



М. В. Шпарій¹, В. Л. Старчевський², Ю. М. Гринчук²

¹ ТОВ "Карпатнафтохім", м. Калуш, Україна

² Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна

ВПЛИВ МОДИФІКАТОРА НА СЕЛЕКТИВНІСТЬ РЕАКЦІЇ ХЛОРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ ДО 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ В ПРОМИСЛОВИХ УМОВАХ

Досліджено вплив стабілізатора (модифікатора) каталітичного комплексу – натрієвої солі перфторованої сульфокислоти – на каталітичну систему $[FeCl_3 \cdot NaCl]$ у промисловому процесі прямого рідиннофазного хлорування етилену до 1,2-дихлоретану на діючій установці хлорування етилену виробництва хлористого вінілу ТОВ "Карпатнафтохім", м. Калуш, Івано-Франківської області. Встановлено, що введення до складу каталізатора натрієвої солі перфторованої сульфокислоти в кількості 1-4 % від маси хлориду натрію не призводить до помітних змін у процесі розчинення, а зростання кількості стабілізатора каталітичного комплексу від 4 до 10 % скорочує тривалість розчинення з 2 до 1 год, веде до зростання концентрації хлориду натрію до проектних значень у каталітичному розчині та до збільшення селективності утворення цільового продукту до 99,3 %, при цьому кількість побічних продуктів – в основному 1,1,2-трихлоретану – зменшується в 1,8 раза. Показано, що експериментальні результати, отримані в лабораторії, корелюють із результатами, отриманими у промислових умовах. Після припинення подачі модифікатора технологічні показники процесу погіршуються, концентрація йонів натрію зменшується з 50 до 6-8 ррм, а селективність утворення 1,2-дихлоретану – до 98,5 %. Використання натрієвої солі перфторованої сульфо-кислоти у промисловому процесі можливе без будь-яких змін у технологічній схемі діючого виробництва 1,2-дихлоретану. Експериментально визначена оптимальна концентрація натрієвої солі перфторованої сульфокислоти, яка становить 8-10 % від маси хлориду натрію. Результати випробувань модифікатора каталітичної системи процесу прямого рідиннофазного хлорування етилену показали ефективність його роботи у промислових умовах і дали змогу отримати фактичний економічний ефект.

Ключові слова: пряме хлорування; трихлоретан; селективність; каталізатор хлорування; хлорид заліза; хлорид натрію.

Вступ

На ТОВ "Карпатнафтохім", м. Калуш Івано-Франківської області, 1,2-дихлоретан (ДХЕ) отримують двома методами: прямим хлоруванням етилену у рідкій фазі за присутності каталізатора ферум хлориду чи окислювальним хлоруванням етилену в паровій фазі на каталізаторі Дікона [5]. Найбільшого поширення у промисловості набули способи отримання 1,2-дихлоретану з використанням як сировини етилену, через його доступність і порівняно невелику вартість.

Незважаючи на достатньо високу селективність утворення дихлоретану (98-99 %) за практично 100 % конверсії етилену, в цьому процесі утворюються побічні продукти, такі як трихлоретан, чотирихлоретан, перхлоетилен, хлороформ та ін. За продуктивності виробництва дихлоретану 240 000 т/рік обсяг побічних продуктів становить 2400-3600 т/рік. Усі ці побічні продукти після виділення основного продукту ректифікацією направляються на спалювання за 1600 К з утворенням

суміші газів – двоокису вуглецю, хлористого водню та водяної пари, які після спалювання нейтралізуються водним розчином гідроксиду натрію, що створює додатковий негативний вплив на довкілля.

Об'єкт дослідження – технологічний процес рідиннофазного прямого хлорування етилену до 1,2-дихлоретану.

Предмет дослідження – каталізатори процесу хлорування, йодифіковані натрієвої сіллю перфторованої сульфокислоти.

Мета роботи – дослідити та описати вплив модифікатора на селективність реакції хлорування етилену до 1,2-дихлоретану в промислових умовах.

Для досягнення зазначеної мети визначено такі основні завдання дослідження:

- удосконалення технології прямого хлорування етилену шляхом модифікації каталізатора хлорування – суміші хлоридів заліза та натрію;
- підвищення селективності утворення дихлоретану та зниження його негативного впливу на довкілля.

Інформація про авторів:

Шпарій Микола Володимирович, заступник начальника виробничо-технічного відділу. Email: mspariy@gmail.com

Старчевський Володимир Людвікович, д-р техн. наук, професор, кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії.

Email: vstarchevskyy@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-1095-138X>

Гринчук Юрій Миколайович, канд. техн. наук, доцент, кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії.

Email: yurii.m.hrynchuk@lpnu.ua; <https://orcid.org/0000-0001-9023-5900>

Цитування за ДСТУ: Шпарій М. В., Старчевський В. Л., Гринчук Ю. М. Вплив модифікатора на селективність реакції хлорування етилену до 1,2-дихлоретану в промислових умовах. Науковий вісник НЛТУ України. 2020, т. 30, № 4. С. 109–103.

Citation APA: Shpariy, M. V., Starchevskyy, V. L., & Hrynchuk, Yu. M. (2020). The effect of the modifier on the selectivity of the chlorination reaction of ethylene to 1,2-dichloroethane under industrial conditions. *Scientific Bulletin of UNFU*, 30(4), 109–103. <https://doi.org/10.36930/40300419>

Наукова новизна отриманих результатів дослідження полягає у теоретичному обґрунтуванні та експериментальному підтвердженні впливу електроноакцепторних сполук на ефективність каталітичної системи. Вперше встановлено закономірності впливу натрієвої солі перфорованої сульфокислоти на розчинність хлориду натрію у 1,2-дихлоретані і показано, що її застосування дає змогу зменшити тривалість розчинення вдвічі. Показано, що за її присутності як у лабораторних умовах, так і в реакторі хлорування досягається необхідна концентрація йонів натрію, що позитивно впливає на селективність утворення 1,2-дихлоретану.

Практична значущість результатів дослідження полягає в тому, що експериментальні результати, отримані в лабораторії, корелюють із результатами, отриманими у промислових умовах. Зменшення кількості побічних продуктів в 1,8 раза веде до збільшення чистоти отриманого 1,2-дихлоретану, при цьому зменшується витрата гідроксиду натрію на нейтралізацію хлорорганічних відходів та екологічне навантаження на довкілля. Впровадження цього методу хлорування етилену можливе без будь-яких змін у діючій технологічній схемі виробництва. За результатами роботи досягнуто фактичний економічний ефект, який становить близько 88 тис. грн/місяць.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Як каталізатори процесу прямого рідкофазного хлорування етилену в 1,2-дихлоретан використовують сполуки типу кислот Люїса [8]. Здебільшого це складні комплексні системи із хлоридів феруму та олова [12] і хлориду натрію [7], а також інших електронодонорних сполук [17] типу гексаметилфосфортриамід [10] п-нітрофенол [4]. Додатково в композиції каталізаторів використовують інгібітори радикального хлорування на основі фенолів [11]. Автори [16] зазначали, що добавка в реакційну масу хлориду натрію до феруму хлориду в співвідношенні менше 0,5 моль, дає змогу досягнути чистоти дихлоретану сирцю – 99,2 %, за якої його можна без ректифікації зразу направляти на піроліз [3].

Як каталізатори використовували також аміді RCONRR1 [7, 12], кількість такого каталізатора становить від 0,001 до 5 моль/%. Причому кисень в цьому процесі є не каталізатором основного процесу, а інгібітором побічних реакцій. В інших роботах [15] пропонують використовувати як каталізатор диметилформамід, стабілізований гексаметилентетраміном. У роботі [2] реакцію хлору з етиленом проводять в середовищі рідкого ДХЕ за 0,1-1,5 МПа і 20-100 °С, але нижче від температури кипіння ДХЕ. Цей процес неодноразово удосконалювали, вводячи каталітичні суміші на основі кислот Люїса і галогенідів металів 1 а і 2 а групи [2]. Поряд з цим використовують каталітичні комплекси на основі HFeCl_4 , Na_4FeCl_3 та ортокрезолат [14], при цьому відбувається зменшення хлоридів заліза, але не перхлорфератів з о-крезолом. 1,2-ДХЕ отримують на основі суміші хлоридів заліза, алюмінію та олова [1]. Хлорування етилену до ДХЕ проводили з участю $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cl}] + \bullet[\text{FeCl}_4]$ – до 2,7 %, який добре розчинний у реакційному середовищі. Для зменшення вкладу реакції заміщеного хлорування етилену до побічних продуктів, переважно 1,1,2-трихлоретану, як інгібітори процесу використовували хлориди металів: Sb, Al, Sn, Pb й ін. [1]. Якщо вони володіють електрофільними властивостями, то додатково можуть виконувати роль сокаталізаторів прямого хлорування [6].

Ми запропонували до каталітичної системи $[\text{FeCl}_3\text{-NaCl}]$ ввести натрієву сіль перфорованої сульфокислоти (NaПФСК) [18], яка володіє електрофільними властивостями і показала позитивний ефект на стабілізацію каталітичного комплексу в реакції рідиннофазного окиснення циклогексану [9].

Методика проведення експерименту. Дослідження впливу NaПФСК на вихід та селективність утворення ДХЕ виконували на промисловому реакторі прямого хлорування етилену на ТОВ "КАРПАТНАТОХІМ, який на 70 % заповнений рідким ДХЕ за 292-400 К і тиску 3 Мпа. Реактор оснащений штуцерами для подачі хлору та етилену. Каталітичний розчин готували в місткості об'ємом 1 м³, яка заповнена ДХЕ. Спочатку розчиняли хлорид заліза впродовж 1 год при інтенсивному перемішуванні, а потім додавали суміш хлориду натрію з NaПФСК в кількості 10 % від маси хлориду натрію.

Чистоту ДХЕ та кількість утвореного побічного продукту (1,1,2-трихлоретану (ТХЕ)) контролювали хроматографічно. Аналіз проводили у дві стадії на двох колонках: перша – для визначення низькокиплячих домішок у 1,2-ДХЕ, друга – для 1,1,2-ТХЕ, 1,1,2,2-тетрахлоретану і вищих хлорорганічних відходів (ХОВ). Використовували хроматограф з полум'яно-іонізаційним детектором. Сорбент – 12 % поліетиленгліколю (ПЕГ-1500) (для першої колонки) і 3 % ПЕГ-1500 (для другої колонки) на сферохромі-1 чи хроматоні-Н. Колонки завдовжки 3 м (перша) і 1 м (друга), діаметром 3 мм. Температура випаровувача 463 К, коло-нок 333 К. Швидкість газу-носія (азот) і швидкість водню становила 30 мл/хв. Швидкість повітря – 300 мл/хв. Для аналізу брали об'єм проби 1-6 мкл.

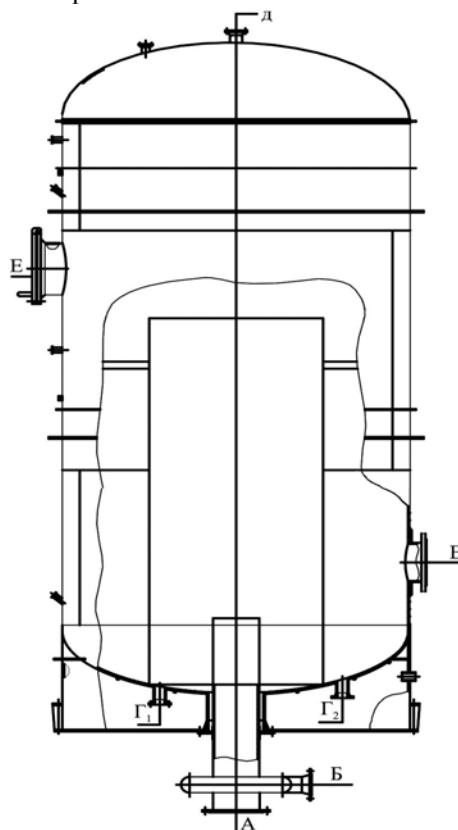


Рис. 1. Принципова схема реактора прямого хлорування етилену на ТОВ "Карпатнафтохім": А – вхід циркулюючого 1,2-дихлоретану та хлору; Б – вхід етилену; В – вихід 1,2-дихлоретану; Г₁-Г₂ – дренажні штуцери для опорожнення реактора; Д – вихід абгазів

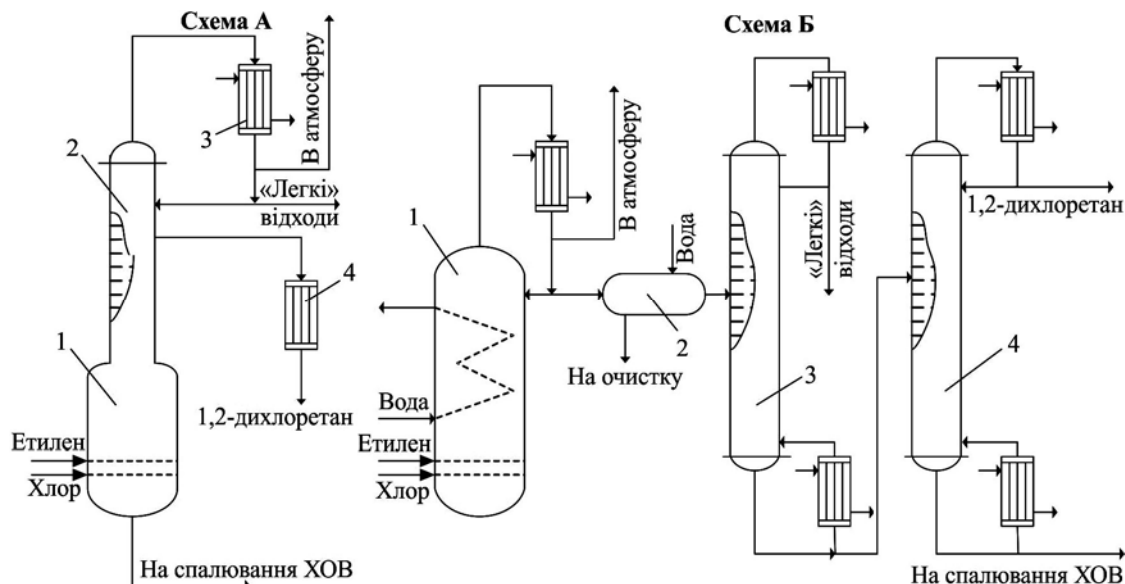


Рис. 2. Принципова схема отримання 1,2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену в рідкій фазі: Схема А. 1 – реакційна частина апарату хлорування; 2 – ректифікаційна частина апарату хлорування; 3, 4 – конденсатори. Схема Б. 1 – реактор; 2 – апарат промивання 1,2-дихлоретану-сирцю; 3, 4 – ректифікаційні колони

Матеріали та методи дослідження. Дослідження впливу NaПФСК на вихід та селективність утворення ДХЕ виконували на промисловому реакторі прямого хлорування етилену на ТОВ "КАРПАТНАТОХІМ" об'ємом 70 м³. Схему реактора та технологічну схему виробництва схематично наведено на рис. 1 та 2.

Реактор оснащений штуцерами для подачі хлору та етилену. Каталітичний розчин готували в місткості об'ємом 1 м³, яка заповнена ДХЕ. Спочатку розчиняли хлорид заліза впродовж 1 год при інтенсивному перемішуванні, а потім додавали суміш хлориду натрію з NaПФСК в кількості 10 % від маси хлориду натрію і розчиняли ще 1 год. Отриманий каталітичний розчин подавали у реактор прямого хлорування етилену (див. рис. 1).

Чистоту ДХЕ та кількість утвореного побічного продукту (1,1,2-трихлоретану (ТХЕ)) контролювали хроматографічно. Аналіз проводили у дві стадії на двох колонках: перша – для визначення низькокиплячих домішок у 1,2-ДХЕ, друга – для 1,1,2-ТХЕ, 1,1,2,2-тетрахлоретану і вищих хлорорганічних відходів (ХОВ). Використовували хроматограф з полум'яно-іонізаційним детектором. Сорбент – 12 % поліетиленгліколю (ПЕГ-1500) (для першої колонки) і 3 % ПЕГ-1500 (для другої колонки) на сферохромі-1 чи хроматоні-Н. Колонки завдовжки 3 м (перша) і 1 м (друга), діаметром 3 мм. Температура випаровувача 463 К, колонок 333 К. Швидкість газу-носія (азот) і швидкість водню становила 30 мл/хв. Швидкість повітря – 300 мл/хв. Для аналізу брали об'єм проби 1–6 мкл.

Результати дослідження та їх обговорення

Як показали результати, повне розчинення хлориду натрію без добавки відбувається в реакторі для приготування каталітичного розчину за дві години. Внесення до складу каталізатора натрієвої солі перфторованої сульфокислоти в кількості 1–4 % від маси хлориду натрію не призводить до будь-яких помітних змін у процесі розчинення, а зростання кількості стабілізатора каталітичного комплексу від 4 до 10 % скорочує тривалість розчинення з 2 до 1 год, причому концентрація йонів натрію в каталізаторному розчині зростає за одну годи-

ну, починаючи з 4 % вмісту стабілізатора і далі практично залишається незмінною (табл. 1).

Табл. 1. Залежність вмісту йонів натрію від концентрації стабілізатора та тривалість розчинення

№ з/п	Концентрація стабілізатора, % мас	Концентрація йонів натрію в місткості для приготування каталізатора, ррм	Тривалість розчинення, год
1	0	2100	2
2	1	2120	2
3	1	1200	1
4	2	1220	1
5	3	1280	1
6	4	1670	1
7	5	2050	1
8	6	2120	1
9	7	2130	1
10	8	2150	1
11	9	2160	1
12	10	2130	1

Отже, оптимальним часом розчинення хлориду натрію за присутності натрієвої солі перфторованої сульфокислоти є 1 год за її вмісту 8–10 % мас. Отриманий у такий спосіб каталітичний розчин хлоридів заліза і натрію, стабілізований натрієвою сіллю перфторованої сульфокислоти, подавали в реактор прямого хлорування етилену і хроматографічно аналізували продукти реакції – 1,2-дихлоретан і трихлоретан. Як базу для порівняння впливу натрієвої солі перфторованої сульфокислоти використовували середні показники роботи реактора прямого хлорування етилену за перше півріччя 2019 р.

Промислові випробування проводили у три етапи: короткотривалий (3 тижні у січні 2019 р.) та довготривалий (2 місяці – липень-серпень 2019 р.) та березень-квітень 2020 р. (2 місяці). Як показали результати досліджень, з початку випробувань концентрація йонів натрію у реакторі прямого хлорування зростала при подачі модифікатора на реактори прямого хлорування до проектних значень та зменшувалась після припинення його дозування, як це спостерігалось під час короткотривалого (3 тижні) його використання [19].

Відповідно до результатів аналітичного контролю середня концентрація ТХЕ у продуктовому ДХЕ з міс-

ткості його накопичення та зберігання в липні – серпні 2019 р. зменшилась порівняно з усередненими значеннями за перше півріччя 2019 р. (без урахування результатів аналізів за січень 2019 р., оскільки з 3 по 25 січня 2019 р. також проводили короткотермінові дослідно-промислові випробування модифікатора). У жовтні для перевірки відтворюваності результатів аналізів та оцінки впливу NaПФСК дозування на реактори прямого хлорування проводили з одночасною подачею NaПФСК та мікросолі у співвідношенні 1:1. Випробування розпочались 1 липня 2019 р. Порівняння вмісту ТХЕ за вказані періоди наведено на рис. 3.



Рис. 3. Залежність виходу побічних продуктів хлорування етилену та чистоти ДХЕ від часу до і під час випробувань

Аналіз усередненого значення співвідношення вмісту ТХЕ показав, що внаслідок використання NaПФСК упродовж липня-серпня 2019 р. концентрація його зменшилась у дихлоретані від 0,49 до 0,27 % (в 1,8 раза) та ріст у жовтні до 0,57 %.

Як було показано в роботі [6], серед побічних продуктів прямого хлорування етилену переважає трихлоретан – понад 90 % (ТХЕ), тому під час ідентифікації продуктів хлорування основну увагу звертали саме на його утворення.

Аналіз матеріального балансу (табл. 2) утворення дихлоретану за перше півріччя та в період липня-серпня 2019 р. та березня-квітня 2020 р. також показує зменшення утворення побічних продуктів хлорування етилену в реакторах хлорування порівняно з першим півріччям 2019-2020 рр.

Табл. 2. Чистота ДХЕ та утворення ТХЕ під час випробувань і без додавання активатора

Місяць і рік	Середня чистота ДХЕ	Середній вміст ТХЕ
Січень 2019	99,3157	0,2606
Лютий 2019	97,9719	1,1558
Березень 2019	99,2625	0,4215
Квітень 2019	98,3689	0,7609
Травень 2019	98,8045	0,5772
Червень 2019	99,0200	0,4730
Липень 2019	99,2050	0,3808
Серпень 2019	99,2923	0,4128
Вересень 2019	98,7748	0,8516
Жовтень 2019	98,8050	0,8026
Листопад 2019	98,5938	1,0683
Грудень 2019	98,6832	0,9088
Січень 2020	99,1256	0,5807
Лютий 2020	98,9733	0,6352
Березень 2020	99,0677	0,5865
Квітень 2020	99,2097	0,4877
Травень 2020	98,9840	0,6960
Червень 2020	98,5439	0,9668
Середнє	98,9033	0,6649

Ріст вмісту ТХЕ впродовж жовтня 2019 р. не можна пов'язувати зі зміною дозування NaПФСК у цей період, оскільки сталися 4 зупинки реакторів прямого хлорування та істотне коливання навантажень. Будь-яке коливання навантажень чи зупинки стадії призводять до перехлорування етилену та зниження якості дихлоретану і потребують певного часу на стабілізацію параметрів роботи стадії.

З результатів аналізу та порівняння роботи реакторів прямого хлорування етилену видно, що під час їх роботи за присутності активатора каталітичної системи вміст трихлоретану (січень 2019 р. – короткотривалі випробування) липень-серпень 2019 р. та березень-квітень 2020 р. (довготривалі випробування) є у всіх випадках нижчий за середньомісячні показники роботи без додавання активатора. Чистота дихлоретану при цьому становить вище 99 %. Ці результати наочно видно із рис. 4.

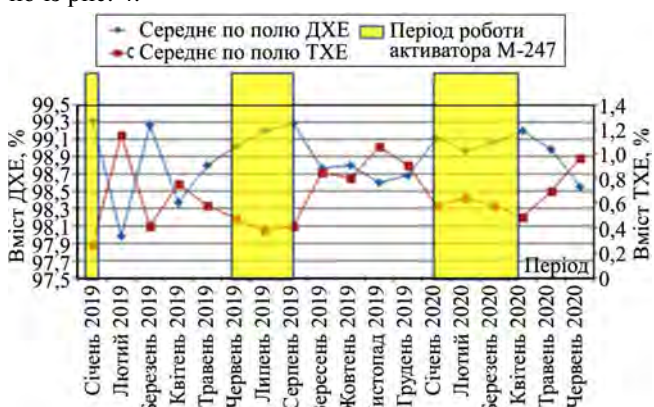


Рис. 4. Залежність чистоти ДХЕ та ТХЕ від часу

Використання натрієвої солі перфторованої сульфокислоти як модифікатора каталітичної системи промислового процесу хлорування етилену можливе без будь-яких змін у діючій технології отримання 1,2-дихлоретану. Треба зазначити, що побічні продукти реакції, такі як трихлоретан, тетрахлоретан, хлороформ, чотирихлористий вуглець, після ректифікації направляються на спалювання, а утворений при цьому хлористий водень нейтралізується водним розчином гідроксиду натрію. Зменшення кількості побічних продуктів веде до зменшення кількості луку, потрібного для нейтралізації, завдяки чому досягають економічного ефекту від застосування модифікатора, який становить близько 88 тис. грн/місяць є цінах 2019 р.

Висновки

Отже, удосконалено технологію прямого хлорування етилену шляхом модифікації каталізатора хлорування. Для підвищення селективності утворення дихлоретану та зниження негативного впливу на навколишнє середовище використано суміш хлоридів заліза та натрію для модифікації каталізатора.

Встановлено, що натрієва сіль перфторованої сульфокислоти дає змогу скоротити тривалість розчинення хлориду натрію в два рази.

Використання натрієвої солі перфторованої сульфокислоти у промисловому процесі можливе без будь-яких змін у діючій технологічній схемі виробництва 1,2-дихлоретану.

Вперше встановлено закономірності впливу натрієвої солі перфторованої сульфокислоти на розчинність

хлориду натрію у 1,2-дихлоретані і показано, що її застосування дає змогу зменшити тривалість розчинення вдвічі.

Показано, що за її присутності як у лабораторних умовах, так і в реакторі хлорування досягають потрібної концентрації йонів натрію, що позитивно впливає на селективність утворення 1,2-дихлоретану.

References

1. Аветьян, М. Г., Сонин, Э. В., Зайдман, О. А. (1991). *Химическая промышленность*, 12, 710–713.
2. Гамидов, А. Ф., Каримов, Т. М., Мамедов, Е. Ш. (1991). Тез. 4 Всес. совещ. по хим. реактивам. Баку, Т. 1., 59 с.
3. Информационные ресурсы. (2020). Открытые реестры. Открытый реестр изобретений РФ – поиск патентного документа по номеру (полное описание и формула). Авт. свид. СССР № 394350. Retrieved from: <http://www1.fips.ru>
4. Катализаторы для окси-хлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан и способ окси-хлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан: Патент России № 2071461: b01j 27/122, с 07с 17/156, с07с 19/045. Оpubл. 20.10.2001.
5. Курта, С. А. (2009). *Хімія і технологія хлорорганічних сполук*: монографія. Івано-Франківськ: Вид-во "Плай" ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 264 с.
6. Курта, С. А., Микитин, І. М., Хацевич, О. М., Рібун, В. С. (2018). Теоретич. і експерим. хімія. Т/34, № 4, 258–264. Режим доступу: www.inphyschem-nas.kiev.ua/ua/TECH; <http://www.springer.com/chemistry/journal/11237>.
7. Лебедев, Н. Н., Минаков, М. Н., Швеиц, Е. Ф. (1975). Теория технологических процессов органического и нефтехимического синтеза. Москва: Изд-во Химия, 680 с.
8. Пат. 88262 України на винахід. Спосіб одержання каталізатора окисного хлорування етилену в 1,2-дихлоретан. С. А. Курта, І. М. Микитин, М. В. Хабер, П. Т. Скакун ; заявник і патентовласник ПНУ ім. В. Стефаника. – №а 200611892; заявл. 12.12. 2005 р.; опубл. 12.10.2009 р. Бюл. №19. Братолобов, А. С. (1961). Успехи химии, 30, 1391 с.
9. Реутський, В. В. (2005). Створення селективних каталітичних систем для процесів рідиннофазного окиснення вуглеводнів. Дис. на здоб. наук. ступ. док. техн. наук. Львів, 238 с.
10. Способ получения 1,2-дихлорэтана: пат. 2071461 Росія: С07С 17/00, С07С 17/00. Заявл. 13.07.1993; опубл. 10.01.1997. Патент США № 3839475.
11. Способи одержання 1,2-дихлоретану, вінілхлориду та полівінілхлориду : пат. 96157 Україна: С07С 19/045, С07С 17/02. Патент ФРГ № 3245366. Опубл. 10.10.2011
12. Трегер, Ю. А., Гужновская, Т. Д. (1989). Интенсификация хлорорганических производств. *Высоко-эффективные каталитические системы*. Москва: Изд-во Химия, 79 с.
13. Halonen, J., Tarhanen, J. T., Ruokojarvi, Tuppurainen, K., & Ruuskanen, J. (1995). *Chemosphere*, 30, 1261–1273.
14. Kurta, S. A., Haber, M. V., & Mykytyn, I. M. (2003). The solubility of the industrial catalyst for the direct chlorination process of ethylene and the effect of its content on the quality of 1,2-dichloroethane. *Chemical Industry of Ukraine*, 6, 33–38.
15. Kurta, S. A., Mykytyn, I. M., Khatsevich, O. M., & Ribun, V. S. (2018). Mechanism of Catalytic Additive Chlorination of Ethylene to 1,2-Dichloroethane. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 54(4), 283–291. <https://doi.org/10.1007/s11237-018-9574-6>
16. National Center for Biotechnology Information (2020). PubChem Patent Summary for WO-9733849-A1, Method of obtaining 1,2-dichloroethane. October 6. Retrieved from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/patent/WO-9733849-A1>.
17. Patents from 1790 through 1975 are searchable only by Issue Date, Patent Number, and Current Classification (US, IPC, or CPC). When searching for specific numbers in the Patent Number field, utility patent numbers are entered as one to eight numbers in length, excluding commas (which are optional, as are leading zeroes). Retrieved from: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>
18. Shpariy, M. V., Starchevskyy, V. L., Reutskyy, Vol. V., & Hrynychuk, Y. M. (2020). Chemistry, Technology and Application of Substances, 3(1), 90–94. <https://doi.org/10.23939/ctas2020.01.090>
19. Starchevskyy, V., Shpariy, M., Yrynchuk, Y., Reutsky, Vol., et al. (2020.). *Chemistry & Chemical Technology*, 14(3), 394–402. <https://doi.org/10.23939/chcht14.03.394>

M. V. Shpariy¹, V. L. Starchevskyy², Yu. M. Hrynychuk²

¹ Llp "KARPATNAFTOKHIM", Kalush, Ukraine

² Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

THE EFFECT OF THE MODIFIER ON THE SELECTIVITY OF THE CHLORINATION REACTION OF ETHYLENE TO 1,2-DICHLOROETHANE UNDER INDUSTRIAL CONDITIONS

The effect of the stabilizer (modifier) of the catalytic complex – sodium salt of perfluorinated sulfo acid – on the catalytic system [FeCl₃-NaCl] in the industrial process of direct liquid-phase chlorination of ethylene to 1,2-dichloroethane on the current installation of ethylene chlorination of the vinyl chloride production of Karpatnaftokhim LLC in Kalush, Ivano-Frankivsk region was investigated in the work. We have found that the introduction of the sodium salt of perfluorinated sulfo acid into catalyst in the amount of 1–4 % by weight of sodium chloride does not lead to any noticeable changes in the dissolution process, but increasing the amount of stabilizer catalytic complex from 4 to 10 % reduces the dissolution time from 2 to 1 h, leads to an increase in the concentration of sodium chloride to the design values in the catalytic solution and to increase the selectivity of the target product up to 99.3 %, with the number of by-products mainly 1,1,2-trichloroethane – decreases by 1.8 times. The experimental results obtained in the laboratory are shown to correlate with the results obtained in the industrial conditions. After termination of the modifier, the technological indicators of the process deteriorate, the concentration of sodium ions decreases from 50 ppm to 6–8 ppm, and the selectivity of 1,2-dichloroethane formation – up to 98.5 %. The use of sodium salt of perfluoro sulfo acid in the industrial process is possible without any changes in the technological scheme of the current production of 1,2-dichloroethane. The optimal concentration of the sodium salt of perfluorinated sulfo acid, which is 8–10 % by weight of sodium chloride, was experimentally determined. Modifier test results of the catalytic system of the process of direct liquid-phase chlorination of ethylene showed the efficiency of its operation in the industrial conditions and enabled obtaining the actual economic effect.

Keywords: direct chlorination; trichloroethane; selectivity; chlorination catalyst; ferric chloride; sodium chloride.