Федеральное государственное унитарное предприятие
«Научно-исследовательский институт «Синтез» с КБ

**Флид Марк Рафаилович**

**Ресурсосберегающие, сбалансированные по хлору технологии
получения винилхлорида из этан-этиленового сырья**

1. Технология органических веществ.

**Диссертация**

на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант доктор химических наук, профессор

Ю.А.Трегер

Москва, 2002 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Введение *-4*

1. [Литературный обзор 9](#bookmark5)
	1. [Оксихлорирование этилена 9](#bookmark6)
		1. Общая характеристика оксихлорирования 9
		2. Термодинамика процессов оксихлорирования 10
		3. Катализаторы оксихлорирования этилена 12
		4. Кинетика и механизм реакции оксихлорирования этилена 18
		5. [Приготовление катализаторов оксихлорирования этилена 29](#bookmark45)
		6. Технологическое оформление процессов оксихлорирования этилена 35
		7. Высокотемпературное оксихлорирование этилена 50
	2. [Каталитическое дегидрохлорирование ди-и полихлорэтанов 52](#bookmark15)
	3. [Оксихлорирование этана 56](#bookmark16)
	4. [Г идродехлорирование хлорзамещенных углеводородов 63](#bookmark19)
		1. Активность и селективность катализаторов гидродехлорирования 66
		2. Дезактивация и стабильность катализаторов гидродехлорирования 71
		3. Механизм каталитического гидродехлорирования 75
2. [Постановка задачи исследования 81](#bookmark23)

Экспериментальная часть.

1. [Методика проведения экспериментов и анализов 83](#bookmark25)
2. Окислительное хлорирование этилена . .109
	1. Исследование процесса оксихлорирования этилена в псевдоожиженном

слое катализатора. Выбор оптимального катализатора 109

* 1. Исследование условий образования побочных продуктов в

[процессе оксихлорирования этилена 137](#bookmark33)

* 1. Исследование влияния содержания меди в катализаторе на показатели

[процесса оксихлорирования этилена 162](#bookmark41)

* 1. Дезактивация промышленных катализаторов оксихлорирования этилена 168
	2. Расчет режимов работы промышленного реактора оксихлорирования

этилена. Оценка влияния гидродинамических условий 184

* 1. Принципиальная технологическая схема процесса оксихлорирования этилена

с использованием концентрированного кислорода в качестве окислителя 202

* 1. Разработка процесса приготовления катализатора оксихлорирования этилена.. .206
1. Окислительное хлорирование этилена, совмещенное с пиролизом
2. [дихлорэтана 212](#bookmark78)
3. Исследование процесса каталитического дегидрохлорирования
	1. д ихл орэтана 213
4. Исследование процесса оксихлорирования этилена, совмещенного

с дегидрохлорированием 1,2-дихлорэтана 228

1. Принципиальная технологическая схема опытно-промышленной

установки получения винилхлорида с совмещением процессов оксихлорирования этилена и дегидрохлорирования дихлорэтана 244

1. Исследование процесса каталитического дегидрохлорирования
2. тетрахлорэтана. 246
3. Принципиальная технологическая схема производства трихлорэтилена и винилиденхлорида из 1,1,2-трихлорэтана-

отхода производства винилхлорида 251

1. Исследование процесса переработки хлорорганических отходов производства

винилхлорида методом каталитического гидродехлорирования 256

* 1. Выбор каталитической системы процесса гидродехлорирования основных

компонентов хлорорганических отходов производства винилхлорида 256

* + 1. Стабильность работы палладиевых катализаторов 259
		2. Стабильность работы никелевых катализаторов 263
	1. Определение оптимальных условий реакции гидродехлорирования

ди- и трихлорзамещенных углеводородов этан-этиленового ряда 265

* 1. [Определение основных кинетических параметров реакций гидродехло­рирования ди- и трихлорзамещенных парафинов и олефинов С2 281](#bookmark107)
	2. [Расчет реактора гидродехлорирования хлорорганических отходов (ХОО) 290](#bookmark111)
	3. Принципиальная технологическая схема процесса каталитического гидродехлорирования хлорорганических отходов производства

винилхлорида 294

1. [Окислительное хлорирование этана 299](#bookmark53)
	1. Принципиальная технологическая схема процесса получения

винилхлорида из этана 305

1. Основные результаты промышленной эксплуатации

процесса оксихлорирования этилена ...307

1. Выводы 313
2. Литература 316

**Введение.**

Винилхлорид относится к наиболее распространенным продуктам органического синтеза. Его мировое производство в 2001 г. достигло 28 млн.тонн. Практически весь производимый винилхлорид используется для получения поливинилхлорида - одного из важнейших полимерных материалов.

Продукты из поливинилхлорида характеризуются долговечностью, стойкостью к климатическим условиям, низкой воспламеняемостью и простотой ухода. Важнейшей областью применения поливинилхлорида является строительная промышленность, в которой он используется для производства труб газо- и водопроводов, профилей окон, жалюзей и дверей, покрытий полов, обоев, а также для облицовки фасадов и потолков. Всего строительная промышленность потребляет до 60% производимого поливинилхлорида.

Другой важной областью использования поливинилхлорида являются упаковочные материалы, кабельная изоляция, мешки для хранения крови в медицинской промышленности и др.

По объему производства полимерных материалов поливинилхлорид занимает второе место после полиэтилена, что доказывает его важнейшую роль в инфраструктуре мирового промышленного производства.

Динамика роста производства поливинилхлорида имеет явно выраженную позитивную тенденцию. В таблице 1 представлены данные по относительному росту потребности в поливинилхлориде в различных регионах земного шара в 1993-99 и 2000-2005 г. г.

1. ВЫВОДЫ.

Разработаны научные основы промышленных процессов получения винилхлорида из этан-этиленового сырья с использованием метода окислительного хлорирования. Сформулированы основные принципы проведения процесса окислительного хлорирования этилена с использованием кислорода в качестве окислителя, на основании которых осуществлена его промышленная реализация.

Исследованы основные закономерности процесса оксихлорирования этилена в псевдоожиженном слое катализатора. Сформулирован и реализован системный подход к критерии выбору оптимального катализатора процесса. Показано, что наряду с физико­механическими характеристиками важную роль играют поверхностные структуры, образующиеся при взаимодействии хлорида меди с носителем AI2O3 - как при приготовлении катализатора, так и в ходе процесса оксихлорирования.

Изучены кинетические параметры процесса оксихлорирования этилена. Показано, что скорость реакции является функцией концентраций этилена и кислорода. Предложен механизм протекания процесса. Сформулированы причины потери катализатором активности в режиме работы с избыточным содержанием хлористого водорода за счет образования неактивных комплексов последнего с однохлористой медью. Предложен способ и механизм восстановления активности «закисленного» катализатора. Исследованы закономерности образования побочных продуктов в процессе оксихлорирования этилена. Показано, что оксиды углерода образуются в результате окисления как этилена, так и дихлорэтана, причем дихлорэтан окисляется с большей скоростью по сравнению с этиленом. Установлено, что селективность процесса зависит от содержания диоксида и монооксида углерода в реакционной смеси. Показано, что активность катализатора в целевой реакции оксихлорирования этилена коррелируется с его активностью в реакции окисления СО до СОг- Определены относительные значения скоростей реакций образования оксидов углерода по различным маршрутам. Предложен механизм реакций глубокого окисления.

Исследованы кинетические и технологические параметры образования 1,1,2- трихлорэтана - побочного хлорорганического продукта в процессе оксихлорирования этилена. Показано, что 1,1,2-трихлорэтан образуется путем последовательных превращений, включающих стадию дегидрохлорирования

1. дихлорэтана. Скорость этой реакции минимизируется за счет использования

катализатора с минимальным содержанием меди на внешней поверхности зерна, а также при увеличении содержания диоксида углерода в системе. Предложена схема образования ряда побочных продуктов - хлороформа, четыреххлористого углерода и хлорали - в процессе оксихлорирования этилена.

1. Исследовано влияние содержания меди в катализаторе оксихлорирования этилена на показатели процесса. Показано, что удельная активность катализатора в основной реакции оксихлорирования этилена проходит через максимум, соответствующий концентрации меди на уровне 4-4,2 *%* мае. Установлено, что увеличение содержания меди ведет, с одной стороны, к увеличению соотношения СОг/СО в продуктах реакции, с другой стороны, к увеличению выхода побочных продуктов, в частности, оксидов углерода и 1,1,2-трихлорэтана.
2. Исследован процесс дезактивации катализатора оксихлорирования этилена соединениями железа и серы. Показано, что увеличение содержания железа в катализаторе ведет к снижению его активности и, одновременно, к увеличению выхода побочных продуктов глубокого окисления. Установлено, что реакции окисления катализируются железом, находящимся на внешней поверхности зерна катализатора. Активность железа в этих реакциях примерно на порядок превышает активность меди. Показано, что предельное содержание железа в катализаторе не должно превышать 0,3-0,4 % мае.

Исследован процесс дезактивации катализатора диоксидом серы. Показано, что ухудшение эксплуатационных свойств катализатора связано со взаимодействием диоксида серы с координационной связью Си—Ю в катализаторе, в результате чего активность меди в несвязанном состоянии резко снижается. Предложен способ частичного восстановления активности катализатора путем обработки его раствором хлорида бария.

1. На основании полученных результатов проведен расчет промышленного реактора и оптимальных материальных потоков процесса оксихлорирования этилена с использованием кислорода в качестве окислителя. Разработана принципиальная технологическая схема процесса.
2. Проведены исследования и разработан процесс приготовления катализатора оксихлорирования этилена с использованием сушилки фонтанирующего слоя. Показано, что структурные и эксплуатационные характеристики полученного катализатора приближаются к оптимальным. Разработаны рекомендации для промышленного осуществления метода.
3. Исследованы основные закономерности процессов каталитического дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана и 1,1,2,2-тетрахлорэтана. Показано, что наиболее активными и селективными системами, обеспечивающими максимальный выход, соответственно, винилхлорида и трихлорэтилена, являются катализаторы, содержащие хлорид цезия на силикагеле или сибуните. Установлено, что наличие кислотных центров на поверхности катализатора ведет к снижению селективности образования целевых продуктов за счет протекания реакции дехлорирования хлоралифатических соединений. Показано, что скорость реакций дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана и 1,1,2,2-тетрахлорэтана описывается уравнением первого порядка по исходному хлоргулеводороду.
4. Исследован совмещенный процесс оксихлорирования этилена и дегидрохлорирования дихлорэтана в присутствии бифункционального цезий­медного катализатора. Определены оптимальные условия, обеспечивающие максимальный выход винилхлорида, а также кинетические параметры процесса. Показано, что катализатор сохраняет стабильность в течение, по крайней мере, 200 часов.
5. Разработаны принципиальные технологические схемы прцессов получения

винилхлорида с совмещением реакций оксихлорирования этилена и дегидрохлорирования дихлорэтана в одном реакторе, и совместного получения трихлорэтилена и винилиденхлорида путем каталитического дегидрохлорирования

1. тетрахлорэтана и 1,1,2-трихлорэтана как отходов производства

винилхлорида.

1. Исследован процесс переработки хлорорганических отходов производства винилхлорида методом каталитического гидродехлорирования. Показано, что использование никель-хромового катализатора позволяет полностью переработать основные компоненты отходов - 1,2-дихлорэтан, 1,1,2-трихлорэтан, 1,2- дихлорэтилены, трихлорэтилен - с селективным получением этилена. Установлено, что скорость реакций гидродехлорирования подчиняется уравнению 1-го порядка по водороду и не зависит от концентрации хлоруглеводорода. Предложен механизм реакций гидродехлорирования хлоруглеводородов С2, предполагающий мультиплетный отрыв атомов хлора от молекулы органического соединения. Показано, что катализатор сохраняет высокую стабильность в течение не менее 100 часов и может быть подвергнут реактивации.
2. Разработана принципиальная технологическая схема процесса гидродехлорирования отходов производства винилхлорида с селективным получением этилена и хлористого водорода и возвратом их на переработку в процессе окислительного хлорирования этилена. Реализация процесса позволит в 5­6 раз снизить количество отходов производства, направляемых на термообезвреживание.
3. Исследованы основные параметры процесса получения винилхлорида методом окислительного хлорирования этана в присутствии цезиймеднокалиевого катализатора. Показано, что выход винилхлорида достигает 42%, а суммарный выход винилхлорида и этилена - 80% в расчете на прореагировавший этан. Определены кинетические параметры реакций дегидрохлорирования этилхлорида и дихлорэтана в условиях процесса оксихлорирования этана. Полученные результаты позволяют полностью сбалансировать по хлору технологический процесс получения винилхлорида.
4. Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения винилхлорида из этана, включающая утилизацию хлорорганических отходов методом каталитического гидродехлорирования. Реализация процесса в промышленном масштабе позволит на 30% снизить себестоимость винилхлорида за счет использования более дешевого сырья.

На основании проведенных исследований впервые в России создан промышленный процесс оксихлорирования этилена с использованием концентрированного кислорода мощностью 120 тыс.т дихлорэтана в год в структуре производства винилхлорида по сбалансированной схеме. Результаты исследований подтверждены данными промышленной эксплуатации.