ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 4 (2004) С. 804-808

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 4 (2004) P. 804-808

УДК 678.6/7:674

ISSN 1729-4428

С.А. Курта, І.М. Микитин, М.В. Хабер

Дослідження впливу Fe^{+3} на процес отруєння каталізатора $CuCI_2$, нанесеного на γ-AI_2O_3

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, кафедра аналітичної і органічної хімії, вул. Б. Хмельницького 57, м. Калуш, 77300, Україна;
тел: 4-21-04, E-mail: kca@arte-fact.net, mib80@mail.ru

В процесі дослідження були виявлені фактори, які призводять до пониження активності каталізатора окислювального хлорування етилену, та вивчені технічні характеристики працюючого каталізатора. На протязі декількох років роботи каталізатора $CuCI_2/AI_2O_3$ показано зміну складу одержаного на ньому технологічного продукту (дихлоретану-сирцю), внаслідок зміни властивостей каталізатора. Виявлено вплив домішки феруму на активність і селективність каталізатора. Досліджено можливі шляхи накопичення домішок феруму в промисловому каталізаторі $CuCI_2/AI_2O_3$ в ході експлуатації його при технологічному режимі одержання 1,2-дихлоретану в киплячому шарі.

Ключові слова: каталізатор, окислювальне хлорування, активність, селективність, мікроскопія, домішки.

Стаття поступила до редакції 30.06.2003; прийнята до друку 07.09.2004.

I. Вступ

Збалансований процес окислювального хлорування етилену є найефективнішим у виробництві хлористого вінілу, тому що дозволяє утилізувати піролізний хлористий водень для одержання 1,2-дихлоретану.

Каталізатором цього процесу служить $CuCI_2$, нанесений на мікросферичний, стійкий до стирання окис алюмінію – γ-AI_2O_3.

До якості каталізатора окислювального хлорування етилену висувають певні вимоги. Крім відповідного хімічного складу, він повинен мати належну активність, мікроструктуру (поверхня, пористість), механічну міцність, володіти здатністю до утворення киплячого шару. [1]

У відповідності до технічних умов каталізатор окислювального хлорування етилену повинен відповідати наступним вимогам і нормам:

– вміст купруму – 4,5-5 %; втрата ваги при 110°С – н/б 1 %;
– питома поверхня – 100-120 $м^2/г$; насипна густина – 0,9-1,05 $г/см^3$;
– об'єм пор – 0,3-0,4 $см^3/г$;
– фракційний склад: розмір фракцій 30 мікрон – 8÷25 %; 40 мікрон – 30÷50 %; 80 мікрон – 79÷94 %.

Втрата ваги при стиранні: від 1 до 5 годин – 6÷15 %. [2]

Активність каталізатора окислювального хлорування етилену визначається ступенем перетворення сировини – етилену, кисню і хлористого водню в 1,2-дихлоретан по реакції:

$$C_2H_4 + 2HCI + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_4CI_2 + H_2O. \quad (1)$$

Селективність каталізатора визначається чистотою одержуваного 1,2-дихлоретану.

Чистота каталізатора має велике значення для даного процесу. На промисловому каталізаторі термодинамічно можливе проходження ряду побічних реакцій, в результаті яких утворюються такі хлоровані вуглеводні, як чотирихлористий вуглець (CCI_4), хлороформ ($CHCI_3$), хлористий етил (C_2H_5CI), трихлоретан ($C_2H_3CI_3$) і інші. Ці сполуки є небажаними побічними продуктами і сумарний їх вміст в дихлоретані повинен бути мінімальним. Особливо небажаними побічними продуктами є хлораль, трихлоретилен та тетрахлоретилен, що утворюються у випадку надходження в процес сировини, що містить ацетилен: [3]

$$C_2H_2 + 3HCI + 3/2O_2 \rightarrow CI_3C_2HO + 2H_2O, \quad (2)$$

$$C_2H_2 + 3HCI + O_2 \rightarrow C_2HCI_3 + 2H_2O, \quad (3)$$

$$C_2H_2 + 4HCI + 3/2O_2 \rightarrow C_2CI_4 + 3H_2O. \quad (4)$$

Аналіз якості дихлоретану-сирцю, наведений у таблиці 1, вказує на можливість одержання 1,2-дихлоретану нестабільного хімічного складу протягом обстежуваного періоду роботи стадії окислювального хлорування етилену за три роки роботи.

Втрата чистоти і активності каталізатора окислювального хлорування приводить не тільки до зниження продуктивності, але і до перевитрати

Таблиця 1

Хімічний склад 1,2-дихлоретану-сирцю

Показники	Одиниці вимірювання	Досліджуваний період					
		Дихлоретан після реактора R-102A			Дихлоретан після реактора R-102B		
		1 рік	2 рік	3 рік	1 рік	2 рік	3 рік
Етилен	Ppм (мільйонна доля відсотка)	57	193	251	153	200	184
Хлористий вініл.	ppм	18	94	46	57	24	64
Хлористий етил	-//-	51	674	485	498	379	413
1,2-дихлоретилен	-//-	-	253	13	-	сл.	8
Хлористий алліл	-//-	-	4	I	-	72	50
транс 1,2-дихлоретилен	-//-	35208	150	44	27941	14	20
Чотирьоххлористий вуглець	-//-	-	406	539	68	1039	681
Бензол + цис 1,2-дихлоретилен	-//-	38	165	59	-	81	42
Хлороформ	-//-	1396	8869	3452	3078	1956	3387
Трихлоретилен	-//-	567	-	-	-	-	-
1,2-дихлоретан	% вагові	95,50	96,88	99,06	95,80	98, 94	98,864
Перхлоретилен	ppм	1557	22	-	-	-	-
Трихлоретан	-//-	4289	18540	2747	9049	5889	4939
Етиленхлоргідрин	-//-	209	-	832	325	сл.	1029
Хлорекс	-//-	-	1347	739	-	-	250
X (невизначені)	-//-	1478	-	—	651	-	-
Хлораль	-//-	-	0,119	0,029	-	0,043	0,166

сировини за рахунок переважання в процесі реакції горіння етилену.

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O, \quad (5)$$

$$C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O. \quad (6)$$

Важливість проблеми, зв'язаної з падінням активності і селективності каталізатора, підтверджується прикладом, що при збільшенні горіння тільки на 1 % втрати етилену на добу зростуть приблизно до 2000 нм^3, а зниження селективності на 0,5 % приведе до втрат близько 12,5 т продукту 1,2-дихлоретану на добу і, отже, до перевантаження стадії спалювання хлорорганічних відходів.

II. Якість каталізатора рівноважного киплячого шару

Визначення динаміки зміни якості каталізатора окислювального хлорування етилену в процесі його тривалої роботи в киплячому шарі на реальних сировинних потоках складалося з декількох послідовних стадій, основними з яких були:

- мікроскопічний метод дослідження якості каталізатора, який полягав у візуальній оцінці гранулометричного складу і зовнішнього вигляду моношару проби в полі зору мікроскопа в проходячому і відбитому світлі;
- визначення хімічного складу каталізатора з метою виявлення сторонніх домішок;
- визначення хімічного складу домішок з метою виявлення механізму їх появи на каталізаторі.

В процесі тривалої експлуатації реакторів окислювального хлорування була виявлена тенденція зміни якості каталізатора рівноважного киплячого шару і зниження його активності при дотриманні технологічних вимог по довантаженню каталізатора.

В зв'язку з цим проводилося мікроскопічне дослідження різних зразків каталізатора, узятих з реакторів окислювального хлорування та кубу гартувальних колон. Результати дослідження вказали на зміну зовнішнього вигляду каталізатора за досить короткі проміжки часу, а саме: підвищене стирання,

утворення грудок, знебарвлення або фарбування часток каталізатора.

В окремих випадках спостерігалося коксування каталізатора. Коксуванню піддавалися, в основному, великі частинки, причому злегка закоксовані частинки піддавались регенерації повітрям, що мало місце на 2 році експлуатації.

Утворені грудки, так звані агрегати, в основному, були зафарбовані від світло-жовтого до темно-червоного кольору, тобто забруднені сполуками феруму. В киплячому шарі агрегати руйнуються і розпорошуються у всій масі каталізатора. Дрібні частки виносяться в куб гартувальних колон, а великі – накопичуються в реакторі.

Утворення грудок спостерігалося при порушенні технологічного режиму киплячого шару каталізатора за рахунок одночасного його зволоження і усадки. При цьому збільшується час контакту злиплих часток каталізатора з металевими стінками та іншими частинами реактора, у результаті чого стає можливим перехід хімічного елемента – заліза на поверхню каталізатора.

$Fe \rightarrow \rightarrow$ Поверхнева рідка плівка, Fe^{2+}, $Cu^{2+} \rightarrow \rightarrow Cu$

Виходячи з положення купруму і феруму в ряді напруг, можливу взаємодію можна представити рівнянням

$$Fe + CuCI_2 \rightarrow FeCI_2 + Cu. \quad (7)$$

Хлористе залізо, яке утворюється в результаті цієї реакції (в середовищі хлористого водню, реакційної вологи, кисню й у присутності хлорної міді), піддається хімічним перетворенням, що можна представити наступними спрощеними рівняннями:

$$Fe + 2HCI + 1/2O_2 \rightarrow FeCI_2 + H_2O, \quad (8)$$

$$2FeCI_2 + 2HCI + 1/2O_2 \rightarrow 2FeCI_3 + H_2O, \quad (9)$$

$$FeCI_2 + CuCI_2 \rightarrow FeCI_3 + Cocі, \quad (10)$$

$$2FeCI_3 + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6HCI. \quad (11)$$

Крім того, мали місце випадки іншого характеру, забруднення значної маси каталізатора ферумом, що виявлялося в шарі нальоту темно-червоного кольору. Однак, у киплячому шарі каталізатор очищався, а червоний "наліт" виносився в куб гартувальних колон.

Поряд з цим, в загальній масі каталізатора спостерігалась присутність сторонніх включень у вигляді залізоокисного пилу. Треба відзначити, що останній довго не затримувалася в реакторі і виносився у куб гартувальної колони.

Поява "нальоту" і сторонніх включень на поверхні частинок каталізатора можна віднести за рахунок утворення іржі на стінках реактора в середовищі кисню, двоокису вуглецю і реакційної вологи.

$$Fe + ½\ O_2 + H_2O + 2CO_2 \rightarrow Fe(HCO_3)_2,$$

$$Fe(HCO_3)_2 + 2\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H_2CO_3,$$

$$2Fe(OH)_2 + ½\ O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3.$$

В випадку підвищення рівня каталізатора при довантаженні свіжого каталізатора в реактор або інтенсивному кипінні каталізатора, внаслідок тертя частинок каталізатора об стінки реактора відбувається так зване залізоокисне напилення частинок каталізатора. Більші частинки пилу залишаються в каталізаторі у вигляді сторонніх включень.

III. Хімічний склад каталізатора

Дослідження хімічного складу каталізатора окислювального хлорування етилену проводилося по ряду показників, як передбачених технологічним регламентом, так і додатково введених в зв'язку з погіршенням зовнішнього вигляду каталізатора, виявленого в результаті мікроскопічних спостережень.

Одержані результати досліджень вказують на значні коливання хімічного складу промислового каталізатора $CuCI_2/AI_2O_3$ рівноважного киплячого шару в процесі експлуатації.

Середній вміст купруму в каталізаторі реактора R-102A змінювався:

- з 4,51 % до 3,75 % за 1 рік експлуатації; з 4,59 % до 3,26 % за 2 рік експлуатації.

Середній вміст Cu в каталізаторі реактора R-102B змінювався:

- з 4,7 % до 3,20 % за 1 рік експлуатації; з 5,25 % до 2,37 % за 2 рік експлуатації.

Середній вміст феруму в каталізаторі реактора R-102A змінювався:

- з 0,31 % до 0,96 % за 1 рік експлуатації; з 0,31 % до 1,13 % за 2 рік експлуатації.

Середній вміст феруму в каталізаторі реактора R-102B змінювався:

- з 0,31 % до 1,10 % за 1 рік експлуатації; з 0,12 % до 1,09 % за 2 рік експлуатації.

Криві залежностей, представлені на рис. 1 і 2, показують різке зниження вмісту купруму з одночасним ростом вмісту феруму в каталізаторі $CuCI_2/AI_2O_3$ в киплячому шарі при експлуатації, що дозволяє зупинитися на приведеному вище припущенні про можливий шлях накопичення феруму за допомогою взаємодії поверхні металу стінки реактора з зволоженим (закисленим) каталізатором. Завдяки цьому кількість купруму на поверхні зменшується, а вміст заліза в тій же відповідності і в той же самий час зростає. (див. реак. 7-11)

IV. Природа домішок в каталізаторі

Шляхом хімічного аналізу було зроблено спробу визначити хімічну форму сполуки феруму в каталізаторі окислювального хлорування етилену $CuCI_2/AI_2O_3$.

Зразок промислового каталізатора киплячого шару працюючого реактора з максимальним вмістом феруму піддавали водній обробці при тривалому кип'ятінні. Залишок відфільтровували через щільний фільтр і старанно промивали дистильованою водою. Паралельну пробу зразка обробляли розчином сірчаної кислоти (1:1) при кип'ятінні до повного розчинення. Залишок, водну витяжку, і сірчанокислий розчин аналізували на вміст купруму, феруму і хлорид-іона. [3].

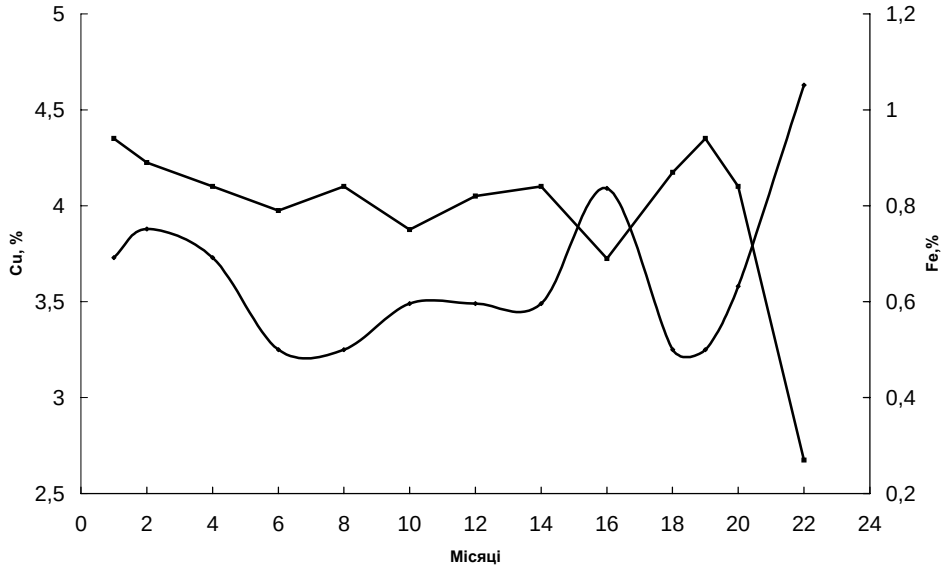

Рис. 1. Залежність вмісту міді в каталізаторі $CuCI_2/AI_2O_3$ від вмісту в ньому заліза на протязі року експлуатації в реакторі R-102A.
1 – вміст Fe в відсотках в реакторі R-102A;
2 – вміст Cu в відсотках.

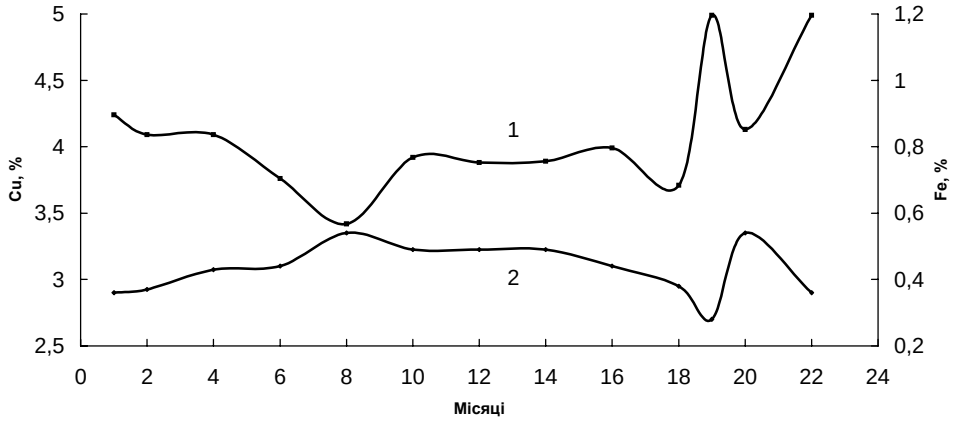

Рис. 2. Залежність вмісту міді в каталізаторі $CuCI_2/AI_2O_3$ від вмісту в ньому заліза на протязі року експлуатації в реакторі R-102B.
1 – вміст Cu в відсотках;
2 – вміст Fe в відсотках в реакторі R-102B.

З даних таблиці 2 випливає, що ферум залишається в залишку після тривалого кип'ятіння зразка у воді, тобто знаходиться в нерозчинній у воді формі. Практична відсутність в залишку хлору свідчить про те, що ця сполука заліза безхлорна. Весь ферум в залишку – тривалентний, розчиняється в соляній і сірчаній кислотах (1:1) при кип'ятінні. [4]

V. Висновки

1. У діючому виробництві хлорвінілу спостерігається тенденція погіршення якості каталізатора окислювального хлорування етилену, зниження його активності і селективності на протязі довготривалої експлуатації.

2 Проведені мікроскопічні дослідження дозволяють припустити, що ферум накопичується на поверхні каталізатора у формі $Fe_2O_3 \cdot n\ H_2O$.

3. Дані спостереження дозволяють зробити висновки про можливість двох шляхів нагромадження феруму на каталізаторі в реакторах окислювального хлорування етилену, зокрема, внесення його зі сторони, тобто з сировинними потоками і забруднення усередині реактора за рахунок контакту "зволоженого" каталізатора з металевими стінками реактора, так званого залізоокисного напилення частинок. Доказом того,

Таблиця 2

Хімічний склад каталізатора окислювального хлорування етилену з реактора R-102A

Показники	Вміст домішок в %			Методи аналізу
	Сірчанокислий розчин	Водна витяжка	Залишок	
Cu^{2+}	2,90	2,68	0,21	Йодометрично
Cl^{-}	3,78	3,72	0,07	З $AgNO_3$
Fe^{3+}	1,04	0,025	1,02	З сульфосаліциловою кислотою в кислому середовищі
Fe^{2+}	відс.	відс.	відс.	

що домішки феруму не приносяться зі сторони, а утворюються всередині реактора, є обміднення змійовиків реактора окислювального хлорування етилену (в результаті взаємодії зволоженого каталізатора з залізовмісними поверхнями реактора).

4. Домішки феруму самостійно не отруюють каталізатор окислювального хлорування етилену. Накопичення їх на поверхні частинок каталізатора і відповідна втрата активної поверхні проходить за рахунок зниження вмісту міді (до 2,3 %) – є наслідком порушення технологічного режиму стадії окислювального хлорування етилену ("зволоження" каталізатора, порушення киплячого шару).

[1] Технологический регламент установки приготовления катализатора кипящего слоя мощностью 156 т/год, книга 1-8**,** Перевод с немецкого, (1973).

[2] Технологический регламент установки производства 250 тис.т/год. винилхлорида, книга 1-1, перевод с немецкого, (1973).

[3] Химия, справочное руководство. Перевод с немецкого под редакцией Таврюченкова. Химия, Л. 462 с. (1975).

[4] Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. *Чистые веществ.* Химия, М.350 с. (1974)..

S.A. Kurta, I.M. Mykytyn, M.V. Khaber

The Investigation of the Influence Fe^{3+} on Process of the Poisoning of Catalyst $CuCl_2$ on the γ-Al_2O_3

'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, Chair of analytical and organic chemistry,
57, B. Hmelnytskogo Str, Kalush, Iv.-Frankivsk reg. 77300, Ukraine; 4-21-04, e-mail: kca@arte-fact.net

Factors in the lowering of the activity of the catalyst oxidizing chlorinating of the ethylene were exposed in the processes of the investigation. Technical descriptions of the working catalyst were studied. The change of the composition of the technological product (dichlorethane-raw) is shown during a few years of the catalyst work ($CuCl_2/Al_2O_3$), and it is a change of the catalyst properties. Influence of the ferum admixture is exposed on the activity and selectivity of the catalyst. We investigated the possible ways of the accumulation of the ferum admixtures in the industrial catalyst $CuCl_2/Al_2O_3$ during his exploitations on the technological mode of the receipt 1,2-dichlorethane in the boiling layer.