

ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ ТОЛУОЛА

Е.В. Траханова, М.Ю. Князев, А.В. Артемов, М.В. Дюбанов

«Инвестиционно-промышленный Концерн «ЗВЕЗДА», наб. Краснопресненская, д. 12, муниципальный округ Пресненский, Москва, Российская Федерация, 123610

E-mail: info@zvezda.global, arsenyart@icloud.com, dyubanovmzairan@gmail.com

Приведен эконоический анализ получения бензилхлорида в России и показана перспективность создания его производства. На основе бензилхлорида предложена структура «бензилового кластера», обеспечивающая отрасли промышленности России необходимой малотоннажной продукцией переработки толуола. Описан основной метод получения бензилхлорида – жидкофазное радикально-цепное хлорирование толуола и влияние основных технологических параметров на ход процесса. Предложена новая конструкция реактора-хлоратора для хлорирования толуола и каскада реакторов хлорирования толуола. С использованием новой конструкции реактора-хлоратора предложена принципиальная технологическая схема жидкофазного радикально-цепного хлорирования толуола.

Ключевые слова: бензилхлорид, толуол, экономическое обоснование, малотоннажная продукция, импортозамещение

ECONOMIC JUSTIFICATION AND DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF IMPORT-SUBSTITUTING CHEMICAL PRODUCTS FROM TOLUENE

E.V. Trakhanova, M.Yu. Knyazev, A.V. Artemov, M.V. Dyubanov

«Concern «ZVEZDA» LCC. Presnensky Municipal District, 12 Krasnopresnenskaya Nab. Moscow, Russian Federation, 123610

E-mail: info@zvezda.global, info@zvezda.global, arsenyart@icloud.com, dyubanovmzairan@gmail.com

The economical analysis of benzyl chloride production in Russia is presented. The prospects of its production are shown. On the basis of benzyl chloride the structure of «benzyl cluster» is proposed, which provides Russian industries with necessary low-tonnage products of toluene processing. The main method of benzyl chloride production - liquid-phase radical-chain chlorination of toluene and the influence of the main technological parameters on the process are described. A new design of reactor-chlorinator for toluene chlorination and a cascade of reactors for toluene chlorination is suggested. Using the new design of the reactor-chlorinator the principal technological scheme of liquid-phase radical-chain chlorination of toluene is proposed.

Key words: benzyl chloride, toluene, economic justification, low-tonnage products, import substitution

Для цитирования:

Траханова Е.В., Князев М.Ю., Артемов А.В., Дюбанов М.В. Экономическое обоснование и разработка технологии производства импортозамещающей химической продукции из толуола. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 74–79. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.13.

For citation:

Trakhanova E.V., Knyazev M.Yu., Artemov A.V., Dyubanov M.V. Economic justification and development of technology for the production of import-substituting chemical products from toluene. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 1. P. 74–79. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.13.

ВВЕДЕНИЕ

Новейшие экономические условия развития России ставят перед отечественной химической промышленностью задачу производства не только импортозамещающей продукции, но и поиска путей более глубокой переработки уже получаемых химических продуктов. К их числу относится толуол, содержащийся в легкой фракции ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы и др.), наименее востребованный как сырьевой источник и перерабатываемый более чем на 50% в бензол путем деалкилирования [1, 2]. Для достижения национальных целей развития Российской Федерации, определенных в указе Президента Российской Федерации от 21 июля 2020 г. № 474 «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года», и в рамках государственной программы Российской Федерации «Научно-техническое развитие Российской Федерации» был предложен для реализации инвестиционный проект «Разработка и организация производства бензилхлорида и бензилового спирта», предусматривающий использование в качестве основного сырьевого источника толуола. В ходе реализации этого инвестиционного проекта он был значительно расширен получением кроме бензилхлорида (БХ) и бензилового спирта (БС), других близких по строению химических соединений. Эта совокупность соединений приведена на рис. 1 и получила название «бензиловый кластер». Основные

экономические и технологические характеристики одного из основных продуктов этого кластера - БХ приведены в настоящей статье.

БХ в основном применяется как реагент в органическом синтезе для получения БС, соединений четвертичного бензиламмония, бензилцианида, бензиловых эфиров, бензилфталатов и др. Большая часть БХ идет на производство БС (55,1%). Вторым по величине спроса является рынок соединений четвертичного бензиламмония (17%), которые используются в биоцидах, нефтегазовой промышленности, средствах личной гигиены и других областях. В табл. 1 приведена мировая структура спроса на БХ в промышленности органического синтеза в 2021 г.

В России БХ не производится, доля импортируемого (Индия – основной импортер – 99%) БХ в 2021 г. составила 205 т. БХ имеет высокий потенциал импортозамещения – организация производства БС из БХ сильно увеличит потребление БХ и приведет к развитию в России лакокрасочной промышленности – одного из крупнейших потребителей БС. Поддержка строительства завода по производству БХ и БС основывается на росте внутреннего спроса, наличии собственных энергоресурсов и государственная поддержка разработки высокотехнологичных производств. Выпуск качественной продукции отечественного производства уменьшит затраты на логистику и позволит снизить себестоимость на БХ и БС в России.

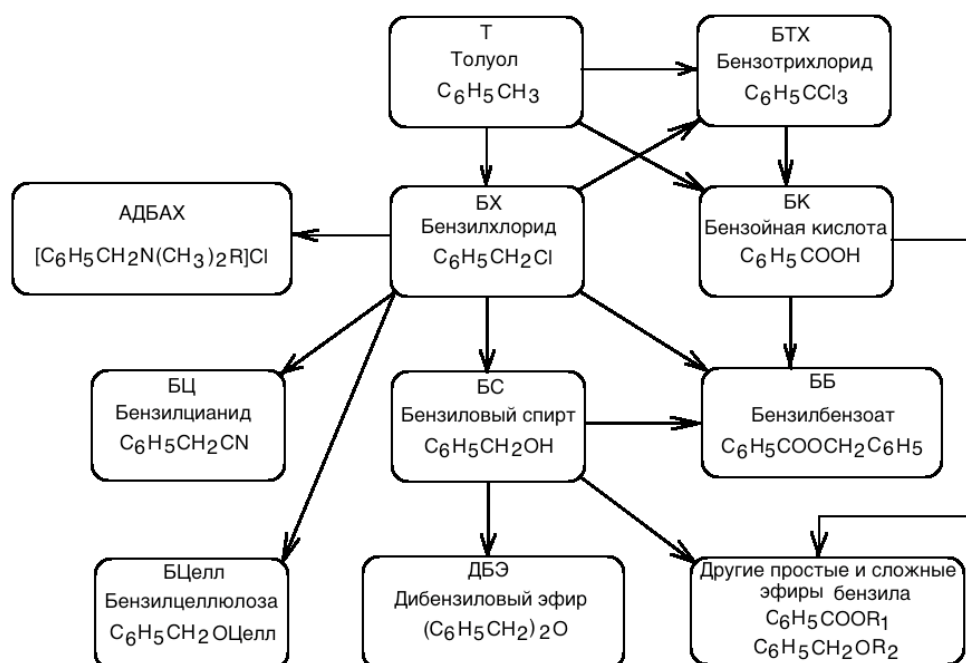


Рис. 1. Бензиловый кластер

Таблица 1
Структура спроса на БХ в химической промышленности в мире в 2021 году

№ п/п	Сегмент	Доля, масс.%
1	Бензиловый спирт	55,1
2	Соединения четвертичного бензиламмония	17,3
3	Бензилцианид	13,0
4	Бензиловые эфиры	4,7
5	Бензилфталаты	2,4
6	ПРОЧИЕ*	7,6
7	ИТОГО	100

*в том числе получение фенилукусной и бензойной кислот

С каждым годом в мире увеличиваются требования, предъявляемые к качеству БХ и БС. Поэтому, при создании новых производств БХ и БС в России с ориентацией на экспорт продукции, необходимо внедрять международные стандарты качества по ИСО-9000 и экологического менеджмента по ИСО-14000.

По оценкам специалистов, потребление БХ в России к 2025 году составит 222 т со средним годовым темпом роста 2% (рис. 2).

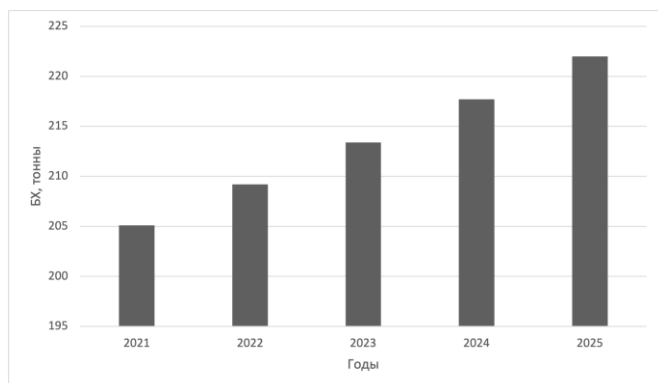


Рис. 2. Прогноз развития рынка БХ в России до 2025 года

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

БХ – бесцветная жидкость с $t_{кип}=179,3$ °С и $t_{пл}=(-)39$ °С. Коэффициент преломления $n_D^{20} = 1,5391$. Плотность изменяется от 1113 кг/м³ при 4 °С до 1087 кг/м³ при 30 °С. Коэффициент преломления и плотность используются при анализе глубины протекания процесса. БХ нерастворим в воде. Растворим во всех соотношениях в спирте, хлороформе, бензоле. БХ – взрыво- и пожароопасный продукт: температура вспышки 60 °С, нижний концентрационный предел взрываемости – 1,1 об.%. Раздражает слизистую оболочки, особенно глаз, обладает слезоточивым действием. На коже вызы-

вает воспалительные процессы. ПДК паров в воздухе рабочей зоны производственных помещений 0,5 мг/м³.

Основным способом получения БХ является радикально-цепное хлорирование толуола в жидкой фазе в боковую цепь при повышенной температуре в присутствии инициаторов (фотоиницирование, азоизобутиронитрил, перекись бензола и др.).

Побочными продуктами являются бензальхлорид (C₆H₅CHCl₂) и бензотрихлорид (C₆H₅CCl₃). Процесс протекает в отсутствие катализаторов ионных реакций (FeCl₃, AlCl₃), а также соответствующих металлов, что существенно ограничивает выбор материала реактора. Так, в соответствии с [3] процесс радикально-цепного хлорирования толуола проводят в эмалированном реакторе. Приемлемыми материалами реактора являются тефлон, свинец и титан. При проектировании производства БХ авторами данной работы предложен реактор для радикально-цепного хлорирования толуола, внутренняя поверхность которого изготовлена из тефлона и титана (рис. 3).

Жидкофазное радикально-цепное хлорирование толуола проводят путем барботирования газообразного хлора через жидкую реакционную массу. Хлор растворяется в ней, и реакция протекает в растворе. Толуол используют в значительном избытке, чтобы избежать глубокого хлорирования. Продукты накапливаются в жидкой фазе, плотность ее растет, что используют для контроля глубины превращения. В рамках проекта «бензиловый кластер» была разработана специальная конструкция барботера оптимальным образом, обеспечивающая протекание хлорирования (рис. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В промышленности применяют как химическое (азоизобутиронитрил - АИБН, перекись бензола - ПБ), так и фотохимическое инициирование.

Первый способ имеет преимущество в простоте оформления реакционного узла, но связан с затратами на инициатор. При втором способе существенно усложняется конструкция реактора, но отсутствуют затраты на инициатор, а синтезированный БХ не загрязняется продуктами превращения инициатора.

Важными технологическими факторами являются:

- соотношение концентраций исходных реагентов ($[T] : [Cl_2]$);
- температура процесса;

- концентрация инициатора ($[I]$) или интенсивность облучения при фотоиницировании.

При использовании химическим инициаторов выбор температуры обусловлен высокой скоростью их разложения: 70-100 °С для АИБН и 100-120 °С для ПБ.

Конструкция хлоратора должна предусматривать полное отсутствие катализаторов ионного хлорирования (FeCl_3 , AlCl_3), а также соответствующих металлов в реакционной зоне хлоратора.

Для реализации этого требования в проекте «бензиловый кластер» была разработана специальная конструкция барботера и хлоратора, реакционный объем которого контактирует только с элементами конструкции, выполненными из тефлона (политетрафторэтилен - ПТФЭ) и титана (Ti). Изготовление реакционной зоны из ПТФЭ – Ti материала сводит к минимуму вероятность протекания процессов ионного хлорирования толуола и образованию хлортолуолов. Эскиз конструкции хлоратора приведен на рис. 3.

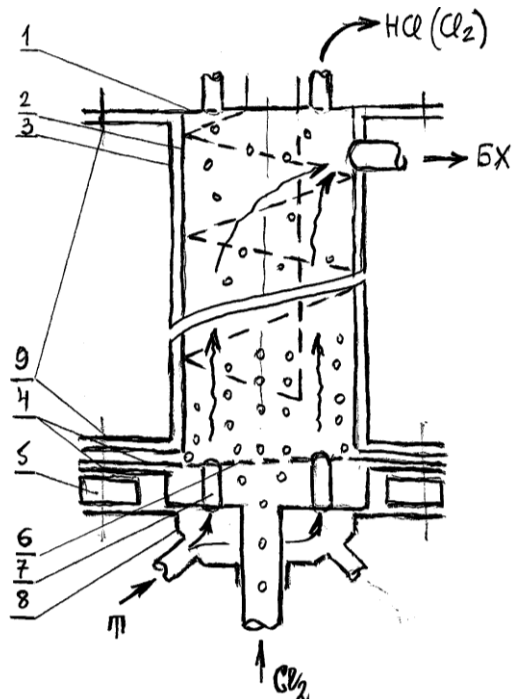


Рис. 3. Эскиз хлоратора

Хлоратор представляет собой барботажную колонну с крышкой (1), цилиндрическим корпусом и дном (8). Цилиндрический корпус состоит из внутреннего цилиндра (2), изготовленного из ПТФЭ, с приваренными к нему в нижней части фланцем из того же материала, и внешнего цилиндра (3), изготовленного из обычной углеродистой стали, с приваренными к нему в нижней и верхней

части фланцевыми соединениями из того же материала. Непосредственно под цилиндрическим корпусом расположена полая тарелка (4), имеющая отверстия (6) для ввода хлора в реакционный объем и патрубки (7) для ввода жидкой фазы (толуола) в реакционный объем и изолирующие контакт жидкой и газовой фаз до их ввода в реакционный объем. Потоки жидкой фазы и газа в хлораторе движутся прямоотком. Полая тарелка изготовлена из титана. Ниже полой тарелки располагается днище (8) с патрубками для подвода толуола. На крышке хлоратора смонтирован холодильник – змеевик, обозначенный на рис. 3 в виде пунктирной линии. Крышка (1) изготовлена из ПТФЭ, змеевик – из титана. Потоки жидкости и газа на рис. 3 показаны стрелками и пузырьками, соответственно. Данный хлоратор может работать как в непрерывном, так и в периодическом режиме. Режим барботажа в хлораторе выбирают таким образом, чтобы уменьшить перемешивание (прежде всего продольное перемешивание), наличие которого снижает селективность процесса. Еще одним приемом, позволяющим увеличить селективность процесса, является организация каскада реакторов (рис. 4).

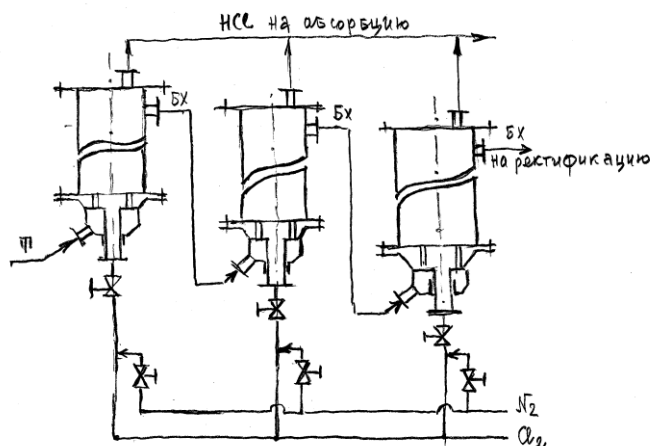


Рис. 4. Эскиз каскада реакторов хлорирования толуола (Т)

При использовании каскада хлораторов (нескольких реакционных зон) концентрация толуола уменьшается по мере движения потока от одной зоны к другой, что позволяет оптимальным образом регулировать количество хлора, подаваемого в каждый реактор каскада. Использование каскада хлораторов позволяет не только увеличить селективность процесса, но и регулировать температуру реакции, снижая ее скорость за счет разбавления хлора инертным газом (например, азотом)

или регулированием количеством хлора, вводимого в каждый реактор каскада. Применение каскада хлораторов может быть использовано и для более глубокого радикального-цепного хлорирования

толуола с получением одновременно с БХ бензилтрихлорида (см. рис. 1).

Предлагаемая к реализации принципиальная технологическая схема радикально-цепного хлорирования толуола приведена на рис. 5.

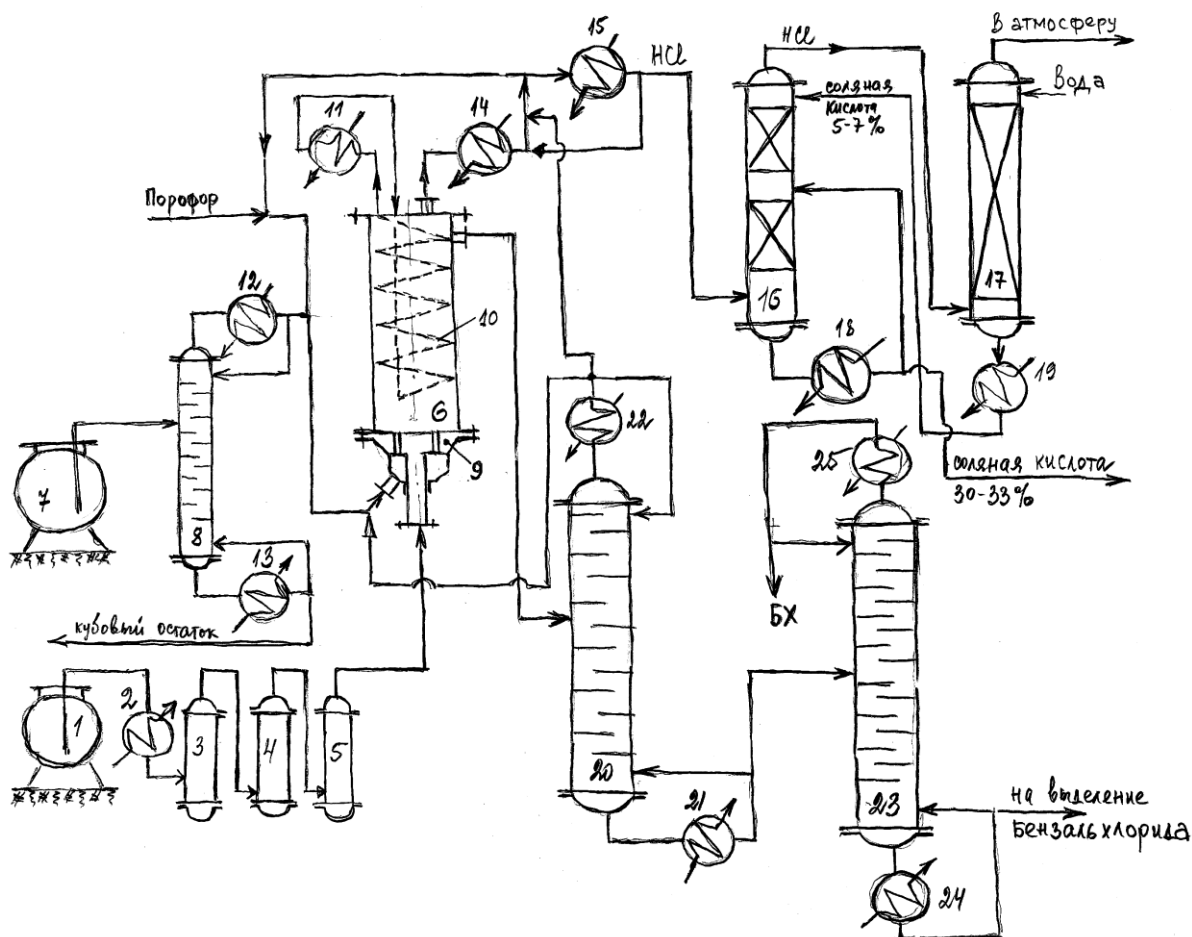


Рис. 5. Эскиз принципиальной технологической схемы жидкофазного радикально-цепного хлорирования толуола

В соответствии с этой схемой жидкий хлор из емкости (1) переводят в газообразное состояние в испарителе (2). Далее хлор осушают в осушителе (3), используя серную кислоту и фильтруют на фильтрах (4) и (5) от следов железной окалины. Подготовленный таким образом хлор подают в нижнюю часть хлоратора (6).

Толуол из емкости (7) направляют в ректификационную колонну (8), где его перегоняют с отбором в верхней части колонны (8) (после конденсации паров толуола в дефлегматоре (12) и возвратом части сконденсированного толуола в колонну (8) в виде флегмы) очищенного толуола, который вводят в хлоратор (6) в нижнюю его часть с помощью полой тарелки (9). Кубовый остаток с низа ко-

лонны (8) после его прохождения через кипятильник (13) направляют на сжигание. Перед вводом в хлоратор (6) к перегнанному толуолу добавляют порофор (АИБН) и циркулирующий толуол. Реакционную массу в хлораторе (6) охлаждают до оптимальной температуры с помощью внутреннего змеевика (10) и холодильника (11) с использованием в качестве теплоносителя холодной воды или холодного рассола.

Реакционные пары из хлоратора (6) поступают последовательно в два холодильника – конденсатора (14) и (15) с получением газовой и жидкой фаз. Жидкую фазу направляют в хлоратор (6), а газ, очищенный от паров органических веществ и содержащий в основном HCl поступают на абсорб-

цию HCl в скруббер (16), направляют на дополнительную абсорбцию водой в скруббер (17). Отходящие из скруббера газы сбрасывают в атмосферу. Полученная в скруббере (17) соляная кислота с концентрацией 5–7% после охлаждения в холодильнике (19) направляется на укрепление в виде орошения в верхнюю часть скруббера (16). Так как при абсорбции HCl выделяется большое количество теплоты, соляную кислоту с концентрацией 30–33% масс, выделяемую с низа скруббера (16) после охлаждения в холодильнике (18) частично отправляют на орошение в скруббер (16). Жидкие продукты хлорирования из верхней части хлоратора (6) направляют в ректификационную колонну (20), снабженную кипятильником (21) и конденсатором-дефлегматором (22). В ректификационной колонне (20) отгоняют остатки толуола и HCl. Последний отделяют от конденсата и направляют в линию газа, отходящего из хлоратора. Конденсат частично служит орошением ректификационной колонны (20), а остальное его количество (рециркулят) возвращают в хлоратор (6).

Кубовую жидкость ректификационной колонны (20) частично используют в циркуляционном контуре кипятильника (21), а оставшуюся часть направляют в ректификационную колонну (23), которая снабжена кипятильником (24) и конденсатором-дефлегматором (25). Конденсат ректификационной колонны (23) является целевым продуктом – БХ, часть которого после конденсации возвращают в ректификационную колонну (23),

после использования в циркуляционном контуре кипятильника (24), направляют на выделение бензальхлорида (на рис. 5 не показано).

ВЫВОДЫ

1. Проведен экономический анализ получения бензилхлорида в России и показана перспективность создания его производства;
2. На основе бензилхлорида предложена структура «бензинового кластера», обеспечивающая отрасли промышленности России необходимой малотоннажной продукцией переработки толуола;
3. Предложен вариант конструкции реактора и принципиальная технологическая схема получения бензилхлорида жидкофазным радикально-цепным хлорированием толуола.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Reference book of petrochemist, ed. by S.K. Ogorodnikov, L.:Khimiya, 1978. V. 1. 496 p.
2. *Lebedev N.N.* Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis, M.: Chemistry, 1981. 608 p.
3. Industrial organochlorine products. Directory. Ed. L.A.Oshina. – M.: Chemistry, 1978. 656 p.

*Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 06.12.2023*

*Received 05.06.2023
Accepted 06.12.2023*