

СБАЛАНСИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ В ПРОМЫШЛЕННОМ ХЛОРОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

*Ю.А. Трегер, профессор

*Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез»

Н а конкретных примерах получения многотоннажных продуктов хлорорганического синтеза (винилхлорида, хлорметанов, перхлорэтилена) рассмотрены подходы и методология создания сбалансированных технологических схем, где максимально используется сырье – хлор и углеводороды, перерабатываются отходы и утилизируется тепло для разделения получаемых продуктов.

Ключевые слова: хлорорганический синтез, технологические схемы, «внутренние» и «внешние» схемы.

Сбалансированность технологических процессов в промышленном органическом и нефтехимическом синтезе является целью практически всех химиков-технологов-исследователей, проектировщиков, технологов-производственников. Под сбалансированностью в широком смысле слова необходимо понимать полное использование сырья, энергии, отходов.

В промышленном хлорорганическом синтезе под сбалансированностью процессов

понималось использование хлора в виде хлористого водорода в реакциях оксихлорирования или гидрохлорирования. Автором были введены понятия «внутренних» и «внешних» сбалансированных схем, где использование хлористого водорода осуществлялось в одной технологической схеме, например, при производстве винилхлорида из дихлорэтана и ацетилена либо из этилена («внутренняя» схема, рис. 1, 2):

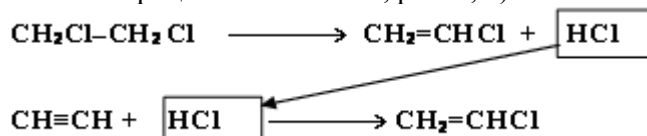


Рис. 1. «Внутренняя» схема.

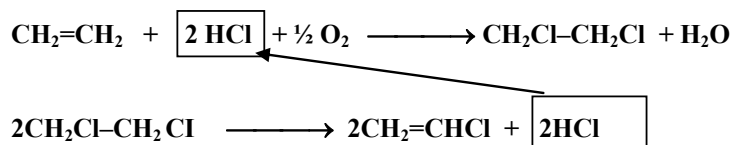


Рис. 2. «Внутренняя» схема.

а также в разных технологических процессах, например, в случае получения винилхлорида гидрохлорированием аце-

тилена хлористым водородом, отходящим от производства хлорметанов («внешняя» схема, рис. 3).

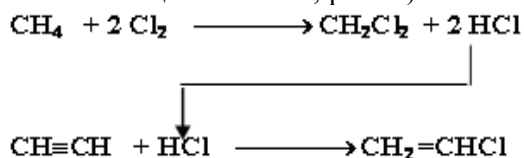


Рис. 3. «Внешняя» схема.

Наиболее типичным и распространенным примером **сбалансированной по хлору** схемы является производство **винилхлорида из этилена** (рис. 4).

В основу процесса положены три основные химические реакции:

- прямое хлорирование этилена до дихлорэтана;
- окислительное хлорирование этилена до

дихлорэтана;

- пиролиз дихлорэтана до винилхлорида.

Ключевой стадией в производстве винилхлорида сбалансированным методом является окислительное хлорирование этилена. Все промышленные процессы оксихлорирования этилена могут быть, в целом, разделены по двум основным признакам: проведение процесса в неподвижном или кипя-

щем слое катализатора и использование в качестве окислителя концентрированного кислорода или кислорода воздуха. В настоящее время

большинство крупнейших мировых производителей винилхлорида используют процесс в кипящем слое с использованием кислорода.



Рис. 4. Получение винилхлорида из этилена по сбалансированной схеме.

Достоинства этого процесса заключаются в простоте аппаратного оформления, эффективной системе отвода тепла, высокой производительности агрегатов единичной мощности. Неизбежный в ходе эксплуатации небольшой унос катализатора из реактора компенсируется периодической подпиткой свежим катализатором. Катализатор является одним из важнейших факторов, обуславливающих высокие технико-экономические показатели процесса. В связи с этим разработанная технология основывалась на детальном исследовании кинетических и технологических параметров процесса оксихлорирования этилена, а также зависимости данных параметров от строения катализатора.

В результате на основании разработанной технологии и выданных данных для проектирования было построено производство винилхлорида на Стерлитамакском ОАО «Каустик» мощностью 135 тыс. тонн в год, пуск которого осуществлен в декабре 1996 – январе 1997 гг. Цех работает стабильно в течение всех лет.

Основным методом получения **хлорметанов** является термическое хлорирование метана хлором в полых реакторах (в объеме). Главным недостатком метода является то, что не менее половины реакционного хлора идет на образование побочного (абгазного) хлористого водорода, часто выпускаемого в виде абгазной соляной кислоты, реализация которой ограничена.

При использовании хлористого водорода в синтезе хлористого метила из метанола полученный хлористый метил хлорируют с целью получения хлорметанов с большим содержанием хлора. Выделившийся при этом хлористый водород после отделения от хлорметанов может быть использован (частично или полностью – в зависимости от степени хлорирования хлористого метила) в

реакции взаимодействия с метанолом:

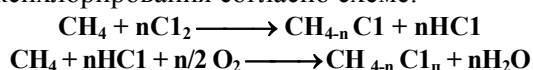


Благодаря высокой степени использования хлора и простоте технологии этот метод производства хлорметанов получил широкое распространение. Однако он отличается использованием более дорогого, по сравнению с метаном, сырья – метанола, а также неполным балансом по хлористому водороду.

Поэтому с целью полного использования хлора наиболее эффективной является переработка абгазного хлористого водорода в хлорметаны методом окислительного хлорирования метана. Суть процесса заключается в том, что реакционный газ хлорирования, содержащий избыток метана и хлористый водород, без выделения хлорметанов смешивается с кислородом и пропускается через катализатор оксихлорирования. Этот метод позволяет осуществить как расширение действующих, так и создание новых производств хлорметанов из метана. Использование тепла реакций прямого и окислительного хлорирования для получения пара и выделения из продуктов реакций реакционной воды приводит к снижению энергозатрат.

Разработанный процесс получения хлорметанов из метана сбалансированным по хлору методом состоит из двух стадий: хлорирования метана в объеме и окислительного хлорирования реакционного газа в присутствии кислорода и катализатора.

Сбалансированность процесса по хлору достигается благодаря тому, что побочный хлористый водород, образующийся на стадии прямого хлорирования, используется в качестве хлорирующего агента на стадии оксихлорирования согласно схеме:



Целевыми продуктами процесса являются хлористый метилен и хлороформ. Хлористый метил не выделяется в качестве товарного продукта (хотя такая возможность имеется), а направляется в рецикл. Процесс ориентирован на преимущественное получение хлороформа, однако при необходимости соотношение получаемых хлорметанов может варьироваться в достаточно широких пределах.

Процесс окислительного хлорирования метана отработан в лабораторном и опытно-промышленном масштабах. Подобран высокоэффективный и селективный катализатор, представляющий собой смесь хлоридов меди, никеля и лантана, нанесенную на пористый носитель.

Термин «сбалансированность» в промышленном хлорорганическом синтезе должен распространяться также на использование

углеводородного сырья и энергии.

При этом **сбалансированность по углероду** достигается полным или максимально возможным возвратом отходов в технологический цикл. Это может быть реализовано, в частности, путем селективного гидродехлорирования образовавшихся хлорорганических отходов в исходный углеводород и хлористый водород.

Например, переработка хлорорганических отходов производства винилхлорида селективным гидродехлорированием с получением смеси этана и этилена с преимущественным образованием последнего дает возможность создать максимально возможную «внутреннюю» сбалансированную схему с рециклом газа, содержащего этилен – этан – хлористый водород, на стадию окислительного хлорирования этилена (рис. 5).

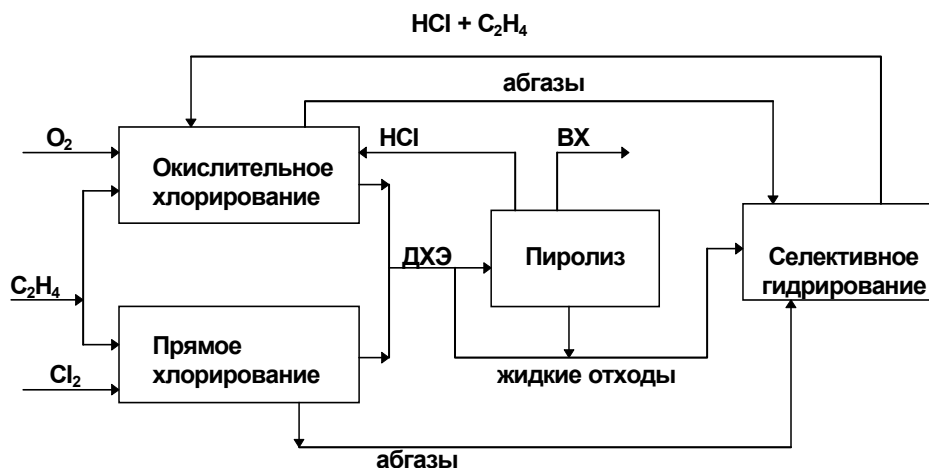


Рис. 5. Получение винилхлорида с полной переработкой отходов по сбалансированной схеме.

Аналогичный процесс, предлагаемый для переработки отходов производства эпихлоргидрина с получением пропиленсодержащего газа, дает возможность создать сбалансированную схему по углеводородному сырью и «внешнюю» сбалансированную схему по хлорному сырью с использованием хлористого водорода для получения винилхлорида из ацетилена или хлористого метила из метанола.

Одним из путей **использования абгазной соляной кислоты** является переработка ее при оксихлорировании, в частности, в высокотемпературных процессах получения хлорорганических растворителей из различных видов углеводородного сырья, и, в первую очередь, отходов хлорорганических производств. Кроме того, соляная кислота получается и в самих процессах высокотемпературного оксихлорирования. Организацией ее рецикла в реактор можно добиться

практически 100% конверсии хлористого водорода и создать **сбалансированные по хлору и по углеводороду** экологически чистые процессы получения растворителей.

Наибольший интерес представляет использование соляной кислоты в процессах оксихлорирования, осуществляемых в реакторах со стационарным слоем катализатора, реализация которых осложнена высокими тепловыми эффектами и перегревами зоны катализатора.

Оксихлорирование полихлоридов C_2 и C_3 является высокоэкзотермичным процессом и сопровождается горением хлоруглеводородного сырья. Тепловой эффект в значительной степени зависит от состава сырья. При переработке отходов производства винилхлорида и эпихлоргидрина тепловой эффект процесса (с учетом горения) можно оценить в 500-1000 кДж/моль для оксихлорирования полихлоридов C_2 и в 1000-

2000 кДж/моль для оксихлорирования хлоридов C_3 . В связи с этим в стационарном слое катализатора даже при интенсивном внешнем теплосъеме и наличии в системе значительного количества инертных (использование в качестве окисляющего агента воздуха) возникают зоны значительных местных перегревов, что в условиях промышленного производства может усложнить управление процессом, привести к ограничению нагрузок на реактор и интенсифицировать процесс горения.

Было проведено изучение возможности использования соляной кислоты в процессе получения хлорорганических растворителей методом высокотемпературного оксихлорирования полихлоридов C_2-C_3 . Исследование включало лабораторные работы с подбором эффективной каталитической системы, оптимальных условий проведения процесса, решением ряда других вопросов и опытную отработку процесса.

Применение соляной кислоты в процессе оксихлорирования полихлоридов C_2-C_3 не потребовало разработки принципиально новых каталитических систем. Процесс успешно осуществлялся на катализаторах, разработанных для процесса с использованием хлористого водорода. Наиболее пригодными оказались каталитические системы $SiCl_2-KCl$ /носитель с ограниченной поверхностью. Содержание каталитически активных компонентов и носитель варьировали в зависимости от вида перерабатываемого хлоруглеводородного сырья, хотя была показана возможность переработки сырья различного состава на одних и тех же катализаторах.

Ниже представлены полученные лабораторные результаты при окислительном хлорировании соляной кислотой 1,2-дихлорэтана и 1,2,3-трихлорпропана на катализаторе $CuCl_2 + KCl$ на носителе при температуре $400^\circ C$ и времени контакта 20 с:

Продукт	Выход за один проход, масс. %	
	$C_2HCl_3 + C_2Cl_4$	$CO + CO_2$
Дихлорэтан	60-70	5-7
Трихлорпропан	60-70	20-25

Если использовать соляную кислоту в испаренном виде, то происходит выравнивание температуры практически по всему слою катализатора за счет съема тепла водяным паром (рис. 6).

Сбалансированность процесса по теплу может достигаться различными методами. Использование тепла реакции для целей выделения или разделения продуктов

является наиболее распространенным и освоенным в промышленности. В хлорной промышленности такие процессы реализованы в производствах перхлорэтилена, дихлорэтана, полихлорпропенов. Нами разработаны и предложены аналогичные решения для производства винилхлорида пиролизом дихлорэтана и другие.

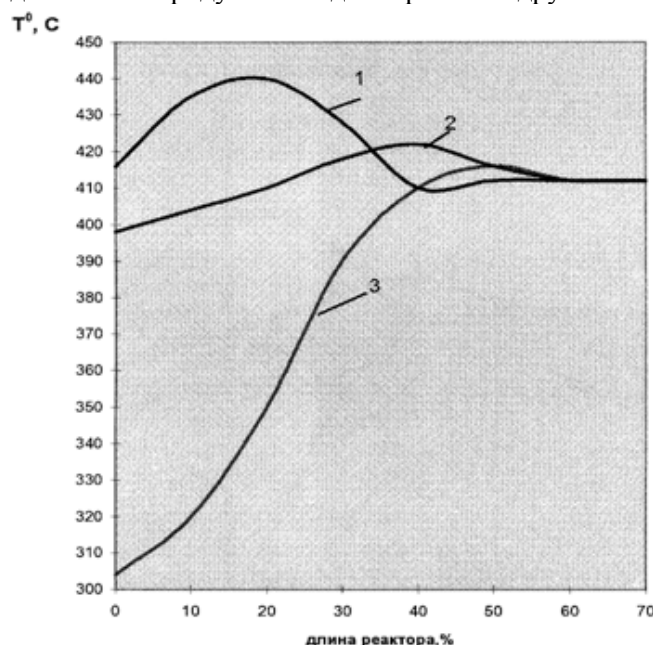


Рис. 6. Распределение температуры по высоте слоя катализатора в процессе оксихлорирования дихлорэтана.

1 – хлористый водород-газ; 2 – испаренная соляная кислота; 3 – жидкая соляная кислота.

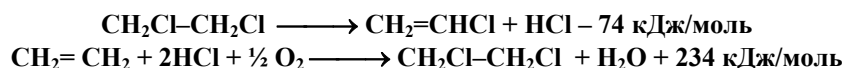
Анализ сбалансированного производства винилхлорида показывает, что оно имеет ряд внутренних источников тепла, а именно: тепло реакций на стадиях хлорирования и оксихлорирования этилена, переработки и сжигания отходов, а также тепло отходящих реакционных и дымовых газов на стадиях пиролиза.

В действующих производствах винилхлорида сбалансированным методом из этилена тепло реакции утилизировалось лишь на стадии оксихлорирования этилена. Использовать тепло реакции прямого хлорирования для ректификации образующегося при этом дихлорэтана, а также дихлорэтана со стадий пиролиза и оксихлорирования можно благодаря применению реактора в качестве кипятильника ректификационной колонны, т.е. путем совмещения реакции и ректификации в одном агрегате.*

Особенность такого способа заключается в том, что процесс ведется при температуре кипения дихлорэтана и его отбор в паровой фазе позволяет исключить на стадии прямого хлорирования кислотную и водно-щелочную

отмывку дихлорэтана от катализатора (хлорного железа) и хлористого водорода, благодаря чему общее количество сточных вод в производстве сокращается в 2 раза и более. Соответственно уменьшаются и все затраты на очистку сточных вод, в том числе и расход пара для отпарки дихлорэтана из сточных вод.

Одним из недостатков существующей технологии получения винилхлорида является ее многостадийность. Значительные трудности связаны с процессом термического дегидрохлорирования дихлорэтана по причине затрат большого количества тепла, а также образования побочных продуктов – ацетилен, бутадиена, хлоропрена и интенсивного смоло- и коксообразования. Возможное использование катализатора позволило бы снизить энергию активации, а, следовательно, и температуру процесса. Кроме того, в самом сбалансированном процессе скрыта возможность использования тепла экзотермической реакции оксихлорирования этилена (234 кДж/моль) для осуществления эндотермической реакции дегидрохлорирования дихлорэтана (–74 кДж/моль):

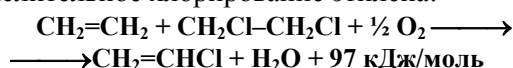


Теоретически возможно осуществление этих процессов в одном реакторе по двум вариантам.

Первый вариант заключается в проведении окислительного хлорирования с получением непосредственно винилхлорида:



По второму варианту в одном реакторе совмещаются пиролиз дихлорэтана и окислительное хлорирование этилена:



В этом случае теплонапряжение уменьшается, по сравнению с окислительным хлорированием этилена, более чем в два раза.

В обоих случаях эти процессы должны проводиться при одной температуре. Это означает необходимость разработки катализатора для одностадийного окислительного хлорирования этилена в винилхлорид, либо бифункционального катализатора для осуществления совмещенного процесса:

«низкотемпературного» дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана (<400 °С) и «высокотемпературного» окислительного хлорирования этилена (>300 °С).

Оба варианта позволяют не только экономить тепло, но и значительно упростить схему ректификации винилхлорида за счет ликвидации узла выделения хлористого водорода.

Предварительные расчеты показывают, что при суммарной эффективности превращения этилена в винилхлорид на уровне 90% совмещенные процессы могут стать конкурентоспособными по отношению к традиционному сбалансированному процессу.

* Научные основы такого рода процессов разработаны на кафедре ХТООС в МИТХТ им. М.В. Ломоносова.