

*Наталія Пелехан, Ростислав Хома, Ярослава Яковина*

ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ НОСІВ КАТАЛІЗАТОРІВ ПРОЦЕСУ  
ОКИСЛЮВАЛЬНОГО ХЛОРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ  
У ВИРОБНИЦТВІ ВІНІЛХЛОРИДУ

Вступ

Основні виробники вінілхлориду – важливого мономера для одержання полівінілхлоридної смоли практично цілком відмовились від технологій, які базувались на використанні ацетилену, взявши за основу етилен.

Звичайно, зменшення ризику, пов'язаного з вибухо- і пожежонебезпечністю ацетилену є важливим, але немало роль відіграють і економічні фактори оскільки етилен практично втричі дешевший від ацетилену.

Процес виробництва вінілхлориду через піроліз дихлоретану, одержуваного шляхом хлорування етилену, має той суттєвий недолік, що побічно утворюється значна кількість хлористого водню.

На перший погляд проблема легко вирішується шляхом абсорбції хлороводню водою з одержанням соляної кислоти. Однак така кислота має обмежене застосування, оскільки забруднена хлорорганічними сполуками, а концентрація її складає практично 27-28%. Більш раціональним шляхом є використання хлористого водню для одержання додаткової кількості дихлоретану методом окисного хлорування етилену. При цьому вдається залучити весь хлор в баланс виробництва. Цей технологічний процес відпрацьований, але каталізатор у вигляді хлориду міді на мікросферичному – оксиді алюмінію виключно імпортується.

Метою даного дослідження є пошук можливої заміни імпортного каталізатора у процесі виробництва.

Експериментальна частина

Досліджено три типи мікросферичних носіїв каталізатора. Враховуючи наявність в Калуші виробництва дисперсного аморфного діоксиду кремнію, був синтезований алюмокремнезем нашаруванням на поверхні матриці  $\text{SiO}_2$  покриття з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  шляхом полум'яного гідролізу парів  $\text{AlCl}_3$ .

На основі цієї технології було синтезовано також чистий оксид алюмінію гідролізом парів сублімованого хлориду алюмінію у воднево – повітряному полум'ї при температурі 700-800<sup>0</sup>С. Величина питомої поверхні 50-120м<sup>2</sup>/г. Розмір частинок в межах 40-80мкм. Режим роботи установки підібрано так,

щоб одержати можливо однорідні продукти з максимальним розміром частинок.

Мікросферичне активоване вугілля одержують по спеціальній технології шляхом карбонізації гранул сополімера стиролу з дивінілбензолом (полісорб 40/60).

Схема лабораторної установки (рис. 1) передбачає можливість активації одержаних частинок вугілля водяною парою при температурах до 950°C включно.

В нижню частину реактора (1) з високохромистої сталі через змійовики-перегрівачі (2, 3) тангенціально вводять азот і пару.

Система реактора розміщена в печі, футерованій вогнетривким матеріалом і обігривається двома кільцевими пальниками (4). Газоподібні продукти, що утворюються у процесі карбонізації і активування, через допалюючий пристрій (8) викидаються в атмосферу. Мікросферичний вуглецевий сорбент після охолодження через конічний затвор вигружають в ємність (5). Температуру в реакторі контролюють хромель – алюмінієвою термопарою (6) з потенціометром (7).

Циклограма синтезу передбачає швидкий нагрів сополімера на початковій стадії з деякою затримкою при досягненні температур 130 – 150°C і 280 – 320°C, тобто при температурах, коли починають відбуватись найінтенсивніші процеси газовиділення. Перший – видалення розчинників і вологи, другий – окислення. Вони мають найбільший вплив на формування структури носія.

Використовуваний азот відповідно до ГОСТ 9233-74 містить 0,5-1,5 % кисню і додатково не очищувався. Максимальна подача азоту на початковій стадії синтезу поступово знижується, а подача водяної пари навпаки поступово нарощується. Таким чином, постійно зберігають швидкість потоку газів, необхідну для підтримки киплячого шару. За цих умов одержаний носій має однорідні сферичні частинки, розміром 0,5-1,0мм, які легко асуються. Практично при умовній густині 0,5 кг/дм<sup>3</sup> для створення киплячого шару він потребує швидкості газового потоку 0,20-0,25м/с як мікросферичний Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з розміром частинок 50-80мкм значно більшою густиною [6]. Питома поверхня по БЕТ вище 80-100м<sup>2</sup>/г. Твердість по шкалі Мооса 4,0 одиниць, механічна міцність в межах 90-96%. Адсорбційні властивості оцінювались нами по сорбції бензолу, води і капронової кислоти, що дає уяву про розподіл пор за розмірами. Сумарний об'єм пор для сферичного вуглецевого носія (СВН) 0,8-1,0см<sup>3</sup>/г вдвічі перевищує цей показник для попередніх зразків, сорбційний об'єм яких знаходиться в межах 0,3-0,6 см<sup>3</sup>/г.

Приготування зразків каталізатора оксіхлорування на різних носіях здійснювалось за однакових умов, шляхом просочування 22%-им розчином хлорної міді, підкисленим хлороводневою кислотою з добавками її солей (К, Ва, Са) в якості промоторів. Сушку проводили гарячим повітрям при температурі 110-115°C відповідно до технологічного регламенту фірми "Лукоор", яка експлуатує установку. Вміст хлориду міді в зразках каталізатора

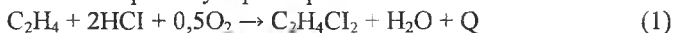
для різних носіїв становив відповідно: на  $Al_2O_3$  –17,0%,  $SiO_2 + Al_2O_3$  – 17.8% СВН – 18,2%. Загальний солеміст для всіх зразків був вищий 21%.

### Результати дослідження та їх обговорення

Для можливості порівняння результатів дослідження умови максимально витримувались у відповідності з прийнятою методикою.

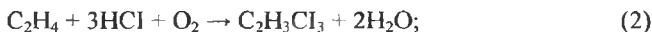
В кварцевий реактор висотою 1200мм і діаметром 42мм обладнаний зовнішнім електрообігрівом, загрузали приготовлені зразки каталізатора оксіхлорування етилену об'ємом 0,80л. Для віддувки найдрібніших частинок і активації каталізатора через систему протягом 2 год. спочатку пропускали повітря при температурі 180-185°C. Робочою була температура 220°C. Співвідношення  $C_2H_4 : HCl : O_2 = 1,06 : 2,0 : 0,7$ . Тривалість одного досліду 8 год.

Реакція окисного хлорування етилену до 1,2-дихлоретану проходить в киплячому шарі каталізатора за сумарним рівнянням:

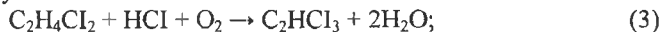


Одночасно можуть протікати і побічні реакції з утворенням таких продуктів:

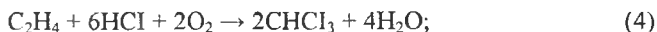
- трихлоретану:



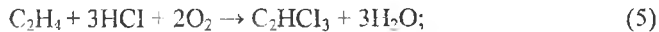
- трихлоретилену:



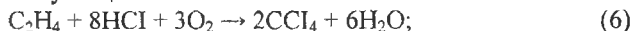
- хлороформу:



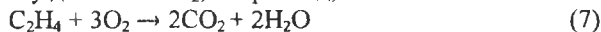
- хлоралю:



- чогирихлористого вуглецю:



Внесок цих реакцій як правило не переважає 1%. Частково має місце пряме окислення етилену до CO та  $CO_2$ , наприклад, за схемою:



З приведених схем перетворень (рівняння 1-6) видно, що бажаним є хоча б невеликий надлишок етилену проти стехіометрії, що сприяє зменшенню побічних реакцій і підвищенню виходу цільового продукту.

Досліджували зразки в такій послідовності:

#### 1. На дисперсному $Al_2O_3$

подано етилену	30л
хлористого водню	56л (85,17г)
кисню (з повітря)	20л
<u>Одержано:</u>	
1,2 -дихлоретану	113г

інших хлороорганічних продуктів абгазів (при н.у.)	сліди 2% 85л
їх склад подається хроматографічно:	
O <sub>2</sub>	3.5% або 2,97л
CO	0,6 або 0,7л
CO <sub>2</sub>	1,05 або 0,89л
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,1 або 0,93л
Горіння C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,75 л
Етилен на утворення ДХЕ	27,95л
Конверсія етилену	94,57%
Виявлення непрореагованого HCl	0,8г
Конверсія HCl	99,06%
Селективність утворення 1,2 дихлоретану	98,00%
<b>2. <u>На дисперсному алюмокремнеземі:</u></b>	
подано етилену	30л
хлористого водню	56л
кисню	20л
<u>Одержано:</u>	
1,2 дихлоретану	112г
інших хлороорганічних продуктів абгазів(при н.у.)	3,5г 86л
Склад абгазів (подається хроматографічно)	
O <sub>2</sub>	3,65% або 3,14л
CO	0,71% або 0,52л
CO <sub>2</sub>	1,12% або 0,94л
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,20% або 1,06л
Горіння C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3,05% або 1,00л
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> на 1,2- ДХЕ	26,91л
Конверсія етилену	92,4%
Виявлення HCl у воді (титрування)	1,06г
Конверсія HCl	98,75%
Селективність утворення 1,2-дихлоретану	96,12%
<b>3. <u>На мікросферичному вуглецевому носію:</u></b>	
подано етилену	30л
хлористого водню	56л
кисню	20л
<u>Одержано:</u>	
1,2 дихлоретану	115г
абгазів(при н.у.)	85л
Склад абгазів (подається хроматографічно)	
O <sub>2</sub>	3,2% або 2,7л
CO	0,6% або 0,48л
CO <sub>2</sub>	1,08% або 0,90л
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,67л
Горіння C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,92л

$C_2H_4$ на 1,2- ДХЕ	29,00л
Конверсія етилену	95,4%
Виявлення $HCl$ у воді (титрування)	0,60г
Конверсія $HCl$	99,20%
Селективність утворення 1,2-дихлоретану	99,0%

Треба відзначити інтенсивне тепловиділення при активації і частково в процесі синтезу як для дисперсного  $Al_2O_3$  так і, особливо, для алюмокремнезему. Для мікросферичного  $Al_2O_3$  це явище практично не спостерігається.

Спроба кількісної оцінки втрат носія шляхом фільтрації водної дисперсії і наступної сушки та прокалювання осаду показала, що в кращому випадку вони становлять 10%. Це ставить під сумнів можливість використання пірогенних оксидів в якості носіїв каталізатора в умовах ведення процесу в киплячому шарі. Діоксид кремнію, що є найбільш кислотостійкими з випробуваних нами носіїв, і, як добрий адсорбент, повинен на перший погляд проявляти високу активність і стійкість, показав найнижчі результати, не дивлячись на те, що поверхня його частинок була покрита  $Al_2O_3$ , активність якого в цих процесах давно відома.

Добрі результати показав мікросферичний вуглецевий адсорбент, причому, судячи по вмісту  $CO_2$  в абгазах, його вигорання в температурних і окисних умовах досліду не спостерігається.

#### Висновки

1. Зразки каталізатора оксіхлорування етилену на основі пірогенних оксидів алюмінію та сицілію хоч і показали задовільні результати, по комплексу властивостей поступають імпортом зразкам на базі  $\gamma-Al_2O_3$ .

2. Каталізатор на основі хлориду міді, нанесеної на мікросферичний вуглецевий носій показав результат на рівні кращих зарубіжних аналогів. Для вирішення питання можливості його використання в промислових умовах потрібні тривалі випробування на стійкість проти стирання в умовах киплячого шару, стабільність в роботі та економічність.

Pelehan N., Homa R., Yakovyna Ya. The research of new bearers of catalysts of process of oxidizing chlorination of ethylene in production of vinyl chloride. This article is devoted to research of new bearers of catalysts of process of oxidizing chlorination of ethylene in production of vinyl chloride. Catalyst, which is based on cuprum chloride with carbon bearer shows the best results.

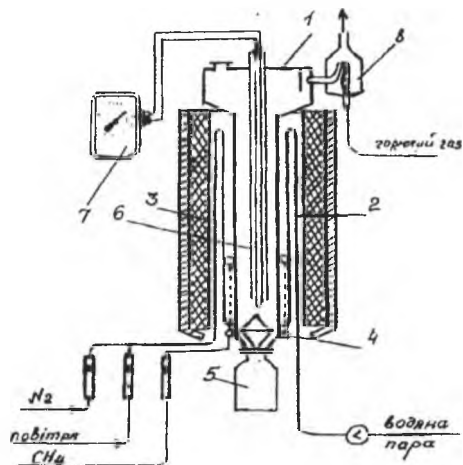


Рис. 1. Схема лабораторної установки для одержання сферичного активованого вугілля в киплячому шарі:

1 – реактор; 2, 3 – змійовики - перегрівачі азоту і водяної пари; 4 – кільцеві пальники; 5 – збірник для продукту; 6 – термопара; 7 – потенціометр; 8 – допалюючий пристрій.