

УДК 630\*866.1.002.6

**Подоплелов Евгений Викторович**,  
к.т.н., доцент, зав. кафедрой «Машины и аппараты химических производств»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: uch\_sovet@angtu.ru

**Петрушин Георгий Александрович**,  
обучающийся, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: georg.petrushin@yandex.ru

**Петрушина Анна Дмитриевна**,  
обучающаяся, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: tut.ann4@yandex.ru

## КИНЕТИКА И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ

*Podoplelov E.V., Petrushin G.A., Petrushina A.D.*

### KINETICS AND SELECTIVITY OF THE LIQUID PHASE CHLORINATION PROCESSETHYLENE IN A BUBBLE REACTOR

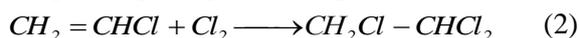
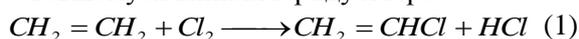
**Аннотация.** В работе на основании экспериментальных данных различных исследователей, выявлены параметры, оказывающие влияние на выход побочных продуктов в процессе жидкофазного хлорирования этилена при производстве 1,2-дихлорэтана. Выполненный анализ позволит наметить основные направления совершенствования процесса жидкофазного хлорирования этилена и его аппаратного оформления с целью увеличения селективности процесса и снижения себестоимости продукта.

**Ключевые слова:** 1,2-дихлорэтан, этилен, хлор, селективность, процесс жидкофазного хлорирования этилена.

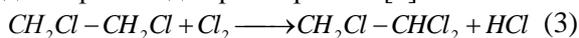
**Abstract.** In this work, based on experimental data from various researchers, parameters influencing the yield of by-products in the process of liquid-phase chlorination of ethylene in the production of 1,2-dichloroethane were identified. The analysis performed will allow us to outline the main directions for improving the process of liquid-phase chlorination of ethylene and its equipment design in order to increase the selectivity of the process and reduce the cost of the product.

**Keywords:** 1,2-dichloroethane, ethylene, chlorine, selectivity, process of liquid-phase chlorination of ethylene.

В настоящее время основную часть 1,2-дихлорэтана получают жидкофазным хлорированием этилена в среде синтезируемого продукта. В процессе получения 1,2-дихлорэтана возможно образование побочных продуктов в результате протекания реакций заместительного хлорирования этилена с последующим присоединением к образовавшемуся винилхлориду хлора



и заместительное хлорирование 1,2-дихлорэтана до трихлорэтана [1]:



Скорость реакций образования побочных продуктов в жидкой фазе ниже, чем в газовой. В жидкой фазе образование побочных продуктов происходит преимущественно по второму направлению. Выход побочных продуктов высших хлорпроизводных этана

уменьшается в присутствии хлорида железа (III), возрастает с повышением концентрации хлора в 1,2-дихлорэтано и увеличением времени контакта между фазами.

Известно [2, 3], что хлорное железо является не только катализатором реакции аддитивного хлорирования этилена, но и эффективным ингибитором радикального процесса заместительного хлорирования 1,2-дихлорэтана. Реакция заместительного хлорирования 1,2-дихлорэтана, ингибированная добавками хлорного железа, изучена недостаточно. Известна лишь одна публикация [4], в которой приведены кинетические параметры этой реакции. По данным экспериментального исследования [5] на лабораторном реакторе, получены кинетические параметры, хорошо согласующиеся с результатами изучения заместительного хлорирования 1,2-дихлорэтана в отсутствие ингибитора [3]. В частности, константа скорости ( $r$

) неингибированного процесса при  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  равна  $7,5 \cdot 10^{-5}\text{ c}^{-1}$ , тогда как определённая в этих же условиях константа скорости ингибированной реакции составляет лишь  $11,1 \cdot 10^{-7}\text{ c}^{-1}$ , что отражает замедляющее влияние хлорного железа. Кинетическое уравнение побочных реакций можно записать в следующем виде [5, 6]:

$$r = 0,12e^{-30500/(RT)}[C_2H_4Cl_2],$$

где:  $R$  - универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К);  $T$  - температура реакционной смеси, К.

Последнее уравнение применимо при температурах ниже температуры кипения реакционной смеси.

Как показывают экспериментальные исследования промышленного реактора в работе [7], зависимость выхода полихлоридов от концентрации хлорида железа (III) имеет экстремальный характер. Оптимальной является концентрация 200-400 ч. на 1 млн. ч. При более низкой концентрации выход полихлоридов возрастает из-за снижения скорости основной реакции. При более высокой концентрации – из-за увеличения скорости хлорирования присутствующих в реакционной среде непредельных соединений.

Поскольку ингибитор реакции – хлорное железо – вследствие малой летучести способен эффективно действовать только в жидкой фазе, то в газовой фазе скорость реакции заместительного хлорирования резко возрастает. Поэтому необходимо вещество для ингибирования побочных реакций в газовой фазе. Известно [8], что кислород является эффективным ингибитором газофазных реакций заместительного хлорирования.

Проведённые в работе [5] эксперименты с подачей в реакционную зону кислорода, в количестве 7,5% от объёма подаваемого хлора, подтвердили снижение константы скорости заместительного хлорирования 1,2-дихлорэтана в режиме кипения примерно в 9 раз. Зависимость содержания полихлоридов в реакционной массе от содержания кислорода в исходном хлоре приведена на рис. 1.

Количество влаги в исходных реагентах также оказывает влияние на селективность процесса. Массовая доля воды в реакционной среде не должна превышать 20-50 ч. на 1 млн. ч., в противном случае хлорид железа (III) подвергается гидролизу и селективность процесса снижается [9].

Как известно, селективность процесса хлорирования этилена определяется соотношением исходных реагентов. Концентрация хлора в значительной степени зависит от соотношения подаваемых реагентов и температуры. Реакция аддитивного хлорирования протекает в диффузионной области [10], при этом чем больше избыток этилена, тем ниже концентрация хлора и выход трихлорэтана. Однако в литературе имеются сведения о том, что и сам олефин является инициатором реакции заместительного хлорирования [11, 12]. Поэтому с ростом избытка олефина выход высококипящих побочных продуктов хлорирования может повышаться.

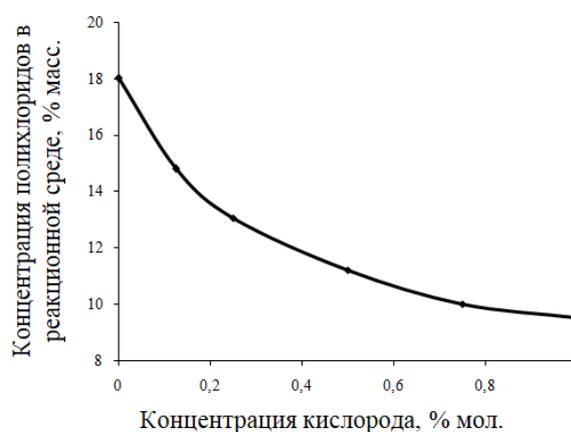


Рисунок 1 – Зависимость содержания полихлоридов в реакционной массе от содержания кислорода в исходном хлоре

В работе [1] представлены результаты лабораторных экспериментов, проведенных в интервале температур  $70-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  при соотношении исходных компонентов от 30%-ного избытка этилена до 20%-ного избытка хлора.

В качестве катализатора использовали хлорид железа, концентрация которого в реакционной массе составляла в среднем 0,04%. Зависимость выхода полихлоридов от соотношения исходных реагентов при температуре  $83,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  представлена на рис. 2.

Из представленных данных видно, что зависимость носит экстремальный характер. Сначала при увеличении избытка этилена выход полихлоридов уменьшается. Дальнейший рост избытка этилена приводит к увеличению выхода полихлоридов. В соответствии с рис. 2 оптимальный избыток этилена находится в пределах 5-10%.

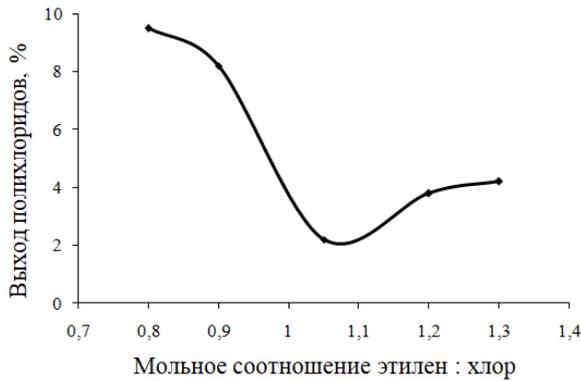


Рисунок 2 – Зависимость селективности процесса от соотношения расходов этилена и хлора при температуре 83,5 °С

В противоположность этому экспериментальные данные работы [13] (рис. 3), полученные на промышленном реакторе, свидетельствуют о том, что выход полихлоридов неизменно снижается при увеличении избытка этилена. По данным [7] наблюдается чёткая тенденция уменьшения выхода полихлоридов с ростом избытка этилена.

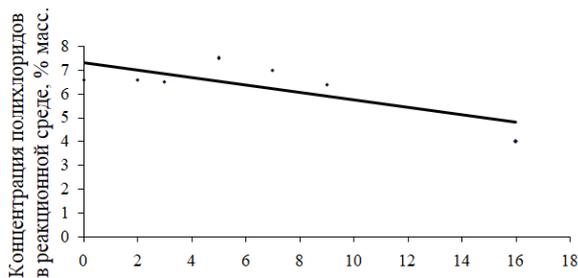


Рисунок 3 – Зависимость концентрации полихлоридов от избытка этилена по данным работы [7]

Хлорирование 1,2-дихлорэтана в режиме кипения реакционной массы приводит к возрастанию скорости побочных реакций [1]. При переходе в режим кипения происходит насыщение жидкой реакционной массы парами 1,2-дихлорэтана (в виде пузырей). Подаваемый в зону реакции газообразный хлор взаимодействует с парами 1,2-дихлорэтана и реакция заместительного хлорирования смещается в газовую фазу.

Считаем, что при низких температурах десорбция хлора в этилен невозможна, так как реакция хлорирования этилена протекает мгновенно в пленке жидкости [17].

В соответствии с распространенной моделью пленка жидкости состоит из двух

слоев (рис. 4). В первом слое толщиной  $\delta_1$  (от границы раздела фаз до фронта реакции) происходит диффузия этилена с понижением его концентрации от равновесной  $C_{эт}^*$  до нуля. Во втором слое  $\delta_2$  из глубины объема жидкости до фронта реакции происходит диффузия хлора с изменением его концентрации от  $C_{хл}$  до нуля. На рисунке 4 концентрации этилена в газе обозначена  $C_{эт}$ , толщина слоя газа  $\delta_Г$ , толщина слоя жидкости  $\delta_Ж$ .

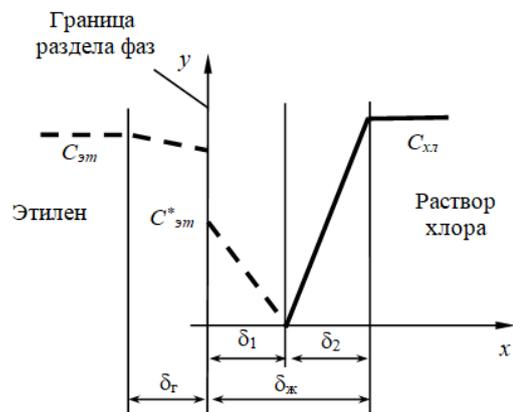


Рисунок 4 – Модель хемосорбции этилена

Причиной вскипания раствора в зоне реакции является недостаточно высокий расход циркулирующей рабочей среды. Расход рабочей среды ( $m^3/c$ ), необходимый для предотвращения вскипания раствора, может быть определен по уравнению [18, 19]:

$$L = \frac{1000 \times V_{хл} \times (Q_p + Q_A)}{3600 \times 22,4 \times c_p \times \rho \times (T_p - T_B)}, \quad (4)$$

где:  $T_p$  – температура рабочей среды на выходе из зоны реакции, °С;  $T_B$  – температура в верхней части реактора, °С;  $V_{хл}$  – расход хлора,  $m^3/час$ ;  $Q_p$  – тепловой эффект реакции, Дж/моль;  $Q_A$  – тепловой эффект абсорбции при растворении хлора в 1,2-дихлорэтано, Дж/моль;  $c_p$  – теплоемкость 1,2-дихлорэтана, Дж/(кг·К);  $\rho$  – плотность 1,2-дихлорэтана,  $кг/м^3$ .

С целью уменьшения эффекта вскипания проводилась реконструкция барботажного реактора [17]. За счет обеспечения необходимого расхода циркулирующей рабочей среды удавалось вынести зону кипения из зоны реакции в верхнюю часть реактора. Однако кардинального решения проблемы путем частичного изменения конструкции реакторов достичь не удастся.

Селективность процесса получения 1,2-дихлорэтана зависит от времени хлорирования [1]. С увеличением времени контакта хлора и 1,2-дихлорэтана выход полихлоридов возрастает. Экспериментально установлено [17], что значительное время контакта хлора и 1,2-дихлорэтана в барботажном реакторе объясняется следующими причинами:

1. Недостаточно развитой поверхностью контакта фаз.
2. Возле стенок реактора образуется нисходящий поток рабочей среды, который увлекает растворённый хлор из верхней хемосорбционной части реактора в нижнюю

абсорбционную часть реактора.

Нисходящий поток образуется из-за неравномерного распределения газовой фазы по сечению реактора вследствие низкой эффективности перемешивания газожиidкостной смеси в барботажном слое.

Выполненный анализ позволяет наметить основные направления совершенствования реакторов жидкофазного хлорирования этилена, которые обеспечат: развитую поверхность контакта фаз, лучшее перемешивание фаз, снижение температуры реакционной среды, снижение концентрации хлора в газовой фазе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Рожков, В.И.** Закономерности жидкофазного хлорирования этилена / В.И. Рожков, О.А. Зайдман, Э.В. Сонин // *Химическая промышленность*. – 1991. – № 7. – С. 398-340.
2. **Бальчугов, А.В.** Получение 1,2-дихлорэтана с испарительным охлаждением рабочей среды / А.В. Бальчугов, Е.В. Подопелов, Б.А. Ульянов, И.А. Семёнов // *Химическая промышленность*. – 2006. – Т. 83. – № 6. С. 263.
3. **Wachi, S.** Effect of mass transfer on gas-liquid chlorination of ethylene and 1,2-dichloroethane / S. Wachi, H. Morikawa // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. – 1986. – V. 19. – № 5. – P. 437.
4. **Szepvolgyi, J.** // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* – 1989. – V. 39. – № 1. – P. 15.
5. **Рожков, В.И.** Жидкофазное хлорирование 1,2-дихлорэтана в присутствии хлорного железа / В.И. Рожков, О.А. Зайдман, Э.В. Сонин // *Химическая промышленность* / – 1991. – № 5, – С. 5-7.
6. **Лебедев, Н.Н.** Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Швец. – Москва : Химия, 1984. – 478 с.
7. **Аветьян, М.Г.** Исследование процесса прямого хлорирования этилена в промышленных условиях / М.Г. Аветьян, Э.В. Сонин, О.А. Зайдман, В.И. Емельянов, Н.Ф. Кришталь, Р.Г. Мубараков, А.Ф. Перевалов, В.Е. Попов, В.И. Рожков, Ю.А. Трегер, М.Р. Флид, В.И. Харитонов // *Химическая промышленность*. – 1991. – №12. – С. 710.
8. **Братолобов, А.С.** Основные факторы свободно-радикального хлорирования алканов / А.С. Братолобов // *Успехи химии*. – 1961. – Т. 30. – С. 1391.
9. **Трегер, Ю.А.** Интенсификация хлорорганических производств. Высокоэффективные каталитические системы / Ю.А. Трегер. – Москва : Химия, 1978. - 341 с.
10. **Balasubramanian, S.N.** Film model for ethylene dichloride formation. Adsorption and reaction of two gases in a liquid / S.N. Balasubramanian, D.N. Rihani, L.K. Doraiswamy // *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1966. – V. 5. – № 2. – P. 184.
11. **Леванова, С.В.** Кинетика реакций жидкофазного заместительного хлорирования в присутствии хлоролефинов / С.В. Леванова, О.В. Евстегнеев, Э.Р. Берлин, Ю.А. Трегер // *Журнал физической химии*. – 1987. – Т. 61. – Вып. 12. – С. 3202.
12. **Сергеев, Г.Б.** Олефининдуцированное хлорирование ненасыщенных соединений при низких температурах / Г.Б. Сергеев, В.В. Смирнов, Е.А. Шляпникова // *Журнал физической химии*. 1978. Т. 52. Вып. 2. С. 1547-1577.
13. **Аветьян, М.Г.** Анализ действующих производств винилхлорида из этилена / М.Г. Аветьян, Ю.А. Трегер, Э.В. Сонин // *Химическая промышленность*. – 1991. – № 10. – С. 579-583.
17. **Мубараков, Р.Г.** Гидравлика и массообмен в барботажном реакторе хлорирования этилена : специальность 05.17.08 «Процессы и аппараты химических технологий» : диссертация на соискание ученой сте-