



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **24933** (13) **U**  
(51) МПК (2006)  
**B01J 10/00**  
**C07C 17/08** (2007.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

**(54) ДОСЛІДНО-ЛАБОРАТОРНА УСТАНОВКА ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОМИСЛОВОГО ПРОЦЕСУ ОКИСЛЮВАЛЬНОГО ХЛОРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ В 1,2-ДИХЛОРЕТАН**

1

(21) u200700022

(22) 02.01.2007

(24) 25.07.2007

(46) 25.07.2007, Бюл. № 11, 2007 р.

(72) Курта Сергій Андрійович, Микитин Ігор Михайлович, Проник Орест Дмитрович

(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА

(57) 1. Дослідно-лабораторна установка для моделювання промислового процесу окислювального хлорування етилену в 1,2-дихлоретан в киплячому шарі псевдозріджених дисперсних каталізаторів на основі  $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , що містить скляний кварцовий реактор з електрообігрівом; скляну гартувальну колону, наповнену насадку з кільцями Рашинга; скляний зміювиковий холодильник, пристрій для уловлювання 1,2-дихлоретану та систему підготовки і регулювання подачі реакційних газів: етилену, кисню, хлористого водню і

2

азоту, яка **відрізняється** тим, що для удосконалення моделювання промислового процесу окислювального хлорування етилену в систему підготовки і регулювання подачі реакційних газів, а саме етилену, кисню, хлористого водню і азоту, використовують газу, які подаються на дослідно-лабораторну установку безпосередньо з промислових технологічних ліній виробництва 1,2-дихлоретану.

2. Пристрій за п. 1, який **відрізняється** тим, що в систему підготовки і регулювання подачі реакційних газів додатково вводять циркуляційний газ, який складається з  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  та залишків непрореагованого етилену і 1,2-дихлоретану.

3. Пристрій за п. 1, який **відрізняється** тим, що в пристрої для уловлювання 1,2-дихлоретану як холодоагент використовують розчин  $\text{NaCl}$  з температурою  $(-15) - (-20)^\circ\text{C}$ .

Корисна модель відноситься до області органічної хімії, зокрема до пристроїв для синтезу 1,2-дихлоретану методом оксидохлорування етилену. 1,2-дихлоретан є вихідною сполукою для виробництва вінілхлориду - одного з найважливіших мономерів в виробництві полівінілхлориду і його сополімерів.

Відомий пристрій для одержання 1,2-дихлоретану реакцією оксидохлорування етилену з хлороводнем і кисневмісним газом при температурі  $185-292^\circ\text{C}$ , тиску  $0,097-0,6\text{МПа}$  в контакт з псевдозрідженим шаром дисперсного каталізатора на основі  $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , який складається з скляного реактора; водяного холодильника, збірника для конденсату, скрубера для промивання несконденсованих реакційних газів і холодильника. [Заявка 2649533 ФРГ, МКИ  $\text{C07C19/02}$ . Спосіб получения 1,2-дихлоретана/ Йозеф Ридль, Венцель Кюн і Петер Видманн, Хехст АГ. - Заявл. 01.06.79; Опубл. 30.05.80.]

Реакцію ведуть в вертикальному скляному циліндричному реакторі з внутрішнім діаметром

80мм з подвійною сорочкою і вбудованими конструкціями для подачі теплоносія (скляний змієвик), що забезпечує підтримання в реакторі необхідної температури. Над верхньою частиною циліндра цього реактора розташована скляна куля для відділення твердих частинок каталізатора від потоку відхідних газів. Далше відхідні газу проходять водяний скляний холодильник зі збірником для конденсату і газовідвідною трубою, з'єднаною з холодильником, який охолоджується розсолу. Реактор (внутрішній об'єм з вирахуванням вбудованих конструкцій) має об'єм 4,7л. Внизу реактора розташовані штуцери для продування повітря і суміші етилену з хлористим воднем, оснащені пористими перегородками. Штуцери для хлору знаходяться в середній частині реактора на висоті 69% загальної висоти реактора.

Перед початком реакції реактор продувають гарячим повітрям з температурою  $185^\circ\text{C}$  з швидкістю 60л/год (об'єм при нормальних умовах) протягом 30 хвилин. Потім збільшують швидкість подачі повітря до 90л/год і одночасно починають подачу

(13) **U**

(11) **24933**

(19) **UA**

суміші етилену (45л/год) і хлористого водню (44л/год), а також хлор зі швидкістю 22л/год. Всі названі газу перед подачею в реактор нагрівають до 60°C. Температура в реакторі поступово збільшується до 220°C, після чого підтримується на постійному рівні. Тиск складає 0,097МПа.

Відхідні газу з відомого реактора пропускають через холодильник з температурою 13°C, який охолоджується водою, скруббер для промивки несконденсованих газів і холодильник, який охолоджується розсолу до 15°C. Дослід проводять протягом 4 годин. Склад конденсату і відхідних газів визначають газохроматографічним методом. Процес ведуть при атмосферному тиску: 0,096МПа.

Молярне відношення реагентів в ході реакції складає  $\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4:\text{Cl}_2:\text{O}_2=2:2:1:0,86$ . Ступінь конверсії хлористого водню 96%, хлору 99,99%, етилену 97,5%. Вихід дихлоретану складає 93,9% в перерахунок на пропущений етилен.

Відома дослідно-лабораторна установка має ряд недоліків:

1) На установці не проводять попередню підготовку реакційних газів.

2) Для процесу використовуються реакційні газу, які приготовані штучним чином, а саме змішуванням  $\text{HCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  і  $\text{O}_2$ , які подаються з балонів.

3) Установка для проведення процесу оксигенування достатньо складна, так як передбачає наявність змієвика і сорочки для подачі теплоносія.

4) Уловлювання 1,2-дихлоретану з відхідних газів проходить неповністю, так як температура охолоджуючої води в скруббері +13°C, а розсолу в холодильнику +15°C. [Заявка 2649533 ФРГ, МКИ С07С19/02. Спосіб получения 1,2-дихлорэтана/Йозеф Ридль, Венцель Кюн и Петер Видманн, Хехст АГ. - Заявл.01.06.79; Опубл.30.05.80.].

Найбільш близьким являється пристрій - дослідно-лабораторна установка для одержання 1,2-дихлоретану окислювальним хлоруванням етилену шляхом взаємодії етилену з хлороводнем і киснем, при температурі 230-280°C, тиску 0,2-0,5МПа, в псевдоспріженому шарі каталізаторів на основі  $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в безперервному потоці газів. Дослідно-лабораторна установка складається з кварцевого реактора з електрообігрівом, гартувальної колони, змієвикового холодильника, пристрою для уловлювання 1,2-дихлоретану та системи підготовки і регулювання подачі реакційних газів, виготовлених зі скла.

Відома дослідно-лабораторна установка представляє собою кварцовий реактор довжиною 1,2м і діаметром 42мм з електрообігрівом, в який завантажують каталізатор оксигенування етилену об'ємом 0,84л. Подачу реакційних газів  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{HCl}$  і  $\text{O}_2$  в співвідношенні 1,07:2:0,7 здійснюється при допомозі системи підготовки і регулювання подачі газів без попереднього обігріву.

По відомому способу дослідно-лабораторна установка містить тільки один уловлювач для несконденсованого 1,2-дихлоретану, який охолоджується льодяним уловлювачем U-подібної форми при температурі 1°C-(-1)°C. Передбачено аналіз

складу кінцевих продуктів хроматографічним способом.

Всі газу ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{HCl}$  і  $\text{O}_2$ ) на відому дослідно-лабораторну установку подаються із штучних джерел (балонів зі стиснутими газами). Попередньо каталізатор перед синтезом розігрівають пропускаючи повітря через шар каталізатора при температурі 180°C 3 години. [Спосіб получения 1,2-дихлорэтана; А.с. 1031105 СССР, МКИ С07С17/08 / Н.В. Хабер, Н.Б. Кондратенко, В.И. Ватаманюк, Н.Г. Терещенко, Т.С. Дейнека, М.И. Сенечко, Э.В. Сонин и М.Р. Флид. (СССР). - №3312565/23-04; Заявл. 06.07.81; Опубл.30.03.93, Бюл. №53.].

До недоліків дослідно-лабораторної установки належать:

1. Один з головних недоліків відомої установки є те, що на ній можна здійснювати моделювання процесу тільки з використанням штучно приготовленої суміші газів, яка складається з етилену, хлороводню і кисню-повітря.

2. Уловлювання 1,2-дихлоретану з відхідних газів проходить неповністю, так як при цьому використовується уловлювач, який охолоджується льодом при температурі 1°-0°C.

3. Одним із значних недоліків відомої установки є те, що її не можна використовувати для моделювання процесу окислювального хлорування з використанням циркулюючого газу, який одержується після реакції і повертається в процес, так як цей газ складається з  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , залишків непрореагованого етилену і 1,2-дихлоретану. Циркуляційний газ відіграє визначну роль в умовах такого моделювання промислового процесу окислювального хлорування етилену в лабораторних умовах.

В основу запропонованої заявки на корисну модель поставлено завдання максимально наблизити моделювання умов процесу окислювального хлорування етилену в киплячому шарі дисперсного каталізатора  $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в лабораторних умовах на дослідно-лабораторній установці до промислового процесу окислювального хлорування етилену на виробництві.

Поставлена задача досягається тим, що дослідно-лабораторна установка для моделювання промислового процесу окислювального хлорування етилену в 1, 2-дихлоретан сконструйована таким чином, що складається з кварцевого реактора довжиною 1,2м і діаметром 42мм з електрообігрівом, промивної колони, скрубера для уловлювання  $\text{HCl}$ , а також уловлювача 1,2-дихлоретану, згідно корисної моделі, додатково містить: систему підготовки і подачі реакційних газів, які підводяться безпосередньо з промислових технологічних ліній трубопроводів виробництва 1,2-дихлоретану окислювальним хлоруванням етилену, що включають крім етилену,  $\text{HCl}$  і кисню ще і циркуляційний газ, а також спеціальний низькотемпературний уловлювач 1,2-дихлоретану, який виморожує 1,2-дихлоретан з об'єму циркуляційного газу з подачею холодоагенту розчину  $\text{NaCl}$  з температурою (-15)-(-20)°C.

Суттєвими ознаками корисної моделі, що забезпечують досягнення мети є наявність двох додаткових систем: 1) підготовки газів, в тому числі і циркуляційного газу безпосередньо з системи промислової підготовки газів діючого виробництва

перед подачею в реактор дослідно-лабораторної установки та 2) системи низькотемпературного уловлювання 1,2-дихлоретану шляхом виморожування його з циркуляційного газу в низькотемпературному уловлювачу при температурі холодоагенту (розчину NaCl) (-15)-(-20)°C.

Ознаками цієї корисної моделі, що співпадають з суттєвими ознаками відомої є: використання кварцевого реактора довжиною 1,2м і діаметром 42мм з електрообігрівом; використання скляної промивної ємності для відділення непрореагованого HCl від 1,2-дихлоретану шляхом обробки розчином NaOH (окрубера); наявність скляної системи уловлювання 1,2-дихлоретану шляхом охолодження реакційних газів в уловлювачі; наявність системи підготовки і регулювання витрати газів, які ідуть на процес.

Відмінними ознаками корисної моделі, що заявляється, від прототипу є те, що всі реакційні потоки газів (HCl, кисень, етилен, циркуляційний газ) подаються безпосередньо з системи промислової підготовки газів діючого виробництва. Додатковою ознакою, що відрізняє заявлений пристрій від відомого є те, що в системі при формуванні реакційної суміші використовують циркуляційний газ, який складається з CO, CO<sub>2</sub>, залишків непрореагованого етилену і 1,2-дихлоретану. Також відмінною ознакою є наявність низькотемпературного уловлювання 1,2-дихлоретану шляхом виморожування його з циркуляційного газу в низькотемпературному уловлювачу при температурі холодоагенту (розчину NaCl) (-15)-(-20)°C.

Ознаками, достатніми у всіх випадках на які поширюється обсяг правової охорони є те, що: 1) всі реакційні потоки газів (HCl, кисень, етилен, циркуляційний газ) подаються безпосередньо з технологічних трубопроводів подачі сировини діючого виробництва; 2) до реакційної суміші повертають циркуляційний газ, який складається з CO, CO<sub>2</sub>, залишків непрореагованого етилену і 1,2-дихлоретану; 3) наявність низькотемпературного уловлювання 1,2-дихлоретану шляхом виморожування його з циркуляційного газу в теплообміннику при температурі холодоагенту (розчину NaCl) (-15)-(-20)°C.

Нові технологічні властивості корисної моделі досягаються: 1) за рахунок використання спеціальної системи підготовки газів безпосередньо з технологічної лінії промислового процесу окислювального хлорування етилену;

2) використання циркуляційного газу, як одного з компонентів реакційної суміші для повного моделювання процесу; 3) використання низькотемпературного вимороження 1,2-дихлоретану з реакційних газів для досягнення матеріального балансу процесу.

Додатковими технологічними властивостями, що досягається в запропонованій корисній моделі є максимальне наближення умов процесу моделювання на дослідно-лабораторній установці до умов промислового процесу окислювального хлорування етилену; використання низькотемпературного уловлювача 1,2-дихлоретану дає можливість привести точний матеріальний баланс процесу і наблизити його до стехіометричного або

розрахункового, по сировині і одержаних продуктах реакції.

Приклад конкретного виконання дослідно-лабораторної установки для моделювання промислового процесу окислювального хлорування етилену в 1,2-дихлоретан, яка представлена на схемі (див. креслення).

Кисень, етилен, хлористий водень, циркуляційний газ або азот за допомогою вентилів і редукторів подаються на моностати, на 1/2 заповнені манометричною рідиною 1, через осушувачі 2 та вентиля 7 подаються на ротаметри 3. Надлишок етилену, кисню, циркуляційного газу і азоту з моностатів через уловлювачі 4 виводяться під витяжку на гребінку та ежектором розбавляється азотом і скидається в атмосферу; а надлишок хлористого водню після уловлювача 4 поступає в поглиначі, заповнені лугом 5 і водою 6.

Осушувачі 2 для етилену, кисню, циркуляційного газу і азоту заповнені гранульованим хлористим кальцієм або силікагелем для очистки газів, а осушувач для хлористого водню заповнений гранульованим хлористим кальцієм або активованим вугіллем.

Примітка. Подача азоту передбачена у аварійних випадках, або в випадках моделювання процесу на суміші N<sub>2</sub> і O<sub>2</sub> - повітря.

Очищені і осушені гази зі встановленими розходами двома потоками:

етилен з циркуляційним газом та попередньо змішані хлористий водень з киснем подаються в нижню каталітичну зону реактора 9.

Роздільна подача суміші двох газів передбачена з метою запобігання утворення вибухонебезпечних сумішей етилену з киснем.

Реактор окислювального хлорування етилену являє собою кварцову трубку загальною довжиною 1,2-1,5м, внутрішнім діаметром 40мм, верхня частина якого розширена для сепарації винесених із псевдозрідженого шару частинок каталізатора. У верхній частині реактора є штуцери для виходу реакційних газів і завантаження та вивантаження каталізатора, а також штуцер для термопари 10, яка з'єднана з показуючим пристроєм 11.

В нижній частині реактора знаходиться пориста пластинка для рівномірного розподілу газів по сиченню реактора. Для обігріву реактора на нього по всій довжині ззовні реактора намотана ніхромова електроспіраль. Для точного регулювання температури передбачений роздільний нагрів верхньої і нижньої зони реактора. Обмотка покрита термостійким і електроізоляційним матеріалом. Напруга подається включенням на пульті управління кнопок "Нагрів верхньої зони реактора" і "Нагрів нижньої зони реактора", про подачу напруги сигналізують лампи на пульті.

Для виходу на робочий режим реакційні гази з реактора через трьохходовий кран 12, який знаходиться в положення "на скид" і склянку дрекसेля, заповнену водою 13, скидаються під витяжку.

При переключенні трьохходового крану в робочий режим реакційна парогазова суміш, яка складається з продуктів реакції і непрореагованих вихідних речовин, через трьохходовий кран подається в нижню частину відпарної (гартувальної)

колони 14. Колона орошується з напірного бутля 15 через крапельницю 16, температура в якій замірюється термометром 18.

Відпарна колона призначена для повної відмивки - відділення непрореагованого хлористого водню. Утворена в колоні соляна кислота збирається в приймач 17. Для запобігання конденсації хлорорганічних продуктів в гартувальній колоні температура води в ній підтримується в межах 80-90°C, для чого передбачено зовнішній електрообігрів колони.

Для обігріву гартувальної колони, як і реактора, використовується ніхромова електроспираль, яка ззовні намотана на колону і покрита термостійким і електроізоляційним матеріалом. Напруга подається включенням на пульті управління кнопки "Нагрів гартувальної колони", про подачу напруги сигналізує лампа.

З верхньої частини гартувальної колони нейтралізований реакційний газ поступає в змішувальний холодильник 19, який охолоджується водою до 18-20°C, де конденсується основна маса хлорорганіки і вода, яка утворилася в результаті реакції. Конденсат збирається в ділительній лійці 20, яка призначена для розділення шарів дихлоретану і води. По закінченню дослідів змієвик холодильника 19 промивають з напірного бутля 15 водою. Про-

мивні води відділяють від дихлоретану і зливають в приймач соляної кислоти, а дихлоретан-сирець зливають в попередньо зважену колбу.

Реакційний газ після відділення дихлоретану проходить через осушувач від води, заповнений гранульованим хлористим кальцієм або силікагелем 21 і поступає в заохолоджені до (-15)-(-20)°C трубчатий холодильник 22 і додаткові 23 уловлювачі, де повністю конденсується і уловлюється 1,2-дихлоретан та вся хлорорганіка - несконденсовані у водяному холодильнику 19. Уловлювачі заохолоджуються в термосі, заповненому сумішшю льоду і солі NaCl 24.

Залишковий циркуляційний газ після уловлювачів, який складається з азоту, кисню, етилену, окису і двоокису вуглецю та домішків, пройшовши лічильник 25, подається для аналізу на газовий хроматограф 26 і повертається в процес на вхід циркуляційного газу в установку.

1,2-дихлоретан і хлорорганічні продукти, сконденсовані в трубчатому холодильнику 22 та уловлювачах 23 зважуються та додаються до продуктового дихлоретану, який сконденсований в ділительній воронці 20 і в приймачі 27.

Циркуляційний газ після виходу з хроматографа 26 та перед подачею в реактор додатково нагрівається до температури 80-100°C.

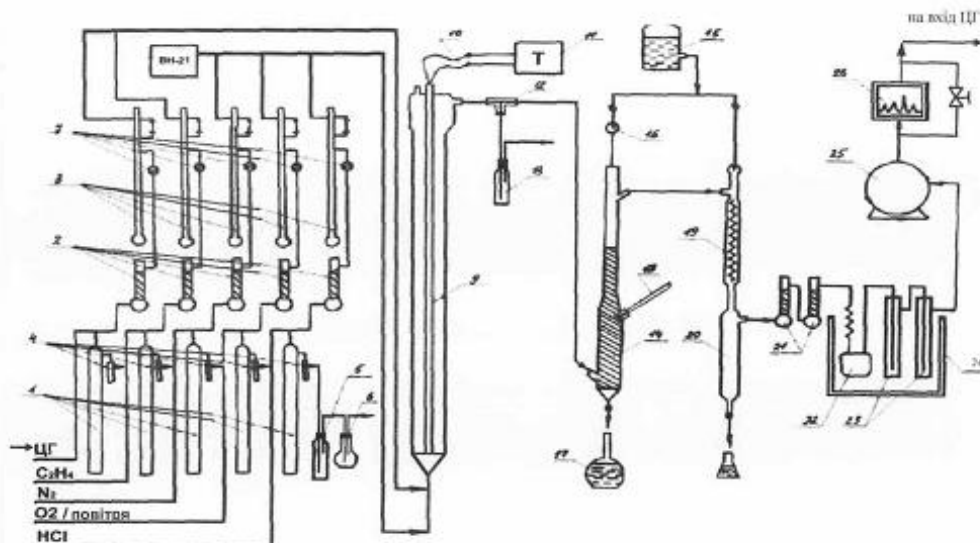


Fig. 1