ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6, № 3 (2005) С. 476-480

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, № 3 (2005) P. 476-480

УДК 678.6/7:674

ISSN 1729-4428

С.А. Курта, І.М. Микитин, М.В. Хабер.

Гранулометричні дослідження каталізатора оксіхлорування етилену

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

Проведено дослідження зміни якості каталізатора окислювального хлорування етилену мікроскопічними методами аналізу. Отримано низку експериментальних даних спостереженнями під мікроскопом каталізатора у прохідному і відбитому світлі при збільшенні 70-100. Виявлено зміну зовнішнього вигляду каталізатора в ході його експлуатації. Показано динаміку зміни складу каталізатора протягом терміну його експлуатації.

Ключові слова: каталізатор, окислювальне хлорування, мікроскопія, склад каталізатора, реактор, частинки, діаметр.

Стаття поступила до редакції 11.10.2004; прийнята до друку 10.05.2005.

Вступ

Реакцію оксіхлорування етилену проводять в киплячому шарі каталізатора при температурі в зоні реакції 205-232°С і тиску 2,5-4 атм. [1]

Реакція протікає по наступному сумарному рівнянню:

1. $C_2H_4 + 2HCI + 0{,}5O_2 \rightarrow C_2H_4CI_2 + H_2O + Q$

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

2. $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$
3. $C_2H_4 + 8HCI + 3O_2 \rightarrow 2CCI_4 + 6H_2O$
4. $C_2H_4 + 3HCI + 2O_2 \rightarrow C_2HCI_3O + 3H_2O$
5. $C_2H_4 + 6HCI + 2O_2 \rightarrow 2CHCI_3 + 4H_2O$
6. $C_2H_4 + 3HCI + O_2 \rightarrow C_2H_3CI_3 + 2H_2O$
7. $C_2H_4CI_2 + HCI + O_2 \rightarrow C_2HCI_3 + 2H_2O$

Оптимальне співвідношення компонентів вихідної сировини складає: C_2H_4:HCI:O_2=1,05:2:0,8. В процесі досягається конверсія хлористого водню 98-99,5%, етилену – 96,7-98%, вихід 1,2-ДХЕ – 97-98%, чистота ДХЕ – 99-99,8%. Рівень киплячого шару в реакторах повинен підтримуватись 40-60 %. При навантаженні реакторів оксіхлорування 90-100%, вміст двоокису вуглецю складає 55%, ефективність використання етилену складає 98-98,5% .[2]

Реакційні гази після реакції оксіхлорування, які складаються з азоту, дихлоретану, води, непрореагованого кисню, етилену, хлористого водню, оксиду і двооксиду вуглецю та інших побічних продуктів, проходять через змонтований в реакторі оксіхлорування триступінчатий циклон для уловлювання винесених частинок каталізатора, а після очищення гази поступають в куб гартувальної колони. В гартувальній колоні реакційні гази охолоджуються водою; при цьому проходить конденсація парів води, абсорбція хлористого водню і каталітичного пилу, та розділення на органічну - ДХЕ і водну фазу. Реакційні гази після гартувальної колони охолоджуються в конденсаторі до 33-53°С і подаються на розділення 1,2-ДХЕ і водної фази.

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

Каталізатор окислювального хлорування повинен відповідати наступним вимогам і нормам: вміст міді при 110°С - 4,5-5%; втрати при 110°С – 1%; питома поверхня – 100-120 $м^2$/г; насипна маса – 0,9-1,05 г/$см^3$; об′єм пор 0,3-0,4 $см^3$/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).[3]

До якості каталізатора окислювального хлорування виставляють дуже високі вимоги. Крім відповідного хімічного складу, він повинен мати необхідну активність, макроструктуру (поверхню, пористість), механічну міцність, володіти добрими властивостями для утворення киплячого шару і мати вказане розприділення частинок по розмірам (гранулометрію).

У діючому виробництві хлорвінілу ЗАТ „Лукор” м. Калуша спостерігається тенденція погіршення якості каталізатора окислювального хлорування етилену, зниження його активності і селективності на протязі довготривалої експлуатації(більше 1 року).[3]

I. Результати дослідження

Зміна якості каталізатора окислювального хлорування етилену та його гранулометричного складу була досліджена нами мікроскопічними методами аналізу. Для якісної оцінки поверхні та розміру частинок каталізатора окислювального хлорування використовувався світловий мікроскоп марки МББ-1А. Спостереженнями під мікроскопом у прохідному та відбитому світлі, при збільшенні 70-100 раз, було виявлено зміни зовнішнього вигляду оброблюваного каталізатора окислювального хлорування етилену, в ході його експлуатації. Збільшення розраховували по формулі:

$$Г = V_{об} * Г_{ок} * 0{,}53 * 2; \quad (1)$$

де: Г – збільшення на фотопластинці; Vоб – лінійне збільшення об'єктиву; Гок – видиме збільшення окуляру; 0,53 – коректуючий коефіцієнт; 2 – збільшення лінзи фотонасадки.

Невелику кількість (на кінчику шпателя) середньої проби каталізатора поміщали на предметне скло, додавали дистильованої води, рівномірно розприділяли по всій поверхні до утворення моношару та встановлювали на предметний столик мікроскопа і розглядали в проходячому світлі при прямому та відбитому освітленні, використовуючи алохроматичний об'єктив 10×0,30 і компенсаційний окуляр.

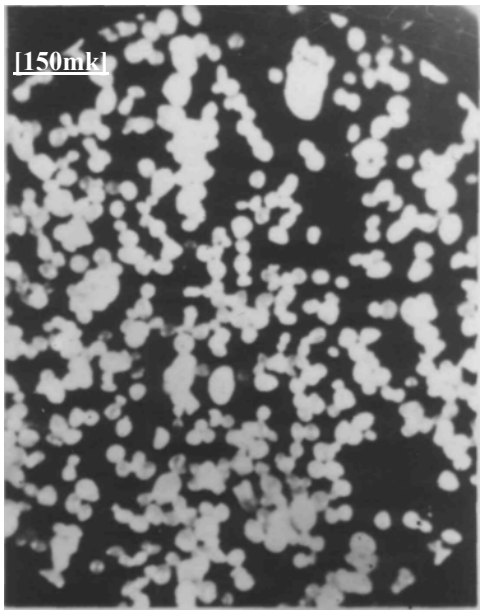

Рис. 1. Фотографія робочого каталізатора оксіхлорування киплячого шару в проходячому світлі.

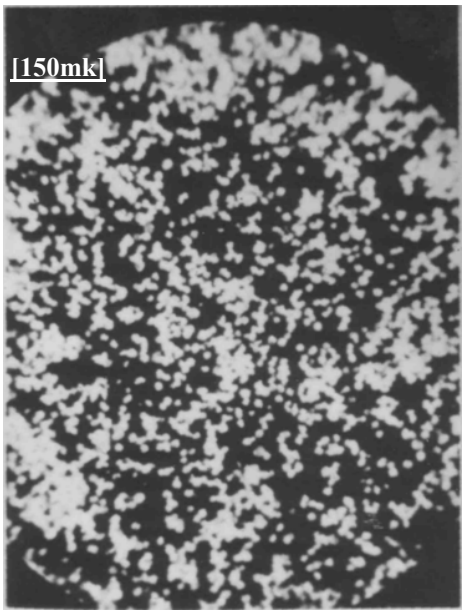

Рис. 2. Фотографія нормального виду проби каталізатора з куба гартувальної колони в проходячому світлі.

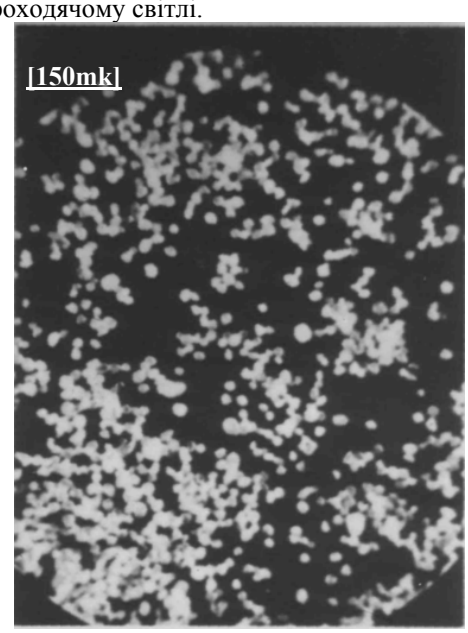

Рис. 3. Фотографія ненормального виду проби кубу гартувальної колони з надлишком винесеного агломерованого каталізатора.

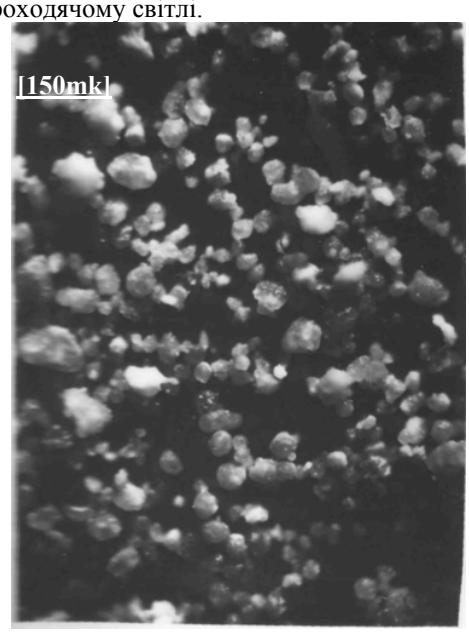

Рис. 4. Фотографія свіжого каталізатора оксіхлорування в відбитому світлі.

Таблиця 1.

Склад кубу гартувальної колони.

Дата відбору проби	Позиція	Сухий залишок, г/л	Солевміст, г/л	Маса винесеного каталізатора	Відносна помилка по сухому залишку, %
26.06	С-101В	18,70	7,87	10,83	42
27.06	С-101А	7,04	6,43	0,61	91
		6,81	4,90	1,91	72
28.06	С-101В	8,83	6,68	2,15	76
		4,60	4,48	0,12	97
29.06	С-101А	11,23	8,67	2,56	22,7
		7,11	6,40	0,71	97,41

Візуальне спостереження при доброму фокусуванні мікроскопу дозволяє дуже добре оцінити гранулометричний склад каталізатора, форми розмірів частинок і їх колір. Шляхом підрахунку кількості частинок каталізатора певних розмірів на одиниці площі, ми побудували чисельне розприділення частинок каталізатора по розмірам – гранулометрію.

Даний метод мікроскопічного дослідження каталізатора окислювального хлорування в проходячому світлі дав можливість судити про роботу технологічного обладнання, зокрема, реакторів окислювального хлорування і їх циклонів.

Підготовлену пробу розглядали в проходячому і відбитому світлі, що дозволило дослідити візуально та сфотографувати частинки в об′ємному зображенні. Крім того, проба розглядалася в кольоровому зображенні, що дало можливість робити висновки про наявність активної поверхні каталізатора по зеленому забарвленню частинок хлорною міддю, а також про степінь забруднення каталізатора сполуками заліза по яскраво-жовтому або коричневому забарвленню частинок каталізатора.

Згідно технологічної схеми в гартувальних колонах поз. С-101А і С-101В реакційні гази, які містять HCI, CO_2, і інші домішки, зрошуються лужною водою з розділювальної ємності V-104 - при цьому утворюються солі:

8. $CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

9. $HCI + NaOH \rightarrow NaCI + H_2O$

В залежності від їх вмісту, результат визначення маси винесеного з реактора каталізатора в куб гартувальної колони, по сухому залишку викривлюється більше або менше.

Пробу рідини, яка відібрана з поз. С-101А або С-101В, після ретельної продувки пробійника центрифугували при 2000 об/хв – з метою вияснення впливу солевмісту на результат визначення маси винесеного каталізатора в куб гартувальної колони(по сухому залишку). Обережно піпеткою відбирали верхній шар рідини, упарювали і висушували при 105-110°С до постійної ваги. Розраховували солевміст у г/л. В паралельній пробі визначали сухий залишок згідно існуючої методики.

По різниці сухого залишку й солевмісту розраховували масу виносу каталізатора в куб гартувальної колони. Результати дослідних даних наведені в таблиці 1.

Як видно з таблиці 1, результат визначення маси винесеного каталізатора шляхом визначення сухого залишку завищується до 97% в залежності від вмісту солей в кубі гартувальної колони.

Отримані результати визначення віддзеркалюють істинну масу винесеного каталізатора в куб гартувальної колони, але даний метод неприйнятний для широкого використання через тривалість виконання – випарювання великих об’ємів рідини і виконання двох операцій. Враховуючи вищевикладене, пропонується пришвидшений метод визначення виносу каталізатора. Пробу з гартувальної колони поз. С-101А або С-101В в кількості 300-500 мл центрифугують при 2000 об/хв протягом 5 хв. Рідину зливають у вимірювальний циліндр, охолоджують до кімнатної температури і відмічають об’єм, а залишок промивають підкисленою дистильованою водою і знову центрифугують. Промивну воду відкидають, а залишок кількісно переносять у фарфорову чашку, випарюють і висушують при 105-110°С до постійної маси. Розраховують масу отриманого залишку в г/л. Потім залишок розглядають або фотографують під мікроскопом і порівнюють з еталоном,

Таблиця 2.

Виніс каталізатора в куб гартувальної колони.

Місяць	Вміст відпрацьованого каталізатора в С-101А після R102A, г/л			Вміст свіжого каталізатора в С-101В після R102BB, г/л		
	Мінімальний	Максимальний	Середній	Мінімальний	Максимальний	Середній
4	0,57	4,28	2,39	0,59	1,26	0,78
5	0,31	1,32	0,92	0,16	0,88	0,41
6	0,34	2,28	1,11	0,23	2,05	1,46
7	0,40	12,53	3,28	0,20	2,30	0,69
8	0,55	17,29	4,44	0,16	1,20	0,44
9	1,06	18,43	5,42	0,16	1,09	0,47

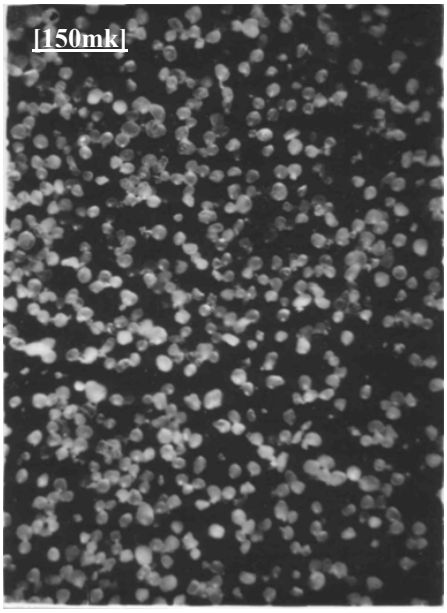

Рис. 5. Фотографія проби з куба гартувальної колони С-101А з винесеним каталізатором (d>20мкм).

Рис. 6. Фотографія проби з куба гартувальної колони С-101В з винесеним каталізатором (d<20мкм).

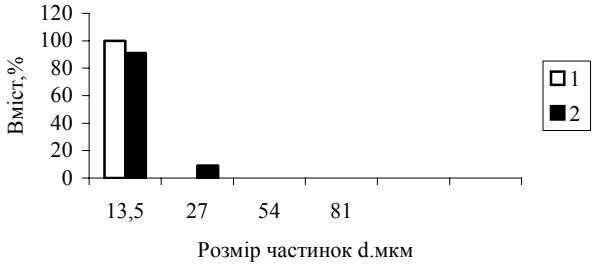

Рис. 7. Гістограма порівняння гранулометричного складу свіжого та робочого каталізатора оксіхлорування етилену по даних фотографій на рисунках 1,4 (1 – гранулометричний склад свіжого каталізатора оксіхлорування, 2 – гранулометричний склад робочого каталізатора оксіхлорування).

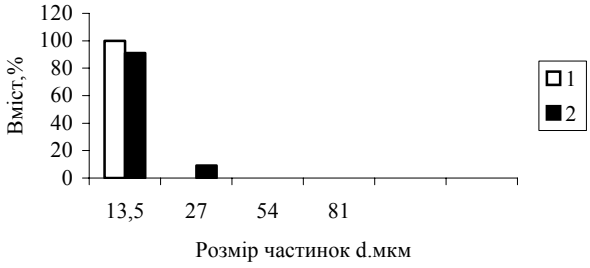

Рис. 8. Гістограма порівняння гранулометричного складу каталізатора оксіхлорування винесеного в гартувальну колону при нормальному і ненормальному режимі роботи циклонів по рисунках 2,3 (1 – гранулометричний склад каталізатора в кубі гартувальної колони при нормальному режимі роботи циклонів; 2 – гранулометричний склад каталізатора в кубі гартувальної колони при ненормальному режимі роботи циклонів).

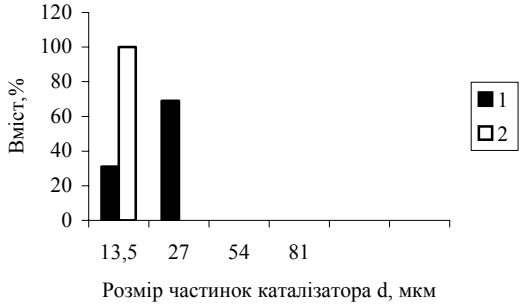

Рис. 9. Гістограма порівняння гранулометричного складу каталізатора, винесеного з реактора поз. R -102A і з реактора поз. R 102B, в кубі гартувальних колон по даних фотографій на рис 5,6 (1 – гранулометричний склад винесеного каталізатора з реактора поз. R-102A в кубі гартувальної колони поз. С-101А(ненормальний режим роботи реакторів); 2 – гранулометричний склад каталізатора з реактора поз. R-102B в кубі гартувальної колони поз. С-101В (нормальний режим роботи реакторів)).

представленим на рис. 2 або рис. 3.

На рис. 5 і рис. 6 представлені фотознімки проб каталізатора з кубу гартувальної колони винесеного каталізатора з реакторів поз. С-101А і поз. С-101В відповідно. Вони свідчать про незадовільну роботу циклонів, призначених для розділення каталізатора і газової фази реактора поз. R-102A (виніс великих частинок d > 20 мкм) і нормальну роботу циклонів реактора поз. R-102B (розміри винесених частинок d < 20 мкм).

Приймаючи те, що викиди каталізатора в куб гартувальних колон по регламенту повинні складати не більше 40 кг/добу і об'єм води на зрошення колон – 6 $м^3$/год, можна розрахувати допустимий вміст каталізатора в воді куба реактора. Він не повинен перевищувати 0,3 г/л. Результати визначення маси винесеного каталізатора в куб гартувальних колон, які представлені в таблиці 2, підтверджують незадовільну роботу циклонів реактора Р-102А протягом року.

З даних представлених в таблиці 2 видно, що вміст каталізатора, без солевмісту, винесеного в куб гартувальної колони С-101А (сер.-3,5 г/л), сильно перевищує допустиму норму 0,3 г/л. Тому відбуваються великі втрати цінного і не дешевого каталізатора оксіхлорування етилену, що потребуватиме його швидкого поповнення.

Для кращого розуміння наведених результатів мікроскопічного дослідження зразків каталізатора оксіхлорування етилену були зроблені розрахунки і побудовані їх порівнювальні гістограми.

Висновки

1. У діючому виробництві хлорвінілу спостерігається тенденція зміни якості каталізатора окислювального хлорування етилену - зниження його активності, селективності, зміна гранулометричного складу.

2. Робочий каталізатор рівноважного шару з реактора має меншу кількість частинок найбільшого ($d_{сер} \geq 81$ мкм) і найменшого ($d_{сер} \leq -13,5$ мкм) діаметру, і більше частинок середнього діаметру ($d_{сер}$ – 54; 27 мкм, див. гістограми рис. 7). Це легко пояснюється стиранням великих частинок і винесенням найменших частинок в куб гартувальної колони. Тому при хорошій якості каталізатора оксіхлорування та нормальній роботі циклонів, винесений каталізатор в куб гартувальної колони не повинен перевищувати розміру частинок d < 20 мкм (див. рис. 8).

3. При порушенні технологічного режиму в реакторі негайним результатом буде винесення надлишку частинок каталізатора в гартувальну колону. Це видно з гістограми на рис. 8. При нормальному режимі роботи циклонів виносяться тільки частинки найменшого діаметра (d = 13,5 мкм). У випадку порушення технологічного режиму збільшується кількість винесених частинок середнього діаметра (d = 27 мкм).

4. При порівнянні роботи двох реакторів окислювального хлорування етилену ми бачимо, що в реакторі R-102A погіршений технологічний режим (рис. 9). Зокрема відбувається значний виніс частинок середнього розміру (d = 27 мкм). Разом з тим реактор R-102B працює при дотриманні оптимальних технологічних умов – виносяться тільки частинки найменшого діаметра (див. Гістограма 2 рис. 9).

Курта С.А. – канд. тех. наук доц. кафедри хімії;
Хабер М.В. – доктор тех. наук, професор кафедри хімії;
Микитин І.М. – аспірант кафедри хімії.

[1] Технологический регламент установки производства 250 тис.т/год винилхлорида, книга 1. г. Калуш, 375с. (1973).

[2] С.А. Курта, І.М. Микитин. Вивчення ефективності використаня етилену в процесі оксіхлоруваня етилену в 1,2-дихлоретан. *Тези н\т конференції* «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів сс.316-317 (2004).

[3] С.А. Курта, М.В. Хабер, І.М. Микитин. Дослідження роботи промислового каталізатора процесу оксіхлоруваня етилену.// *Хімічна промисловість України*. **55**(2). сс.9-14 (2003).

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

The Granulometric Researches of the Catalyst Oxidizing Chlorinating of the Ethylene

Vasyl Stefanyk Precarpathian University, Chair of chemistry, the B. Hmelnyckogo Str, 57, 77300 Kalush, Ukraine; 4-21-04, e-mail: kca@arte-fact.net, mib80@mail.ru.

The investigation of the quality change of the catalyst oxidizing chlorinating of the ethylene is conducted by the microscopic methods of analysis. The row of experimental information is got the supervisions under the microscope of the catalyst in the transmitted and the reflected light at the increase 70-80. The change of the appearance of the catalyst is exposed during his exploitation. The dynamics of the change of the catalyst composition is shown during of his exploitation.