

## ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ХЛОРУВАННЯ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ВІНІЛХЛОРИДУ

© Закржевський О.Ю., Курта С.А., Хабер М.В., 2005

Досліджено процес хлорування легкокиплячих та висококиплячих хлороорганічних відходів виробництва 1,2-дихлороетану і вінілхлориду. Показано можливість використання хлорованих легкокиплячих відходів у процесі виробництва чотирехлористого вуглецю і перхлоретилену.

The process of chlorination of low-boiling and high-boiling chlororganic waste production of 1,2-dichlorethane and vinyl chloride has been investigated. A possibility of using chlorinated low-boiling chlororganic waste in the processes of obtaining carbon tetrachloride and perchloroethylene has been shown.

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Хлороорганічні відходи (ХОВ) виробництва вінілхлориду і 1,2-дихлороетану утворюються при прямому і окислювальному хлоруванні і виділяються на стадії ректифікації і обезводнення 1,2-дихлоретана. Це складна важкороздільна суміш хлоровуглеводнів, які згідно з чинною технологією утилізуються спалюванням з використанням природного газу. При цьому втрачається вся вуглецева сировина, паливо [1], а соляна кислота, яка виділяється, забруднена хлороорганічними сполуками.

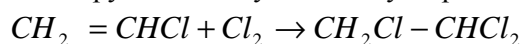
В умовах стрімкого зростання цін на нафту стає доцільними розробка способів утилізації ХОВ, які б дозволили зберегти вуглецеву сировину (і хлор). Зростає значення процесів, що дають змогу одержати з ХОВ цінні хлорпродукти. Існують процеси, що дозволяють одержувати за порівняно низьких температур корисні хлороорганічні продукти (перхлоретилен та інші) і хлористий водень. Це процеси хлорінолізу та оксіхлорінолізу [2, 3].

На калузькому концерні Оріана експлуатувався процес фірми Спейшем виробництва перхлоретилену (ПХЕ) і чотирехлористого вуглецю (ЧХВ) методом високотемпературного хлорування вуглецевої сировини за температури 565–585 °С, в якому як вуглецева сировина можуть бути використані рідкі хлоровуглеводні. Це виробництво на сьогоднішній день зупинено через нерентабельність. З метою перевірки можливості утилізації основної частини ХОВ виробництва вінілхлориду їх вичерпним хлоруванням на цій установці проведена ця робота.

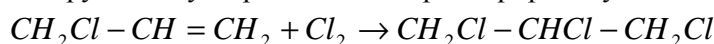
**Обговорення результатів.** Наявність ненасичених вуглеводнів заважає використанню ХОВ як вуглеводневої сировини у виробництві чотирехлористого вуглецю і перхлоретилену. Хлоруванням ненасичених сполук можна перевести їх у насичені сполуки.

Хімізм хлорування ненасичених вуглеводнів такий:

Вінілхлорид (ВХ): реакція хлорування відбувається з утворенням 1,1,2-трихлоретану:



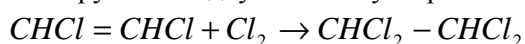
Хлористий аліл хлорується з утворенням 1,2,3-трихлорпропану:



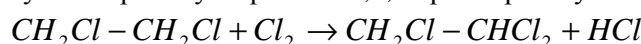
Хлоропрен хлорується з утворенням 1,2,4-трихлор-2-бутена і 2,3,4-трихлор-1-бутена:



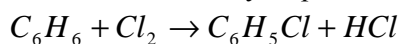
Транс-1,2-дихлоретилен: хлорування відбувається з утворенням 1,1,2,2-тетрахлоретану:



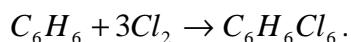
1,2-дихлоретан реагує з хлором з утворенням 1,1,2-трихлоретану:



Бензол: з хлором вступає в реакції заміщення з утворенням хлорбензола:



можлива реакція приєднання:



Хлорування легкокиплячих та висококиплячих ХОВ проводилось на лабораторній установці, зібраній в склі.

З метою пошуку оптимальних умов процесу проводилось змінювання таких параметрів: кількість хлору; швидкість подачі хлору; час контакту.

Визначення впливу хлора на склад ХОВ.

Розрахунок кількості хлора, необхідного для хлорування ненасичених сполук у кубових відходах, проводився стехіометрично, наприклад, враховуючи вміст хлоропрену в легкокиплячих ХОВ після їх конденсації. Для інтенсифікації реакції хлорування хлоропрену в реакційну зону вводили як каталізатор залізну стружку в кількості 10 % від маси легкокиплячих сполук.

Вихідні дані для дослідів хлорування:

- об'єм рідких ХОВ – 100 мл;
- температура вихідної суміші – кімнатна;
- вміст хлоропрену у вихідній суміші – 8,7 %

Час подачі хлору: 1-й дослід – 5 хв; 2-й дослід – 25 хв; 3-й дослід – 60 хв.

Швидкість подачі хлору: 1-й дослід – 625 мл/хв; 2-й дослід – 125 мл/хв; 3-й дослід – 52 мл/хв.

Дані, одержані по 3-х дослідів із хлорування легкокиплячих ХОВ ректифікаційної колони (р.к.) С-401[1] зведено в таблицю.

Зміна складу ХОВ в результаті хлорування (ректифікаційна колона С-401)

Назва компонента	Одиниці вим., мас. %	Вміст			
		До хлорування	Після хлорування, хв		
			5	25	60
1. Вінілхлорид		9,38	0,1241	0,0060	0,1347
2. Хлористий етил		0,1508	0,0514	0,0322	0,0170
3. 1,1,-дихлоретилен		2,24	0,5810	0,3076	0,288
4. Хлоропрен		8,69	0,8033	0,8514	1,50
5. ЧХВ + 1,1ДХЕ		17,98	10,48	10,45	11,85
6. Бензол		0,9341	1,01	0,3657	–
7. 1,1,2-ТХЕ-лен + цис-1,2ДХЕ-лен		2,24	1,40	1,41	3,30
8. Хлороформ		14,18	15,93	15,63	15,20
9. 1,2-ДХЕ		44,25	54,893	58,921	59,788
10. Σх		–	0,0895	0,0236	0,0185
11. Хлорбензол		–	0,0030	0,4454	1,59
12. 1,1,2-ТХЕ-ан + 1,1,1,2тетрахлорпропан		–	4,42	4,61	5,82
13. Σх		–	0,5061	0,1438	2,2334
14. 1,2,3-трихлорпропан		–	1,27	1,75	–
15. 1,1,2,2-тетрахлоретан		–	0,8714	0,8714	0,8137
16. Хлоренс		–	1,15	1,09	0,1439
17. Σх		–	2,3744	2,240	2,4425

Температура реакційної суміші під час хлорування збільшувалась приблизно на 50 °С від вихідної температури.

З даних, одержаних хроматографічним аналізом продуктів хлорування, випливає, що під час хлорування одержуються продукти з температурою кипіння вище ніж у 1,2-дихлоретана в кількості: 1-й дослід – 10,7 %; 2-й дослід – 11,2 %; 3-й дослід – 13,4 %.

При цьому в вихідній суміші хлорованих ненасичених сполук було тільки 10,9 % (2,2 % – 1,1-дихлоретилену і 8,7 – хлоропрену). Вінілхлорид в умовах дослідів в основному втрачався, у зв'язку з великою леткістю цієї речовини. Під час хлорування переважно утворюються такі сполуки: 1,2-дихлоретан, 1,1,2-трихлоретан, 1,1,1,2-тетрахлорпропан, 1,2,3-трихлорпропан і хлорекс (рис. 2, 5). Збільшення часу хлорування призводить до перехлорування, що небажано у зв'язку з можливими процесами хлорування по заміщенню і появи надлишкової кислотності реакційної суміші.

Отже, з дослідів по хлоруванню легких ХОВ випливає, що подача хлору в кількості 626 мл/хв і співвідношення хлору до хлоропрену в пробі як 1:1 забезпечує достатнє облагородження фракції С-401 (рис. 1) для її подачі і переробки в діючому виробництві перхлорвуглеводнів.

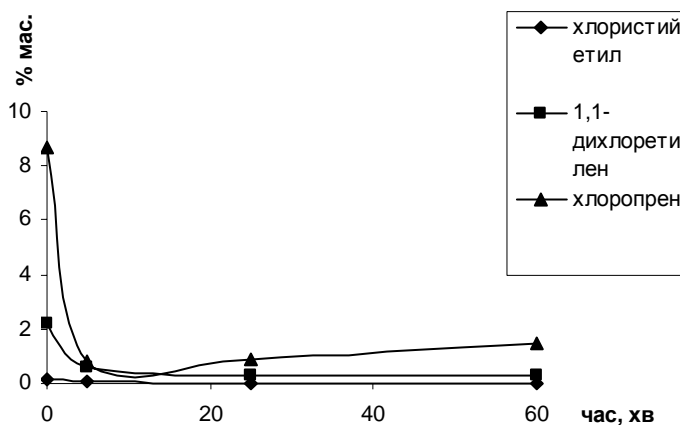


Рис. 1. Зміна складу легкокиплячих ХОВ ректифікаційної колони С-401 під час хлорування

Враховуючи графіки, зображені на рис. 1, видно, що легкокиплячі ХОВ ректифікаційної колони С-401 хлоруються задовільно, в основному перетворюючись в 1,2-дихлоретан, кількість якого зростає (рис. 2).

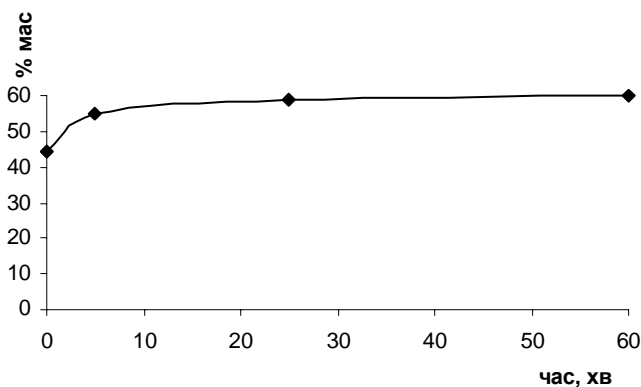


Рис. 2. Зміна вмісту 1,2-ДХЕ в ХОВ р.к. С-401 під час хлорування

Для оцінки можливості використання продуктів ректифікаційної колони С-402 [1] проводили хлорування суміші легкокиплячих після ректифікаційної колони С-402 і високикипаючих ХОВ після вакуумної ректифікаційної колони С-403 [1], відношення компонентів як 1:1.

Вихідні дані для хлорування: об'єм рідких хлорорганічних відходів – 100 мл; час подачі хлору – 10 хв; об'єм хлору на хлорування – 1306 мл; швидкість подачі хлору – 130,6 мл/хв.

Необхідний об'єм хлору визначався стехіометричним розрахунком по вмісту хлоропрену і фактично приймався надлишок, який дорівнює 50 % від розрахованої кількості. Аналіз одержаних

даних показує, що в прийнятих умовах хлорування склад суміші з температурою кипіння після 1,2-дихлоретану практично не змінюється, а легкі ненасичені сполуки хлоруються задовільно.

Аналіз одержаних даних показує, що в прийнятих умовах хлорування склад сумішей з температурою кипіння після 1,2-дихлоретану (рис. 5) (1,1,2-ТХЕ-трихлоретан) практично не змінюється, а легкі ненасичені сполуки (рис. 4) хлоруються задовільно. Вміст хлоропрену (рис. 3) після обробки зменшився в 10 разів

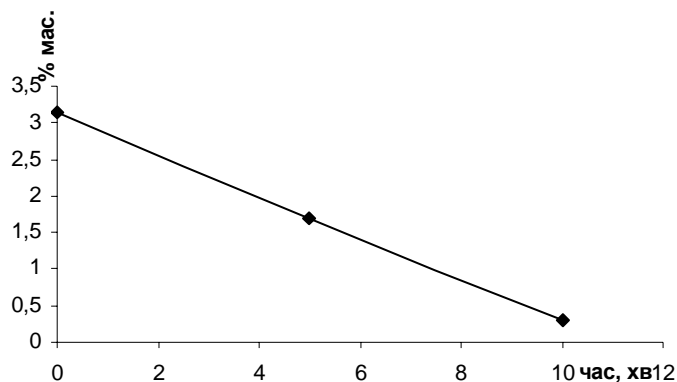


Рис. 3. Зміна вмісту хлоропрена в ХОВ кубу р.к. С-402 під час хлорування

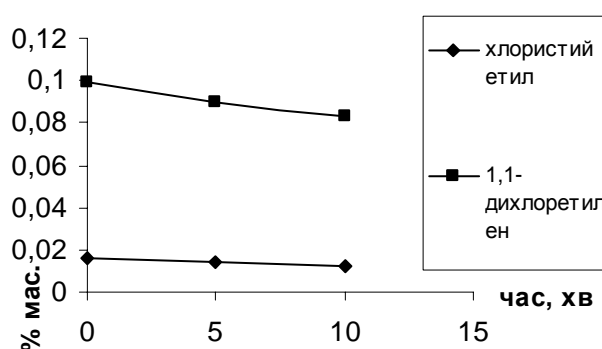


Рис. 4. Зміна вмісту легкокиплячих ХОВ кубу р.к. С-402 під час хлорування

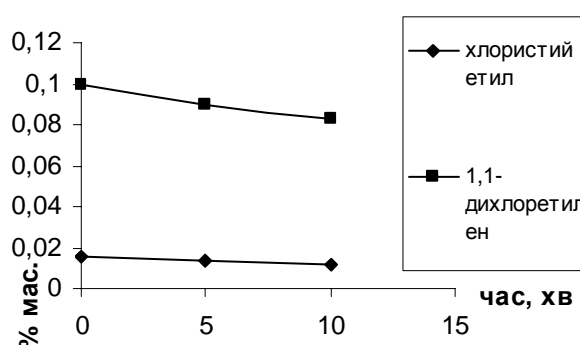


Рис. 5. Зміна вмісту висококиплячих ХОВ кубу р.к. С-402 під час хлорування

Надалі проводили хлорування висококиплячих ХОВ кубу р. к. С-403.

Вихідні дані для хлорування: об'єм рідких хлорорганічних відходів – 100 мл; час подачі хлору – 2 хв; об'єм хлору на хлорування – 2000 мл; швидкість подачі хлору – 1000 мл/хв.

З одержаних даних випливає, що хлорування суттєвого впливу на склад висококиплячих кубових ХОВ з вакуумної ректифікаційної колони С-403 не чинить.

**Висновки.** Враховуючи одержані результати, які подані в таблиці та на рис. 1–5, можна зробити висновок про можливість використання дохлорованих легкокиплячих ХОВ із стадій виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ під час одержання ЧХВ і ПХЕ.

Обробка хлором не чинить суттєвого впливу на склад висококиплячих ХОВ, однак при сумісній переробці всіх ХОВ в суміші вона може бути рекомендована. У результаті проведених досліджень можна рекомендувати спосіб дохлоровування легкокиплячих ХОВ з ректифікаційних колон С-401 і С-402 основного виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ як один із способів зменшення ненасичених ХОВ в відходах та збільшення кількості 1,2-ДХЕ і 1,1,2-трихлоретану, які можна повернути в процес виробництва ВХ, ЧХВ і ПХЕ.

*1. Постійний технологічний регламент № В-35/95 цеху з виробництва хлорвінілу Кн. 1. – 1995. – С. 169. 2. Дубовой Л.И., Адитайс Э.Р., Берлин Э.Р., Трегер Ю.А. // Химическая промышленность. – 1982. – № 11. – С. 18–19. 3. Промышленные хлорорганические продукты: Справочник / Под ред. Л.А. Ошина. – М.: Химия, 1978.*