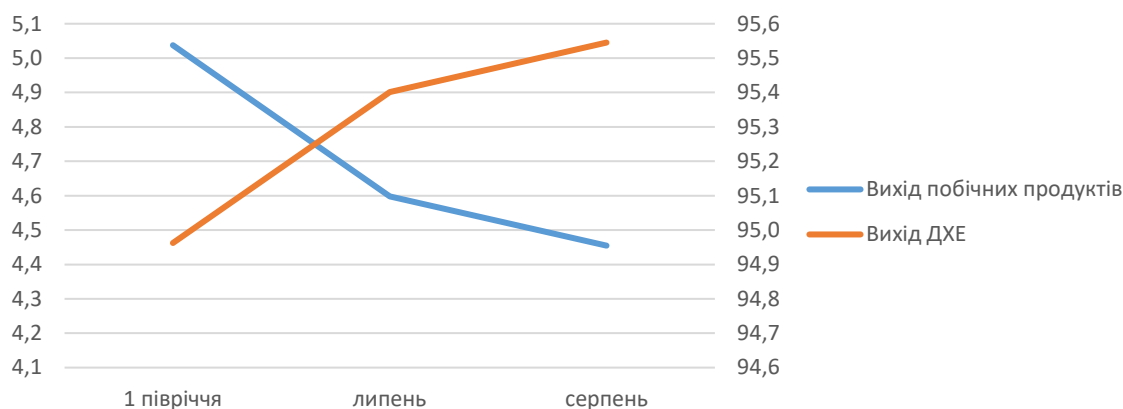
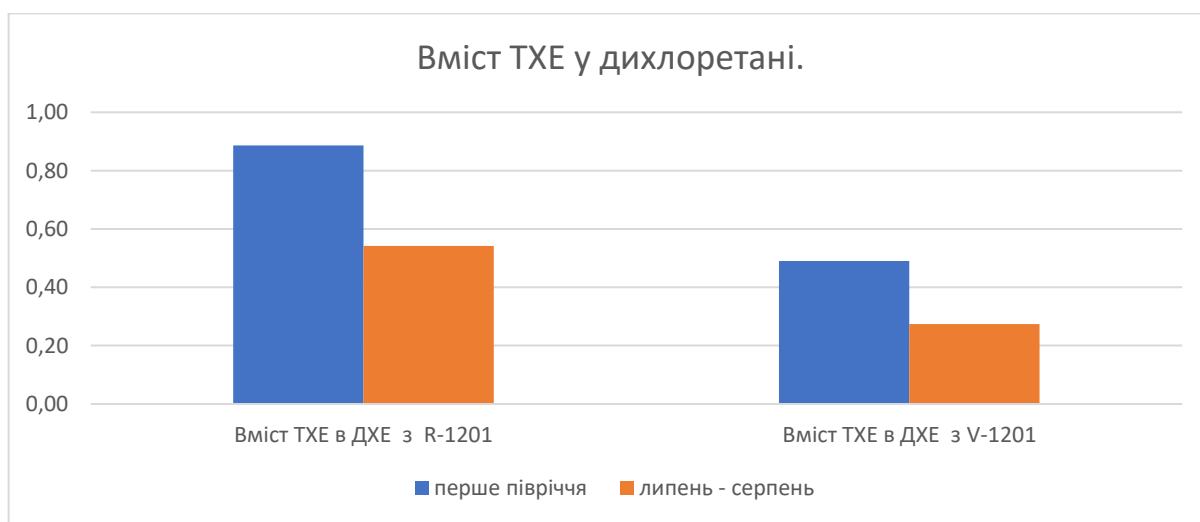


Рис. 4.2. Залежність чистоти ДХЕ (синій) та вмісту у ньому ТХЕ (червоний) від часу до і під час випробувань у реакторах хлорування



*Рис. 4.3. Залежність виходу побічних продуктів хлорування етилену та чистот ДХЕ від часу до і під час випробовувань*

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 гідроксиду натрію на його нейтралізацію і як наслідок – кількості утвореного хлориду натрію.



*Рис.4.4. Діаграма вмісту побічних продуктів у ДХЕ до і під час випробовувань активатора в реакторах хлорування та у ємностях для зберігання*

## 4.2. Аналіз даних роботи реакторів прямого хлорування етилену при довготривалій подачі активатора

Результати роботи реакторів прямого хлорування за перше півріччя 2019р. та за липень-серпень (час випробовувань) наведено у табл.4.1, отриманої із щомісячних звітів виробництва.

Таблиця 4.1.

### Дані роботи реакторів хлорування

	1 півріччя				липень				серпень			
	<i>Вихід</i>				<i>Вихід</i>				<i>Вихід</i>			
	<i>план, тн</i>	<i>факт, т, тн</i>	<i>план, %</i>	<i>факт, %</i>	<i>план, тн</i>	<i>факт, тн</i>	<i>план, %</i>	<i>факт, %</i>	<i>план, тн</i>	<i>факт, тн</i>	<i>план, %</i>	<i>факт, %</i>
<b>Дихлоретан</b>												
вексельний												
митний												
<b>Сировина</b>												
Етилен	283,8	283,5	28,4	28,4	283,89	281,17	28,39	28,12	283,52	278,79	28,352	27,879
вексельний	283,8	288,4	28,4	28,8	283,76	1000,0	28,38	100,00	283,76	1000	28,376	100
митний	283,8	283,2	28,4	28,3	283,76	283,09	28,38	28,31	283,76	282,11	28,376	28,211
Хлор	729,6	716,5	73,0	71,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0	0	0
Хлор	716,2	716,5	71,6	71,6	716,11	718,83	71,61	71,88	716,47	721,20	71,647	72,128
вексельний	716,2	711,6	71,6	71,2	716,24	0,00	71,62	0,00	716,24	0	71,624	0
митний	716,2	716,8	71,6	71,7	716,24	716,91	71,62	71,69	716,24	717,88	71,624	71,788
<b>Всього сировина</b>												
<i>вексельний</i>	1000,0	1000,0	100,0	100,0	1000,0	1000,0	100,0	100,00	1000	1000	100	100
<i>митний</i>	1000,0	1000,0	100,0	100,0	1000,0	1000,0	100,0	100,00	1000	1000	100	100
<b>Продукція:</b>												
Дихлоретан	950,0	949,6	95,0	95,0	950,41	954,02	95,04	95,40	949,18	955,45	94,918	95,545
вексельний	950,0	940,4	95,0	94,0	950,41	3261,1	95,04	326,12	949,18	3261,1	94,918	326,11
митний	950,0	950,3	95,0	95,0	950,41	951,47	95,04	95,15	949,18	951,04	94,918	95,104
Відходи (побічні продукти)	50,0	50,4	5,0	5,0	49,59	45,98	4,96	4,60	50,814	44,547	5,0814	4,4547

Як видно з результатів таблиці, під час введення активатора, спостерігається зменшення кількості побічних продуктів хлорування на 0.36-0.55%, що в масових кількостях складає 4-6 тон на місяць, при цьому на таку ж кількість зростає виробництво дихлоретані.

Середні значення випуску дихлоретану та кількості трихлоретану за 2019-2020рр. наведені у табл.4.2.

Таблиця 4.2.

Середні значення випуску дихлоретану та кількості трихлоретану за 2019-2020рр.

Місяць	Значення	
	Середнє по полю ДХЕ	Середнє по полю ТХЕ
Січень 2019	99,3157	0,2606
Лютий 2019	97,9719	1,1558
Березень 2019	99,2625	0,4215
Квітень 2019	98,3689	0,7609
Травень 2019	98,8045	0,5772
Червень 2019	99,0200	0,4730
Липень 2019	99,2050	0,3808
Серпень 2019	99,2923	0,4128
Вересень 2019	98,7748	0,8516
Жовтень 2019	98,8050	0,8026
Листопад 2019	98,5938	1,0683
Грудень 2019	98,6832	0,9088
Січень 2020	99,1256	0,5807
Лютий 2020	98,9733	0,6352
Березень 2020	99,0677	0,5865
Квітень 2020	99,2097	0,4877
Травень 2020	98,9840	0,6960
Червень 2020	98,5439	0,9668
Середнє	98,9033	0,6649

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

Ці результати наглядно видно із рис. 4.5.

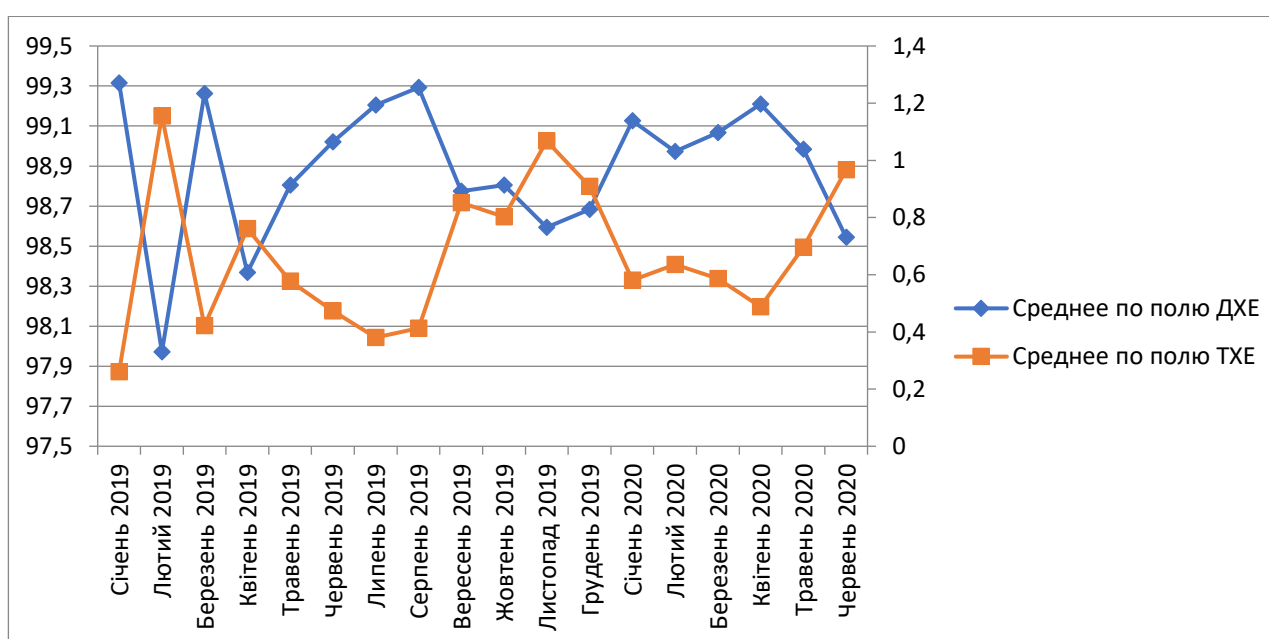


Рис.4.5. Результати порівняння роботи реакторів прямого хлорування етилену

### 4.3. Розрахунок економічної ефективності роботи стадії прямого хлорування етилену від застосування активатора

1. Результати довготривалих випробовувань активатора M247 (суміші дрібнодисперсного хлориду натрію 90% і натрієвої солі перфторованої сульфокислоти 10%) дозволили досягти бажаної концентрації йонів натрію у реакторах прямого хлорування R 1201A/B протягом липня -серпня.

2. Вміст ТХЕ в дихлоретані зменшився з 0,42% до 0,29% або в 1,4 рази.

3. Розрахунок економічного ефекту:

Зменшення концентрації ТХЕ у дихлоретані з 0,42% до 0,29% (на 0,13%) при середньомісячному випуску ДХЕ на рівні 16000 т в перерахунку дає

$$16000 * 0,13\% / 100\% = 20,8 \text{ т ТХЕ}$$

При спалюванні ТХЕ утворюється наступна кількість HCl:

$$m_{\text{HCl}} = (20,8 \text{ (к-сть ТХЕ)} \times 3 \times 36,5 \text{ (мол. маса HCl)} / 133,5 \text{ (мол. маса ТХЕ)}) / = 17,1 \text{ т/місяць.}$$

Для нейтралізації утвореної кількості хлористого водню необхідно затратити наступну кількість каустичної соди:

$$m_{\text{NaOH}} = (17,1 \text{ (к-сть 100 \% HCl)} \times 40 \text{ (мол. маса NaOH)}) / 36,5 \text{ (мол. маса HCl)} \\ = 18,7 \text{ т/місяць, що при середньозваженій собівартості каустичної соди з початку} \\ \text{2019 року 7304,83 грн складає } \mathbf{136890,5} \text{ грн/місяць.}$$

Відповідно до планових витратних норм активатора М-247 необхідно 0,002 кг/ 1 т ВХ або при середньомісячному випуску ВХ з початку 2019 року на рівні 19500 т -39 кг.

Затрати на активатор по ціні 1360 грн/кг становлять:

$$39 * 1360 = \mathbf{53040} \text{ грн.}$$

Таким чином, місячний економічний ефект від використання активатора М-247 становить:

$$\mathbf{136890,5 - 53040 = 83850,5} \text{ грн.}$$

Очікуваний економічний ефект, при річному випуску 200 тис. т ВХ становитиме близько **1 млн. грн на рік.**

Більш детальна інформація про випробовування та звіти поміщені у додатках В, Ж, К, І.

#### **Висновки до розділу 4**

1. Результати використання стабілізатора (активатора М-247) каталітичної системи у промислових умовах повністю корелюють із результатами, отриманими в лабораторії.
2. Застосування стабілізатора каталітичної системи дозволило не лише збільшити вихід 1,2-дихлоретану з 94,9% до 95,6%, але й зменшити вихід побічного продукту – трихлоретилену з 5,1 % до 4,4%, що дало можливість зменшити його кількість на 20,8 т за два місяці роботи.
3. Зменшення кількості трихлоретилену веде до зниження витратних норм гідро-оксиду натрію на стадії нейтралізації, що дає можливість отримати реальний економічний ефект, який складає 83,5 тис грн./місяць.

Результати роботи опубліковані в [90, 91, 93, 94, 95].



## РОЗДІЛ 5

### ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИРОБНИЦТВА 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ

При виробництві 1,2-дихлоретану та хлоритового вінілу утворюються побічні високохлоровані продукти – трихлоретан, трихлоретилен, чотирихлористий вуглець, тетрахлоретлен та ін. [6], забруднені залишками каталізаторів процесів прямого і окиснювального хлорування (йонами заліза та міді). Після ректифікації ДХЕ та ВХ вони збираються у ємності Е-365 і періодично спалюються на установці знезараження відходів виробництва ВХ.

Процес спалювання проходить за температур 1400-1500 °С у присутності кисню та водяної пари у печі піролізу, футерованій кислотостійкими матеріалами. Продуктами піролізу є оксид вуглецю (ІУ), хлористий водень та вода. Ступінь знезараження складає більше 99%. Гази піролізу направляються у холодильник-конденсатор для утилізації тепла, де охолоджуються до 100 °С і направляються на нейтралізацію водним розчином лугу, після чого скидаються в атмосферу.

Однак після спалювання залишків ХОВ у трубному просторі холодильника-конденсатора утворюється щільний осад, який зменшує діаметр труб, збільшує енергетичні затрати на спалювання і в кінцевому випадку веде до зупинки процесу спалювання. Період роботи холодильника-конденсатора до зупинки складає 7-10 днів, після чого його необхідно чистити від осаду, що веде до зупинки стадії спалювання і до неритмічної роботи підприємства.

#### 5.1. Методи знезараження хлорорганічних відходів

Виробництво і споживання вінілхлориду (ВХ) в світі складає біля 30 млн. тонн [70]. Основна частина ВХ (98-99%) використовується для виробництва полівінілхлориду (ПВХ), а приблизно 1% ВХ застосовується при отриманні кополімерів з вінілацетатом і іншими мономерами. Виробництво ВХ складається з двох основних стадій: 1) отримання дихлоретану (ДХЕ) методом прямого і

окислювального хлорування етилену з використанням хлориду заліза (+3), як каталізатора; 2) високотемпературного відщеплення хлориду водню від ДХЕ з утворенням ВХ. В системі ректифікаційних колон ДХЕ-сирець зневоднюється і очищається від “легких” і “важких” хлорорганічних побічних продуктів, які називають хлор-органічним відходами (ХОВ – ОСW - organochlorine waste). Термічна утилізація кубових залишків ректифікації – це важлива стадія для охорони довкілля стосовно поводження з відходами виробництва ВХ. При термічному знешкодженні “легких” і “важких” хлорорганічних побічних продуктів регенерується хлоридна кислота та утилізується теплова енергія шляхом отримання технологічної водяної пари з допомогою парогенератора.

Відомо [71], що ХОВ утворюються при виробництві вінілхлориду, а також оксиду пропілену хлоргідриновим методом. Згідно даних робіт [71-73], які дещо відрізняються між собою, до складу ХОВ, що утворюються при ректифікації ДХЕ, входять два основні компоненти: ДХЕ – 18-30% та 1,1,2-трихлоретан - 30-40 % та в менших кількостях 1,1-дихлоретан – 7-10%; перхлоретилен – 3-5%; 1,2-дихлоретилен -2-3%; бензол – до 0,5%, а також інші хлорорганічні сполуки. Вміст основних компонентів у різних потоках ХОВ від процесу дистиляції за даними роботи [71] приведено в табл.5.1.

Вказується [2, 3], що ХОВ звичайно утилізуються спалюванням або деструктивним окисненням у випадку стічних вод, однак економічна ефективність цих способів утилізації є низькою, оскільки втрачаються цінні хімічні продукти. Крім того, в роботах [71-73] наголошується, що під час спалювання ХОВ можуть утворюватися такі небезпечні сполуки як діоксини.

Для стічних вод, які містять хлорорганічні сполуки (ХОС) при концентраціях 4-5 кг/т, в роботах [71, 76] пропонується процес, на першій стадії якого використовується процес парового стріпінгу і концентрація ХОС зменшується до 5-10 г/т, а далі на другій стадії відбувається адсорбційне очищення стічної води до концентрації ХОС не більше 1 мг/т.

Таблиця 5.1

Вміст (% мас.) основних компонентів у різних потоках ХОВ дистиляції за даними роботи [71]

Речовина (Сполука)	Фракція-1	Фракція-2	Кубовий залишок
Хлороформ	71.0		
1,2-дихлоретан	26.5	30.5	6.5
1,1,2-трихлоретан		35.5	36.5
1,1,2,2-тетрахлоретан		11.2	14.1
перхлоретилен		10.5	11.0
пентахлоретан		4.1	10.8
1,1,1,2-тетрахлоретан		6.7	5.3
трихлоретилен		1.2	
Полімери і смоли			15.8

Такий процес дозволяє вилучати до 900 т/рік ХОС, які згідно [71, 76] пропонується перетворювати в корисні продукти з допомогою процесів ізомеризації, амонілізу, хлоролізу.

В роботі [73] запропоновано шляхи утилізації ХОВ, що є альтернативними до спалювання. Зокрема розглянуто [74, 75] метод утилізації ХОВ з допомогою полімеризації та кополімеризації з ненасиченою фракцією мономерів C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>. Цей метод утилізації ХОВ дозволяє отримати недорогі і нетоксичні полімерні продукти, які можуть бути використані як антикорозійні гідроізоляційні покриття. При цьому зменшується на 15 % кількість ХОВ, які підлягають термічному знешкодженню.

Крім того в роботах [73, 75] обговорюється можливість застосування полімеризації для одночасної утилізації сульфідно-лужних відходів та ХОВ. При отриманні сірковмісного полімеру з виходом 26-50% конверсія ХОВ складає 55-

98%. Ці сірковмісні полімери при використанні як модифікаторів асфальто-бітумних композицій збільшують морозостійкість дорожнього покриття.

Для зменшення ХОВ в 2-5 разів у роботі [76] рекомендують застосовувати лужне дигідрохлорування для суміші 1,2-дихлоретану та 1,1,2-трихлоретану з отриманням суміші мономерів  $CH_2=CH-Cl$  та  $CH_2=CCl_2$  з виходами 28% та 70%, відповідно.

Для утилізації відходів хлорорганічних виробництв в роботі [77] пропонується застосовувати процес каталітичного амінування ХОВ концентрованим водним розчином гідроксиду амонію з отриманням суміші амінів. Крім амінування пропонується [78, 79] для утилізації конденсувати ХОВ з гідролізним лігніном в присутності полісульфіду натрію, а отриманий продукт використовувати в асфальтобетонних сумішах для верхніх шарів дорожнього покриття.

В роботі [80] досліджено умови хлорування відходів отримання вінілхлориду з метою використання цих продуктів як сировини у виробництві чотиріхлористого вуглецю та перхлоретилену

В роботі [81] розглянуто можливість утилізації ХОВ шляхом кватернізації до четвертинних амонієвих солей (ЧАС) на прикладі ХОВ від виробництва алілхлориду. Досліджені цих ХОВ, які містили цис-, транс-1.3-дихлорпропени (60–65 % мас.), 1,2-дихлорпропан (20–23 % мас.), 1,2,3-трихлорпропан (3% мас.), були оброблені промисловою фракцією монохлоралканів  $C_{12}-C_{15}$  та водним розчином диметил- або диетиламіну (30-60%) і отримано ЧАС з виходом 96.8–98.3 %, які використовуються як катіонні ПАР.

При великій кількості досліджень з розробки процесів сировинного застосування ХОВ в промисловості значну частину ХОВ утилізують за схемою WtE (waste-to-energy) тобто перетворення відходів в енергію. Однак раніше розглянуто [82] ряд факторів, які не дозволяють вважати спалювання належним способом переробки ХОВ: 1) втрати вуглеводневої складової відходів з утворенням токсичних продуктів згорання (діоксини, монооксид вуглецю; 2)

вміст діоксинів не тільки в газових потоках, але і в золі; 3) необхідність застосування високих температур (більше 1200°C); 4) отримання хлоридної кислоти низької якості. Тому актуальними є роботи з оптимізації спалювання ХОВ. Зокрема в роботі [83] пропонується для повного термолізу ХОВ застосовувати технологію аерозольного каталізу при температурі 550-650°C при витраті повітря 2,3-3,5 м<sup>3</sup>/год та режимі псевдозрідженого стану оксидного каталізатора. Досліджені каталізатори за ефективністю для спалювання ХОВ розташовуються в такому ряду [84]:



Хоча самим активним є каталізатор на основі оксиду хрому, однак з врахуванням завдань охорони довкілля доцільно застосовувати [13] менш токсичний та дешевший каталізатор на основі оксиду заліза (III).

Застосування таких каталізаторів, як Pt (0,12-0,15%), Pd (1%), Pt-0.09%-Rh-0.04% на різних носіях, для окиснення тетрахлорметану та 1,1,2,2-тетрахлоретану в температурному діапазоні 300-600°C часі контакту 0,36 секунди досліджено в роботі [84]. Показано [84], що концентрація поліхлорованих дібензо-пара-діоксинів та дибензофуранів в газах спалювання є меншою 0,1 нг/м<sup>3</sup>, що відповідає екологічним нормативам.

В роботі [85] розглянуто економічність та вплив на довкілля спалювання хлорорганічних відходів, які утворюються при виробництві ВХ на прикладі потужностей фірми "Lurgi" в Сербії. На цьому заводі спалювання хлорорганічних відходів здійснюється в циліндричній реакційній камері при температурі в діапазоні 1200-1400 °C, додаванні метану для забезпечення стехіометрії та незначному надлишку кисню на початку реактора. Для таких умов спалювання досягається 98% конверсія відходів з отриманням хлориду водню, а далі хлоридної кислоти, яка не містить значних кількостей хлору. Через циркуляційні сопла подається водяна пара, яка служить як для охолодження внутрішньої стінки реакційної камери, так і для початкового поглинання продуктів горіння. Додатковий потік повітря, який вводиться в кінці реакційної

камери, забезпечує підвищення температури для спалювання продуктів, що утворилися в першій частині реактора. Тангенціальне введення додаткового потоку повітря в другій частині реактора сприяє утворенню біля стінки кільцевого турбулентного повітряного шару, в якому забезпечується належне змішування повітря з первинними продуктами горіння і підвищується ефективність утворення кінцевих речовин (вуглекислого газу та хлориду водню). Первинний і вторинний потоки повітря встановлюються залежно від кількості хлорорганічних відходів, які подаються на спалювання. Потік природного газу залежить від первинного потоку повітря. Гарячі гази з реакційної камери для спалювання поступають на стадію абсорбції хлориду водню, де отримують хлоридну кислоту з концентрацією не меншою 28 % мас. Отриману хлоридну кислоту очищають від  $Fe^{3+}$  з допомогою іонообміну. Гази після стадії абсорбції вентилятором подаються на двоступеневу стадію вилучення залишків хлориду водню та хлору в скрубєрних колонах. З газового потоку спочатку вилучають хлор обробкою розчином  $NaHSO_3$ , а потім забирають залишки  $HCl$  та  $Cl_2$  розчином  $NaOH$ . Охолоджені і очищені гази спалювання після другої скрубєрної колони випускаються в атмосферу.

Дослідження технологічних параметрів високотемпературного окиснення ХОВ для отримання хлориду водню проведено в роботі [86], де здійснено розрахунки термодинамічних рівноваг в системі газоподібних продуктів спалювання (ГПС), а також вплив на склад ГПС складу початкових ХОВ, співвідношення реагентів та температури. Для отримання чистого газоподібного  $HCl$  з ГПС запропоновано [86] абсорбційно-десорбційну технологію, в якій проміжним продуктом, який може бути товаром, є 36-40 % хлоридна кислота з мінімально допустимим вмістом домішок або їх відсутністю.

Незважаючи на значну кількість розробок для покращення технології спалювання ХОВ, часто промислові установки працюють за спрощеними схемами  $WtE$  без використання низькотемпературних каталітичних процесів і при їх експлуатації виникають суттєві проблеми, однією з яких, наприклад, є

засмічення газопроводів між піччю для спалювання та парогенератором іноді навіть до стану практичної непрохідності. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми могло б стати вилучення залізовмісного каталізатора з ХОВ прямого хлорування етилену до 1,2-ДХЕ.

## 5.2. Визначення складу твердого осаду

Для визначення якісного та орієнтовного кількісного макроскладу шламу використовували рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз (РФА) із застосуванням енергодисперсійного рентгено-флуоресцентного спектрометра ElvaX Plus Light ([www.elvatech.com](http://www.elvatech.com)), який був обладнаний рентгенівською трубкою з Rh-анодом при напрузі 50 кВ та детектором Fast SSD і забезпечував роздільчу здатність <140 еВ для лінії марганцю  $K\alpha$ . Умови роботи приладу для РФА: 1) продування гелієм; 2) проба діаметром 20 мм; 3) час аналізу - 30 секунд. Калібрування приладу для РФА з метою кількісної оцінки компонентів в твердих пробах проводили за штучною сумішшю, склад якої приведено в табл.5.2.

Таблиця 5.2

Склад штучної суміші для калібрування приладу РФА

Речовина (Сполука)	Маса, грами	Масова частка, %
Оксид заліза (+3)	0,9230	$Fe_2O_3 = 31.51$
Хлорид натрію	1,4006	Na = 18.80; Cl = 29.02
Оксид магнію	0,3509	MgO = 11.98
Сірка	0,2545	S = 8.69
Разом	2,9290	100

Визначення натрію проводили методом атомно-емісійної спектрофотометрії з полум'ям, як джерелом збудження, за жовтою D-лінією з довжиною хвилі світла 589 нм, використовуючи прилад ФПЛ-1. Методи кількісного

хімічного аналізу використовувалися для таких визначень: 1)титриметрія – хлориди (аргентометрично), магній та кальцій (комплексометрично); 2)гравіметрія для визначення заліза.

Хлориди (*Cl*) визначали осаджувальним титруванням нітратом срібла (0.1М) за методом Мора з індикатором  $K_2CrO_4$  згідно ДСТУ ISO 9297:2007. Іони  $Mg^{2+}$  визначали комплексометрично титруванням 0,05 М розчином трилону Б (ЕДТА – етилен-діамін-тетраоцтової кислоти динатрієва сіль) з індикатором Еріохромовий чорний Т в присутності амонійної буферної суміші згідно ДСТУ ISO 6059:2003. Якість води. Визначання сумарного вмісту кальцію та магнію. Залізо ( $Fe^{3+}$ ) осаджували 25 % розчином гідроксиду амонію і визначали за масою гравіметричної форми  $Fe_2O_3$ , яку отримували прожарюванням форми осадження  $Fe(OH)_3$ .

Попередню інформацію стосовно складу шламу можна отримати з опису технології каталітичного хлорування етилену. Зокрема відомо [6], що до складу каталізатора входить хлорид заліза (+3) та хлорид натрію, як промотор. Встановлено [19] залежності концентрацій  $NaCl$  і  $FeCl_3$  в ДХЕ при різному ступені подрібнення каталізатора і промотора При зменшенні розміру кристалів  $NaCl$  з 120 до 40 мкм концентрація  $NaCl$  в ДХЕ зростає відповідно з 10 до 35 ppm (мг/дм<sup>3</sup>). Розчинність промотора в ДХЕ від температури зростає в 4 рази при збільшенні температури з 293 до 351 К [19]. За даними [19] при зростанні концентрації  $NaCl$  концентрація розчиненого  $FeCl_3$  зростає від 50 до 100 мг/дм<sup>3</sup>, якщо час диспергування складає 1 годину при температурі 351К. При збільшенні тривалості диспергування до 2 годин концентрація  $FeCl_3$  зменшується з 450 до 350 мг/дм<sup>3</sup>. Згідно [19] склад каталітичного комплексу  $NaFeCl_4$ . При перевищенні концентрації  $NaCl$  вище еквімолярної – 40–50 мг/дм<sup>3</sup>, він уже не взаємодіє з  $FeCl_3$  і зростає концентрація чистого  $FeCl_3$  в ДХЕ, що при значному перевищенні концентрації  $FeCl_3$  спричинює зменшення виходу 1,2-ДХЕ [19]. За даними роботи [19] було проведено перерахунок до молярних концентрацій для мінімального вмісту  $FeCl_3$  (M=162,204 г/моль) - 350 мг/дм<sup>3</sup> при концентрації



$NaCl$  ( $M=58,443$  г/моль)  $40$  мг/дм<sup>3</sup> і отримано такі величини в [мілімоль/ дм<sup>3</sup>] –  $2,158$  для  $FeCl_3$  та  $0,684$  для  $NaCl$ . Таким чином, загальна концентрація  $FeCl_3$  в ДХЕ (вільний та у складі  $NaFeCl_4$ ) буде  $2,158+0,684=2.842$  ммоль / дм<sup>3</sup>. Молярне співвідношення між залізом та натрієм у цьому випадку складає  $4,15$ .

До складу осаду можуть також входити йони міді як каталізатора окисного хлорування етилену [6].

За зовнішнім виглядом шлам, що утворюється при термічній утилізації ХОВ кубових залишків виробництва ВХ, - це порошок коричневого кольору, схожий на оксид заліза (+3). Попередньо методом РФА встановлено, що до досліджуваної проби шламу входять такі основні макроелементи (за винятком легших ніж натрій): залізо; хлор; натрій; магній; сірка та кальцій у приблизних співвідношеннях, які приведені в табл.5.3.

Таблиця 5.3

Склад шламу (% мас.) від спалювання ХОВ  
перед та після прожарювання за  $800^{\circ}C$

Елемент	Склад шламу згідно РФА, % мас.	
	початковий	після $800^{\circ}C$
Fe	33.52	54.31
Cl	32.69	6.63
Na	9.87	5.83
Mg	4.44	4.70
S	0.89	0.57
Ca	0.32	0.31
Разом	81.74	72.35

В промислових печах спалювання ХОВ здійснюється за температури  $1200^{\circ}C$ . За таких умов основний компонент каталізатора хлорування етилену -  $FeCl_3$  повністю розкладається до  $Fe_2O_3$ , оскільки такий розклад відбувається

згідно [19] вже при 400°C. Хлорид натрію, (протор в каталізаторі) є термічно стійким, оскільки плавиться при 801°C, а кипить при 1413°C. Магній не входить до складу каталізатора і його присутність у шламi можна пояснити руйнування вогнетривких матеріалів внутрішнього футерування печі. Хлорид магнію, який може утворюватися при взаємодії поверхні вогнетривів з хлором чи хлоридом водню також є термічно стійким, оскільки плавиться при 714°C, а кипить при 1412°C. При прожарюванні шламу за 800°C тривалістю 4 години втрата маси проби складала 25 %. За даними РФА після прожарювання шламу (табл.5.3) зменшується вміст хлору в 4,7 рази від 33 % до 7 %, та зростає вміст заліза в 1,6 рази від 34% до 54%. Ймовірно, при піролізі шламу в атмосфері повітрі утворюється хлор ( $Cl_2$ ) або/і хлороводень можливо із залишку високохлорованих смолистих продуктів, що є в кубових залишках ХОВ, які поступають на спалювання. Зменшення натрію від 10% до 6% ймовірно зумовлено малою чутливістю РФА до цього елемента та відповідно великими похибками. Дефект вмісту елементів до 100 % можна віднести до кисню, який не визначається методом РФА.

В початковій пробі шламу з даними РФА молярне співвідношення між основними елементами є таким:  $Mg : Na : Fe : Cl = 1 : 2,35 : 3,29 : 5,04$ . Якщо за термічною стійкості сполук вважати, що у шламi присутні  $NaCl$  та  $MgCl_2$ , тоді молярна частка хлору, що припадає на ці сполуки буде  $2+2,35=4,35$  і отже орієнтовно  $5,04-4,35 = 0.69$  моля хлору, ймовірно, буде у складі хлориду заліза. Очевидно можна припустити, що основна маса заліза в шламi перебуває у формі  $Fe_2O_3$ . Молярне співвідношення між залізом та натрієм, як основними елементами каталізатора, складає 1.4, що суттєво віднізняється від цієї величини, отриманої за розрахунком концентрації каталізатора в ДХЕ за даними [19].

З метою приготування проб для хімічного аналізу проведено екстрагування наважки шламу водою 80 °C та нітратною кислотою (25 %) при кипінні протягом однієї години. В обох випадках після фільтрування отримано розчин та нерозчинну частину. Матеріальний баланс приготування проб для хімічного

аналізу та співвідношення між екстрагентом і пробою приведено в табл.5.4. З аліквоти водного екстракту після випаровування та сушіння отримано сухий залишок. Нерозчинні частини після екстракцій та сухий залишок аналізувалися методом РФА (табл.5.5). За даними табл.5.4 масова частка нерозчинного залишку зменшилася від 73 %

Таблиця 5.4

Матеріальний баланс (% мас.) екстракцій шламу від спалювання ХОВ

Складник	Водна екстракція за 80 °С	Кислотна екстракція при кипінні
Осад	72.73	27.26
Розчинена частина	27.27	72.74
Співвідношення між наважкою та екстрагентом	1:45	1:17

для водної екстракції до 27 % для розчинення в нітратній кислоті, оскільки в розчин перейшли оксиди заліза і ймовірно інші солі чи оксиди.

За даними РФА (табл.5.5) у нерозчинних частинах від екстракцій водою та кислотою міститься значна кількість заліза 60 та 65 %, відповідно. Хлор у формі хлорид іонів практично повністю переходить у розчинну частину (77 %) і масова частка хлору згідно РФА в нерозчинних частинах становить тільки 4 % (табл.5.5) у порівнянні з 33% у початковій пробі шламу (табл.5.3). Натрій також майже повністю переходить у розчинну частину (12%), а масова частка натрію, наприклад, в частині, яка нерозчинна в кислоті, тільки 0,3 %. нерозчинних хлору. Вміст магнію у розчинній частині (6 %) також є більшим за його вміст в нерозчинних частинах біля 1% та 4% для кислотної та водної екстракцій, відповідно. Аналогічні співвідношення згідно РФА спостерігаються між нерозчинною та розчинною частинами екстракцій для кальцію та сірки.

Таблиця 5.5

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

Результати аналізу хімічного складу частин шламу, які перейшли у розчин при екстракції водою і кислотою, методами титриметрії, гравіметрії та фотометрії полум'я приведені в табл.5.6.

Таблиця 5.6

Вміст речовин (% мас.) у початковому шламі від спалювання ХОВ за аналізом розчинних частин водної та кислотної екстракцій

Елемент	Частина розчинна у воді	Частина розчинна в кислоті
Магній	3.31	7.81
Хлорид	11.87	28.87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	30.18
Натрій	1.46	1.64
Сума	16.64	68.50

Як видно з спостерігається певна різниця між сумарною часткою розчинної частини, що була визначена за матеріальним балансом процесів екстракції (табл.5.4), та величиною, яка була отримана за сумою макрокомпонентів ( $Fe_2O_3$ , магнієм, хлором та натрієм), що були визначені хімічним аналізом (табл.6). Для водної екстракції ця різниця складає приблизно  $27-17 = 10\%$ , а для кислотного екстракту -  $73-69=4\%$ . Розрахована сума за складниками є змінно меншою, ніж величина, що отримана за матеріальним балансом процесів екстракції, ймовірно через змінну вологість початкового шламу, яку не визначали. При приготуванні проб для РФА було зауважено, що досліджуваний твердий шлам від спалювання ХОВ є помітно гігроскопічним. Слід зауважити за даними табл.6, що вміст хлориду (11.9 %) та магнію (3.3 %) для розчинної частини водного екстракту є приблизно в 2.4 рази меншим, ніж при обробці проби нітратною кислотою, де вміст хлориду є біля 28.9 % та магнію – 7,8 %, що можна пояснити розчиненням оксиду заліза, який оточував частинки хлориду магнію. Однак такого збільшення вмісту при переході від екстракції водою до обробки проби нітратною кислотою не спостерігається для натрію, де збільшення вмісту в розчинній частині відбувається від 1,46 % до 1,64 %, тобто тільки в 1,12 рази.

Для переходу до сольового складу (табл.5.7) можна припустити, що основні макрокомпоненти проби знаходяться у формі хлоридів ( $NaCl$ ,  $MgCl_2$  та  $FeCl_3$ , а також  $Fe_2O_3$ ).

Таблиця 5.7

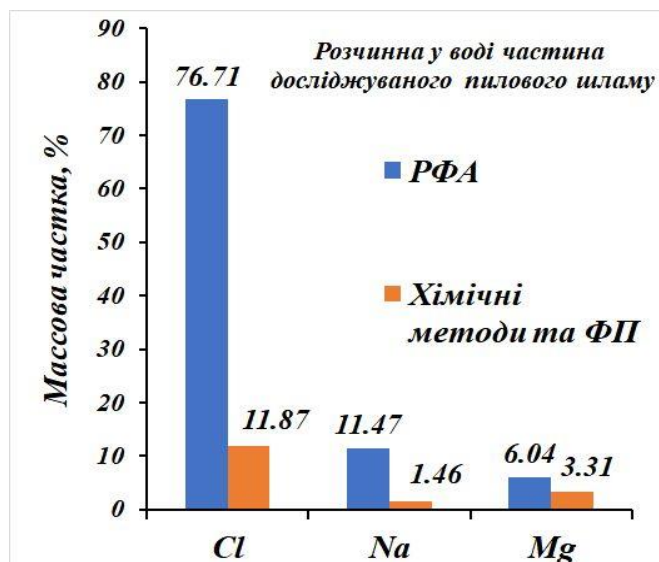
**Макросклад (% мас.) за аналізом розчинних частин водної та кислотної екстракцій шламу від спалювання ХОВ**

Елемент	Частина розчинна у воді	Частина розчинна в кислоті
$MgCl_2$	12.97	30.59
$NaCl$	3.71	4.17
$FeCl_3$	0	5.43
$Fe_2O_3$	0	27.51
Сума	16.68	67.70

Виконано перерахунок макроелементного складу до солей у такій логічній послідовності: 1) масова частка  $MgCl_2$  та  $NaCl$ ; 2) баланс для хлориду між титриметрично визначеною величиною та розрахованою у пункті 1 для  $NaCl$  та  $MgCl_2$ ; 3) решта хлориду (згідно пункту 2) припадає на  $FeCl_3$ ; 4) баланс для  $Fe$  між гравіметрично визначеною величиною та розрахованою у пункті 3 для  $FeCl_3$ ; 5) решта заліза (згідно пункту 4) припадає на  $Fe_2O_3$ . Результат перерахунку для переходу до сольового складу приведений в табл.7. Різниця між балансами за сумою елементів та  $Fe_2O_3$  (табл.6) і за сумою складників в молекулярній формі (табл.5.7) не перевищує 0,8 % і очевидно зумовлена заокругленнями при розрахунках.

За результатами хімічного аналізу частини шламу, яка розчинна в нітратній кислоті за умов пробопідготовки, згідно даних в табл.5.7 молярне співвідношення між залізом та натрієм, як основними елементами каталізатора, складає 5.30, що є задовільно близьким до цієї величини 4.11, яка отримана за розрахунком концентрації каталізатора в ДХЕ за даними [19]. Це підтверджує те, що кількісні результати РФА потребують кращої відповідності між калібрувальним зразком (табл.5.2) та реальної пробою шламу, однак для експресного визначення якісного складу та встановлення орієнтовної зміни співвідношення між елементами в процесі пробопідготовки метод РФА дає надійні результати.

На діаграмі рис.5.1 приведено порівняння результатів хімічних методів та фотометрії полум'я з результатами РФА для частини шламу, яка є розчинною у воді.



*Рис.5.1. Порівняння результатів хімічних методів та фотометрії полум'я з результатами РФА для частини шламу, яка є розчинною у воді*

Це порівняння показує суттєву різницю для всіх елементів: хлору - в 6,46 рази; натрію - 7,86 рази; магнію – 1,82 рази. При цьому необхідно відзначити, що дані РФА задовільно корелюють з результатами хімічного аналізу і це показує діаграма на рис.5.2, де виконано порівняння для вмісту елементів в початковій пробі шламу від спалювання ХОВ та результатів інших методів аналізу для частини шламу, яка є розчинною в нітратній кислоті за умов пробопідготовки. Результати РФА в даному дослідженні дають важливу інформацію, щодо напрямку стратегії хімічного аналізу.

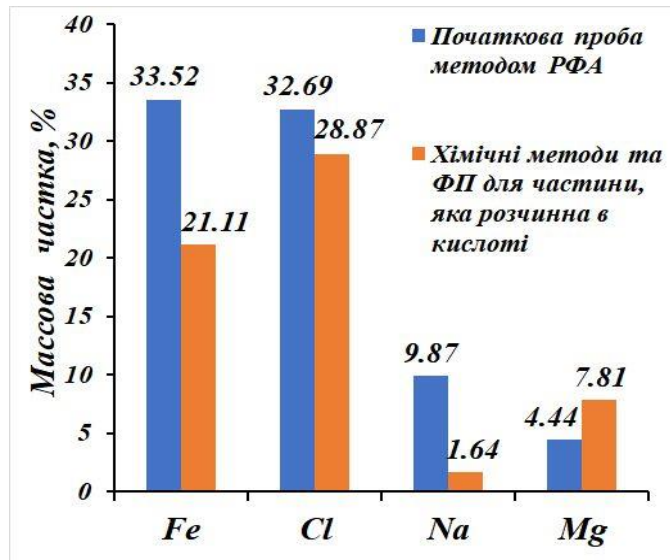


Рис.5.2. Порівняння результатів хімічних методів та фотометрії полум'я з результатами РФА для початкової проби та частини шламу, яка є розчинною у кислоті

Грунтуючись на відповідностях (рис.5.2) в першому наближенні можна вважати, що склад кислоторозчинної частини шламу задовільно відображає та вміст основних компонентів в початковій пробі шламу. Таким чином, до складу проби шламу входять такі основні сполуки (% мас.):  $MgCl_2$ – 30.59;  $Fe_2O_3$ – 27.51;  $FeCl_3$  – 5.43;  $NaCl$  – 4.17 (разом = 67.70%). Решта (32.3 %) ймовірно смолисті високохлоровані недопалені компоненти кубових залишків, вуглецеві частинки та нерозчинні в нітратній кислоті сполуки заліза (65 % за даними РФА). Для покращення кількісної інформації від РФА можна використати метод добавок, зокрема при визначенні натрію та магнію, де матрицею буде сама проба, однак слід відзначити гігроскопічність об'єкту аналізу при пробопідготовці для РФА.

Що стосується хлориду магнію, то, очевидно, він потрапляє до складу осаду в камері спалювання, футерованої вогнестійкою керамікою. Як відомо [88], всі вогнетриви виготовляються із неорганічних сполук, основною із яких є сполуки магнію. Враховуючи високу температуру спалювання, наявність хлориду воднб, вологи та кисню в реакційній зоні, із великою ймовірністю можна припустити, що йони магнію вилучаються із вогнетриву і потрапляють у осад.



На основі результатів дослідження хімічного складу шламу, основними компонентами розчинної частини якого є хлорид магнію – 30 % мас. та сполуки заліза ( $Fe_2O_3$ ,  $FeCl_3$ ) – 33 % мас. можна запропонувати шляхи вирішення проблеми засмічення газопроводу, зокрема перед спалюванням вилучати з ХОВ хлорид заліза і при цьому очевидно буде вилучено і хлорид натрію (4 % мас.).

### **5.3. Розробка принципів технології вилучення залізовмісного каталізатора з хлорорганічних відходів прямого хлорування етилену**

Попередньо вилучення заліза(III) хлориду з «важкого» залишку проводили декількаразовою екстракцією дистильованою водою за об'ємного співвідношення органічна фаза : вода = 1 : 1. Екстракцію проводили за інтенсивного перемішування в турбулентному режимі для забезпечення якомога більшої площі контакту водної та органічної фаз, оскільки ці фази обмежено змішуються між собою, утворюючи гетерогенну систему. Після перемішування впродовж 30 хв. утворену суспензію витримували впродовж доби для розділення водної та органічної фаз. Повноту розділення контролювали за об'ємом водної фази. Вона повинна була дорівнювати об'єму води, який використовували для промивання (на певному ступеню екстракції). У разі, якщо відхилення об'ємів водної фази, перевищувало 5 % від початкового, який брали для екстракції, тривалість експозиції збільшували.

Аналіз водної фази на вміст сполук заліза проводили за ДСТУ 6332-2003. Результати вилучення йонів Заліза з «важкого» залишку наведено у табл. 5.8.

Результати вилучення йонів заліза з «важкого» залишку дистильованою водою

Кратність екстракції	Об'єм води, дм <sup>3</sup>	Концентрація йонів Fe <sup>3+</sup> в екстракті, мг/дм <sup>3</sup>	Маса йонів Fe <sup>3+</sup> в екстракті, мг
1	0,15	76,0	11,40
2	0,10	13,8	1,38
3	0,10	5,6	0,56
4	0,10	0,7	0,07
Разом			13,41

Отже, у 100 см<sup>3</sup> «важкого» залишку міститься 13,41 мг йонів Заліза(III). Тоді вміст Fe<sup>3+</sup> у «важкому» залишку дорівнює 134,1 мг/дм<sup>3</sup> (г/м<sup>3</sup>). Густина «важкого» залишку 1,320 г/см<sup>3</sup>. Вміст Fe<sup>3+</sup> у «важкому» залишку в наданій для проведення досліджень пробі дорівнює 101,6 мг/кг.

### 5.3.1. Екстракція сполук заліза із важкої фракції хлоридною кислотою

Екстракцію сполук заліза з важкої фракції проводили водним розчином хлоридної кислоти різної концентрації (20%, 10 %, 6%) та водою за різних співвідношень органічної та водної фаз (від 2:1 до 1:2), різної тривалості процесу та різних температур (від 20 до 80 °С).

Встановлено, що за температури 25±5 °С після інтенсивного змішування важкої фракції з водними розчинами і водою утворювалась стійка емульсія. Практично повне розділення органічної («важкої» фракції) та водної фаз досягалось впродовж 24-36 год. При цьому, емульсії, отримані в паралельних дослідах іноді суттєво відрізнялись за структурою (табл.5.9).

Таблиця 5.9

Характеристика екстракції іонів  $Fe^{3+}$  із «важкої» фракції за температури  $25 \pm 5$  °C

№	Опис екстракції та характеристика емульсій
1	Суміш розшаровується впродовж 30-40 хв., межа розділу фаз чітка; органічна фаза однорідна
2	Суміш розшаровується впродовж 10-12 год., межа розділу фаз розмита товщиною 2-3 мм; органічна фаза неоднорідна
3	Суміш розшаровується впродовж близько 24 год., межа розділу фаз розмита товщиною 2-3 мм; органічна фаза неоднорідна, містить «рихлі» включення з розмірами від 2-3 до 5-мм
4	Суміш розшаровується впродовж двох діб, межа розділу фаз розмита товщиною 3-4 мм; органічна фаза неоднорідна, містить «рихлі» включення; на поверхні водної фази шар у вигляді піни товщиною близько 5 мм
5	Суміш розшаровується впродовж 12-14 год., межа розділу фаз розмита товщиною 2-4 мм; органічна фаза однорідна.
6	Суміш розшаровується впродовж понад 36 год., межа розділу фаз розмита, товщиною 5-6 мм; органічна фаза неоднорідна.

В усіх випадках ступінь вилучення сполук заліза, який оцінювали за вмістом іонів  $Fe^{3+}$  у водній фазі із врахуванням співвідношення важкої фракції та водного розчину, був не меншим 65-70 % (табл. 5.10). Ступінь вилучення іонів  $Fe^{3+}$  розраховували за формулою (1):

$$X_A = ((C_{A_0} - C_A)/C_{A_0})100, \quad (1)$$

де  $C_{A_0}$  – початкова концентрація  $Fe^{3+}$ , г/дм<sup>3</sup>);

Таблиця 5.10

Результати екстракції іонів  $Fe^{3+}$  із «важкої» фракції за температури  $25 \pm 5$  °С

№ з/п	Умови екстракції			Тривалість процесу, хв.	Ступінь вилучення іонів $Fe^{3+}$ , %	Примітка
	Об'єми / співвідношення органічної та водних фаз, см <sup>3</sup>					
	Важка фракція	Вода	Р-н HCl (20%)			
1	2	3	4	5	6	7
1	60 / 1	60 / 1	-	5	12	Суміш розшаровується впродовж 30-40 хв., межа розділу фаз чітка; органічна фаза однорідна
2	60 / 1	60 / 1	-	15	45	Суміш розшаровується впродовж 10-12 год., межа розділу фаз розмита товщиною 2-3 мм; органічна фаза неоднорідна
3	60 / 1	60 / 1	-	30	67	Суміш розшаровується впродовж близько 24 год., межа розділу фаз розмита товщиною 2-3 мм; органічна фаза неоднорідна, містить рихлі включення з розмірами від 2-3 до 5-мм
1	2	3	4	5	6	7
4	60 / 1	60 / 1	-	45	69	Суміш розшаровується впродовж двох діб, межа

						розділу фаз розми-а товщиною 3-4 мм; органічна фаза неоднорідна, містить рихлі включення; на поверхні водної фази шар у вигляді піни товщиною близько 5 мм
5	60 / 2	30 / 1	30 / 1	15	69	Суміш розшарується впродовж 12-14 год., межа розділу фаз розмита товщиною 2-4 мм; органічна фаза доволі однорідна.
6	60 / 2	30 / 1	30 / 1	30	69	Суміш розшарується впродовж понад 36 год., межа розділу фаз розмита товщиною 5-6 мм; органічна фаза доволі неоднорідна.

Як видно з табл. 5.10, за температури близько 25°C вдається вилучити понад 65 % сполук заліза. Однак при цьому розділення водної та органічної («важкої» фракції) фаз відбувається дуже довго, що потребуватиме використання технологічного обладнання (відстійників) значного об'єму. Використання для екстракції водної фази, в яку вводили 20 % хлоридну кислоту (табл. 5.10, поз. 5, б) не дало ні суттєвого збільшення ступеня вилучення сполук заліза, ні зменшення тривалості розділення. Розчин хлоридної кислоти використовували для підкислення водного середовища для того, щоб уникнути утворення

практично нерозчинного заліза гідроксиду, який би у значній мірі залишався в об'ємі «важкої» фракції.

Отримані результати можна пояснити тим, що зі збільшенням тривалості інтенсивного перемішування, яке необхідне для створення якомога більшої площі контакту між важкою фракцією та водним середовищем (оскільки процес відбувається типовий гетерогенний процес), утворюється емульсія, що містить все менші частинки гетерофаз. Тому стійкість такої емульсії зростає. Водне середовище після екстракції має рН від 1,5 до -0,5 оскільки відбувається екстракція  $FeCl_3$ , який гідролізує з утворенням хлоридної кислоти, що спричинює істотне зменшення величина рН. Тому введення розчину  $HCl$  до водного середовища практично не впливає на ступінь вилучення.

Як ПАР використовували деемульгатор ПМ марки А, який використовують для відокремлення нафти від водного середовища. Зміна дози ПМм.А в широкому діапазоні значень на розділення водноорганічної емульсії помітного скорочення тривалості процесу не забезпечила.

Оскільки важка фракція та водне середовище добре характеризуються добре змочують такі матеріали, як поліетилен, поліпропілен, хлоринова тканина, бельтинг, скло, тому було проведено дослідження з можливості коалесценції однієї із фаз на вказаних поверхнях, що могло б привести до їх розділення. З хлоринової тканини формували фільтрувальну поверхню, а інші матеріали використовували у вигляді насипного шару. Через них пропускали попередньо отриману емульсію (час перемішування важкої фракції та водного середовища) 30 хвилин. За умов проведення досліджень це не дало позитивного ефекту.

Центрифугування емульсії дало суперечливі результати, тобто вони погано відтворювались. Наприклад, отримували дуже добре розділення фаз з чіткою межею розділу, об'єми важкої та водної фракції практично дорівнювали початковим. У паралельних дослідах межа розділу була розмитою, а на поверхні водної фази, яка містила дисперсні включення у вигляді муті, утворювалась піна.

Наступні дослідження з екстракції та розділення водно-органічного середовища проводили за підвищених температур. Оскільки важка фракція має високу початкову температуру, а в існуючому технологічному процесі наявні потужні теплові потоки, то наявну теплоту можна використати для здійснення екстракції. Результати досліджень з екстракції та розділення водно-органічного середовища за підвищених температур наведено в табл. 5.11 та табл.5. 12.

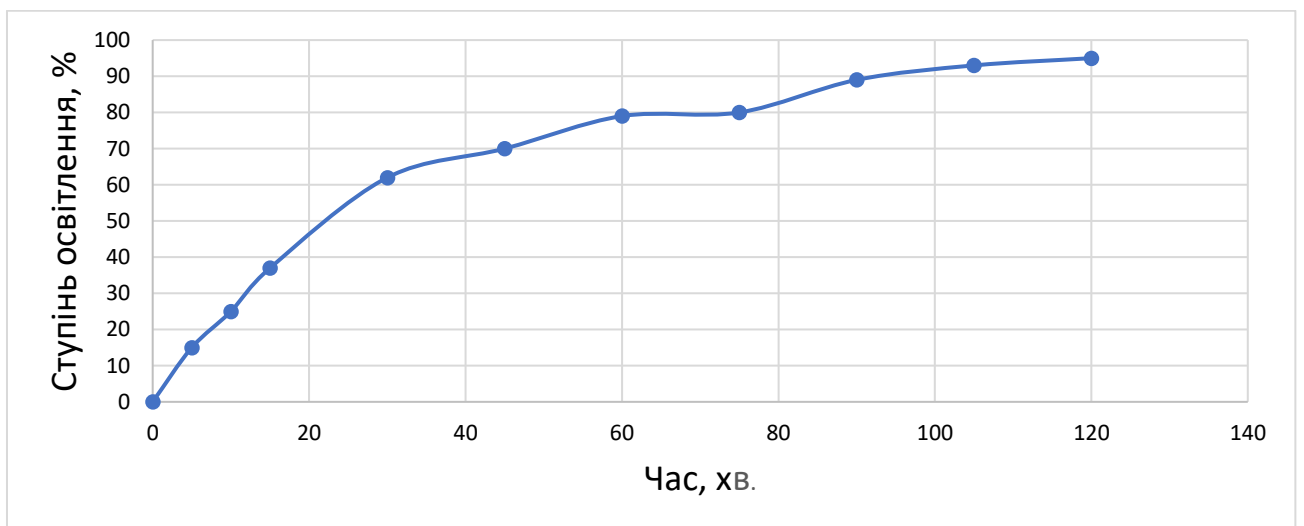
Залежність ступеня розділення водно-органічної фази від часу наведено на рис. 5.3. Його визначали за об'ємом освітленого шару водної фази до її початкового об'єму.

Таблиця 5.11

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

№ з/п	Умови екстракції				Температура, °С	Ступінь вилучення іонів $Fe^{3+}$ , %	Примітка
	Об'єми / співвідношення органічної та водних фаз, см <sup>3</sup>			Тривалість процесу, хв.			
	Важка фракція	Вода	Р-н HCl (20%)				
1	2	3	4	5	6	7	8
1	60 / 1	60 / 1	-	5	70	25	Суміш розшаровується впродовж 30-40 хв., межа розділу фаз чітка; органічна фаза однорідна; водна фаза прозора, жовтуватого забарвлення
2	60 / 1	60 / 1	-	15	70	68	Суміш розшаровується впродовж 1,5 год., межа розділу фаз дещо

							розмита товщиною 2-3 мм; органічна фаза однорідна; водна фаза прозора, жовтуватого забарвлення
3	60 / 1	60 / 1	-	30	70	82	Суміш розшаровується впродовж близько 2 год., межа розділу фаз розмита товщиною 2-5 мм; органічна фаза доволі однорідна; водна фаза прозора, жовтуватого забарвлення
4	60 / 1	60 / 1	-	5	80	25	Суміш розшаровується впродовж близько 35 хв. год., межа розділу фаз розмита товщиною 2-3 мм; органічна фаза однорідна; водна фаза прозора, жовтуватого забарвлення



*Рис. 5.3. Залежність ступеня розділення водно-органічної фази за температури 80 °C*



На підставі отриманих результатів можна стверджувати, що здійснення процесу вилучення сполук заліза доцільно проводити за підвищених температур за об'ємного співвідношення важкої фракції та води як 1:1. За підвищення температури зменшується поверхневий натяг, що сприяє коалесценції частинок гетерофаз з утворенням великих агломератів, а надалі – швидшому розділенню фаз. Це дає змогу забезпечити доволі високий ступінь вилучення сполук заліза (понад 80 %) за незначної тривалості процесу розділення важкої фракції та органічної фази – близько 2 год. Наявність нечіткої межі розділу фаз зумовлює необхідність розташування в освітлювачі штуцера виведення водної фази дещо вище, ніж розрахунково визначений, та дещо більший (на 10-15 %) об'єм цього апарату.

Таблиця 5.12

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

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

На підставі результатів виконаних досліджень складено матеріальний баланс екстракції сполук заліза за матеріальними потоками (табл.13) та за розподілом сполук заліза (табл.14) у них. Матеріальний баланс складено на годинну продуктивність за важкою фракцією. Під час розрахунку прийняли на основі експериментальних даних, що поверхня розділу фаз є не чіткою, а розмитою . об'єм цього прошарку становить 10 % від загального об'єму водно-

органічного середовища, а вміст важкої фракції і води та вміст сполук заліза розподіляються в ньому пропорційно до їх вмісту в органічній та водній фазах. Прийняли, що зміною густини органічної та водної фаз після екстракції можна знехтувати, оскільки вона буде в межах похибки. Ступінь вилучення сполук заліза прийняли за 80 %.

Таблиця 5.13 – Матеріальний баланс екстракції за температури 70...90 °С

ПРИХІД				ВИТРАТА			
№ з/п	Стаття	м <sup>3</sup> /год.	кг/год.	№ з/п	Стаття	м <sup>3</sup> /год.	кг/год.
1	Важка фракція	0,83	1100,0	1	Важка фракція	0,747	990,0
2	Водна фракція	0,83	830,0	2	Водна фракція	0,747	747,0
				3	Водно-органічний прошарок		193,0
	Разом	1,66	1930,0			0,166	1930,0

Таблиця 5.14 – Матеріальний баланс екстракції за сполуками заліза (через вміст Fe<sup>3+</sup> за температури 70...90 °С

ПРИХІД			ВИТРАТА		
№ з/п	Стаття	г/год.	№ з/п	Стаття	г/год.
1	Важка фракція	111,3	1	Важка фракція	21,15
2	Водна фракція	0	2	Водна фракція	84,59

			3	Водно- органічний прошарок, в т.ч.  - у важкій фракції - водній фазі	5,56   1,11  4,45
	Разом	111,3			111,3

На підставі отриманих результатів запропоновано функціональну (рис.5.4) схему вилучення сполук заліза з важкої фракції перед її спалюванням. Гаряча важка проходить через теплообмінник, де за рахунок її теплоти нагрівається технічна вода. Надалі воду подають в екстрактор, виконаний як апарат з мішалкою, що забезпечує турбулентний режим перемішування, де відбувається інтенсивне змішування важкої фракції та водної фази. За необхідності воду підкислюють 20 % розчином хлоридної кислоти.

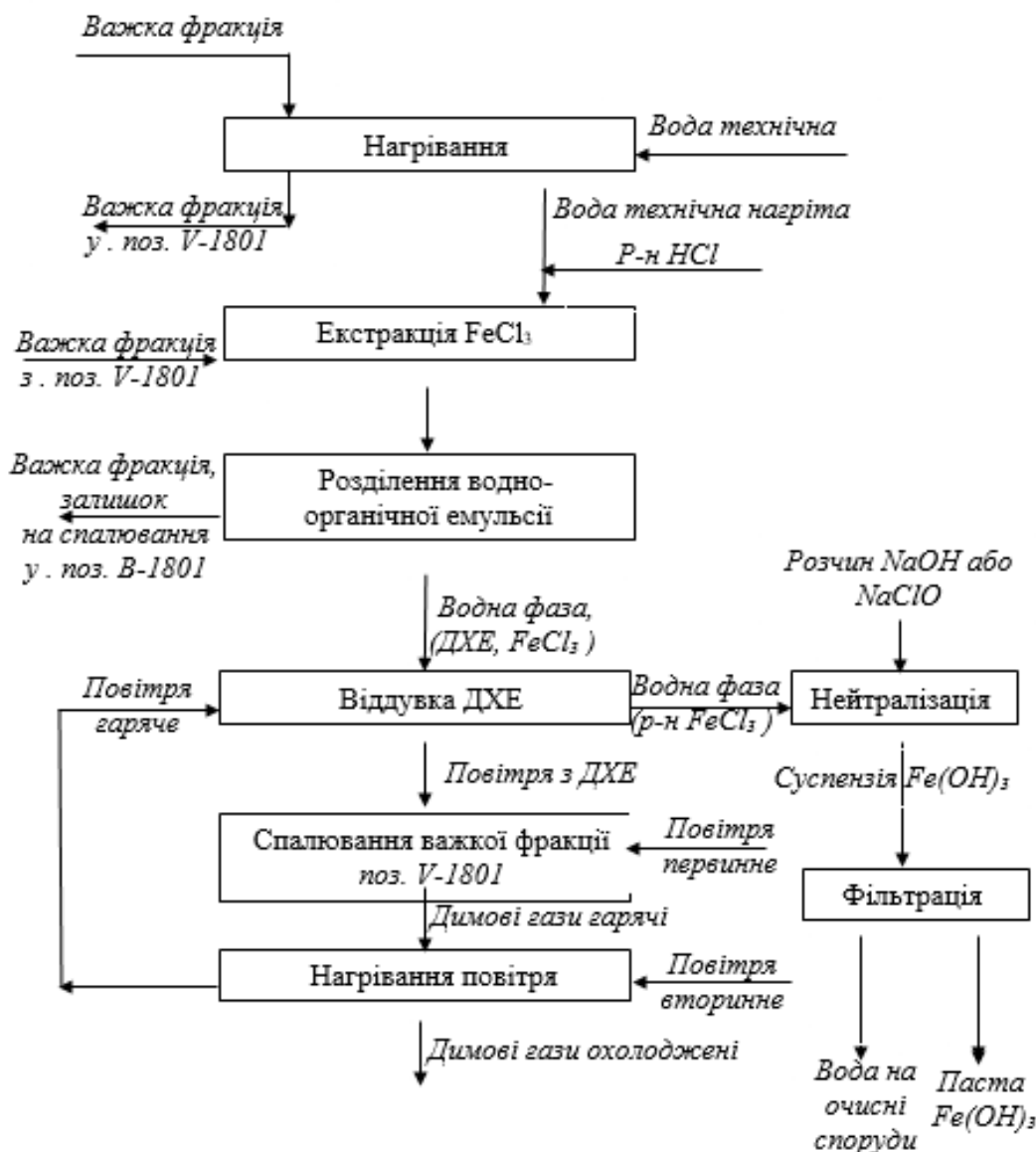


Рис. 5.4. Функціональна схема очищення «важкого» залишку від сполук заліза

Екстракцію проводять впродовж 30 хв. за температури  $80 \pm 5$  °С. За сумарної об'ємної витрати водно-органічної фази 1,66 м<sup>3</sup>/год і часу перебування 30 хв. об'єм екстрактора становить 1 м<sup>3</sup>. Після екстракції емульсія надходить в теплоізольований сепаратор-відстійник де за температури  $80 \pm 5$  °С відбувається розділення фаз. Об'єм сепаратора – близько 4,5 м<sup>3</sup>. Штуцер виведення водної фази повинен бути розташований вище розрахункового рівня розділу ваз з урахуванням того, що поверхня розділу фаз є не чіткою, а утворює своєрідний водно-органічний шар. Після сепарації важку фракцію подають на спалювання,

як передбачено існуючою технологічною схемою, у піч (поз. В-1803). Водна фаза з екстрактора виводиться з рН менше 1,5. Оскільки у важкій фракції міститься близько 40 % дихлоретану (ДХЕ), то деяка його кількість розчиниться у водній фазі під час екстракції. Розчинність ДХЕ у воді складає 0,87 г/100 см<sup>3</sup>. Отже, теоретично після екстракції вода може містити до 7,22 кг ДХЕ (на 0,83 м<sup>3</sup>). Тому перед скиданням води на очисні споруди її необхідно очистити від ДХЕ. Віддування ДХЕ здійснюють гарячим повітрям, яке нагрівають за рахунок теплоти газів, що утворюються після спалювання в печі (поз. В-1803) очищеної від сполук заліза важкої фракції. Можливе використання й інших потоків теплоти.

Віддування ДХЕ проводять у насадковій або сітчастій колоні.

Повітря, що містить віддутий ДХЕ, з віддувної колони подають у піч спалювання важкої фракції (поз. В-1803).

Воду, що містить сполуки заліза, після віддувної колони. Подають на нейтралізацію та осадження іонів заліза у вигляді малорозчинного гідроксиду. Для цього до води дозують розчин натрію гідроксиду, який одержують в цеху каустичної соди і хлору, до рН 7...8. Під час досліджень виявили, що у воді після екстракції залізо здебільшого перебуває у вигляді заліза(III), але присутня деяка кількість заліза(II). Можливо за підвищення температури в середовищі органічних сполук, відбувається часткове відновлення Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup>. У цьому разі нейтралізацію води доцільно проводити розчином натрію гіпохлориту. Оскільки він містить натрію гідроксид, то одночасно відбуватиметься і окиснення заліза(II) до заліза(III) й утворення малорозчинного заліза(III) гідроксиду. Відділення Fe(OH)<sub>3</sub> доцільно проводити барабанному вакуум-фільтрі з наливним шаром.

## Висновки до розділу 5

1. На основі аналізу кислоторозчинної частини шламу встановлено склад досліджуваної проби 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.

2. Запропоновано принципи технології вилучення залізовмісного каталізатора з технологічних потоків прямого хлорування етилену, а також способи утилізації хлорорганічних відходів виробництва вінілхлориду. Розроблено принципову технологічну схему вилучення залізовмісного каталізатора та шляхи вирішення технологічних проблем, що виникають при спалюванні ХОВ виробництва вінілхлориду.

3. Екстракцію сполук заліза доцільно здійснювати технічною водою за підвищеної (близько 80 °С) температури.

Результати розділу опубліковані в [92, 97].

## 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 приготу-

вання 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 ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Справочник. Промышленные хлорорганические продукты / под ред. Л. А. Ошина. – М. : Химия, 1978. – 365 с.
2. Курта С.А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плаї” ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Підп. до друку 30.12.2008., опуб. 12.03.2009 р.,-264 с. тираж 300, 76000, м. Івано-Франківськ.
3. Патент Германии №437000. -1920 г.
4. Флид М. Р. Ресурсосберегающие, сбалансированные по хлору технологии получения винилхлорида из этан-этиленового сырья : автореф. дис. на соискание уч. степени д-ра техн. наук: спец. 05.17.04 “Технология органических веществ” / М. Р. Флид. – М., 2002. – 50 с.
5. Флид М. Р. Винилхлорид: химия и технология : в 2 кн. / М. Р. Флид, Ю. А. Трегер. – М. : Калвис, 2008. – Кн. 1. – 581 с. ; кн. 2. – 368 с.
6. Постійний технологічний регламент цеху по виробництву вінілхлориду. “Фрідріх Уде” і АТ “Хімінтерінженірінг”. – Калуш, 1991–1995. – 560 с.
7. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев. – М. : Химия, 1975. – 736 с.
8. Сонин Э.В., Шкалябин О.К., Трегер Ю.А. / ЖВХОим. Д.И. Менделеева. 1985, №3. - с. 255.
9. Award A.I.// Proc.Econom. Intern. 1984.- Vol.5.- №1. - p.44.
10. Рожков В.И., Зайдман О.А., Сонин Э.В. , и др. // Хим. Пром.-1991.-№5. - с.261.
11. Balasubramanian S.N., Rihami D.N., Daraiswamy I.K.// Industr. and Eng.Chem.Fundament 1966. - Vol.5. - №2. - p.184.
12. Патент № 3340624(ФРГ), Європ.пат. №0142016.
13. Wachi S. Morikawa H.// J.Chem.Eng.japan.1986. - Vol.19. - №5. - p.457.

14. Патент №3347153 (ФРГ), Європ.
15. Пат. №0835857, Європ. Пат. №0146882.
16. Леванова С.В., Евстигнеева О.В., Берлин Э.В., и др. // ЖФХ, 1987.- Т.61-№12. - с. 3202.
17. Дасаева Г.С, Трегер Ю.А., Моисеев И.И., Занавескин Л.Н. // Хим. Пром. - 1996. - №6. - с. 346.
18. Рожков В.И., Зайдман О.А., Сонин Э.В. , и др. // Хим. Пром. – 1991.- №7. - с. 398.
19. Курта С.А. Удосконалення технологічного процесу виробництва хлористого вінілу // Дисер.док. тех. наук за спец. 05.17.04.. Видав. Національний університет «Львівська політехніка», Львів. – 2015. - 372 с.
20. Курта С.А.. Хабер М.В., Микитин І.М. Розчинність промислового каталізатора процесу прямого хлорування етилену та вплив його вмісту на якість 1,2-дихлоретану // Хімічна промисловість України”, - 2003 р.- №6 (59). - с. 33-38.
21. Аветьян М.Г., Сонин Э.В. ,Зайдман О.А., и др. // Хим. Пром. – 1991.- №12 - с. 710.
22. Аветьян М.Г., Сонин Э.В. , Зайдман О.А., и др. // Хим. Пром. – 1991. - №6. - с. 323.
23. Huang I, Nakajyo K, et al. // Ind.Eng.Chem.Res. - 2001.- №40. - p.5481.
24. Братолобов А.С.// Успехи химии. - 1961. - №30. - с.1391.
25. Трегер Ю. А. Интенсификация хлорорганических производств. Высокоэффективные каталитические системы // Ю. А. Трегер, Т.Д. Гужновская // Химия. – М., 1989. – 79 с.
26. Лебедев Н. Н., Минаков М.Н., Швец Е.Ф., // Теория технологических процессов органического и нефтехимического синтезу. - М.:Химия. - 1975.
27. Патент № 3941568 США.
28. Патент № 3839475 США.

29. Патент №2071461 Россия.
30. Патент №3245366 ФРГ, Европат. №0111203.
31. Патент № 2159759 Россия, Европат.№ 94/001159, Пат.ФРГ №4103281.
32. Патент № 4029314 ФРГ.
33. Патент № 4302177 ФРГ.
34. Патент № 4410747 США
35. Авт.свід. СССР № 394350.
36. Патент №3347153 ФРГ, Европ.пат. №0835857, Европ.пат. №0146882.
37. Патент № 4026282 ФРГ.
38. Патент № 2015955 Россия, Мир. Патент 97/33849.
39. Патент №3148450 ФРГ.
40. Патент №1668850 ФРГ.
41. Патент №2540291 ФРГ.
42. Трегер Ю. А., Пименов И.Ф., Гольфанд Е.А. // Справочник по физико-химическим свойствам хлоралифатических соединений С1-С5. - Л.: Химия. - 1973. - 350с.
43. Занавескин Л.Н. Аверьянов В.А., Трегер Ю.А. // Успехи химии.- 1996.- №65(7). - с. 667.
44. Аветьян М.Г., Трегер Ю. А., Сонин Э.В. // Ресурсосберегающие технологии получения винилхлорида из этилена. Сб. гауч. Труд. ГОСНИИХЛОПРОЭКТ, М. НИИТЕХИМ. – 1989. - №3. - С.12.
45. S. A. Kurta ,I. M. Mykytyn, at oll. MECHANISM OF CATALYTIC ADDITIVE CHLORINATION OF ETHYLENE TO 1,2-DICHLOROETHANE // Theoretical and Experimental Chemistry, Vol. 54, No. 4, 2018 p.283-291. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11237-018-9574>.
46. Авт. Свид. СССР. № 523072.

47. Тимашев А.П., Аветьян М.Г., Николаев Е.С. Разработка высокоэффективных схем разделения продуктов производства дихлоретана. Тез. док. Науч. Сем. Куйбышев, 1988. - с.12.
48. Пат. 2240861 Российская Федерация, МПК7 В01J19/00. Реактор прямого хлорирования этилена / Маталинов Э. Г., Ермилов Ю. А., Яппаров Ф. Г., Маталинов В. И., и др. заяв. и патентооб. ЗАО "Каустик" ; заяв. № 2003125103/15 ; заявл. 08.13.03 ; опубл. 27.11.04. Бюл. № 33.
49. Патент №3247988 ФРГ.
50. «Chemie-Ingenieur-Technik» 1980. - Vol.52.- №4. - С.285-281.
51. Реутський В.В. Створення селективних каталітичних систем для процесів рідиннофазного окиснення вуглеводнів. – Дис. на здоб. наук. ступ. док. тех.наук.- Львів.- 2005.- 238С.
52. Пат. № 4465861(США). МКИ С07 С45/53. Process for producing a mixture containing cyclohexanol and cyclohexanon / Hermolin J.; E.I. Du Pont de Nemours and Co; №483666; Заявл. 11.04.83.; Опубл. 14.08.84. НКИ 568/342. – 3с.
53. Заявка №1168631 Япония. МКИ С07 С35/08, В01 J27/053. Способ получения циклоалканолов / Хабу Харуо, Ватанабэ Кодзи, Мацуока Такеси. – Мицубиси касэй когё к.к.; №63-223645; Заявл. 06.09.88.; Опубл. 4.07.89; НКИ 16С841. – 13с.
54. Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Скибида И.П. Влияние добавок макроциклического лиганда 18-краун-6 на каталитическую активность  $\text{Co}(\text{AcAc})_2$  в реакции окисления этилбензола // Кинетика и катализ. – 1990. – №6. – С.1377–1381.
55. Гамидов А.Ф., Каримов Т.М., Мамедов Е.Ш. и др. Комплексы кобальта (II) с азакраун-эфирами – катализаторы окисления углеводородов // Тез. 4 Всес. совещ. по хим. реактивам. – Баку. – 1991. – Т.1. – С.59.

56. Посыпайко В.И., Козырева Н.А, Логачева Ю.П. Химические методы анализа: Учебн. Пособие для хим.-технол. вузов. – Москва: «Высшая школа», 1989. – 448 с.
57. Курта С. А. Розчинність промислового каталізатора процесу прямого хлорування етилену та вплив його вмісту на якість 1,2-дихлоретану / С. А. Курта, М. В. Хабер, І. М. Микитин // Хімічна промисловість України.–2003. – № 6. -с. 33–38.
58. Бальчугов В.А. и соавтори. Патент RU 2159759 С2, 27.11.2000. Вакуумный реактор жидкофазного хлорирования этилена.
59. Аветьян М.Г, Сонин Э.В., Зайдман О.А. и др. Исследование процесса прямого хлорирования этилена в промышленных условиях. // Химическая промышленность, 1991, №12, с.710-713.
60. Бодриков И.В., Большакова Л.В., Грошев Г.Л., и др. Патент России №2071461 - Способ получения 1,2-дихлорэтана. 13.07.1993.
61. Sergiy A Kurta, Igor M Mykytyn, Tetiana R Tatarchuk. Structure and the catalysis mechanism of oxidative chlorination in nanostructural layers of a surface of alumina // Springer Journal: Nanoscale Research Letters 15.06.2014, №9\1,-P.357 <http://www.nanoscalereslett.com/content>
62. Пат. ФРГ №3245366.-евр.пат 0111203-безводні тетрахлорферрати-0,005-0,5% від хлороного заліза.
63. Патент RU 2159759 С2, 27.11.2000 Реактор рідкофаз. Хлорування етилену.
64. Патент .ФРГ 4302177,Чистота ДХС 99,95-99,94%.
65. Halonen, J., J. T. Tarhanen, Ruokojarvi, K. Tuppurainen, J. Ruuskanen. In Effect of catalysts and chlorine source on the formation of organic chlorine compounds. //Chemosphere -1995. №30, —P.1261-1273.
66. Sergey Kurta . Catalysis of ethylene oxychlorination into 1,2-dichloroethane in the presence of CuCl<sub>2</sub>/CuCl active centres on the surface of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY .Vol. 6, No.1, 2012.p.1-8 .

67. Бальчугов Алексей Валерьевич. ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ ГАЗОЖИДКОСТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ С БОЛЬШИМ ТЕПЛОВЫМ ЭФФЕКТОМ И ИХ АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ. Автореферат диссертации на соискание уч степени доктора технических наук. Томск, 2009. -23с.
68. Курта С.А., Микитин І.М., Хацевич О.М., Рібун В.С. «Механизм каталитического процесса адитивного хлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан». // «Теоретич. И эксперим. химия». Київ, ІФХ НАН України. 2018. Т/34 , N4., P.258-264. [www.inphyschem-nas.kiev.ua/ua/TECh//  
http://www.springer.com/chemistry/journal/11237](http://www.inphyschem-nas.kiev.ua/ua/TECh//http://www.springer.com/chemistry/journal/11237).
69. Фурман А. А. Неорганические хлориды (химия и технология) / А. А. Фурман. – М. : Химия, 1980. – 416 с.
70. <https://publications.iarc.fr> > \_publications > media > download
71. Myszkowski, J., Milchert, E., Bartkowiak, M., & Pełech, R. (2010). Utilization of waste chloroorganic compounds. Polish Journal of Chemical Technology, 12(3), 36–39. doi: 10.2478/v10026-010-0031-0
72. Kurta, S., Zakrzhevsky, A., & Kurta, M. (2007). Utilization of chloroorganic waste by their catalytic copolymerization. Polimery, 52(01), 51–55. doi: 10.14314/polimery.2007.051
73. Kurta, S. A., Volinsky, A. A., & Kurta, M. S. (2013). Environmentally - friendly organochlorine waste processing and recycling. Journal of Cleaner Production, 54, 150–156. doi: 10.1016/j.jclepro.2013.05.010
74. Myszkowski, J., Milchert, E., Paździoch, W., & Pełech, R. (2007). Formation of environmentally friendly chloroorganic compounds technology by sewage and by-products utilization. Polish Journal of Chemical Technology, 9(3), 118–121. doi: 10.2478/v10026-007-0069-9
75. Курта, С. А., Закржевський, А. Ю. (2006). Изучение совместной утилизации серосодержащих и хлорорганических отходов. Вопросы химии и химической технологии, (№ 2), 158–160.

76. Курта, С. А., Хабер, М. В., Закржевський, А. Ю. (2002). Дослідження способу утилізації хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану. Вісник Прикарпатського університету. Серія «Хімія», (№3), 29–34.
77. Чайка, А. А., Гоготов, А. Ф., Панасенкова, Е.Ю., Станкевич, В.К. (2013). Целенаправленная утилизация отходов хлороорганических производств. 1. Аминирование. Вестник Иркутского ГТУ, (№4(75)),123–126. [http://journals.istu.edu/vestnik\\_irgtu/journals/2013/04](http://journals.istu.edu/vestnik_irgtu/journals/2013/04) .
78. Чайка, А. А., Гоготов, А. Ф., Панасенкова, Е. Ю., Станкевич, В. К. (2013). Целенаправленная утилизация хлороорганических отходов химических производств. 2. реакция конденсации с лигнином Вестник Иркутского ГТУ, (№6(77), 157–159. [http://journals.istu.edu/vestnik\\_irgtu/journals/2013/06](http://journals.istu.edu/vestnik_irgtu/journals/2013/06)
79. Киселев, В. П., Гоготов, А. Ф., Бугаенко, М. Б., Иванова, Л. А., Дронов, В. Г., Григорьева, А. А., Кеменев, Н. В. (2013). Добавка для битума на основе модифицированных гидролизным лигнином хлороорганических отходов химических производств. Журнал Сибирского федерального университета. Техника и Технологии, 6(№8), 885–894. <http://journal.sfukras.ru/article/10210>.
80. Закржевський, О. Ю., Курта, С. А., & Хабер, М. В. (2005). Дослідження умов хлорування відходів виробництва вінілхлориду. Вісник Національного університету «Львівська Політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування, (№ 536), с.129–133. <http://ena.lp.edu.ua:8080/handle/ntb/9114>
81. Исламутдинова, А. А., & Садыков, Н. Б. (2006). Получение четвертичных аммониевых солей из отходов хлороорганического производства. Башкирский химический журнал, 13(№3), 54–56. <http://www.bcj.rusoil.net/page/arhiv>.
82. Дмитриев, В.И., Стучков, Г.С. (1988). Огневое обезвреживание хлороорганических отходов. Промышленная теплотехника, 10 (№5), 93–98. <http://ihe.nas.gov.ua/index.php/journal>.
83. Гликин, М. А., Кутакова, Д. А., Семиборода, В. В., Павлюк, Е. А., Зинатулин, А. Р., Пересторонина, Р.Е. (2000). К вопросу переработки отходов производства винилхлорида с утилизацией хлора. Катализ и

- нефтехимия, (№5-6), 66–68. Retrieved from [http://kataliz.org.ua/arhiv/5-6\\_2000\\_ru.html](http://kataliz.org.ua/arhiv/5-6_2000_ru.html).
84. Żarczyński, A., Zaborowski, M., Paryjczak, T., Gorzka, Z., & Kaźmierczak, M. (2007). Application of catalysts in the treatment of selected waste chlor-organic compounds. *Polish Journal of Chemical Technology*, 9(2).  
doi: 10.2478/v10026-007-0028-5
85. Ketin, S., Sacirovic, S., Skrijelj, R., Plojovic, S., & Plojovic, S. (2017). Incineration as the way of hazardous waste destruction in vinyl chloride production. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(2a), 1566–1568.  
[https://www.researchgate.net/publication/313766897\\_Incineration\\_as\\_the](https://www.researchgate.net/publication/313766897_Incineration_as_the)
86. Ласкин, Б. М., Вдовец, М. З., Мухортов, Д. А., Вознюк, О. Н., & Тугай, А. И. (2013). Исследование основных параметров процесса высокотемпературного окисления хлорорганических отходов для получения хлористого водорода. *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института №2046*, 35–40. <http://science.spb.ru/files/IzvetiyaTI/2013/20/articles/08/files/ssets/basic-html/page1.html>
87. Kanungo, S. B., & Mishra, S. K. (1996). Thermal dehydration and decomposition of  $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Thermal Analysis*, 46(5), 1487–1500.  
doi:10.1007/bf01979262
88. Химическая технология керамики и огнеупоров /Под ред. П.П.Будникова и Д.Н.Полубояринова. М.Стройиздат.-1972.-552С.
89. Mykola Shpariy . Modification of catalyst the direct chlorination of ethylene into 1,2-dychlorethane / Mykola Shpariy, Volodymyr Starchevskyy, Volodymyr Reutsky// 2<sup>nd</sup> International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering”, 24-28 June 2019.-Lviv.-P.412-413.
90. 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 Starchevskyy // 2<sup>nd</sup> International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering”, 24-28 June 2019.-Lviv.-P.414-415.



91. Патент України на корисну модель №141101. 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.
92. M. Shpariy. Extraction of iron-containing catalyst from chlororganic wastes generation by ethylene chlorination / M. Shpariy, V. Starchevsky, Z. Znak, R. Mnykh, I. Poliuzhyn // *Easter-European Journal of Enterprise Technologies* . – 2020 .-2/10 (104).- P.19-26.
93. M.V. Shpariy. Stabilizer for the Catalytic System of the Direct Chlorine Processing of Ethylene to 1,2-Dichloroethane / M.V. Shpariy, V.L. Starchevsky, Vol. V. Reutsky, Y.M. Hrynchuk // *Chemistry, Technology and Application of Substances*.- 2020.- V.3.- №1.- P.-90-94.
94. Volodymyr Starchevsky. Modification of the catalytic system of the industrial chlorine processing of the ethylene in 1,2-dichloroethane // Volodymyr Starchevsky, Mykola Shpariy, Yurii Hrynchuk, Volodymyr Reutsky, Sergey Kurta and Olga Hatsevych // *Chemistry & Chemical Technology*.-2020.-N3.- Vol.14.-P.394-402. doi.org /10.23939 /chcht14.03.394.
95. Mykola Shpariy. Stabilization of catalyst of the ethylene into 1,2-dichloro-ethane direct chlorination / Mykola Shpariy, Volodymyr Starchevsky // *X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазо-переобній та нафтохімічній промисловості», 18-23 травня 2020, Львів*.- С.189-190.
96. 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.
97. 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.
98. Kurta S. Utilization of chloroorganic waste by method their catalytic copolymerization / S. Kurta, A. Zakrhevsky, M. Chaber // Polymers of special applications, Radom, 2007. – P. 100–107.
99. Kurta S. Structure and the catalysis mechanism of oxidative chlorination in nanostructural layers of a surface of alumina / Sergiy A. Kurta, Igor M Mykytyn, Tetiana R Tatarchuk // Springer Journal: Nanoscale Research Letters 15.07.2014, 9:357. – P. 357–367.
100. Курта С. А. Вивчення сумісної утилізації сірковмісних і хлорорганічних відходів / Курта С. А., Закржевський О. Ю. // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 2. – С. 158–160.
101. Dioxin-containing wastes: Treatment technologies / [Arienti M., Wilk L., Jasinski M., Prominski N.]. – Park Ridge (USA) : Noyes Data Corporation, 1988. – 243 p.
102. Абрамова В. И. Стабилизация хлорорганических продуктов / В. И. Абрамова, А. А. Крашенинникова. – М. : НИИТЭХИМ, 1980. – 34 с.
103. Занавескин Л. Н. Перспективы развития методов переработки галогенорганических отходов. / Л. Н. Занавескин, В. А. Аверьянов, Ю. А. Трегер // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 7. – С. 667–675

## ДОДАТКИ

## ДОДАТОК А

N44

**ЛІЦЕНЗІЙНИЙ ДОГОВІР**  
**на використання "ноу-хау"**

м. Львів

20.06. 2019 р.

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»,**  
(назва підприємства, організації, установи)

(надалі іменується "Ліцензіар") в особі проректора з наукової роботи Чухрай Наталії Іванівни,

(посада, прізвище, ім'я, по батькові)

що діє на підставі Наказу №261-1-10 від 03.06.2015 р., з одного боку, та **ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ «КАРПАТНАФТОХІМ»**, що є платником податку на прибуток на загальних умовах

(назва підприємства, організації, установи)

(надалі іменується "Ліцензіат") в особі генерального директора Підсадюка Івана Михайловича,

(посада, прізвище, ім'я, по батькові)

що діє на підставі Статуту з другого боку, беручи до уваги, що:

**а) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**  
(назва організації або підприємства Ліцензіара – власника "ноу-хау")

володіє знаннями та досвідом у технології продуктів органічного синтезу та приготування каталізаторів і є власником "ноу-хау" на «Спосіб використання каталітичної системи: суміш дрібнодисперсного хлориду натрію і натрієвої солі перфторсульфокислоти для процесу прямого хлорування етилену», що є предметом цього Договору;

б) на "ноу-хау", що є предметом цього Договору, немає охоронних документів Ліцензіара;

в) Ліцензіар уповноважений на ведення від свого імені переговорів про надання ліцензії на "ноу-хау", що є предметом цього Договору, задля використання каталітичної системи: суміш дрібнодисперсного хлориду натрію і натрієвої солі перфторсульфокислоти для процесу прямого хлорування етилену і на укладання відповідних договорів;

(назва продукції)

г) Ліцензіат бажає придбати на умовах цього Договору ліцензію на "ноу-хау", що є предметом цього Договору, з метою використання каталітичної системи для процесу прямого хлорування етилену,

уклали цей Ліцензійний договір на використання "ноу-хау" (надалі іменується "Договір") про таке.

### 1. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМІНІВ

Наступні терміни, які використовуються в цьому Договорі, означають:

1.1. "Ноу-хау" - досвід у технології продуктів органічного синтезу та методів та способів приготування каталізаторів, точне визначення яких наводиться в Додатку №1.  
(знання, досвід, секрети виробництва і т. ін., точне визначення яких наводиться в Додатку N 1)

1.2. "Продукція по ліцензії" – спосіб використання каталітичної системи: суміші дрібнодисперсного хлориду натрію і натрієвої солі перфторсульфокислоти) для процесу прямого хлорування етилену

(об'єкти, які будуть здійснені на основі "ноу-хау")

1.3. "Територія А" - Україна

(перелік країн, на території яких надається виключна ліцензія)

"Територія Б" - немає

(перелік країн, на території яких надається невиключна ліцензія)

## 2. ПРЕДМЕТ ДОГОВОРУ

Загальні дані про "ноу-хау", що є предметом цього Договору: каталітична система, що складається із суміші дрібнодисперсного хлориду натрію (0.045- 0.2 мм) і натрієвої солі перфторсульфоокислоти, призначена для збільшення розчинності хлориду натрію і комплексоутворення із хлоридом заліза в реакції прямого хлорування етилену до 1,2-дихлоретану. Це веде до підвищення селективності утворення 1,2-дихлоретану та зниження кількості побічних продуктів хлорування. Каталітична система готується розчиненням хлориду заліза (5 кг) у 1,2-дихлоретані, після цього у розчин додається 1,5 кг. Приготовану каталітичну систему подають у реактор прямого хлорування.

(призначення, сфера застосування, стислий опис "ноу-хау")

## 3. ЛІЦЕНЗІЇ ЗА ДОГОВОРОМ

3.1. Ліцензіар надає Ліцензіату на строк дії Договору і за винагороду, яка виплачується Ліцензіатом, ліцензію на використання "ноу-хау", що є предметом цього Договору, на території А.

При цьому Ліцензіату надаються права на:

- виробництво продукції по ліцензії;
- використання продукції по ліцензії, включаючи її продаж;

3.2. Ліцензіат отримує право надавати стосовно території А третім особам, що мають місцезнаходження на території А, субліцензії за цим Договором.

3.3. Ліцензіат зобов'язаний до підписання субліцензійної угоди узгодити її основні умови з Ліцензіаром. Після підписання субліцензійної угоди Ліцензіат зобов'язаний протягом чотирьох тижнів передати один примірник цієї угоди Ліцензіару. Ліцензіат несе відповідальність по субліцензійним угодам перед Ліцензіаром.

3.4. Права, надані Ліцензіаром Ліцензіату за п. 3.2 цього Договору, можуть реалізовуватися Ліцензіатом за допомогою відповідних підприємств, установ та організацій країни Ліцензіата (надалі іменуються "підприємства країни Ліцензіата").

3.5. Ліцензіар не заперечує проти здійснення Ліцензіатом різних форм співробітництва із підприємствами країни Ліцензіата для виробництва продукції по ліцензії. При цьому Ліцензіат несе відповідальність за виконання усіх договірних зобов'язань.

## 4. ТЕХНІЧНА ДОКУМЕНТАЦІЯ

4.1. Вся технічна документація та інші матеріали, включаючи схеми, креслення, кальки, рецепти, інструкції по збірці, експлуатації та т. ін., необхідні для виробництва продукції по ліцензії (перераховані в Додатку N 1 до цього Договору), передаються Ліцензіаром Ліцензіату в м.Калуш, вул. Промислова,4

(адреса місця передачі)

на українській мові, в 2-х екземплярах протягом 14-ти календарних днів з моменту початку дії цього Договору (дата передачі технічної документації).

Технічна документація і матеріали готуються Ліцензіаром за погодженням із Ліцензіатом стосовно їх відповідності технічним нормам і стандартам, прийнятим у відповідній галузі промисловості країни Ліцензіата.

За попередньою домовленістю між Сторонами технічна документація може бути пристосована до умов Ліцензіата.

4.2. Технічна документація повинна містити розшифровку умовних позначень, галузевих і заводських норм, на які даються посилання в цьому «ноу-хау».

Про передачу технічної документації та інших матеріалів складається акт здачі-приймання за підписами вповноважених представників обох Сторін. Якщо Ліцензіат або його вповноважений представник не явиться в строк, встановлений для передачі, то Ліцензіар може переслати документацію поштою за рахунок Ліцензіата.

Датою передачі технічної документації буде дата підписання акта здачі-приймання



або дата штемпеля накладної.

4.3. Якщо Ліцензіат при передачі або протягом трьох місяців після передачі документації виявить неповноту або неправильність документації, то Ліцензіар зобов'язаний протягом двох тижнів після надходження письмової рекламації Ліцензіата передати документацію, якої не вистачає, або виправити часткові недоліки в документації і передати додаткову або виправлену документацію Ліцензіату.

У цьому випадку датою передачі технічної документації буде вважатись момент передачі додаткової або виправленої документації.

4.4. Ліцензіат вправі розмножувати документацію для власних потреб, але за умови дотримання своїх зобов'язань щодо забезпечення конфіденційності.

## **5. ВДОСКОНАЛЕННЯ І ПОКРАЩАННЯ**

5.1. Протягом строку дії цього Договору Сторони зобов'язуються негайно інформувати одна одну про всі проведені ними вдосконалення та покращання, які стосуються "ноу-хау", що є предметом цього Договору, і продукції по ліцензії.

5.2. Сторони повинні в першу чергу пропонувати одна одній усі вищевказані вдосконалення і покращання. Умови передачі цих вдосконалень і покращань повинні узгоджуватись Сторонами.

## **6. ГАРАНТІЇ І ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ**

6.1. Ліцензіар гарантує, що він має право надавати визначені цим Договором ліцензії на використання "ноу-хау", що є предметом цього Договору, і що на момент набуття чинності цим Договором Ліцензіару нічого не відомо про права третіх осіб, які могли б бути порушеними при виконанні цього Договору.

6.2. Ліцензіар гарантує технічну можливість виробництва продукції по ліцензії на підприємствах країни Ліцензіата.

6.3. Ліцензіар гарантує якісне виготовлення документації та інших матеріалів, що надаються Ліцензіату.

6.4. Ліцензіат гарантує якісне виготовлення продукції по ліцензії у відповідності з одержаною документацією та інструкціями Ліцензіара.

6.5. У випадку порушення своїх зобов'язань за цим Договором Сторони несуть відповідальність, визначену цим Договором та чинним в Україні законодавством. Порушенням зобов'язання є його невиконання або неналежне виконання, тобто виконання з порушенням умов, визначених змістом зобов'язання.

6.6. Сторони не несуть відповідальності за порушення своїх зобов'язань за цим Договором, якщо воно сталося не з їх вини. Сторона вважається невинуватою, якщо вона доведе, що вжила всіх залежних від неї заходів для належного виконання зобов'язання.

6.7. За порушення визначених цим Договором строків передачі документації Ліцензіар виплачує Ліцензіату штраф у розмірі 5% від вартості Договору, але не більше 1000 грн.

## **7. ТЕХНІЧНА ДОПОМОГА В ОСВОЄННІ ВИРОБНИЦТВА ПРОДУКЦІЇ ПО ЛІЦЕНЗІЇ**

7.1. Задля надання технічної допомоги Ліцензіату в освоєнні виробництва по ліцензії, а також для навчання персоналу Ліцензіата методам і прийомам роботи, що відносяться до виробництва продукції по ліцензії, Ліцензіар на прохання Ліцензіата командує на підприємства Ліцензіата необхідну кількість спеціалістів. Ліцензіат повідомляє Ліцензіару про своє прохання за 5 календарних днів до бажаної дати виїзду спеціалістів.

7.2. Усі витрати, пов'язані з відрядженням спеціалістів з метою надання необхідної технічної допомоги несе Ліцензіар.

7.3. У випадку звернення Ліцензіата до Ліцензіара з проханням відвідати підприємства, що виробляють продукцію по ліцензії, з метою ознайомлення з її виробництвом і обладнанням на місці, Ліцензіар задовольняє таке прохання.

## **8. ПЛАТЕЖІ**

8.1. За надання ліцензій та документації, визначених цим Договором, Ліцензіат виплачує Ліцензіарові одноразово винагороду в гривнях, яка виплачується на наступних умовах та в наступному порядку:

а) сума в розмірі 20 000 (двадцять тисяч грн.)  
(цифрами і прописом)

виплачується після пред'явлення рахунку в трьох екземплярах протягом 10 банківських днів з дати передачі документації, як вона визначена у цьому Договорі;

8.2. Платежі, передбачені п. 8.1. Договору, провадяться Ліцензіатом в порядку, передбаченому відповідним чинним законодавством.

## **9. ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ КОНФІДЕНЦІЙНОСТІ**

9.1. Ліцензіат гарантує збереження конфіденційності документації, знань і досвіду, одержаних ним від Ліцензіара, підприємствами країни Ліцензіата і його субліцензіатами. Ліцензіат вживатиме заходів для того, щоб попередити повне або часткове розповсюдження документації та інформації або ознайомлення з ними третіх осіб без письмової згоди Ліцензіара. Зобов'язання щодо забезпечення конфіденційності покладаються також на Ліцензіара.

9.2. З переданою документацією та інформацією будуть ознайомлені тільки ті особи з персоналу підприємств країни Ліцензіата та його субліцензіатів, які безпосередньо пов'язані з виробництвом продукції по ліцензії.

9.3. Ліцензіат передасть своїм партнерам по співробітництву тільки ту технічну документацію і відомості, які необхідні для здійснення такого співробітництва задля виробництва продукції по ліцензії. При цьому партнери Ліцензіата будуть зобов'язані дотримуватися конфіденційності отриманої інформації і документації.

9.4. Сторони також несуть відповідальність за порушення конфіденційності фізичними та юридичними особами, правовідносинами Сторін з якими вже були змінені чи припинені.

9.5. У випадку розповсюдження відомостей, що містяться у вказаній документації та інформації, Ліцензіатом, підприємствами країни Ліцензіата та його субліцензіатами і партнерами по співробітництву або особами з їх персоналу, Ліцензіат відшкодовує Ліцензіару завдані в зв'язку з цим збитки. Аналогічну відповідальність несе Ліцензіар.

9.6. Зобов'язання по забезпеченню конфіденційності зберігають свою силу і після закінчення строку дії цього Договору або його дострокового розірвання протягом наступних за цим \_два роки.



## **10. ЗАХИСТ ПЕРЕДАНОГО "НОУ-ХАУ"**

10.1. Якщо після укладення цього Договору будь-яка третя особа подасть заявку на охорону або їй буде надана така охорона на території А та/або на території Б, що може позбавити Ліцензіара або Ліцензіата права повністю або частково використовувати "ноу-хау", що є об'єктом цього Договору, то Сторони негайно, після того, як їм стане про це відомо, зобов'язуються розпочати спільну діяльність по захисту "ноу-хау" і у випадку необхідності – діяльність із заперечення претензій третіх осіб на охорону "ноу-хау" а також здійснювати інші заходи, пов'язані з виконанням цього Договору.

10.2. У випадку, якщо Ліцензіату будуть пред'явлені юридичні претензії шляхом подання позову або в іншій формі стосовно порушення прав третіх осіб в зв'язку з використанням ліцензій за цим Договором, Ліцензіат повідомляє про це Ліцензіара. Ліцензіат за згодою з Ліцензіаром зобов'язується урегулювати такі претензії або забезпечити відповідний судовий захист. Понесені Ліцензіатом витрати і збитки внаслідок урегулювання вказаних претензій або закінчення судових процесів будуть розподілені між Сторонами згідно до їх домовленості.

## **11. ВИРІШЕННЯ СПОРІВ**

11.1. Усі спори, що пов'язані із цим Договором, його укладанням або такі, що виникають в процесі виконання умов цього Договору, вирішуються шляхом переговорів між представниками Сторін. Якщо спір неможливо вирішити шляхом переговорів, він вирішується в судовому порядку за встановленою підвідомчістю та підсудністю такого спору за місцем знаходження відповідача відповідно до чинного законодавства України.

## **12. СТРОК ДІЇ ДОГОВОРУ ТА УМОВИ ЙОГО РОЗІРВАННЯ**

12.1. Цей Договір набуває чинності з моменту його підписання і діє протягом 24 місяців, але у будь-якому випадку до моменту повного виконання Сторонами своїх зобов'язань за цим Договором.

12.2. Строк дії цього Договору може бути пролонгований за взаємною згодою Сторін, що оформляється додатковою угодою до цього Договору.

Умови пролонгації цього Договору мають бути погоджені Сторонами не пізніше ніж за шість місяців до закінчення строку, визначеного в п. 12.1 цього Договору.

12.3. Кожна із Сторін має право достроково розірвати цей Договір шляхом письмового повідомлення, якщо інша Сторона не виконує будь-які умови цього Договору. Однак, Стороні, що не виконує свого зобов'язання, має бути надано два місяці(в) для виконання цього зобов'язання.

12.4. Якщо Договір втрачає силу до закінчення строку його дії внаслідок порушення цього Договору Ліцензіатом, то Ліцензіат втрачає право виробляти, використовувати і продавати продукцію по ліцензії, а також використовувати "ноу-хау" у будь-якій формі, і зобов'язаний повернути Ліцензіару всю технічну документацію.

## **13. ІНШІ УМОВИ**

13.1. Після підписання цього Договору всі попередні переговори за ним, листування, попередні угоди та протоколи про наміри з питань, що так чи інакше стосуються цього Договору, втрачають юридичну силу.

13.2. Зміни в цей Договір можуть бути внесені за взаємною згодою Сторін, що оформляється додатковою угодою до цього Договору.

13.3. Зміни та доповнення, додаткові угоди та додатки до цього Договору є його невід'ємною частиною і мають юридичну силу у разі, якщо вони викладені у письмовій формі та підписані уповноваженими на те представниками Сторін.

13.4. Усі правовідносини, що виникають у зв'язку з виконанням умов цього Договору і не врегульовані ним, регламентуються нормами законодавства чинного в країні Ліцензіара.

13.5. Цей Договір складений українською мовою, на 6 сторінках у двох примірниках, кожний з яких має однакову юридичну силу.

#### 14. МІСЦЕЗНАХОДЖЕННЯ І РЕКВІЗИТИ СТОРІН

Ліцензіар:

Ліцензіат:

##### Юридичні адреси сторін

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»  
79013, м. Львів вул. Ст. Бандери, 12

ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»

п/р 31258267101057 в ДКС України МФО  
820172,

77306, Івано - Франківська обл.,  
м. Калуш, вул. Промислова, 4

Код за ЄДРПОУ 02071010,  
ПІН 020710113025,  
тел./факс: +38(032) 258-20-25  
e-mail: science@lpnu.ua

п/р № 26008924426151 АБ «Укргазбанк»  
МФО 320478  
Код ЄДРПОУ 33129683  
ПІН 331296809062  
тел./факс: +380347273558  
e-mail: office@knh.com.ua

##### ДОДАТКИ:

Додаток N 1 - Опис "ноу-хау".

Підписи:

Ліцензіар:

Ліцензіат:

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»  
Проректор з наукової роботи

ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»



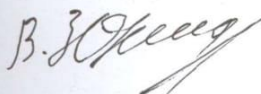
Чухрай М.П.

Генеральний директор  
ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»

М. П.

Підсадюк І.М.

М. П.



## ДОДАТОК Б

**Ліцензійний договір  
на передачу нау-хау № 45**

Національний університет “Львівська політехніка” в особі проректора з наукової роботи професора Чухрай Наталії Іванівни, який надалі іменується “Ліцензіар”, з одного боку, та ТОВ «Інтер-Синтез» в особі директора Старчевського Михайла Казимировича, який надалі іменується “Ліцензіат”, з іншого боку, домовились про наступне, враховуючи те, що:

§1

1. Ліцензіар є власником ноу-хау на «Спосіб виготовлення активатора (суміші дрібнодисперсного хлориду натрію та натрієвої солі перфторсульфоїкислоти) для процесу хлорування етилену», автори Старчевський В.Л., Атаманюк В.М., Шпарій М.В., Курта С.А.

2. Ліцензіат бажає придбати на умовах даного договору ліцензію на використання ноу-хау на визначений в цьому договорі термін з метою використання даного активатора в процесі прямого хлорування етилену.

§2

Ліцензіар заявляє, що на момент підписання даного договору йому нічого не відомо про права третіх осіб, які могли б бути порушені використанням ноу-хау.

§3

Ліцензіар надає Ліцензіату терміном на 2 роки з дня підписання цього договору і за винагороду, що виплачується Ліцензіатом, опис ноу-хау та рекомендації щодо виготовлення активатора.

§4

Ліцензіат зобов'язується не використовувати відкриту йому інформацію для інших цілей і не відкривати її третім особам без письмової згоди Ліцензіара. З переданою інформацією будуть ознайомлені тільки особи із персоналу Ліцензіата, які безпосередньо пов'язані з використанням нау-хау зі збереженням зобов'язань з забезпечення конфіденційності.

§5

За надання прав, передбачених даним договором, і рекомендацій з його використання Ліцензіат виплачує Ліцензіару винагороду в розмірі 30,0 тис.грн. (тридцять тисяч грн.)



§6

Права і обов'язки кожної із сторін цього договору не можуть бути переуступлені третім особам.

§7

При виникненні суперечностей між Ліцензіаром і Ліцензіатом з питань даного договору сторони вживатимуть всіх заходів для їх розв'язання шляхом переговорів між собою. Якщо ці суперечності неможливо розв'язати шляхом переговорів, їх слід розв'язувати в судовому порядку, згідно чинного законодавства за місцем знаходження Ліцензіара.

§8

Договір складений в двох примірниках, по одному для кожної сторони.

Додатки:

1. Опис ноу-хау.
2. Рекомендації щодо виготовлення активатора.

Датою підписання договору є «30» травня 2019р..

**Ліцензіар**

Національний університет  
«Львівська політехніка»  
Проректор з наукової роботи



Чухрай Н.І.

**Ліцензіат**

Директор  
ТОВ «Інтер-Синтез»



Старчевський М.К.

**Юридичні адреси сторін**

Національний університет  
«Львівська політехніка»  
79013, м. Львів вул. Ст. Бандери, 12  
р/р 31258267101057 в ДКС України  
МФО 820172,  
код за ЄДРПОУ 02071010,  
ідентифікаційний № п/п  
020710113025,  
свідоцтво про реєстрацію 17701600

ТОВ «Інтер-Синтез»  
82300, м.Борислав Львівської обл.,  
вул.Трускавецька, 125  
Код за ЄДРПОУ 25548331  
Коди ПН, ПДВ ПН 255483313084,  
Рахунок, Банк Р/р № 2600034864 у  
ПАТ «ПУМБ» РЦ, м. Львів, МФО  
334851  
Рахунок, Банк Р/р № 2600138362 у  
АТ «Райффайзен банк Аваль», м.  
Київ, МФО 380805  
Св. ПДВ №18228542

## ДОДАТОК В



## З В І Т

### про проведення дослідно-промислових випробовувань активатора M247 в цеху виробництва хлорвінілу

Згідно наказу №278 від 21.06.2019р. та «Програми проведення промислових випробувань активатора M-247 в ректорах прямого хлорування R1201 А/В» в цеху з виробництва вінілхлориду виробництва ПХВССіКС з 24 червня по 24 вересня 2019р. проводились дослідно-промислові випробовування активатора M247 (суміш дрібнодисперсного хлориду натрію 90% і натрієвої солі перфторованої сульфокислоти 10%).

Метою проведення випробувань було забезпечити утворення каталітичного комплексу  $\{FeCl_3+NaCl\}$  та покращення ефективності роботи стадії прямого хлорування етилену.

1. Підготовка сировини: в якості каталізатора сухий безводний  $FeCl_3$  (99%) розчиняється в безводному 1,2-ДХЕ ((99,975%) в кількості 5 кг, що відповідає його концентрації в смісті для приготування каталізатора V-1209 близько 7200 ppm (або 1000ppm (0,01%) в реакторі хлорування поз. R1201 В) при температурі 60-80°C при інтенсивному перемішуванні циркуляційним насосом протягом 1-2 год. до утворення однорідного розчину.

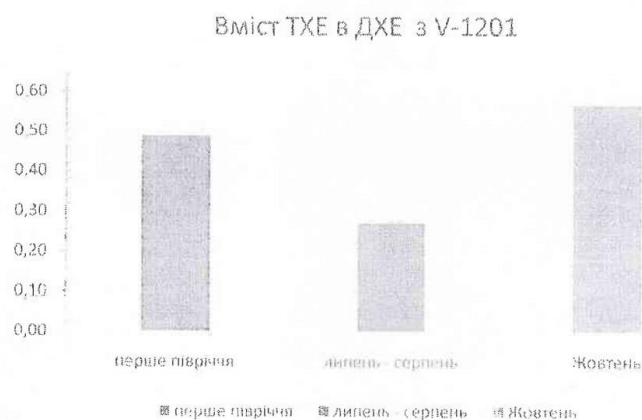
2. Попередньо підготовлений до розчинення активатор каталізаторного комплексу M247 в кількості 1,5 кг, що відповідає 2160 ppm в смісті для приготування каталізатора (або 100 ppm (0,001%) в реакторі прямого хлорування), засипати в смість V-1209 з 1,2-ДХЕ, де попередньо був розчинений каталізатор  $FeCl_3$ . Приготування проводити при температурі 60-80°C на протязі 2 год при інтенсивному перемішуванні до утворення жовто-коричневої дисперсії в ДХЕ.

Як показали результати довготривалих випробовувань активатора M247 (суміші дрібнодисперсного хлориду натрію 90% і натрієвої солі перфторованої сульфокислоти 10%), з початку випробовувань концентрація іонів натрію в реакторі прямого хлорування зростала при подачі активатора на реактори прямого хлорування та зменшувалась після припинення його дозування.

Відповідно до результатів аналітичного контролю середня концентрація ТХЕ в продуктовому ДХЕ з 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 виробництва ПХВССіКС з 3 січня по 25 січня 2019р. також проводились дослідно – промислові випробування активатора M-247). В жовтні місяці для перевірки відтворюваності результатів аналізів та оцінки впливу активатора M-247 дозування на реактори прямого хлорування проводилося з одночасною подачею активатора M-247 та мікросолі у співвідношенні 1:1.

Порівняння вмісту ТХЕ за вказані періоди наведено на рис.1

Рисунок 1.



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 0,42% до 0,29% (у **1,4 рази**) та ріст в жовтні місяці до 0,57%.

Ріст вмісту ТХЕ на протязі жовтня 2019 року не можна пов'язувати із зміною дозування активатора в цей період, оскільки мали місце 4 зупинки реакторів прямого хлорування та суттєве коливання навантажень. Будь-яке коливання навантажень чи зупинки стадії ведуть до перехлорування етилену та зниження якості дихлоретану і потребують певного часу на стабілізацію параметрів роботи стадії.

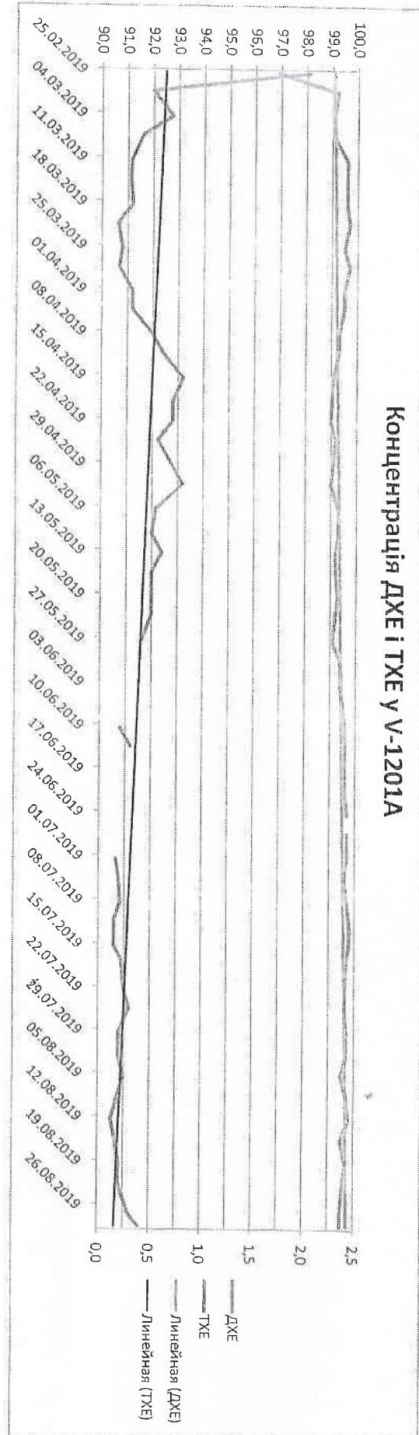
Аналіз матеріального балансу утворення дихлоретану за перше півріччя та в період липня-серпня також показує зменшення утворення побічних продуктів хлорування етилену (Рис.2)



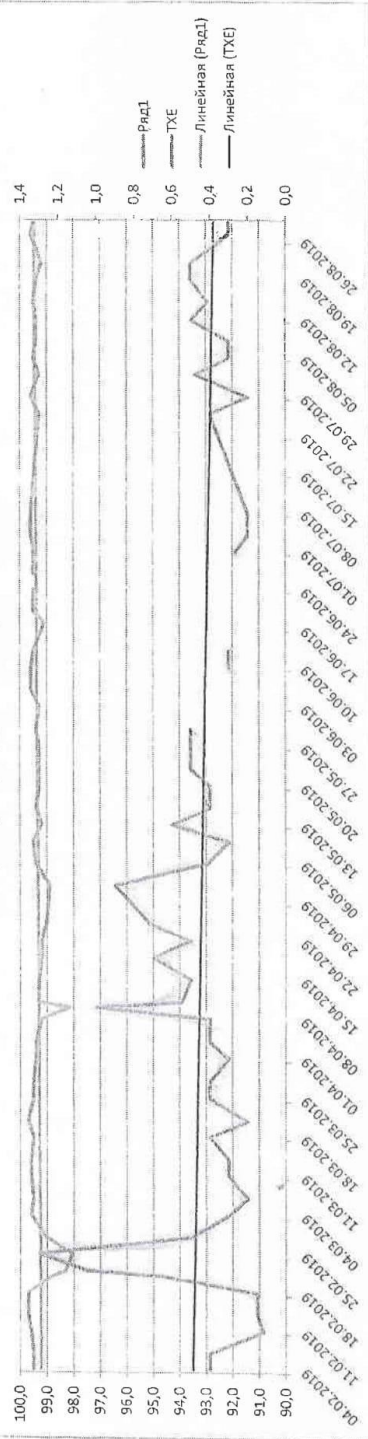
Після стадії ректифікації дихлоретану вміст ТХЕ становить не більше 0,25%, таким чином зменшення його вмісту у дихлоретані зі стадії прямого хлорування зменшує кількість поданих на утилізацію хлорорганічних залишків і, як наслідок, зменшує утворення хлористого водню на стадії спалювання.



Концентрація ДХЕ і ТХЕ у V-1201A



Концентрація ДХЕ і ТХЕ у V-1201В



### ВИСНОВКИ:

1. Результати довготривалих випробувань активатора М247 (суміші дрібнодисперсного хлориду натрію 90% і натрієвої солі перфторованої сульфокислоти 10%) дозволили досягти бажаної концентрації йонів натрію у реакторах прямого хлорування R 1201A/B протягом липня-серпня.
2. Вміст ТХЕ в дихлоретані зменшився з 0,42% до 0,29% або в 1,4 раза.
3. Розрахунок економічного ефекту:

Зменшення концентрації ТХЕ у дихлоретані з 0,42% до 0,29% (на 0,13%) при середньомісячному випуску ДХЕ на рівні 16000 т в перерахунку дає

$$16000 * 0,13\% / 100\% = 20,8 \text{ т ТХЕ}$$

При спалюванні ТХЕ утворюється наступна кількість HCl:

$$m_{HCl} = (20,8 (\text{к-сть ТХЕ}) \times 3 \times 36,5 (\text{мол. маса HCl}) / 133,5 (\text{мол. маса ТХЕ})) / = 17,1 \text{ т/місяць.}$$

Для нейтралізації утвореної кількості хлористого водню необхідно затратити наступну кількість каустичної соди:

$$m_{NaOH} = (17,1 (\text{к-сть } 100\% \text{ HCl}) \times 40 (\text{мол. маса NaOH})) / 36,5 (\text{мол. маса HCl}) = 18,7 \text{ т/місяць,}$$

що при середньозваженій собівартості каустичної соди з початку року 7304,83 грн складає **136890,5** грн/місяць.

Відповідно до планових витратних норм активатора М-247 необхідно 0,002 кг/ 1 т ВХ або при середньомісячному випуску ВХ з початку року на рівні 19500 т -39 кг.

Затрати на активатор по ціні 1360 грн/кг становлять:

$$39 * 1360 = 53040 \text{ грн.}$$

Таким чином, місячний економічний ефект від використання активатора М-247 становить:

$$136890,5 - 53040 = 83850,5 \text{ грн.}$$

Очікуваний економічний ефект, при річному випуску 200 тис. т ВХ становитиме близько **1 млн. грн на рік.**

4. Для остаточної перевірки відтворюваності результатів аналізів та оцінки впливу активатора М-247 в листопаді – грудні продовжити його дозування на реактори прямого хлорування без додавання мікросоли.

5. Після отримання результатів повторного випробування в листопаді – грудні 2019 року результати випробувань розглянути на технічній раді щодо подальшого використання активатора М 247 на постійній основі на стадії прямого хлорування етилену цеху з виробництва хлорвінілу.

Заступник генерального

директора з виробництва

Заступник начальника ВДВ

Начальник технічного відділу

Начальник виробництва ПХВССіКС


Головний технолог виробництва ПХВССіКС


Начальник цеху аналітичного контролю

**ПОГОДЖЕНО:**

Начальник відділу

контролінгу та звітності


Болецький О.Я.


Шпарій М.В.

Маслов Е.Ю.

Сотанський Р.І.

Михайлюк І.П.

Паньо О.І.

Гураль Б.М.

## ДОДАТОК Г

НАКАЗ

21» 12 2018 р.

№ 684

*Стосовно проведення  
дослідно - промислових випробувань  
активатора М-247*

З метою проведення дослідно-промислових випробувань активатора М-247 в цеху з виробництва вінілхлориду

**НАКАЗУЮ:**

1. На основі розробленої Програми розпочати проведення дослідно-промислових випробувань активатора М-247 для приготування каталізатора на стадії прямого хлорування етилену цеху з виробництва вінілхлориду.

Термін: 03.01.2019 р.

Відповідальні: Созанський Р.П., Михайлюк І.П.

2. Створити комісію по проведенню дослідно-промислових випробувань у складі:

*Голова комісії:*

Оленюк В.Я. – перший заступник генерального директора - головний інженер.

*Заступник голови комісії:*

Болецький О.Я. – заступник генерального директора з виробництва.

*Члени комісії:*

Шпарій М.В. – заступник начальника ВДВ

Маслов Е.Ю. – начальник технічного відділу;

Созанський Р.П. – начальник виробництва ПХВССіКС;

Михайлюк І.П. – начальник цеху з виробництва ВХ;

Паньо О.І. – начальник цеху аналітичного контролю.

3. Після проведення дослідно-промислових випробувань активатора М247 підготувати звіт.

Термін: 12.02.2019 р.

Відповідальні: Созанський Р.П., Михайлюк І.П., Шпарій М.В.

4. Контроль за виконанням цього наказу залишаю за Першим заступником генерального директора – головним інженером.

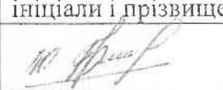

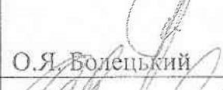

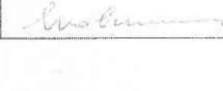
Генеральний директор




І.М. Підсадюк

Стосується наказу № 684 від "21" 12 2018 р. про проведення дослідно-промислових випробувань активатора М247

### ЛИСТ УЗГОДЖЕННЯ

Підрозділ	Одержано	Передано	Зауваження	Підпис, ініціали і прізвище
Начальник ВДВ	19.12.2018р.	19.12.2018р.	—	 Ю.М.Гриців
Перший заступник генерального директора – головний інженер	19.12.18	19.12.18	—	 В.Я. Оленюк
Заступник генерального директора з виробництва	19.12.18р.	19.12.18р.	—	 О.Я.Болецький
Помічник генерального директора	19.12.18	19.12.18	—	 З.В.Верхола
Юридичний відділ	19.12.18	19.12.18	—	

Виконавець:  Шпарій М.В. Дата 19.12.18р. № вн. тел.: 31-65

## ДОДАТОК Д





№з/п	Заходи	Дата	Відповідальний
<b>1.</b>	<b>Підготовчі заходи</b>		
1.1	Провести розрахунок кількості хлориду заліза (Ш) та активатора	до 02.01.19	Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Начальник виробництва ПВХССіКС Созанський Р.П.
<b>2.</b>	<b>Робота з активатором</b>		
2.1	Провести завантаження реактора V-1209 хлоридом заліза (Ш) та активатором згідно даних лабораторії по вмісту йонів заліза і натрію в реакторі R-1201B в кількостях, необхідних для досягнення регламентних даних	з 03.01.19	Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П.
2.2	Подати каталізаторний розчин із реактора V-1209 в реактор R-1201 B	03.01.19	Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П.
2.3	Через 1 год. після подачі каталізаторного розчину взяти пробу на вміст йонів заліза і натрію в реакторі R-1201B	03.01.19	Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П., Начальник лабораторії Проник Л.Б.
2.4	Після аналізу провести коректування подачі кількості хлориду заліза та активатора (при необхідності)	04.01.19	Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П., Професор Старчевський В.Л.
2.6	Проведення випробувань	до 31.01.19	Начальник виробництва ПВХССіКС Созанський Р.П., Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П.
<b>3.</b>	<b>Опрацювання результатів випробувань</b>		
3.1	Проводити аналіз чистоти ДХЕ та кількості утворених побічних продуктів, зокрема ТХЕ.	до 31.01.19	Начальник лабораторії Проник Л.Б., Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П.



3.2	Провести аналіз матеріального балансу, витрати етилену та утворених побічних продуктів хлорування у порівнянні з роботою реактора прямого хлорування R-1201A	4-6 лютого 2019р.	Начальник виробництва ПВХССіКС Созанський Р.П. Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П. професор Старчевський В.Л.
	Провести аналіз залежності вмісту ТХЕ від кількості йонів натрію (або від співвідношення залізо/натрій)	4-6 лютого 2019р.	Начальник виробництва ПВХССіКС Созанський Р.П. Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П. професор Старчевський В.Л.
3.3	За результатами промислових випробовувань скласти звіт	12.02.19	Начальник виробництва ПВХССіКС Созанський Р.П. Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П. професор Старчевський В.Л. Заступник генерального директора з виробництва Болецький О.Я.

**Розробив:**

Заступник начальника ВДВ

Шпарій М.В.

**Погоджено:**

Начальник цеху з виробництва ВХ

Михайлюк І.П.

Начальник виробництва ПВХССіКС

Созанський Р.П.

Заступник генерального директора з виробництва

Болецький О.Я.

Начальник цеху аналітичного контролю

Паньо О.І.

Начальник технічного відділу

Маслов Е.Ю.

## ДОДАТОК Е



**Програма проведення промислових випробувань активатора M247 на реакторі прямого хлорування R-1201B.**

№з/п	Заходи	Дата	Відповідальний
<b>1.</b>	<b>Підготовчі заходи</b>		
1.1	Провести розрахунок кількості хлориду заліза (III) та активатора	до 02.01.19	Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Начальник виробництва ПВХССіКС Созанський Р.П.
2.	<b>Робота з активатором</b>		
2.1	Провести завантаження реактора V-1209 хлоридом заліза (III) та активатором згідно даних лабораторії по вмісту йонів заліза і натрію в реакторі R-1201B в кількостях, необхідних для досягнення регламентних даних	з 03.01.19	Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П.
2.2	Подати каталізаторний розчин із реактора V-1209 в реактор R-1201 B	03.01.19	Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П.
2.3	Через 1 год. після подачі каталізаторного розчину взяти пробу на вміст йонів заліза і натрію в реакторі R-1201B	03.01.19	Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П., Начальник лабораторії Проник Л.Б.
2.4	Після аналізу провести коректування подачі кількості хлориду заліза та активатора (при необхідності)	04.01.19	Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П., Професор Старчевський В.Л.
2.6	Проведення випробувань	до 31.01.19	Начальник виробництва ПВХССіКС Созанський Р.П., Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П.
<b>3.</b>	<b>Опрацювання результатів випробувань</b>		
3.1	Проводити аналіз чистоти ДХЕ та кількості утворених побічних продуктів, зокрема ТХЕ.	до 31.01.19	Начальник лабораторії Проник Л.Б., Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П.

3.2	Провести аналіз матеріального балансу, витрати етилену та утворених побічних продуктів хлорування у порівнянні з роботою реактора прямого хлорування R-1201A	4-6 лютого 2019р.	Начальник виробництва ПВХССіКС Созанський Р.П. Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П. професор Старчевський В.Л.
	Провести аналіз залежності вмісту ТХЕ від кількості йонів натрію (або від співвідношення залізо/натрій)	4-6 лютого 2019р.	Начальник виробництва ПВХССіКС Созанський Р.П. Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П. професор Старчевський В.Л.
3.3	За результатами промислових випробовувань скласти звіт	12.02.19	Начальник виробництва ПВХССіКС Созанський Р.П. Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Начальник цеху ВХ Михайлюк І.П. професор Старчевський В.Л. Заступник генерального директора з виробництва Болецький О.Я.

**Розробив:**

Заступник начальника ВДВ

Шпарій М.В.

**Погоджено:**

Начальник цеху з виробництва ВХ

Михайлюк І.П.

Начальник виробництва ПВХССіКС

Созанський Р.П.

Заступник генерального директора з виробництва

Болецький О.Я.

Начальник цеху аналітичного контролю

Паньо О.І.

Начальник технічного відділу

Маслов Е.Ю.

## ДОДАТОК Ж



### З В І Т

про проведення дослідно-промислових випробувань активатора

M247 в цеху виробництва вінілхлориду

Згідно наказу №684 від 21.12.2018р. в цеху з виробництва вінілхлориду виробництва ПХВССіКС з 3 січня по 25 січня 2019р. проводились дослідно-промислові випробування активатора M247 (суміш дрібнодисперсного хлориду натрію 90% і натрієвої солі перфторованої сульфокислоти 10%).

Метою проведення випробувань було забезпечити утворення каталітичного комплексу {FeCl<sub>3</sub>+NaCl} та збільшення концентрації йонів натрію в реакторах прямого хлорування

#### Методика проведення випробування.

1. Підготовка сировини: в якості каталізатора сухий безводний FeCl<sub>3</sub> (99%) розчиняється в безводному 1,2-ДХЕ ((99,975%) в кількості 5 кг, що відповідає його концентрації в ємності для приготування каталізатора V-1209 близько 7200 ppm (або 1000ppm (0,01%) в реакторі хлорування поз. R1201 B) при температурі 60-80°C при інтенсивному перемішуванні циркуляційним насосом протягом 1-2 год. до утворення однорідного розчину.

2. Попередньо підготовлений до розчинення активатор каталізаторного комплексу M247 в кількості 1,5 кг, що відповідає 2160 ppm в ємності для приготування каталізатора (або 100 ppm (0,001%) в реакторі прямого хлорування), засипати в ємність V-1209 з 1,2-ДХЕ, де попередньо був розчинений каталізатор FeCl<sub>3</sub>. Приготування проводити при температурі 60-80°C на протязі 2 год при інтенсивному перемішуванні до утворення жовто-коричневої дисперсії в ДХЕ.

Результати роботи реактора прямого хлорування етилену наведені в табл.1.

Таблиця 1.

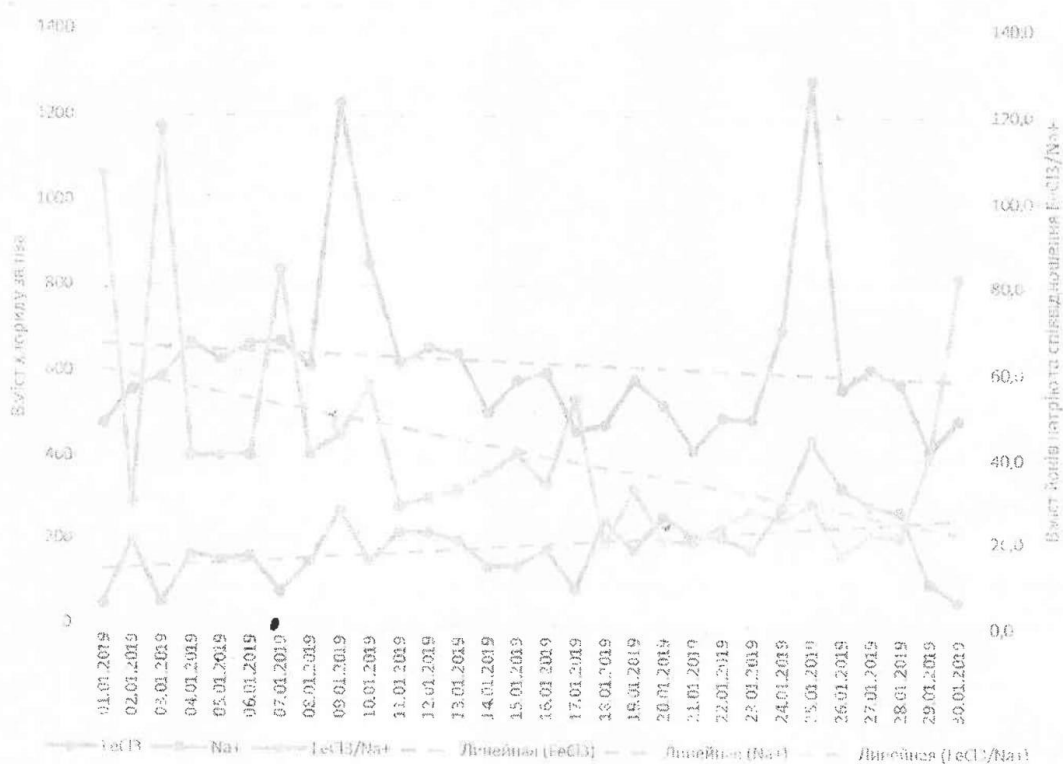
Дата	Позиція/Показник	FeCl <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	FeCl <sub>3</sub> /Na <sup>+</sup>
01.01.2019	R-1201B	478	4,5	106
02.01.2019	R-1201B	557	19,5	29
03.01.2019	R-1201B	587	5,0	117
04.01.2019	R-1201B	666	16,5	40
05.01.2019	R-1201B	627	15,5	40
06.01.2019	R-1201B	664	16,3	41
07.01.2019	R-1201B	671	8,0	84
08.01.2019	R-1201B	614	15,0	41
09.01.2019	R-1201B	1229	27,0	46
10.01.2019	R-1201B	853	15,0	57
11.01.2019	R-1201B	621	22,0	28
12.01.2019	R-1201B	656	21,8	30
13.01.2019	R-1201B	642	20,0	32
14.01.2019	R-1201B	507	14,0	36
15.01.2019	R-1201B	579	14,0	41
16.01.2019	R-1201B	599	18,0	33
17.01.2019	R-1201B	464	8,6	54



Дата	Позиція/Показник	FeCl <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	FeCl <sub>3</sub> /Na <sup>+</sup>
18.01.2019	R-1201B	479	25,0	19
19.01.2019	R-1201B	582	18,0	32
20.01.2019	R-1201B	525	26,0	20
21.01.2019	R-1201B	421	21,0	20
22.01.2019	R-1201B	496	21,0	24
23.01.2019	R-1201B	492	18,0	27
24.01.2019	R-1201B	701	28,0	25
25.01.2019	R-1201B	1285	44,5	29
26.01.2019	R-1201B	563	33,0	17
27.01.2019	R-1201B	609	28,5	21
28.01.2019	R-1201B	575	27,0	21
29.01.2019	R-1201B	421	10,5	40
30.01.2019	R-1201B	492	6,0	82

Як показали результати довготривалих випробувань активатора M247 (суміші дрібнодисперсного хлориду натрію 90% і натрієвої солі перфторованої сульфокислоти 10%), з початку випробувань від 3 січня концентрація йонів натрію в реакторі прямого хлорування зростала протягом усього періоду випробувань по середньому значенню з **12,5 ppm** до **23 ppm** на 25 січня, а після припинення подачі активатора (з 25 січня) вона зменшилась (рис.1) до **6 ppm** станом на 30 січня.

Рисунок 1.

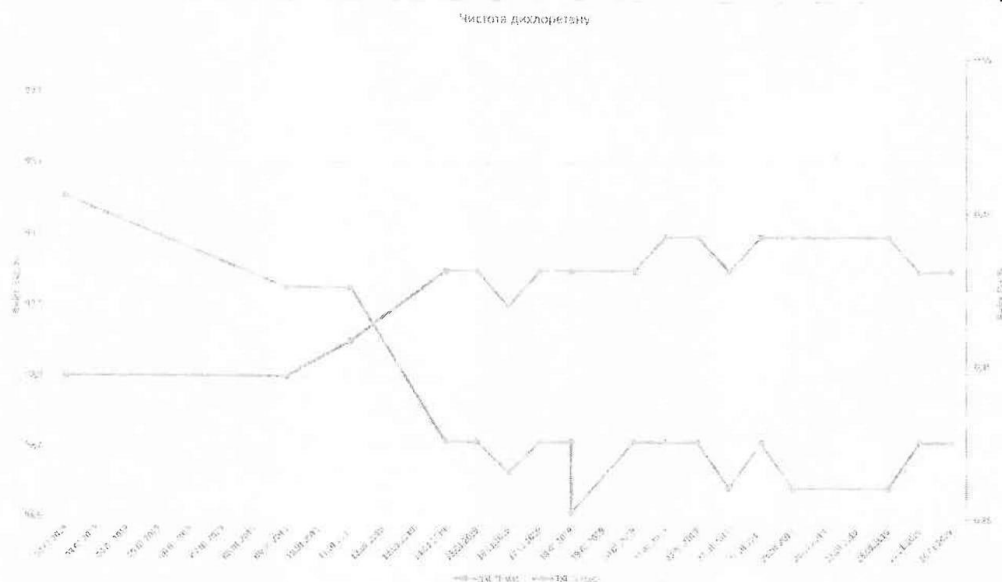


Аналіз усередненого значення співвідношення вмісту йонів [залізо:натрій] показав, що воно також зростало протягом періоду випробувань від **58:1** з 3 січня до **28:1** 25 січня і досягло проектних значень.

Симбатний характер зміни концентрацій йонів заліза і натрію при постійно зростаючому їх співвідношенні свідчить про позитивний вплив активатора на каталітичний комплекс (рис.1).

Аналіз якості ДХЕ в реакторі прямого хлорування R 1201В показує зростання вмісту ДХЕ з 98,9% (2 січня) до 99,3% (на 25 січня) при одночасному зменшенні кількості трихлоретилену з 0,46% до 0,30 % або в 1,53 рази (рис.2).

Рисунок 2.



#### ВИСНОВКИ

1. Результати довготривалих (22 доби) випробовувань активатора М247 (суміші дрібнодисперсного хлориду натрію 90% і натрієвої солі перфторованої сульфокислоти 10%) дозволили досягти бажаної концентрації йонів натрію у реакторі прямого хлорування R 1201В та співвідношення йонів [залізо:натрій] з **58:1** до **28:1** (досягнуте співвідношення відповідає проектним значенням).

2. Якість ДХЕ зростала протягом усього періоду випробовувань, однак для більш коректного висновку потрібно провести її оцінку при довшому періоді роботи. Вміст ТХЕ в дихлоретані зменшився з 0,46% до 0,30 % або в 1,53 рази.

3. Розрахунок очікуваного економічного ефекту:

Протягом 2018 року в цеху з виробництва хлорвінілу випущено 173 тис. т. дихлоретану, в тому числі 86500 т. ДХЕ на стадії прямого хлорування. За рахунок збільшення чистоти ДХЕ з 98,9% до 99,3% при використанні активатора М247 при тій же витраті етилену можна додатково випустити

$86500 * 0,993 / 0,989 = 86850$  т або на 350 т ДХЕ більше, або

$350 / 0,91633$  т ДХЕ/т ВХ = 428 т вінілхлориду.

При середньорічній собівартості вінілхлориду 17765,77 грн./т додатковий прибуток складає орієнтовно **7603750 грн.** без врахування затрат на придбання активатора М-247. Додатковий випуск ВХ призведе до зменшення його собівартості на 0,2%.

*Суровий С.М.*



Окрім цього зменшення кількості ТХЕ з 0,46 % до 0,3% в ректорі прямого хлорування веде до покращення якості ДХЕ після ректифікаційного очищення та збільшення міжрегенераційного пробігу печей піролізу.

4. Результати випробувань розглянути на технічній раді щодо можливості подальшого використання активатора М 247 (виробник ТзОВ «Інтер-Синтез», м. Борислав) на стадії прямого хлорування етилену цеху з виробництва хлорвінілу.

Заступник генерального  
директора з виробництва

Болецький О.Я.

Заступник начальника ВДВ

Шпарій М.В.

Начальник технічного відділу

Маслов Е.Ю.

Начальник виробництва ПХВССіКС

Созанський Р.П.

Головний технолог виробництва ПХВССіКС

Михайлюк І.П.

Начальник цеху аналітичного контролю

Паньо О.І.

## ДОДАТОК 3

НАКАЗ

21» 06 2019 р.

№ 248

*Стосовно проведення  
дослідно - промислових випробувань  
активатора М-247*

У відповідності із рішенням технічної ради (Протокол №06/19 від 04березня 2019 року) з метою проведення дослідно-промислових випробувань активатора М-247 в цеху з виробництва вінілхлориду

**НАКАЗУЮ:**

1. На основі розробленої Програми розпочати проведення дослідно-промислових випробувань активатора М-247 для приготування каталізатора на стадії прямого хлорування етилену цеху з виробництва вінілхлориду.

Термін: 24.06.2019 р.

Відповідальні: Созанський Р.П., Михайлюк І.П.

2. Створити комісію по проведенню дослідно-промислових випробувань у складі:

*Голова комісії:*

Оленюк В.Я. – перший заступник генерального директора - головний інженер.

*Заступник голови комісії:*

Болецький О.Я. – заступник генерального директора з виробництва.

*Члени комісії:*

Шпарій М.В. – заступник начальника ВДВ

Маслов Е.Ю. – начальник технічного відділу;

Созанський Р.П. – начальник виробництва ПХВССіКС;

Михайлюк І.П. – головний технолог виробництва ПХВССіКС;

Паньо О.І. – начальник цеху аналітичного контролю.

3. Після проведення дослідно-промислових випробувань активатора М247 підготувати звіт.

Термін: 07.10.2019 р.

Відповідальні: Созанський Р.П., Михайлюк І.П., Шпарій М.В.

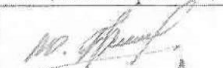

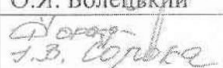
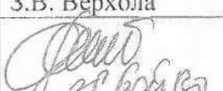
4. Контроль за виконанням цього наказу залишаю за Першим заступником генерального директора – головним інженером.

Генеральний директор

І.М. Підсадюк

Стосується наказу № 278 від 21 " 06 2019 р. про проведення дослідно-промислових випробувань активатора М247

ЛИСТ УЗГОДЖЕННЯ

Підрозділ	Одержано	Передано	Зауваження	Підпис, ініціали і прізвище
Начальник ВДВ	20.06.2019р.	20.06.2019р.	—	 І.М.Гричів
Перший заступник генерального директора – головний інженер	21.06	21.06	—	 В.Я. Оленюк
Заступник генерального директора з виробництва	20.06.19	20.06.19	—	О.Я. Болецький
В.о. Помічник генерального директора	20.06.19	20.06.19	—	 З.В. Верхола
Юридичний відділ	20.06.19	20.06.19	—	 З.В. Верхола

Виконавець:  Шпарій М.В. Дата 20.06.2019р. № вн. тел.: 31-65

## ДОДАТОК І

**Протокол № 06/19**  
**Засідання Технічної ради**  
**ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ"**

м. Калуш

04 березня 2019 р.

Голова ради	В.Я. Оленюк
Заступник голови	Е.Ю. Маслов
Секретар	Ю.А. Курташ

**Члени ради:**

О.Я. Болецький, Ю.М. Тодоров, В.В. Кучер, Б.М. Гураль, В.М. Козир, А.Р. Мазур, О.Б. Бобів, О.І. Іздрик.

**Запрошені:**

Р.П. Созанський – начальник виробництва поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди;

І.П. Михайлюк – головний технолог виробництва поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди;

М.В. Шпарій – заступник начальника виробничо-диспетчерського відділу.

**Порядок денний:**

**1. Розгляд звіту про проведення дослідно-промислових випробувань активатора M247 в цеху виробництва вінілхлориду виробництва ПХВССіКС.**

*1. Розгляд звіту про проведення дослідно-промислових випробувань активатора M247 в цеху виробництва вінілхлориду.  
(Шпарій М.В.)*

На розгляд Технічної ради представлено звіт про проведення дослідно-промислових випробувань активатора M247 в цеху виробництва вінілхлориду (Додаток 1).

Відповідно до рішення Технічної ради (Протокол №33-18 від 22.10.2018 р., Додаток 2), наказу генерального директора №684 від 21 грудня 2018 року (Додаток 3) в цеху з виробництва хлорвінілу виробництва ПХВССіКС в період з 3 по 25 січня проводились дослідно-промислові випробування активатора M-247.

Як показали результати довготривалих випробувань активатора M247 (суміші дрібнодисперсного хлориду натрію 90% і натрієвої солі перфторованої сульфокислоти 10%), з початку випробувань від 3 січня концентрація йонів натрію

в реакторі прямого хлорування зростала протягом усього періоду випробовувань по середньому значенню з 12,5 ppm до 23 ppm на 25 січня, а після припинення подачі активатора (з 25 січня) вона зменшилась (рис.1, додаток 1) до 6 ppm станом на 30 січня.

Аналіз усередненого значення співвідношення вмісту йонів [залізо:натрій] показав, що воно також зростало протягом періоду випробовувань від 58:1 з 3 січня до 28:1 25 січня і досягло проектних значень.

Сямбатний характер зміни концентрацій йонів заліза і натрію при постійно зростаючому їх співвідношенні свідчить про позитивний вплив активатора на каталітичний комплекс (рис.1).

Аналіз якості ДХЕ в реакторі прямого хлорування R 1201B показує зростання вмісту ДХЕ з 98,9% (2 січня) до 99,3% (на 25 січня) при одночасному зменшенні кількості ТХЕ з 0,46% до 0,30 % або в 1,53 рази. Додатковий випуск ВХ призведе до зменшення його собівартості на 0,2%.

Орієнтовний економічний ефект від використання активатора М-247 становить 7 603 750 грн. без врахування затрат на придбання активатора М-247 (Додаток 1).

Після обговорення

**Технічна рада вирішила:**

1. Для визначення можливості подальшого використання активатора М-247 (виробник ТЗОВ «Інтер-Синтез», м. Борислав) на стадії прямого хлорування етилену цеху з виробництва хлорвінілу рекомендувати закупити пробну партію активатора із розрахунку тримісячної потреби для роботи двох реакторів прямого хлорування в цеху з виробництва хлорвінілу що складає 300 кг.
2. Укласти з Національним університетом «Львівська політехніка» ліцензійний договір на передачу ноу-хау «Спосіб приготування каталітичної системи для процесу прямого хлорування етилену» з метою його використання на ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ».

Голова Технічної ради

Секретар



В.Я. Оленюк

Ю.А. Курташ



ЛИСТ УЗГОДЖЕННЯ  
Засідання Технічної ради  
ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ"

Прізвище та ініціали

Підпис

Маслов Е.Ю.

Болецький О.Я.

Тодоров Ю.М.

Кучер В.В.

Гураль Б.М.

Іздрик О.І.

Бобів О.Б.

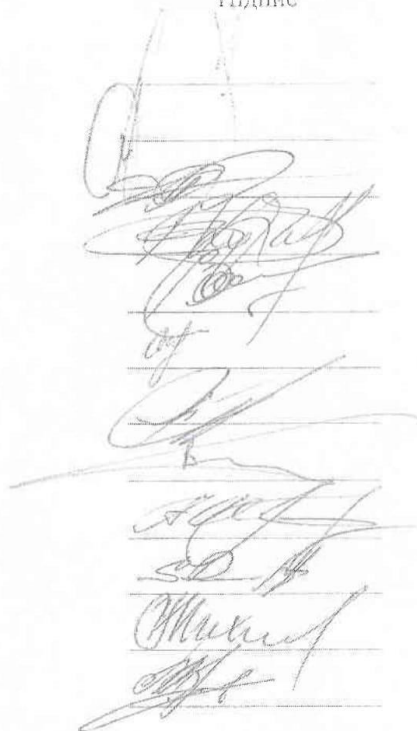
Козир В.М.

Мазур А.Р.

Созанський Р.П.

Михайлюк І.П.

Шпарій М.В.

The image shows a series of handwritten signatures in black ink on a document with horizontal lines. The signatures are arranged vertically, corresponding to the list of names on the left. The signatures vary in style, with some being more cursive and others more blocky. The names of the signatories are: Маслов Е.Ю., Болецький О.Я., Тодоров Ю.М., Кучер В.В., Гураль Б.М., Іздрик О.І., Бобів О.Б., Козир В.М., Мазур А.Р., Созанський Р.П., Михайлюк І.П., and Шпарій М.В.



## ДОДАТОК К



**Програма проведення промислових випробувань активатора M247  
на реакторах прямого хлорування R-1201A/B.**

№з/п	Заходи	Дата	Відповідальний
<b>1.</b>	<b>Підготовчі заходи</b>		
1.1	Провести розрахунок кількості хлориду заліза (III) та активатора	21.06.19	Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Начальник виробництва ПВХССІКС Созанський Р.П.
<b>2.</b>	<b>Робота з активатором</b>		
2.1	Провести завантаження реактора V-1209 хлоридом заліза (III) та активатором згідно даних лабораторії по вмісту йонів заліза і натрію в реакторі R-1201A в кількостях, необхідних для досягнення регламентних даних	з 24.06.19	Начальник цеху ВХ Савків В.С.
2.2	Подати каталізаторний розчин із реактора V-1209 в реактор R-1201A	24.06.19	Начальник цеху ВХ Савків В.С.
2.3	Через 2 год. після подачі каталізаторного розчину взяти пробу на вміст йонів заліза і натрію в реакторі R-1201A	24.06.19	Начальник цеху ВХ Савків В.С.; Начальник лабораторії Проник Л.Б.
2.4	Після аналізу провести коректування подачі кількості хлориду заліза та активатора (при необхідності)	24.06.19	Начальник цеху ВХ Савків В.С. Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Професор Старчевський В.Л.
2.5	Операції 2.1-2.4 повторити для реактора R-1201B		Начальник цеху ВХ Савків В.С.
2.6	Проведення випробувань	до 24.09.19	Начальник виробництва ПВХССІКС Созанський Р.П. Начальник цеху ВХ Савків В.С. Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В.
<b>3.</b>	<b>Опрацювання результатів випробувань</b>		
3.1	Проводити аналіз чистоти ДХЕ та кількості утворених побічних продуктів, зокрема ТХЕ.	до 24.09.19	Начальник лабораторії Проник Л.Б. Начальник цеху ВХ Савків В.С.;

3.2	Провести аналіз матеріального балансу, витрати етилену та утворених побічних продуктів хлорування у порівнянні з періодом без додавання активатора	24.09-30.09. 2019р.	Начальник виробництва ПВХССіКС Созанський Р.П. Головний технолог виробництва ПВХССіКС Михайлюк І.П. Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Професор Старчевський В.Л.
	Провести аналіз залежності вмісту ТХЕ від кількості йонів натрію (або від співвідношення залізо/натрій)	24.09-30.09. 2019р.	Начальник виробництва ПВХССіКС Созанський Р.П. Головний технолог виробництва ПВХССіКС Михайлюк І.П. Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В., Професор Старчевський В.Л.
3.3	За результатами промислових випробувань скласти звіт та надати його на розгляд технічній раді	07.10.2019р.	Начальник виробництва ПВХССіКС Созанський Р.П. Головний технолог виробництва ПВХССіКС Михайлюк І.П. Заступник начальника ВДВ Шпарій М.В. Заступник генерального директора з виробництва Болецький О.Я.

**Розробив:**

Заступник начальника ВДВ

Шпарій М.В.

**Погоджено:**

Начальник виробництва ПВХССіКС

Созанський Р.П.

Головний технолог виробництва ПВХССіКС

Михайлюк І.П.

Заступник генерального директора з виробництва

Болецький О.Я.

Начальник цеху аналітичного контролю

Паньо О.І.

Заступник начальника технічного відділу

Андрій А.Б.