

І.М. Микитин, С.А. Курта, О.С. Курта.
**Характеристика та активність каталізаторів окислювального
хлорування етилену різного походження**

*Кафедра органічної і аналітичної хімії інституту Природничих наук
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Б.Хмельницького, 2, м. Калуш, 77300 Україна
e-mail: kca@arte-fact.net, mib80@mail.ru.*

Проведено порівняльне дослідження характеристик та якості різних каталізаторів окислювального хлорування етилену в 1,2-дихлоретан. Використовуються каталізатори на основі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і CuCl_2 різної природи, що виробляються провідними фірмами світу: Енгельгард, Монтедисон, Рон-Пуленк, Джіон, Монтекатіні, BASF, CONDEA. Одержано результати по активності, селективності і технологічності каталізаторів на дослідно-лабораторній установці в промислових потоках реакційних етилену, хлористого водню і кисню.

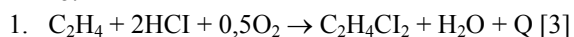
Ключові слова: каталізатор, окислювальне хлорування, склад каталізатора, реактор, частинки, діаметр, конверсія, селективність, вихід 1,2-дихлоретану, 1,1,2-трихлоретан.

Стаття постуила до редакції 15.08.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

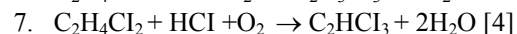
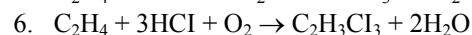
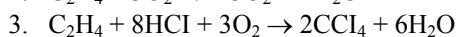
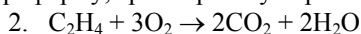
Вступ

Процес оксіхлорування етилену проводять в киплячому шарі каталізатора при температурі в зоні реакції 205-232°C і тиску 2,5-4 атм на дослідно-лабораторній установці (ДЛУ) в промислових потоках газів. [1] Оптимальне співвідношення компонентів вихідної сировини складає: $\text{C}_2\text{H}_4:\text{HCl}:\text{O}_2=1,05:2:0,8$. В якості каталізатора, що знаходиться в псевдозрідженому стані, використовують композицію хлориду міді на поверхні мікросферичного γ -оксиду алюмінію. Каталізатор окислювального хлорування повинен відповідати наступним вимогам і нормам: вміст міді при 110°C - 4,5-5%; втрати ваги при 110°C - 1%; питома поверхня - 100-120 м²/г; насипна маса - 0,9-1,05 г/см³; об'єм пор 0,3-0,4 см³/г; розмір частинок по фракціям згідно ситового аналізу d<20 - 0,5%, d <35 - 2,8%, d <45 - 51,3%, d <65 - 81,7%, d <90 - 95,8%, d <120 - 99,3%, d >120 - 0,1% (по масі).[2]

Реакція протікає по наступному сумарному рівнянню:



Поряд з основною реакцією протікають побічні реакції горіння етилену, утворення ЧХВ, хлоралю, хлороформу, трихлоретану і трихлоретилену:



В процесі досягається конверсія хлористого водню 98- 99,5%, етилену - 96,7-98%, вихід 1,2-ДХЕ - 97-98%, селективність по 1,2-ДХЕ - 99-99,8%. Рівень киплячого шару в реакторі повинен підтримуватись 60-80 %. При навантаженні реакторів оксіхлорування 90-100%, вміст двоокису вуглецю складає 55%, ефективність використання етилену складає 98-98,5%.[2]

Високоякісний каталізатор оксіхлорування повинен давати:

майже повну конверсію хлористого водню;

високий вихід дихлоретану, внаслідок низького горіння етилену з утворенням CO і CO_2 і малого залишку етилену в циркуляційному газі;

селективність по 1,2-ДХЕ вищу, ніж 99%;

відмінне псевдозрідження внаслідок оптимальної густини шару каталізатора і високе значення коефіцієнта теплообміну;

відсутність тенденції до злипання, що попереджує небезпеку зупинки реактора;

хорошу міцність до стирання і зносу для мінімізації втрат каталізатора.

I. Фізико-механічні властивості різних каталізаторів.

Досліджувалися каталізатори різних світових фірм, що виробляють каталізатор окислювального хлорування етилену на відповідність вимогам, які висуваються до каталізатора окислювального хлорування етилену. Визначалася насипна маса, об'єм пор, питома поверхня, втрата при стиранні за 1 і 5 годин, вміст міді, фракційний склад каталізаторів.

Каталізатори фірми "Рон-Пуленк" і "Енгельгард" готували в лабораторних умовах шляхом нанесення CuCl_2 з водного розчину на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з наступним просушуванням і подрібненням. Решту каталізаторів

було приготовлено в каталітичному відділенні виробництва, звідки і брали проби на аналіз. Для порівняння також були досліджені промислові зразки каталізаторів фірми Монтекатіні - МЕДС-В та фірми BASF

Одержані дані представлені в таблиці 1

Насипна маса більшості досліджених зразків знаходиться в граничних межах. Зразок каталізатора Енгельгарда № 3 має насипну масу нижньої граничної межі, що може викликати його втрату при виносі з реактора. Так само і значення об'єму пор відповідає нормі, крім зразка каталізатора Енгельгарда №3 - об'єм пор вище верхньої граничної межі і складає 0,45 мм³/г та зразка фірми BASF – менше нижньої граничної межі: 0,22.

Таблиця 1

Порівняльна характеристика фізико-механічних показників каталізаторів.

Показники	ТУ 6-08-2-302-84	Енгельгард №1	Енгельгард №2	Енгельгард №3	Рон-Пуленк	Монтедісон	Джіон №1	Джіон №2	МЕДС-В	BASF
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.Насипна маса,г/см ³	0,80-1,95	1,02	0,97	0,8	0,94	1,0-0,99	0,95	0,93	1,02	1,08
2.Об'єм пор,мл/г	0,30-0,40	0,32	0,33	0,45	0,32	0,30	0,30	0,30	0,326	0,22
3.Питома поверхня, м ² /г	100-120	118	107	132	122	135	104	102	126,7	107,3
4.Втрата при стиран.,% за 1-шу год.	5	1	11	13,6	26		7	7	2,43	0,323,
за 1-5-ту год.	23	6	13	22	61		11	7,2	2,6	58
5.фракційний склад фракція менше 40 мл	25-35	37	38	51	10	25	17	23	14,61	0,69
фракція менше 50 мк	40-55	69	69	78	30	55	38	40	43,59	3,25
фракція менше 80 мк	79-94	91	90	94	63	25	75	79	76,88	41,4
фракція менше 100мк	97	98,8	98,3	99,6	93	10	93	96	94,78	58,6
6.Вміст міді, %	4,5-5,0	4,3	5,5	5,0	5,0	5,0	6,3	6,3	4,51	4,6

На основі отриманих даних побудовано наступні графічні залежності.

Величина питомої поверхні зразків каталізатора Енгельгард №2, BASF, Джіон №1, №2 знаходиться біля нижньої граничної межі. Зразок каталізатора Енгельгард №1 має величину питомої поверхні наближену до верхньої межі. Інші зразки Енгельгард №3, МЕДС-В, Рон-Пуленк та Монтедісон мають питому поверхню вище норми.

Вміст міді майже всіх зразків каталізатора відповідає нормі. Зразки каталізатора Енгельгард №2, Джіон №1, №2 мають вміст міді вище норми.

Перевищення питомої поверхні та вмісту міді вище оптимальної є позитивним для каталізатора. Оскільки більша питома поверхня надає каталізатору

можливість в більшій мірі приймати участь в реакції. Так само і високий вміст міді – це більший вміст активного компоненту, який і каталізує процес. Крім цього обидва ці показники в ході експлуатації каталізатора в процесі окислювального хлорування етилену з часом зменшується до нормованих величин.

Втрати при стиранні за 1 годину для більшості зразків відповідають нормі. Тільки каталізатори Енгельгард №2, №3, та Рон-Пуленк мають пониженої міцність при стиранні. Втрати при стиранні за 5 годин майже для всіх каталізаторів є невеликими і відповідають нормі. Тільки каталізатор фірми Рон-Пуленк має стирання набагато більше за норму - 61 %. Каталізатор BASF має стирання за 5 годин

набагато нижче за норму.

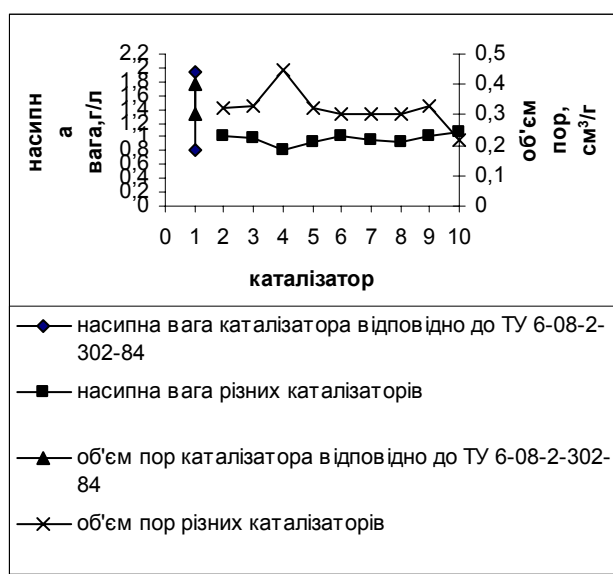


Рис. 1. Зміна насипної ваги та об'єму пор від типу каталізатора(тип каталізатора див. табл. 1).

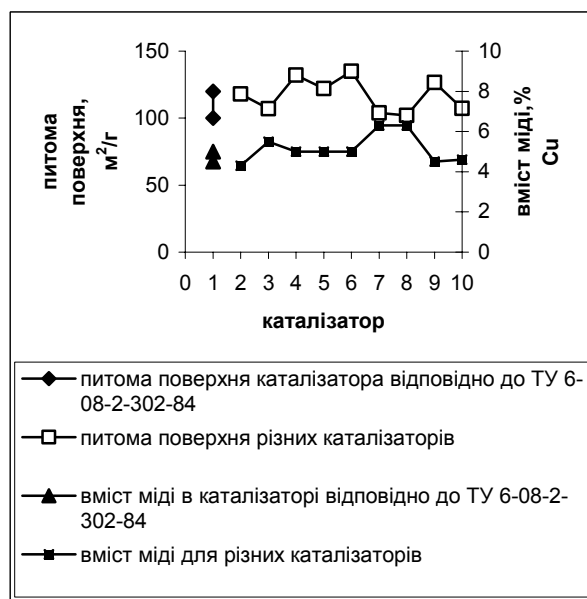


Рис. 2. Зміна питомої поверхні та вмісту міді від типу каталізатора(тип каталізатора див. табл. 1).

Фракція каталізатора <40 мк знаходиться в межах оптимальної для каталізаторів Енгельгард №1, Енгельгард №2, Монтедісон, Джіон №1, Джіон №2, МЕДС-В. Каталізатори Енгельгард №3 та Рон-Пуленк мають фракцію каталізатора <40 більше і менше за норму відповідно. Для фракції <50 мк не відповідають нормі Енгельгард №1, Енгельгард №2, Енгельгард №3(вище за норму) та Рон-Пуленк(менше за норму). Для фракції <80 мк не відповідає нормі тільки каталізатор Рон-Пуленк. І для фракції <100 мк всі досліджувані зразки каталізатора відповідають нормі або є близькими до неї. Аналізуючи

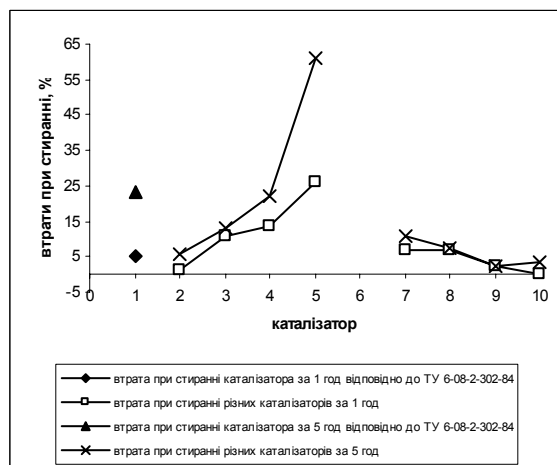


Рис. 3. Зміна втрат при стиранні за 1-ну і за 5 годин стирання від типу каталізатора(тип каталізатора див. табл. 1).

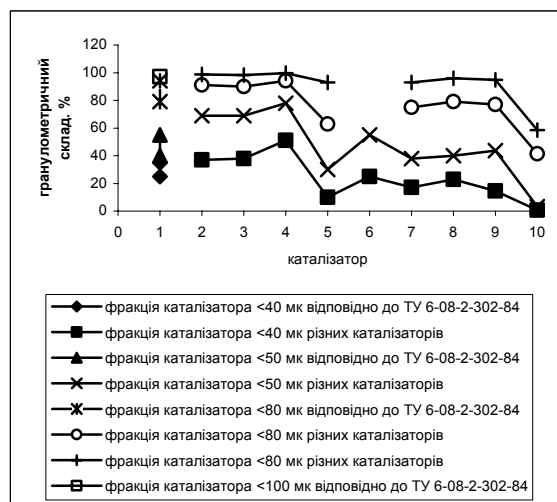


Рис. 4. Зміна гранулометричного складу від типу каталізатора(тип каталізатора див. табл.1)

гранулометричний склад каталізатор Рон-Пуленк має фракційний склад набагато менший за норму, що є непридатним.

Гранулометричний склад каталізатора фірми BASF не відповідає нормі. Даний момент може привести до збільшення кількості каталізатора на одне завантаження в реактор через його низьке кипіння.

II. Визначення активності каталізаторів

Всі експериментальні дослідження по визначенню активності різних каталізаторів проводились на дослідно-лабораторній установці окислювання етилену в 1,2-дихлоретан в промислових потоках реакційних газів: $\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 2:1:0,8$.

При використанні різних каталізаторів змінюється якісний і кількісний склад продуктів

реакції.

Досліджували катализатори наступних фірм:

1. Рон-Пуленк.
2. Енгельгард.
3. Монтедісон.
4. Джіон.
5. BASF.
6. CONDEA.
7. Монтекатіні. Катализатор МЕДС-В.
8. Новосибірське СКТБ катализаторів.

Катализатор ІКБ №1.

Майже всі зразки показали задовільне кипіння при високих температурах. При низьких температурах в катализаторі фірми Енгельгард та BASF спостерігалось погане кипіння і засідання катализатора в реакторі ДЛІУ. Початкові втрати винесенням частинок для всіх катализаторів із лабораторного реактора склали 4-5 %.

Катализатор фірми Рон-Пуленк показав себе, як низькотемпературний, що добре кипить, але з дещо нижчими показниками по конверсії по етилену - 89,37 %, по HCl - 94,95 % і високим горінням етилену - 6,82 % при стандартних умовах ведення досліду. При 210 °С даний катализатор показав близьку до

оптимальної конверсії по етилену - 92,80 %, по HCl - 95,91 % і горіння етилену - 4,23 %.

Кращі показники активності при стандартній температурі (220 °С) були досягнуті на катализаторі Енгельгард №1 конверсія по етилену складала 93,31 % по HCl- 98,02 %, горіння етилену - 2,98 %, селективність (вміст 1,2-дихлоретану) - 99,45 % (таблиця 2). Найбільш ефективним є катализатор МЕДС-В. Він дає найбільші конверсії по етилену 99,57 % та конверсію по HCl - 99,85 %, також найбільшим є вихід 1,2-дихлоретану 99,399 %, а горіння етилену є найнижчим - 1,38 %.

Катализатори фірми Монтедісон і Джіон №1 проявили властивості високотемпературних. При 220 °С вони показали низьку конверсію по етилену - 83,13 % і 87,74 % відповідно. При 240 °С в даних катализаторах конверсія по етилену складала 92,71 % і 93,37 % по HCl - 94,99 % і 96,89 %, горіння етилену - 3,63 % і 2,04 %.

Катализатор Новосибірського СКТБ ІКБ №1 показав невелику конверсію по хлороводню - 95,52 %, зате велику селективність по 1,2-дихлоретану. Всі інші показники активності відповідають нормі.

Таблиця 2

Показники активності катализаторів (середнє значення) на різних типах носіїв

Характеристика зразка	Т, °С	Конверсія		Горіння етилену, %	Маса 1,2-ДХЕ+хлорпохідні, г	Селективність по 1,2-ДХЕ, %
		C ₂ H ₄	HCl			
"Рон-Пуленк", №1	200	90,08	97,10	2,62	109,3	
"Рон-Пуленк", №2	210	92,8	95,91	4,23	110,6	
	220	89,37	94,35	6,82	106,62	99,48
Енгельгард, №1	210	87,27	93,74	0,94	104,7	99,39
	220	93,31	98,02	2,98	109,8	99,45
ОХУ №1	220	90,63	95,88	0,94	109	99,33
ОХУ №2	230	91,14	97,38	1,4	107,7	99,39
	240	91,98	98,15	2,73	111,5	98,63
Енгельгард №3	210	86,93	99,65	4,64	105,0	
	220	88,53	96,82	5,74	109,6	99,38
Монтедісон	210	92,71	94,99	3,63	112,5	
	220	83,13	89,09	0,44	101,3	99,71
	230	89,33	93,55	1,28	109	99,35
	240	92,71	94,99	3,63	112,5	
Джіон №1	220	87,74	94,01	0,25	102,8	
	230	86,39	95,27	0,71	108,5	99,40
	240	93,37	96,89	2,04	111,0	99,4
Джіон №2	220	90,54	95,69	0,39	104,50	99,5
	230	91,94	95,07	0,63	110,25	99,4
МЕДС-В	220	99,57	99,85	1,38	119,2	99,399
BASF	220	86,32	98,96	1,23	104,8	99,684
	230	90,81	98,52	2,2	107,8	99,250
	240	85,12	99,27	4,0	99,5	98,948
CONDEA	200	70,87	81,79	0,01	85,0	99,669
	210	92,72	94,45	0,96	101,5	99,467
	220	89,49	98,63	3,05	101,5	99,378
	230	90,22	90,90	6,11	108,0	98,941
	240	90,99	84,25	11,23	101,0	98,590
ІКБ №1	220	93,81	95,52	2,55	105,6	99,50

Німецькими спеціалістами фірми Енгельгард був розроблений катализатор марки ОХЕ і носій катализатора окислювання етилену, зразки якого були доставлені для випробування на лабораторній установці. Ними був приготовлений катализатор з використанням одержаного зразка носія і обидва катализатора – одержаний і приготовлений досліджені на ДЛУ в процесі окислювання етилену. І перший і другий катализатор показали досить високу активність. При цьому позитивним є низьке горіння етилену. Однак конверсія етилену з часом падає, що є негативним.

Катализатор фірми "Джон" №2, показав задовільну конверсію по етилену (90,54 %) по НСІ (95,69 %), з низьким горінням етилену (0,39 %) при 220 °С. Однак, при температурі 240 °С катализатор проявив досить високу активність. Конверсія по етилену склала 94,98 %, по НСІ – 97,43 % горіння етилену 2,00 %. Селективність по 1,2-дихлоретану) 99,2 %.

Катализатор BASF показав нестабільне кипіння. Тільки при температурі 240 °С робота катализатора стабілізувалася. При температурі 230 °С тільки конверсія по етилену 86,32 % нижче норми (90 %), конверсія по НСІ 98,96 %, горіння етилену 1,23 %, селективність по 1,2-дихлоретану 99,984 % є в межах норми. Катализатор показав кращу роботу при 230 °С, тому його можна назвати високотемпературним. Всі показники активності катализатора при цій температурі в межах норми. При 240 °С зменшується конверсія по етилену - 85,12 % та селективність по 1,2-дихлоретану - 98,948 %. Збільшується конверсія по НСІ – 98,52 % що є позитивним. Також збільшується горіння етилену – 4 %, що є негативним.

Також нестабільне кипіння та виніс катализатора з реактора спостерігалось при випробуванні катализатора фірми СОНДЕА. Катализатор показав кращу роботу при 210 °С - найбільша селективність по 1,2-дихлоретану 99,467 %, тому його можна вважати низькотемпературним. Конверсія по етилену відповідала нормі тільки при температурах 210 °С, 230 °С та 240 °С (92,72 %, 90,22 %, 90,99 % відповідно), по НСІ – при 220 °С та 230 °С (98,63 % та 99,13 % відповідно, при нормованій конверсії по НСІ - 97 %). Причому при 240 °С спостерігалось дуже високе горіння етилену – 11,23 %.

При стандартній температурі катализатори показали досить високу селективність по готовому

продукту 1,2-ДХЕ. Селективність по 1,2-дихлоретану та маса 1,2-ДХЕ одержаного в процесі дослідження катализаторів окислювання етилену на основі імпортованих носіїв та готових катализаторів показано в таблиці 2. В залежності від температури протікання процесу (реакції) змінюється розподілення продуктів. По мірі підвищення температури зростає вихід більш високохлорованих вуглеводнів 1,1,2-трихлоретилен і внаслідок протікання реакції дегідрохлорування і приєднання відповідно зменшується вихід 1,2-дихлоретану.

Висновки

1. Всі катализатори показали високу селективність по 1,2-дихлоретану по виходу готового продукту (1,2-ДХЕ).

2. Активність катализаторів фірми Рон-Пуленк є дещо низькою. Також недоліком є високе горіння етилену.

3. Катализатори фірм Монтедісон та BASF проявили властивості високотемпературних.

4. Досліджені лабораторні зразки катализатора і носія фірми Енгельгард. Активність катализатора є досить високою. При цьому позитивним є низьке горіння етилену.

5. Катализатори Джон №1 і №2 при стандартних умовах показали конверсію по етилену 87,74 % і 90,54% відповідно. Однак, при 240°С дані катализатори показали більшу активність. Тому дані катализатори можна вважати високотемпературними.

6. Недоліком роботи катализаторів фірми Енгельгард та СОНДЕА є великий початковий винос мілких фракцій із зони реактора. Катализатор СОНДЕА є низькотемпературним.

7. Позитивні результати по активності має катализатор ІКБ №1: дає найбільшу селективність по 1,2-дихлоретану 99,5 %, але конверсія по НСІ є нижча за норму і складає 95,52 %.

8. Найкращим катализатором є МЕДС-В. Він дав найкращі результати в процесі випробування. Він дає найбільшу конверсію по етилену 99,57 % та конверсію по НСІ - 99,85 %, високу селективність по 1,2-дихлоретану 99,399 %, також має найменше горіння етилену – 1,38 %.

- [1] І.М Микитин., С.А Курта. Моделирование промышленного процесса окислительного хлорирования этилена на научно-лабораторной установке с использованием реальных технологических газов и сырья // Тезисы докладов. II Всеукраїнська конференція молодих вчених з актуальних питань хімії.-Дніпропетровськ, 7-12 червня, (2004).
- [2] *Технологический регламент установки производства 250 тис.т/год винилхлорида.* Книга 1. г. Калуж.. 375 с. (1973)
- [3] *Справочник. Промышленные хлорорганические продукты /* под ред. Л.А.Ошина. М: Химия, 365 с. (1978)
- [4] М.Р. Флид Ресурсосберегающие, сбалансированные по хлору технологии получения винилхлорида из этан-этиленового сырья: *Автореф. дис. д-ра тех. наук: 05.17.04/ФГУП НИИ "Синтез" с КБ.- Г., 50 с. (2002)*

I.M. Микитин, С.А. Курта, О.С. Курта

I.M. Mykytyn, S.A. Kurta, O.S. Kurta

The Characteristic and Activity of the Catalysts Oxidizing Chlorinating of the Ethylene Different Descent

*Vasyl Stefanyk National Precarpathian University.
Chair of chemistry, the B. Hmelnyckogo Str, 2, 77300 Kalush, Ukraine; 4-21-04,
e-mail: kca@arte-fact.net, mib80@mail.ru.*

The comparative investigation of the characteristics and quality different catalysts oxidizing chlorinating of the ethylene in 1,2-dichloroethane is conducted. The utilized catalysts on basis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and CuCl_2 of the different nature is produce leading business of world: Engelgard, Montedison, Ron-Pylenk, Jion, Montecatiny, BASF, COHDEA. The results of the activity and selectivity and manufacturability of the catalysts is obtained on empirical laboratory plant in the industrial current of the reaction gases (C_2H_4 , HCl , O_2).