

ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ВЫПУСКА НЕКОТОРЫХ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ И РЕАГЕНТОВ НА ОАО “УФАХИМПРОМ”

А.А. Бажин, К.А. Третьяков, В.А. Сапрыгина

Уфимский государственный нефтяной технический университет

450062, Уфа, ул. Космонавтов, д.1; тел.:(3472) 42-08-54

Научно-исследовательский институт малотоннажных химических продуктов и реактивов

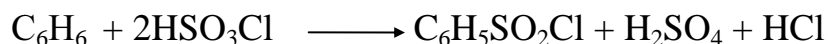
450029, Уфа, ул. Ульяновых, 75; тел./факс: (3472) 43-12-56

Вторая половина XX века характеризуется резким возрастанием потребностей сельского хозяйства, медицины и других отраслей науки и техники в различных органических соединениях и синтетических полимерах, содержащих атомы хлора. В этой связи значительно увеличиваются объемы и ассортимент продукции хлорорганического синтеза. Ряд отечественных производств, основанных на хлорировании углеводородов молекулярным хлором и другими хлорирующими агентами, был создан в 60-е - 70-е годы в РБ. Среди широкой гаммы выпускаемых в РБ хлорорганических продуктов и реагентов важное место принадлежит соответствующим производным бензолсульфо кислоты - натриевой соли монохлорамида (МХА) и дихлорамиду (ДХА), которые находят широкое применение в качестве дезинфицирующих средств, отбеливателей и др. /1/.

Крупнейшее отечественное производство МХА и ДХА было введено в эксплуатацию в конце 1964 года на Уфимском химическом заводе. Объемы производства, которые были достигнуты в 1965 году составили по МХА 2,8 тыс. тонн в год, по ДХА 2,0 тыс. тонн в год / 2 /.

С середины 90-х годов ОАО “Уфахимпром” является единственным в России производителем МХА, его выпуск стабилизировался на уровне 5-7 тыс. тонн в год.

Промышленный способ получения МХА состоит в хлорировании водного раствора натриевой соли бензолсульфамида газообразным хлором. Процесс состоит из следующих основных стадий. На 1 стадии бензол взаимодействует с хлорсульфоновой кислотой.



Реагенты, в мольном соотношении бензол:хлорсульфоновая кислота 1:2,5 перемешивают в течение 7 часов при температуре 25-28⁰С.

Выход бензолсульфохлорида 2,1 тонн на 1 тонну бензола.

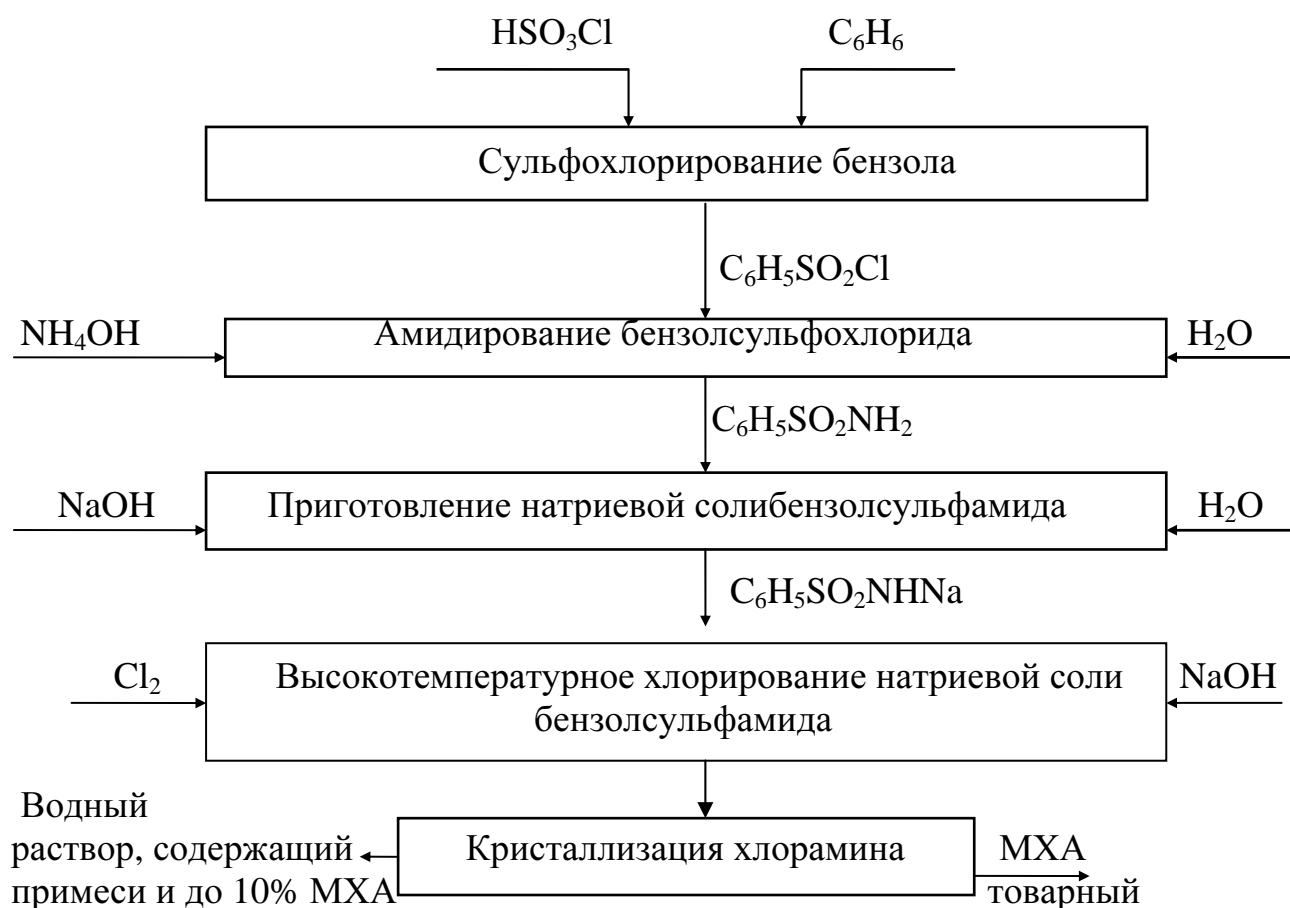
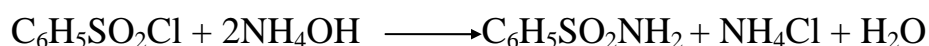


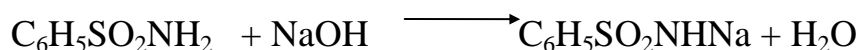
Рис.1 Блок-схема получения хлорамина

Бензолсульфохлорид после выделения и очистки в жидком виде поступает на стадию амидирования

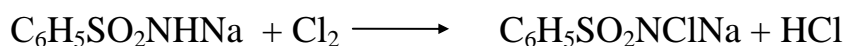


Процесс протекает в течение 2-3 часов и температуре 50-70⁰С.

После фильтрации и промывки бензолсульфамид (выход 1,3 т. на 1 т. исходного хлорида) в виде в виде 85% пасты, содержащей NH₄Cl и др. побочные продукты, используется для получения натриевой соли.



Температура реакции 75-80⁰С, продолжительность 1,5-2 часа. Образующийся на этой стадии водный раствор натриевой соли бензолсульфамида (концентрация 65%, выход 3,8 тонн на 1 тонну амида) направляется на хлорирование молекулярным хлором.

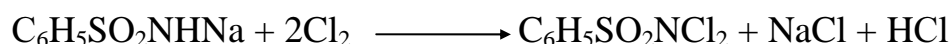


Реакция проводится при температуре 75-80⁰С, в течение 3-4 часов. На этой стадии образуется водный раствор МХА (концентрация 80%),

содержащий также ряд органических и неорганических примесей. Эта жидкость направляется на кристаллизацию, которая заключается в поэтапном охлаждении с последующей фильтрацией, что позволяет получать целевой МХА в виде белого порошка со слабым запахом хлора ($T_{пл}$ 72-74°C, влажность не более 20%). Суммарный выход МХА на 1 т взятого бензола составляет 1,5-1,6 т.

По проекту схема предусматривает параллельное производство ДХА, сырьем для которого служит натриевая соль бензолсульфамида.

Первая стадия - низкотемпературное хлорирование водного раствора натриевой соли бензолсульфамида.



Процесс протекает при температуре 25-30°C в течение 2-3 часов. Выход раствора ДХА 3,8 тонн на 1 тонну бензола. Далее водная суспензия ДХА поступает на следующую стадию.

Вторая стадия - термообработка и осаждение ДХА.

В течение 3-4 часов водную суспензию ДХА нагревают до температуры 95°C. Затем вся масса перемешивается один час при температуре 20-25°C, что приводит к выпадению ДХА в виде осадка ($T_{пл}$ 69-72°C, влажность не более 0,5%). Выход ДХА на 1 тонну взятого бензола в 1978-80 гг. составил 0,6-0,8 т /3/.

В результате комплексного технического перевооружения и проведения ряда мероприятий по борьбе с образованием не утилизируемых побочных продуктов, действующее в настоящее время производство способно полностью удовлетворить потребность в МХА и имеет хорошие перспективы устойчивого развития.

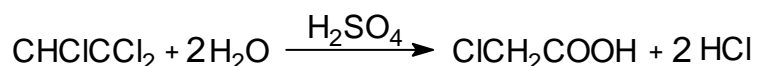
Более 40 лет в Республике Башкортостан в крупных промышленных масштабах реализован выпуск монохлоруксусной кислоты (МХУК).

Монохлоруксусная кислота применяется в фармацевтической, химической, нефтехимической и др. отраслях промышленности для получения гербицидов, комплексонов, полимеров и др. / 4 - 6 /.

Первая очередь – одна технологическая линия – производства МХУК (3000 тн/год по проекту) была введена в эксплуатацию на Уфимском химическом заводе в октябре 1958 года. Вторая очередь – 9 технологических линий – из них две резервные – пущена во втором квартале 1963 года. В результате суммарная плановая выработка МХУК на 1964-1965 гг составила 14000 тн/год / 7 /. Отметим, что проектирование / 8 / было осуществлено отечественным институтом Гипроорхим (г. Москва) с использованием опыта действовавшей в то время установки в Шкопау (ГДР).

Принципиальная технологическая схема сохранилась неизменной до настоящего времени и состоит из двух основных стадий (рис. 2).

- Гидратация трихлорэтилена (первая стадия)



В реакционную колонну поступает трихлорэтилен (ТХЭ), свежая (96%) и обратная (65-68%) серная кислота в соотношении 1:60 и перегретый пар с давлением 1,2-1,3 атм. Рабочая температура – 170-175⁰С. Реакционная масса, содержащая 15-20% МХУК, 73-75% H₂SO₄, 4-5% H₂O поступает на следующую стадию

- Вакуум-дистилляция (вторая стадия)

Выделение МХУК включает 2 этапа:

а) предварительная дистилляция проводится при 170-180⁰С (вакуум – 30-60 мм рт. ст.).

Пары МХУК, после дистилляционных кубов конденсируются и жидкая кислота (примесь 3-5% H₂SO₄) при температуре 70⁰С поступает на “чистую” вакуум-дистилляцию, где освобождается от остатков серной кислоты.

б) “Чистая” вакуум-дистилляция МХУК проводится при температуре 110 – 120⁰С и остаточном давлении – 30 мм рт.ст. После дистилляции пары МХУК охлаждаются и жидкая кислота (концентрация ≥ 95,5%) собирается в контейнере и отправляется для приготовления 70%-ного водного раствора или перекристаллизуется до товарной кондиции. Выход 700 кг МХУК на 1 тн ТХЭ.

Резкое падение потребности в гербицидных препаратах в период 1985-2000 гг привело к 5-7 кратному снижению выпуска МХУК, который в настоящее время стабилизировался на уровне 4500-5500 тн/год.

С 2001 г. в производстве МХУК используются 3-и технологические линии, каждая мощностью >4500 т МХУК в год, с тем, чтобы одна линия находилась в резерве, а на другой выполнялись ремонтно-восстановительные работы.

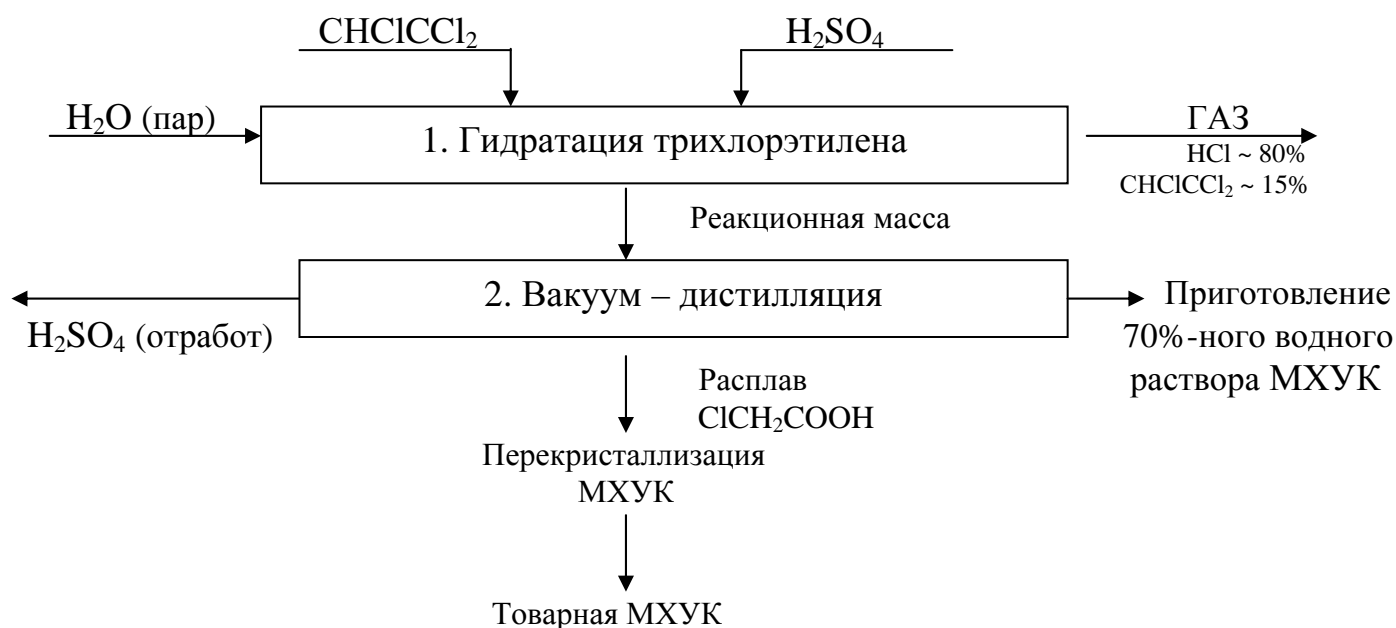


Рис. 2. Блок-схема получения МХУК

ЛИТЕРАТУРА

1. Методические указания по применению средства “Хлорамин Б” производства ОАО “Уфахимпром” (Россия) для целей дезинфекции. - М., 1998, № 252-113, с.16.
2. Архив ОАО “Уфахимпром”, “Технический проект производства хлораминов на УХЗ”, ф. 2928, оп. 2, д. 173, л.л. 8-10.
3. Технический архив ОАО “Уфахимпром”, ф. 2928, оп. 3, д. 266, л.л. 20-24.
4. Вредные вещества в промышленности, Справочник в 3-х томах под редакцией Лазарева Н.В., Левиной Е.Н., Л., Химия, 1975 г.
5. Корякин Ю.В., Ангетов И.В. Чистые химические вещества, М., Химия, 1974г.
6. Хлорорганические продукты, Справочник под редакцией Л. Ошина.
7. Технологический регламент производства МХУК ОАО “Уфахимпром”, 1963г, ЦГИА РБ, ф. 2928, оп. 1, д. 170, с. 6.
8. ЦГИА РБ, ф. 2928, оп. 1, д. 473, с. 11.