

0718873-1

На правах рукописи

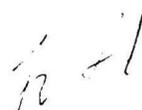
КАЗАКОВ АЛЕКСАНДР КОНСТАНТИНОВИЧ

**РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ КОНТРОЛЯ И ОЧИСТКИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВ ОТ ПРИМЕСЕЙ ХЛОРА И
ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА**

03.00.16 - Экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



КАЗАНЬ - 2000

Работа выполнена на кафедре «Технология органического и нефтехимического синтеза» Самарского государственного технического университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Леванова С.В.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Фридланд Сергей Владимирович
кандидат химических наук, доцент Измайлов Валентин Дмитриевич

Ведущая организация: Самарский государственный педагогический университет,
кафедра «Экология и безопасность жизнедеятельности»

Защита состоится «__» ____ 2000 г. в __ ч. на заседании диссертационного
совета К в

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского
государственного университета.

Автореферат разослан «__» _____ 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук,
доцент Евтюгин Геннадий Артурович

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947907

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ужесточение мировых стандартов на химические продукты, используемые в промышленности, ведет к постепенному сокращению производства соединений, технология получения которых не удовлетворяет современным экологическим требованиям. Между тем, многие из «запретных» веществ обладают уникальными свойствами. Важной задачей экологии и химии является разработка экологически чистых технологий их производства. Однако, большинство промышленных процессов имеют сложившуюся техническую базу, не удовлетворяющую современным экологическим требованиям. Экологические усовершенствования таких технологий, как правило, оканчиваются очисткой выбросов «на конце трубы», без попытки анализа технологии процесса.

Особое место среди химических реагентов, требующих жесткого контроля за их содержанием в объектах окружающей среды, занимают хлор, хлористый водород и хлорорганические продукты. Эти соединения обладают ярко выраженной токсичностью, а продукты их разложения в природе (диоксины) - мутагенностью и способностью к накоплению.

В данной работе рассматриваются проблемы очистки промышленных отходов от малых количеств Cl_2 и HCl , не подлежащих квалифицированному использованию, а так же снижение газовых выбросов, содержащих Cl_2 и HCl , в атмосферу. Такие выбросы имеют место, например, в процессах алкилирования бензола пропиленом (пропан-пропиленовая фракция (ППФ), содержащая хлористый водород, направляемая на сжигание). Применяемые сегодня методы промышленной очистки газов от Cl_2 и HCl ориентированы в основном на газы с высоким содержанием этих веществ. Как правило, стандартные системы очистки не дают превышения ПДК на выходе, однако, учитывая объем производства, эти выбросы могут сильно ухудшить экологическую ситуацию. Мониторинг промышленных выбросов газов с малыми количествами HCl затруднен, ввиду отсутствия надежных методов количественного экспресс-анализа этих газов. Проведенная патентная проработка и обзор литературы показали, что технология очистки газов от хлора и хлористого водорода находится на уровне разработок 65-80 г. и не удовлетворяет требованиям мировых экологических стандартов.

Методы практической экологии в настоящее время ограничены мониторингом и штрафами. Одна из целей настоящей работы - показать, что подход к промышленной экологии может быть не только пассивным, но и конструктивным. Снижение Количества Отходов В Источнике их Образования (СКОВИО) является новой стратегией, которая

решает указанные проблемы в первую очередь за счет снижения образования опасных и токсичных отходов в процессе производства вместо очистки от них «на конце трубы».

Целью работы является разработка способов контроля и очистки промышленных газов от малых (до 10%) количеств хлора и хлористого водорода.

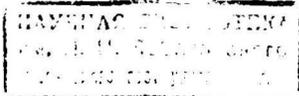
На защиту выносятся следующие положения:

- Метод экспресс-анализа газов на содержание в нем малых (от 0.01 до 1%) количеств хлористого водорода.
- Способ очистки газов от малых количеств хлористого водорода.
- Способ рекомбинации отходов процесса алкилирования бензола пропиленом: отработанных катализаторного комплекса (КК) и ППФ, загрязненной хлористым водородом и разработанный на основе исследований узел регенерации пропановой фракции, содержащей до 10% HCl.
- Применение олефин-индуцированного хлорирования для очистки газов от примеси хлора.

Научная новизна. Разработан метод количественного экспресс-анализа газовых смесей на содержание малых (0.01% - 1%) количеств хлористого водорода. Изучены методы очистки газов от примесей хлористого водорода с использованием водных и спиртовых растворов щелочей различных концентраций. Подобраны оптимальные условия процесса: температура, концентрация и т.д. Изучены методы очистки газов от примесей хлористого водорода с использованием анионита. Определены области применения метода. Предложен метод взаимной рекомбинации отходов процесса алкилирования бензола пропиленом: с целью регенерации катализаторного комплекса и очистки отходящих газов от HCl. Разработан способ очистки газов хлорорганических производств от хлора с использованием реакций олефин-индуцированного хлорирования. Определены основные параметры процесса олефин-индуцированного хлорирования на модельных и реальных смесях в периодическом и непрерывном режимах.

Практическая значимость. На основании проведенных исследований предложена схема и рекомендованы технологические условия для проведения процесса очистки газов от малых количеств хлористого водорода, позволяющие очищать до 95% HCl. Предложен вариант технологической схемы, позволяющий совместить регенерацию отработанного катализатора процесса алкилирования бензола пропиленом с очисткой отходящей пропан-пропиленовой фракции от хлористого водорода.

Показана принципиальная возможность использования олефин-индуцированного хлорирования для очистки газов от хлора. Подобраны основные технологические



параметры процесса. Проведена экспериментальная проверка предлагаемого метода на реальных смесях (АО «Каустик», г. Стерлитамак).

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались на Международной конференции CHISA 98 в г. Прага и II,IV,V Международном конгрессе по экологии «Окружающая среда для нас и будущих поколений» 1998-2000г.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 5 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Содержание диссертации изложено на 101 странице машинописного текста и 15 страницах приложения, содержит 19 таблиц и 19 рисунков. Список цитированной литературы включает 68 наименований. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследования.

Реагенты: 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), хлористый аллил (ХА), 2,3-дихлорпропен использовали после тщательной очистки и осушки по известным методикам. Чистота ДХЭ составляла не менее 95%, остальных - не менее 99%. В экспериментах использовали промышленную ППФ, содержащую не менее 95% газов C_3 .

Методики очистки пропан-пропиленовой фракции от хлористого водорода.

Модельную газовую смесь готовили из промышленной ППФ и требуемого количества хлористого водорода. Готовую смесь через барботер вводили в термостатируемый реактор, снабженный мешалкой и обратным холодильником, заполненный раствором щелочи, либо взвесью анионита (адсорбента) в воде или растворе щелочи, в зависимости от условий эксперимента. Газ из реактора попадал в две последовательно включенные ловушки с пористым стеклянным фильтром, наполненные концентрированным раствором нитрата серебра.

Для очистки отходящих газов ППФ от малых количеств хлористого водорода с применением отработанного катализаторного комплекса процесса алкилирования бензола пропиленом использовали реальную (отработанный КК с промышленной установки) и модельную системы - свежеприготовленный КК, полученный смешением $AlCl_3$ с бензолом и изопропилбензолом. КК искусственно пассивировали, достигая показаний активности, близких к промышленным системам.

Регенерацию отработанного КК с помощью HCl проводили в круглодонной, трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. В отработанный КК добавляли такое же по объему количество смеси бензол:изопропилбензол (2:0,4). Содержание хлористого водорода в ППФ варьировалось

от 1 до 10 % мас. исходя из ориентировочного состава промышленной ППФ. После окончания процесса регенерации КК выделяли из реакционной массы и определяли его активность.

Методика очистки газа от хлора.

Исследования проводили в стеклянных затемненных реакторах периодического и непрерывного действия, снабженных обратным холодильником, пробоотборником, барботером для подачи хлора через отградуированный реометр, системами термостатирования (~1К) и улавливания отходящих газов.

Пробы отбирали с интервалом в 5 мин. Остаточный хлор в пробах определяли йодометрическим методом, а состав продуктов реакции хроматографически. Скорость реакции определяли по накоплению продуктов реакции хлорирования с учетом стационарной концентрации хлора в реакционной массе или по скорости расходования хлора. Для определения порядка реакции по хлору концентрацию хлора в газе меняли от 15 до 2.5%, используя для этого газ-разбавитель: гелий.

В реакторе непрерывного типа эксперимент проводили по следующей методике: в реактор загружали субстрат из смеси хлорпроизводных C_3 известного состава ($C_3H_6Cl_2$, $C_3H_4Cl_2$, C_3H_5Cl) с определенной суммарной концентрацией олефинов. Затем, при фиксированной температуре, пропускали хлор до достижения требуемого по условиям эксперимента соотношения олефин-хлор. После этого, при перемешивании, непрерывно подавали смесь исходного состава. Опыт вели до полного исчерпывания хлора. В течение эксперимента, через фиксированные промежутки времени отбирали пробы. В пробах определяли содержание хлора и состав органического слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Разработка методов очистки газов от хлора.

В результате промышленной утилизации хлорорганических отходов (твердых и жидких) на современных предприятиях образуется большое количество хлористого водорода, загрязненного хлором в количестве до 10%. Это создает значительные трудности для дальнейшего квалифицированного использования HCl . В то же время, хлорорганические отходы представляют собой смесь насыщенных и ненасыщенных соединений-индукторов. Такие системы, как известно из литературы, активно реагируют с хлором при низких температурах. При этом происходит не только удаление хлора из отходящего газа, но и повышение уровня хлорирования жидких хлорорганических отходов, что при дальнейшей их переработке снижает общий расход хлора и дает существенный экономический эффект. Перспективность этого метода очевидна, т.к. он

позволяет использовать внутренние резервы системы при низких температурах, не вводя дополнительных реагентов, например химических инициаторов, которые создают новые экологические проблемы.

В нашем случае мы имеем дело с низкими концентрациями хлора в растворе или в газе, что потребовало самостоятельных исследований для поиска режимов и условий реализации этого процесса.

Для исследований были использованы модельные системы на основе 1,2-дихлорэтана с введением ХА в качестве олефина-индуктора и реальные хлорорганические отходы - смеси полихлоридов C_3 с установки получения эпихлоргидрина (АО «Каустик», г. Стерлитамак).

Опыты с предварительным насыщением субстрата хлором.

Были проведены исследования в интервале температур 10-40⁰С по определению оптимальных параметров (температура, соотношение Cl_2 :Олефин, время реакции) процессов индуцированного хлорирования хлоралканов при низких концентрациях хлора в хлорирующем газе.

В экспериментах первой серии (рис.1) была исследована зависимость скорости реакции при изменении начальной концентрации олефина-индуктора в пределах 0.1-1.5 моль/л в температурном интервале 10-40⁰С. Начальная концентрация хлора для каждой температуры соответствовала пределу растворимости хлора в субстрате и изменялась от 0.7 до 2.2 моль/л. В этих опытах скорость реакции вычисляли по изменению концентрации хлора в субстрате.

Зависимость суммарной скорости расходования хлора от начальной концентрации ХА неоднозначна: при концентрации 0.1-0.6 моль/л - получен порядок по олефину, близкий к нулю; а при дальнейшем увеличении концентрации полученное экспериментально значение порядка реакции приближается к 1 (рис.1). Из литературных данных известно, что если олефин выполняет роль индуктора реакции заместительного хлорирования, то порядок по нему - нулевой, если же хлорируется сам олефин, порядок реакции приближается к 1; при этом цепи становятся короткими и реакция заместительного хлорирования хлоралканов прекращается. Таким образом, для реализации режима индуцированного заместительного хлорирования концентрация олефина не должна превышать 0.6 моль/л, что соответствует 10-12%. Этот режим соответствует полному исчерпыванию хлора..

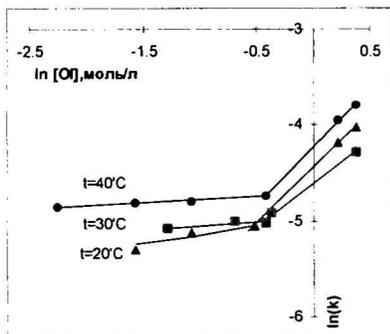


Рис. 1. Зависимость логарифма относительной скорости реакции от логарифма начальной концентрации олефина-индуктора в жидкой фазе при разных температурах.

В экспериментах второй серии была исследована зависимость скорости реакции при фиксированных температуре (20°C) и концентрации ХА (0.34 моль/л) и изменении концентрации растворенного в субстрате хлора от 0.1 до 1.3 моль/л, что позволило установить зависимость скорости реакции от концентрации хлора в субстрате и определить порядок реакции по растворенному хлору. Температура и концентрация олефина были подобраны, исходя из результатов экспериментов предыдущей серии. Состав органического слоя анализировали хроматографически, а суммарную скорость оценивали по накоплению продуктов реакции. Порядок реакции по хлору, установленный на основании этой серии опытов оказался близок к 1 (рис. 2).

Исследования в системе с непрерывной подачей газовой смеси.

В экспериментах с непрерывной подачей газовой смеси был определен порядок реакции по C_{12} , для 30°C , в качестве разбавителя использовался гелий, начальная концентрация олефина 0.7 моль/л. Были сопоставлены результаты этой серии опытов с экспериментами, в которых субстрат предварительно насыщали хлором. Порядок реакции по хлору в обоих случаях оказался близкий к 1 (рис.2).

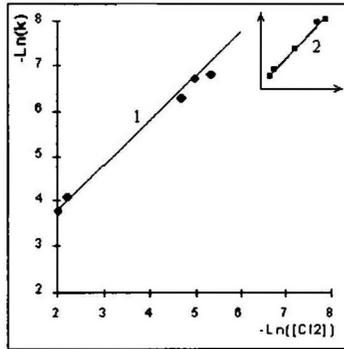


Рис.2. Определение порядка реакции по хлору с предварительным растворением (1) и с подачей газа (2)

Исследования на модельных системах в режимах, приближенных к реальным (низкие концентрации хлора; определенная концентрация олефина в субстрате) позволили установить, что:

- независимо от способа введения хлора, порядок по хлору близок к 1; т.е. механизм процесса не меняется.
- для реализации режима заместительного хлорирования, индуцируемого олефинами, концентрация последних не должна превышать 0.6 моль/л.

Исследование процесса в непрерывном реакторе на реальных смесях.

Результаты, полученные на модельных системах, были проверены в непрерывно действующем реакторе на реальных хлорорганических отходах - смеси полихлоридов C_3 с установки получения эпихлоргидрина (АО «Каустик», г. Стерлитамак) следующего состава: дихлорпропаны-65-75%, дихлорпропены-8-12%, остальное монохлорпропаны.

Была получена зависимость истощения хлора от времени при разном соотношении олефин-хлор и время полного истощения хлора при разных температурах в интервале от -5 до 60 °C. Было установлено, что реакция протекает довольно быстро при низких температурах: даже при -5 °C время полного истощения растворенного хлора - 35 мин (табл. 1, рис.3).

Таблица 1

Время полного истощения хлора при разных температурах.

Температура, С	-5	0	30	40	50	60
Время, мин	35	22	12	6	4	2

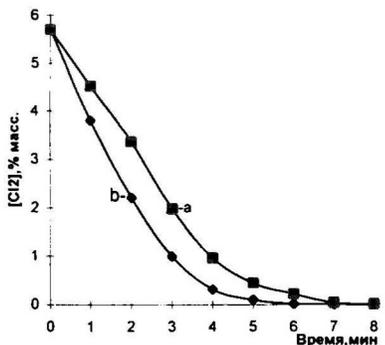


Рис.3. Результаты хлорирования хлоралканов и хлоралкенов в реакторе непрерывного типа при $t=30^{\circ}\text{C}$ и соотношении $\text{Cl}_2:\text{OI}$ -а- 1:1; б-1:2.

При температурах $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$ наблюдались значительные потери реакционной массы вследствие смолообразования. Следовательно, интервал $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$, как и на модельных системах, является оптимальным.

Процесс очистки, использующий олефин-индуцированное хлорирование, был опробован в условиях, близких к производственным. Полученные зависимости истощения хлора от времени при разном соотношении олефин-хлор свидетельствуют о стабильности процесса очистки при разном составе сырья, температурах и содержании хлора в смеси. На рис.4 приведены результаты, полученные при 30°C на смеси хлорорганических отходов, при соотношении хлор-олефин 1:1 и 2:1.

На модельных системах установлена оптимальная концентрация олефина, равная $0.3\text{--}0.66$ моль/л, соответствующая режиму индуцирования. На рис.3. видно, что в пределах 5-7 мин происходит полное истощение хлора при обоих вариантах. Концентрация олефина при этом составляет $0.6\text{--}0.7$ моль/л. При 30°C и концентрации олефина 0.66 и хлора 0.56 моль/л (1:1) при экспериментах в модельном периодическом реакторе получена скорость реакции по хлору $0,00174$ моль/лс⁻¹. При этой скорости полное истощение хлора (в пересчете на непрерывный процесс) произойдет за 5.5 мин, т.е. данные неплохо согласованы, что подтверждает правомерность использования полученных на модельных системах выводов и закономерностей для моделирования реального процесса.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать оптимальное соотношение хлор:сумма олефинов - 1:1, и температуру проведения процесса $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$. На рис.4 показан фрагмент схемы утилизации хлора по предложенному методу.

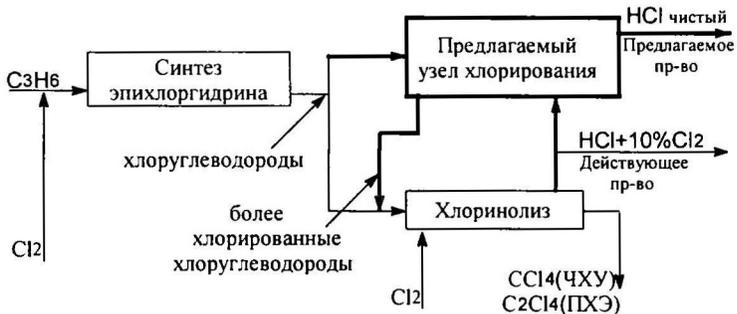


Рис. 4 Процесс получения эпихлоргидрина с последующей очисткой продуктов от хлора с предлагаемым усовершенствованием.

При включении в действующую схему реактора олефин-индуцированного хлорирования происходит дополнительное хлорирование промежуточных хлоруглеводородов хлором из отходящего газа установки эпихлоргидрина. В результате на хлоринолиз поступает более хлорированное сырье, что снижает расход хлора на хлоринолизе. Очищенный HCl, который выводят из цикла через схему доочистки от хлора, при применении данного метода можно использовать в производственном цикле, например в процессах гидрохлорирования.

2. Разработка экспресс-метода турбидиметрического анализа газов, содержащих малые количества HCl.

Ранее отмечалось, что существует серьезная проблема определения малых количеств HCl в газах. Наиболее подходящий для этого случая метод турбидиметрического анализа применяется для анализа растворов на содержание ионов хлора. При анализе газа требуется предварительная абсорбция HCl раствором AgNO₃. В стандартном варианте, если применить его для анализа газа, содержащего HCl, происходит коагуляция значительного количества взвеси AgCl. Погрешность анализа в этом случае носит случайный характер и может достигать до 40%. Мы модернизировали стандартный метод, предложив вводить анализируемый газ через тонкую (0.2мм) иглу в 10-50 кратный избыток раствора AgNO₃. Также, к исходному нитрату серебра добавляют до 10 %масс. нитрата свинца, который замедляет коагуляцию. Анализ оставшегося газа показал, что содержащийся в пробе HCl абсорбируется полностью. В таблице 2 показана относительная погрешность для предлагаемого метода при анализе газов с различной концентрацией HCl.

Относительная погрешность анализа модифицированного турбидиметрического метода.

Анализируемая концентрация HCl, %	Относительная погрешность, %
0.001-0.01	15
0.01-2	2
2-5	5
5-10	20

Как видно из приведенной таблицы, оптимальным интервалом для применения данного метода является диапазон концентраций HCl в анализируемом газе от 0.01 до 5%.

3. Очистка отходящих газов ППФ от хлористого водорода.

Очистка отходящей ППФ от примесей HCl адсорбцией на анионите.

В качестве анионита использовались АВ-17 и его импортный аналог Wofatit. Для эксперимента использовали газ с содержанием HCl 0.1, 1 и 10% при температуре 20⁰С; была подобрана оптимальная скорость подачи газа, при дальнейшем понижении которой очистка газа с начальной концентрацией HCl 1% не возрастает. Установлено наличие остаточного HCl в газе для всех исследованных концентраций.

Максимально полученная степень очистки равна 75-80%. Получены данные по насыщенности анионита (рис. 5). Установлено, что один объем анионита в состоянии поглотить 0.5 такого же объема чистого HCl, что недостаточно для производственных нужд.

Получены данные по степени поглощения анионитом хлористого водорода и остаточной концентрации HCl водорода в газе в зависимости от его начальной концентрации в газе (рис. 6), по которым можно судить о качестве очистки.

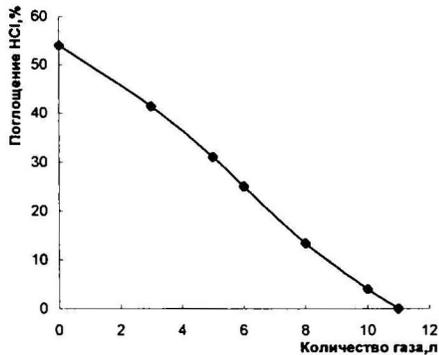


Рис.5 Зависимость степени очистки от количества пропущенного газа (влажный анионит, объем 55мл, 1% HCl в ППФ, t=20⁰С).

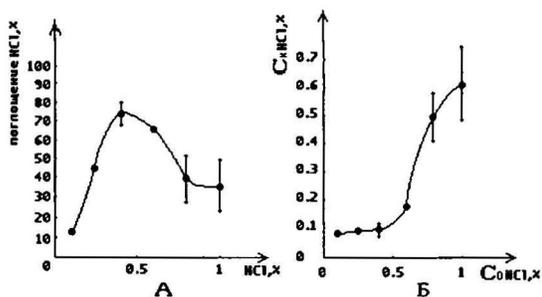


Рис. 6 Зависимость поглощения (а) и остаточной концентрации (б) хлористого водорода от начальной концентрации HCl в газе на анионите.

Из графика следует, что в данных условиях анионит имеет максимум эффективности, приходящийся на газ с содержанием хлористого водорода 0.4% - 0.6%; при концентрации HCl в газе выше 0.6% очистка ухудшается. Представленные зависимости наглядно отражают возможные проблемы применения анионита для очистки газов от HCl на производстве, ведь содержание HCl в промгазах может колебаться от 0.1 до 1% и выше. Нами показано, что при концентрации HCl в газе выше 2% этот метод очистки уже не удовлетворяет требованиям.

На основании полученных результатов можно утверждать, что данный метод ограниченно применим на производстве, только в тех случаях, когда концентрация HCl в очищаемом газе стабильна и не превышает 0.6% (рис.6); один объем анионита способен поглотить не более 0.5 объема чистого HCl (22.3 моль/м³).

Очистка отходящей ППФ от примесей HCl растворами щелочей.

Для оптимизации существующих промышленных методов очистки газов от малых количеств HCl были проведены серии экспериментов, в условиях, приближенных к производственным в реакторах без перемешивания (аналог промышленного скруббера, заполненного кольцами Рашига) и с перемешиванием. Анализ проводили турбидиметрическим методом. Исследованы зависимости поглощения хлористого водорода водным и спиртовым раствором NaOH концентрации от 1 до 10 % при температурах от 0 до 25 °C и начальной концентрацией HCl в газовой смеси - 1%.

Так как проведенные эксперименты с растворами щелочи показали значительное влияние интенсивности перемешивания на степень очистки газа, предварительно были подобраны кинетические режимы в барботажном реакторе и в реакторе идеального смешения, при которых скорость поглощения не зависит от режима перемешивания.

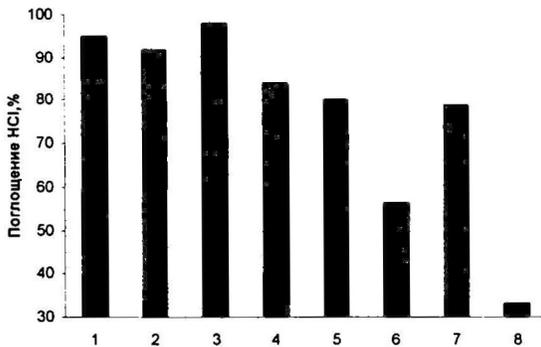


Рис 7. Сравнительные характеристики очистки газов от HCl различными методами (начальная концентрация HCl в газе - 0.4%, [NaOH] - 10%). 1- спиртовой раствор, PИC, 0⁰C; 2- спиртовой раствор, PИC, 20⁰C; 3- спиртовой раствор, PИC, -18⁰C; 4- 50% спиртовой раствор, PИC, 0⁰C; 5-водный раствор, PИC, 20⁰C; 6-водный раствор, PИC, 0⁰C; 7-водный раствор, PИC, 20⁰C, с добавлением диатомитового кирпича; 8-водный раствор, насадочный реактор, 20⁰C.

Эффективность очистки увеличивается при использовании спиртовых растворов щелочи и пониженных (+4.0 °C) температур (рис.7 1,2,3,5,6). Применение пониженных температур в экспериментах с водными растворами щелочи не привело к заметному улучшению очистки. Вероятнее всего, в процессе абсорбции важную роль играет растворимость ППФ в субстрате. Растворимость ППФ в воде при любых температурах низка, тогда как в спирте ППФ хорошо растворяется и растворимость значительно увеличивается с понижением температуры. С этим, очевидно, связан и тот факт, что применение охлажденных до 0⁰C спиртовых растворов щелочи для газов с концентрацией HCl 0.1-1% приводит к почти полной очистке, чего не позволяет ни один из рассмотренных методов.

Установлены зависимости поглощения HCl от концентрации NaOH в растворах. Показано, что введение в раствор диатомитового кирпича в качестве дополнительного адсорбента не приводит к заметному повышению степени очистки газа, а в ряде случаев даже уменьшает очистку вследствие ухудшения кинетического режима процесса. Это отражено на диаграмме 7, где сравнивается максимальное качество очистки газа от HCl спиртовыми и водными растворами щелочи в различных условиях.

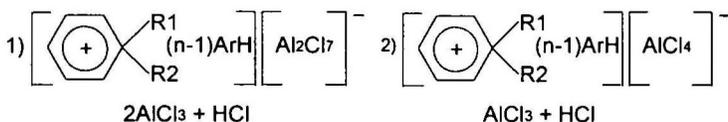
Таким образом, применяя очистку с помощью охлажденного водного раствора 10% NaOH, можно достичь чистоты пропана, допускающей его использование в качестве

топлива. Также снижается общее количество сточных вод, за счет возвращения раствора щелочи в цикл. При очистке газа с помощью спиртового раствора щелочи достигается чистота, позволяющая его применение в качестве сырья для пиролиза. При этом появляется необходимость в узле регенерации спирта.

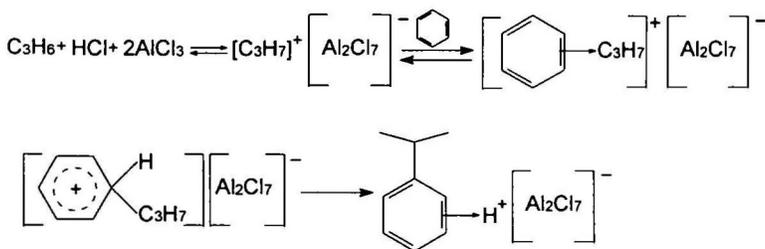
При применении предлагаемых вариантов на производстве потребуются лишь незначительные изменения технологической схемы - замена насадочного абсорбера на реактор смешения и переход на более концентрированные растворы щелочи, что повысит качество очистки от 25 до 80-95% и выше, т.е. более чем в 3 раза.

Регенерация отработанного катализаторного комплекса процесса алкилирования бензола пропиленом и очистка пропановой фракции от хлористого водорода.

При использовании в процессах алкилирования катализатора $AlCl_3$ в качестве отходов образуется отработанный катализаторный комплекс и пропановая фракция, содержащая до 10% HCl . Известно, что существуют две активные формы катализаторного комплекса (1) и (2):



Упрощенная схема реакций, протекающих на хлориде алюминия:



Как видно из схемы, реакция комплексообразования равновесна, и при недостатке HCl равновесие смещается в сторону исходных веществ. При этом количество активной формы катализатора падает, несмотря на достаточное содержание хлорида алюминия. Смещение равновесия в сторону активной формы катализатора может происходить при введении дополнительных количеств HCl .

Пробег промышленного катализатора составляет 15 часов. Затем дезактивированный катализатор разлагается водой, при этом образуется большое

количество кислых стоков и смолы, подаваемой на сжигание. Таким образом, в процессе существует два вида отходов:

- катализаторный комплекс, который теряет активность из-за уноса HCl и осмоления;
- отходящие газы (ППФ), содержащие HCl в количестве от 1 до 2%, при выбросах до 10%, которые не могут быть квалифицированно использованы.

Мы исследовали возможность объединения этих двух видов отходов, с целью поглощения HCl из ППФ с одновременным частичным восстановлением активной формы КК, т.е. продления его пробега, что помимо сокращения расхода AlCl_3 даст значительный экологический эффект.

В рамках поставленной задачи были определены:

- время и температура регенерации КК при концентрации HCl в газе в пределах 1-10%.
- степень поглощения HCl из газа в зависимости от температуры и остаточной активности КК. (Интервал исследований по начальной концентрации HCl был расширен - от 1 до 100%).

Время регенерации отработанного КК подбирали следующим образом. При температурах от 40 до 90⁰С проводили регенерацию отработанного КК с помощью ППФ с минимальным содержанием HCl (1%), используя один и тот же состав КК. Каждые 30 мин из реакционной массы отбирались пробы, в которых замерялась активность КК. Опыт вели до прекращения повышения активности КК. Установлено, что за время менее 60 мин регенерация не успевает пройти до конца, а при ведении опыта дольше 180 мин активность начинает падать в следствие осмоления. По окончании процесса регенерации содержимое колбы переливали в делительную воронку, где реакционная масса расслаивалась на два слоя: нижний (катализаторный комплекс) и верхний (бензольный слой). После охлаждения и полного расслаивания реакционной массы КК отделяли от бензольного слоя и определяли его активность.

Установлено, что при температурах ниже 40⁰С время регенерации КК слишком велико (более 5 часов). Высокая вязкость отработанного КК при температуре ниже 40⁰С затрудняет его насыщение HCl . При температурах выше 90⁰С наблюдалась значительное осмоление отработанного КК, снижающее качество очистки. Исходя из полученных предварительных данных для исследований был выбран температурный интервал от 40 до 90⁰С.

С целью определения вклада HCl в процесс регенерации КК были проведены опыты с использованием чистого HCl . Первоначально использовали модельную систему с искусственно пассивированным (до 18.8%) КК. При этом поглощение HCl не превышало

5-10% от общего количества. В опытах с промышленным КК (с активностью 6.8%) наблюдалось большее (до 30%) поглощение HCl , или 0.12 моль на 1 л КК. Результаты этих опытов отражены в таблице 3.

Опыты с малым содержанием HCl в газе (1-10% HCl) проводили при 70°C с реальным КК с начальной активностью 6.8%. Газовую смесь ППФ и осушенного хлорида водорода заранее готовили в камере. В интересующем нас интервале концентраций HCl (до 2%) наблюдалось снижение содержания HCl на 15-20%. При большем начальном содержании HCl (7-10%) поглощение увеличивалось до 40-50%, или 0.04-0.05 моль HCl на 1 л КК. Полученные данные отражены в таблице 3 и на рис. 8.

Таблица 3

Поглощение HCl с помощью КК при различных условиях.

Поглощение HCl при различных температурах (100% HCl , подача газа 2.25 л/ч, 250 мл КК)			Поглощение HCl при различной начальной концентрации HCl в газе. (70°C , подача газа 5.5 л/ч, 250 мл КК.)	
Температура $^\circ\text{C}$	Промышленный КК (A=6.8%)	Модельный КК (A=18.8%)	Концентрация HCl в ППФ, %	Поглощение HCl , % (от исходной концентрации) Промышленный КК (A=7.5%)
20	17	2	1	10
30	20	4	3	15
40	23	5	5	22
50	26	7	7	33
60	29	9	10	50
70	31	10		

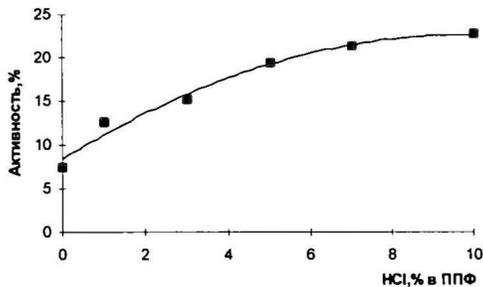


Рис. 8 Зависимость восстановленной активности КК от концентрации HCl при 70°C (время регенерации 120 мин, промышленный КК, 7.5% акт.)

Различия в поглощении HCl в опытах на модельной и реальной смесях может быть объяснено следующим. Остаточная активность модельного КК (18.8%) выше активности промышленного (7.5%). Более отработанный промышленный КК поглощает больше HCl . Это можно объяснить, исходя из различий в их составе (стр.15). При образовании формы КК (1) на свободный AlCl_3 расходуется в два раза меньше HCl , чем при образовании формы (2). В литературе указано, что форма (2) образуется при комплексации с более тяжелыми аренами, причем при комплексации с бензолом формы (2) не наблюдается. Полученный на основе бензола и изопропилбензола в лабораторных условиях модельный КК несомненно содержит более легкие арены, чем промышленный; образуется форма (1).

В любом случае, и при использовании промышленного КК, и в модельном эксперименте, отработанный КК поглощает часть HCl из газа. Это, при промышленном применении, снизит нагрузку на остальные этапы очистки.

Кроме того, подача HCl приводит к частичной регенерации комплекса. Опыты с малым содержанием HCl в газе (1-10% HCl) показали, что система реакций регенерация КК - поглощение HCl идет активнее при большем начальном содержании HCl в газе (рис.8).

Также нами была определена зависимость восстановления активности КК с помощью 10% HCl в ППФ от начальной активности регенерируемого КК (рис.9).

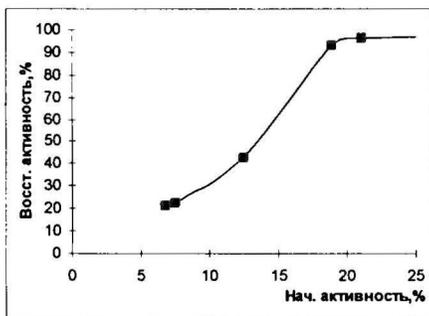


Рис.9 Зависимость восстановленной активности КК от его начальной активности (70С,10% HCl)

Мы предположили, что существует некая зависимость между остаточной активностью КК и его способностью к регенерации. На графике (рис.9) приведены результаты, которые показывают, что при остаточной активности выше 20% введение HCl регенерирует катализатор до 80-95%.

В интервале остаточной активности КК ниже 20% постепенно начинают проявляться вклады различных необратимых реакций, приводящих к осмолению. При остаточной активности ниже 5-6% введение дополнительного HCl уже крайне мало влияет на активность КК. Используя промышленный отработанный КК с остаточной активностью 7-12%, значение восстановленной активности может составлять до 30%.

Полученные результаты позволяют рекомендовать рассмотренный метод для первичной очистки ППФ от HCl, с содержанием HCl в газе до 2%. Для процесса необходимо использовать КК с остаточной активностью 7-12%. При соблюдении этих условий восстановление активности КК может составлять до 30%, а извлечение HCl из отходящего газа до 15%.

Сравнение рассмотренных методов очистки газов от малых количеств хлористого водорода.

При существующем методе утилизации загрязненного пропана - сжиганием, в атмосферу за сутки работы такой установки выбрасывается до 270 кг HCl. Предлагаемые методы очистки могут в большей или меньшей мере снять проблему кислых выбросов в атмосферу.

Метод очистки анионитом показал недостаточную степень очистки газов от хлористого водорода (максимально 60-70%) и низкую адсорбционную емкость (один объем чистого HCl на 2 объема анионита). Ориентировочный расчет показывает, что для очистки 1т ППФ, загрязненной 1% HCl, потребуется $\sim 5\text{ м}^3$ анионита. Все эти факторы позволяют рекомендовать этот метод только для очистки небольших объемов газов от HCl с содержанием HCl в пределах 0.4-0.6%.

В рамках поставленной задачи технологическим требованиям по очистке газов от примесей HCl удовлетворяют очистка с помощью концентрированных (10%) водных растворов щелочей при интенсивном перемешивании или с применением спиртовых растворов щелочей при нормальной и пониженной температуре. Степень очистки в этом случае составляет 80-95%.

Усовершенствование процесса очистки ППФ от HCl щелочью не потребует значительных финансовых затрат, однако освободятся значительные количества товарного пропана. Так, например, с установки алкилирования при мощности 120 000 т/год по изопропилбензолу это даст до 2240 кг/ч пропана, который годен для дальнейшего использования в качестве топлива. При переводе процесса на очистку спиртовыми растворами щелочей, качество очистки возрастает, и высвобождающийся пропан можно направлять на установки пиролиза. Расходы на модификацию производства в этом случае

несколько больше (требуется включить колонну выделения спирта и возврата в технологический цикл), однако в обоих случаях экономический эффект достаточен, чтобы быстро окупить затраты. Предварительные расчеты показывают, что требуемый объем реактора смешения при использовании водно-спиртового раствора 10% щелочи равен $\sim 4\text{ м}^3$, а циркулируемое количество раствора при той же подаче очищаемого пропана составит не более $30\text{ м}^3/\text{ч}$. Ориентировочный срок окупаемости предложенной нами модификации, с учетом стоимости очищенного пропана, составит не более 1мес.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать метод очистки ППФ от хлористого водорода на отработанном катализаторном комплексе для первичной очистки ППФ от HCl . Этот метод наглядно демонстрирует возможность рекомбинации двух разнотипных отходов одного процесса. На рис.10 изображен узел конечной очистки ППФ от HCl , совмещающий очистку газа с регенерацией КК (аппарат 4) и окончательную очистку ППФ от малых количеств HCl охлажденным раствором 10% NaOH (аппарат 5).

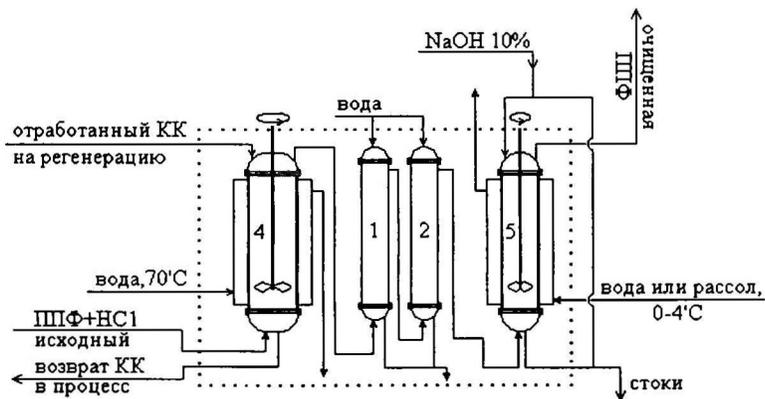


Рис.10. Узел очистки газа от HCl , совмещенный с регенерацией КК.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод количественного экспресс-анализа газовых смесей на содержание малых (0.01% - 1%) количеств хлористого водорода.
2. Изучены методы очистки газов от примесей хлористого водорода (до 10%) с использованием водных и спиртовых растворов щелочей различных концентраций. Определены оптимальные параметры позволяющие достигать 95% степени очистки.
3. Изучены методы очистки газов от примесей хлористого водорода с использованием анионита. Показано, что адсорбционные методы очистки эффективны только при

низких концентрациях HCl в газе (до 1% и менее) и небольших объемах отходящего газа.

4. Показана возможность использования взаимной рекомбинации отходов процесса алкилирования бензола пропиленом: с целью частичной регенерации катализаторного комплекса и очистки отходящих газов от HCl. Подобраны оптимальные условия проведения процесса, при которых степень очистки газа от HCl достигает 15%, а восстановленная активность катализаторного комплекса - до 30%.
5. Показана возможность использования реакций олефин-индуцированного хлорирования в процессах очистки газов хлорорганических производств от хлора. Определены основные параметры реакции олефин-индуцированного хлорирования на модельных и реальных смесях в периодическом и непрерывном режиме. Разработана технологическая схема.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Методы очистки промышленных стоков капролактама. А.К. Казаков, С.В. Леванова, М.Г. Печатников, А.Б., Соколов., ж. Хим. пром., 1998, N1(11), стр.13.
2. Метод очистки промышленных отходов хлористого водорода от примесей хлора. А.К. Казаков, С.В. Леванова, М.Г. Печатников, ж. Изв. вузов: химия и хим. технология, 1999, т.42, вып. 5., стр. 110.
3. Разработка метода анализа и тонкой очистки газов от хлористого водорода. А.К. Казаков, С.В. Леванова, М.Г. Печатников, ж. Хим. пром., 1998, N1(86), стр.32.
4. The methods of analysis and purification wastes, contaminated by small quantities of hydrogen chloride, Chisa'98, sec. P5, [890], Praha, 1998.
5. Разработка методов очистки пропановой фракции от хлористого водорода. А.К. Казаков, С.В. Леванова, М.Г. Печатников, II Международный Конгресс «Окружающая среда для нас и будущих поколений: экология, бизнес и права человека в новых условиях», 1997, Самара, стр.35., (тезисы докладов).
6. Метод очистки газов от примеси хлора с использованием олефин-индуцированного хлорирования. А.К. Казаков, С.В. Леванова, М.Г. Печатников, IV Международный Конгресс «Окружающая среда для нас и будущих поколений», 1999, Самара, стр.51., (тезисы докладов).
7. Метод комплексной утилизации отходов процесса алкилирования бензола пропиленом. И.Л. Глазко, А.К. Казаков, Е.Л. Красных, А.Б. Соколов, С.В.

Леванова, V Международный Конгресс «Окружающая среда для нас и будущих поколений», 2000, Самара, стр.15., (тезисы докладов).

8. Снижение количества отходов в процессах получения углеводородов.

А.К. Казаков, С.В. Леванова, М.Г. Печатников, V Международный Конгресс «Окружающая среда для нас и будущих поколений», 2000, Самара, стр.19., (тезисы докладов).

