

ISSN 0044—4618

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

Главный редактор В.С.Шпак

том 78

выпуск 1–12

2005



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
«НАУКА»

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА ОТ УСЛОВИЙ РЕГЕНЕРАЦИИ

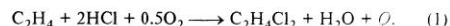
© С.А.Курта, И.М.Мыкытын, М.В.Хабер

Прикарпатский национальный университет им. В.Стефаника, г. Калуш

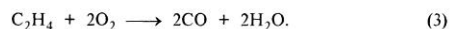
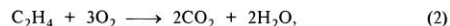
Поступило в Редакцию 13 октября 2004 г.; после исправления в марте 2005 г.

Изучена возможность термохимической регенерации промышленной партии отработанного и частично дезактивированного катализатора с целью улучшения его активности и селективности в процессе окислительного хлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан.

В действующем производстве хлорвинила по сбалансированной схеме 1,2-дихлорэтан 1,2- $C_2H_5Cl_2$ (ДХЭ) получают прямым и окислительным хлорированием этилена. В технологическом процессе окислительного хлорирования C_2H_4 в качестве катализатора оксихлорирования используется $CuCl_2$, нанесенный на $\gamma-Al_2O_3$ [1]. Реакция требует небольшого избытка C_2H_4 и протекает по суммарному уравнению [2]

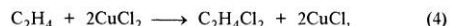


Одновременно с основной реакцией протекают побочные реакции – полное и неполное горение C_2H_4 с образованием CO и CO_2 [3]:



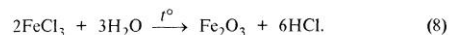
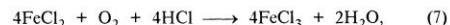
Параллельно могут протекать и побочные реакции, при которых получаются следующие продукты: CCl_4 , хлораль, трихлорэтан (ТХЭ), трихлорэтилен (ТХЭТ) и другие побочные продукты (всего до 2% от полученного 1,2- $C_2H_4Cl_2$) [4].

В ходе процесса на поверхности катализатора могут проходить реакции окисления и восстановления [5]



* Исследование проводили на вновь созданной опытно-лабораторной установке, которая полностью воссоздает и моделирует процесс, работает на реальных технологических газах (со стадии оксихлорирования этилена из цеха ЗАО «Лукор», г. Калуш).

Появление железа в катализаторе можно объяснить следующими реакциями между стенками реактора и катализатором:



Экспериментальная часть

За два года работы изменились характеристики катализатора, что привело к снижению активности в процессе оксихлорирования. Поэтому была поставлена задача изучить возможности регенерации катализатора оксихлорирования и исследовать методы такой регенерации в условиях, максимально приближенных к промышленным.

Эксперименты по регенерации катализатора проводили в двух направлениях: путем термообработки катализатора в режиме кипящего слоя в кислородном и воздушном режимах, а также отмыванием катализатора в ДХЭ. Кроме того, исследовали физико-химические свойства образцов катализатора до и после регенерации.

Регенерацию проводили в двух режимах: на воздухе с подогревом до 180, 210, 250°C, а также в кислородном режиме при повышенной концентрации O_2 (20, 30, 40 об.%) и концентрации азота 80, 70, 60 об.%. Одновременно проводили анализы на содержание в катализаторе хлорида меди(I,II суммарного), железа(III) с определением насыпной массы m_n , удельной поверхности $S_{уд}$ и объема пор V в катализаторе до и после регенерации. Полученные данные представлены в таблице.

Физико-механические свойства катализатора оксихлорирования этилена до и после регенерации в воздушном и кислородном режимах
Время регенерации 8 ч

Катализатор	Содержание Cu(I,II)	Содержание Fe(III)	$V, \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{уд}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$m_H, \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	Цвет
	мас%					
Свежий	4.2	0.12	0.36	140.0	1.02	Зеленый
Без регенерации	4.15	0.30	0.26	74.5	1.31	Коричневый
После регенерации:						
180°C	4.10	0.30	0.26	78.5	1.29	Темно-зеленый
210°C	4.51	0.301	0.276	85.0	1.28	Зеленый
250°C	4.585	0.30	0.286	99.0	1.27	Салатный
Экстракционный в ДХЭ:						
80°C	4.75	0.254	0.276	101.2	1.12	Темно-зеленый
60°	4.58	0.255	0.269	100.0	1.12	Зеленый
(перемешивание)						
После регенерации с						
O ₂ /N ₂ , об%:						
210°C, 30/70	4.18	0.31	0.27	100.5	1.27	»
210°C, 40/60	4.76	0.275	0.28	105.0	1.26	Светло-зеленый
250°C, 40/60	4.77	0.26	0.32	108.0	1.25	Зеленый

Кроме того, в таблице представлены данные об отмывке катализатора от хлорида железа(III) путем экстракции в ДХЭ и показано изменение физико-механических свойств катализатора.

Насыпная масса при возрастании содержания кислорода в регенерирующем газе уменьшается с 1.3 до 1.27–1.25 г·л⁻¹, что связано с частичной очисткой катализатора от побочных продуктов реакции оксихлорирования. Это может быть подтверждено одновременным увеличением объема пор в катализаторе, причем при температуре 250°C эта зависимость выражена более интенсивно.

Постепенное повышение температуры от 180 до 250°C при регенерации приводит к значительному увеличению объема пор с 0.25 до 0.3–0.33 см³·г⁻¹, причем в кислородном режиме эта зависимость больше, чем в воздушном.

Как видно из данных таблицы, содержание Fe(III) в целом при повышении температуры в воздушном режиме не изменяется, а в кислородном режиме регенерации частично падает с 0.3 до 0.26 мас.% железа(III) в катализаторе. Наилучшие результаты по уменьшению количества Fe(III) получены при экстракционной отмывке катализатора в кипящем ДХЭ. При этом содержание Fe(III) в катализаторе уменьшалось до 0.25 мас.%. Очевидно, что ДХЭ может растворять FeCl₃ [1], это разрешает использовать указанный метод для частичного снижения количества Fe(III) на катализаторе оксихлорирования при его отравлении.

После регенерации в течение 8 ч при заданной температуре исследовали активность и селективность регенерированного катализатора в процессе окислительного хлорирования C₂H₄ в стандартном режиме: 225°C, соотношение компонентов C₂H₄:HCl:O₂= 1.07:2:0.7, расход циркуляционного газа (CO₂= =60%) 72–80 л·ч⁻¹, температура на закалочной колонне 87–100°C, давление в системе 7–12 кПа, полный расход абгазов 76–86 л·ч⁻¹, время опыта 1 ч. Дополнительно во время опыта анализировали состав циркуляционного газа на содержание CO, CO₂, C₂H₄, O₂. После опыта определяли массу образовавшегося ДХЭ, хроматографически анализировали его чистоту и содержание микропримесей и измеряли количество непрореагировавшего HCl. После этого рассчитывали конверсию по хлороводороду, C₂H₄ и выход ДХЭ от теоретического до и после воздушного и кислородного режимов регенерации.

Как видно из рис. 1 (кривые 1, 2), конверсия хлороводорода после регенерации катализатора в атмосфере воздуха и O₂ не изменяется и остается стабильной (около 98.5%). В то же время конверсия C₂H₄ (кривые 3, 4) после регенерации с повышением содержания O₂ в регенерирующем газе с 20 до 40% возрастает с 89 до 94–95%, особенно при 250°C.

На рис. 2 представлены зависимости горения C₂H₄ на катализаторе, который прошел регенерацию, от содержания O₂ в регенерирующем газе при 210 и 250°C.

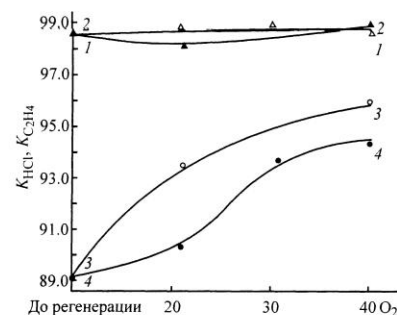


Рис. 1. Зависимость конверсии (%) HCl K_{HCl} (1, 2) и C_2H_4 $K_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (3, 4) на регенированном катализаторе от содержания кислорода c_{O_2} (об%) в регенирующем газе. Температура ($^{\circ}\text{C}$): 1, 3 – 210; 2, 4 – 250.

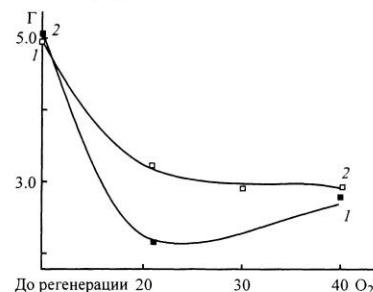


Рис. 2. Зависимость горения C_2H_4 Γ (%) на регенированном катализаторе от содержания кислорода c_{O_2} (об%) в регенирующем газе. Температура ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 250, 2 – 210.

Горение C_2H_4 в процессе синтеза 1,2-ДХЭ (рис. 2) после регенерации катализатора снижается с 5 до 2.5–3% пропорционально возрастанию содержания O_2 в регенирующем газе и при повышении температуры регенерации со 180 до 210 и 250 $^{\circ}\text{C}$.

На рис. 3, а, б представлены зависимости чистоты ДХЭ при синтезе 1,2-ДХЭ от содержания O_2 в регенирующем газе и температуры регенерации катализатора. Как видно из приведенных зависимостей, чистота ДХЭ возрастает с 98.6 до регенерации до 99.5% после регенерации как при повышении температуры, так и при возрастании содержания O_2 в регенирующем газе. При этом в кислородном режиме регенерации тенденция к возрастанию чистоты ДХЭ более выражена (рис. 3, а, б, кривые 2).

На рис. 4 представлена зависимость конверсии HCl

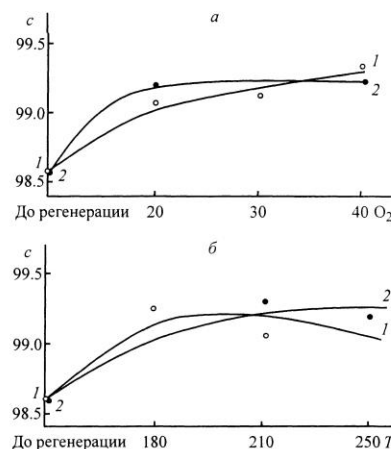


Рис. 3. Зависимости чистоты полученного ДХЭ c (мас%) на регенированном катализаторе от содержания кислорода O_2 (об%) в регенирующем газе (а) и от температуры регенерации катализатора T ($^{\circ}\text{C}$) (б). а Температура ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 210, 2 – 250. б Среда: 1 – воздух, 2 – 40 об% кислорода; то же для рис. 4.

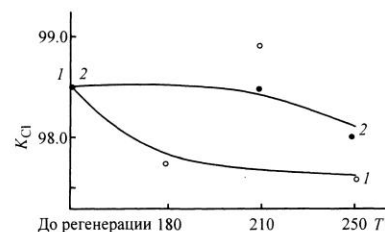


Рис. 4. Зависимость конверсии HCl K_{HCl} (%) на регенированном катализаторе от температуры регенерации катализатора T ($^{\circ}\text{C}$).

в каталитическом процессе получения 1,2-ДХЭ от температуры регенерации катализатора на воздухе и в кислороде (рис. 4, кривые 1, 2). Как видно из рис. 4, конверсия HCl снижается с 98.5 до 97.5–98%. При этом для воздушного процесса регенерации это более выражено, чем для кислородного.

Возрастание конверсии C_2H_4 и снижение его горения после регенерации катализатора является логичным, так как связано с частичным восстановлением структуры и активности катализатора после его термохимической обработки в атмосфере O_2 за счет окисле-

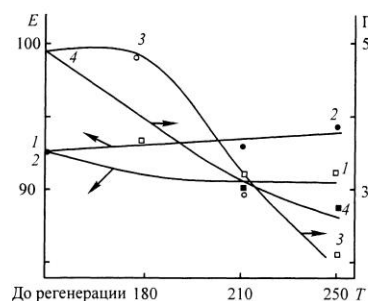


Рис. 5. Зависимости эффективности (%) превращения C_2H_4 E (1, 2) и горения C_2H_4 Γ (3, 4) на регенерированном катализаторе от температуры регенерации катализатора T (°C). Среда: 1, 3 – воздух; 2, 4 – кислород; то же для рис. 6.

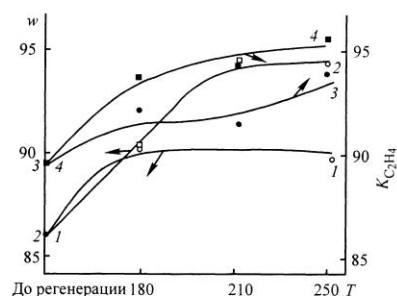


Рис. 6. Зависимости выхода ДХЭ (от теоретического) w (%) (1, 2) и конверсии C_2H_4 $K_{C_2H_4}$ (%) (3, 4) на регенерированном катализаторе от температуры регенерации катализатора T (°C).

ния и очистки от осадков и сажи на поверхности катализатора. Это в свою очередь подтверждается улучшением физико-механических свойств катализатора, а именно ростом удельной поверхности, увеличением объема пор и снижением насыпной массы (см. таблицу).

На рис. 5 представлены зависимости эффективности превращения C_2H_4 (кривые 1, 2) и горения C_2H_4 в процессе синтеза 1,2-ДХЭ на регенерированном катализаторе от температуры регенерации катализатора (кривые 3, 4) в воздушном и кислородном режимах. Как видно из рис. 5, эффективность конверсии C_2H_4 в ДХЭ возрастает с 92,5 до 93–94% при повышении температуры регенерации от 180 до 250°C в кислороде (рис. 5, кривая 2). Одновременно горение

C_2H_4 снижается с 5 до регенерации до 2–2,5% после регенерации катализатора при повышении температуры регенерации со 180 до 250°C.

Дополнительно были рассчитаны выход ДХЭ в процессе синтеза 1,2-ДХЭ, от теоретического и его зависимость от температуры регенерации катализатора (рис. 6, кривые 1, 2). Эти данные сопоставлены с зависимостью конверсии этилена при синтезе 1,2-ДХЭ от температуры регенерации катализатора (рис. 5, кривые 1, 2) в воздушном и кислородном режимах. Как видно из рис. 5, конверсия C_2H_4 и выход ДХЭ от теоретического имеют тенденцию к возрастанию на регенерированном катализаторе при повышении температуры регенерации катализатора. При этом конверсия C_2H_4 после регенерации возрастает на 5–7%, выход ДХЭ также увеличивается на 5–7%. Это еще раз подтверждает факт возрастания активности катализатора после регенерации относительно превращения C_2H_4 в ДХЭ. При этом на частично восстановленном катализаторе не происходит увеличения выхода побочных продуктов: трихлорэтана, трихлорэтилена и других, а реакция горения C_2H_4 ослабляется.

Выводы

1. Установлена возможность регенерации частично дезактивированного катализатора окислительного хлорирования C_2H_4 . Показано, что проведенная регенерация в кислородном режиме (30–40 об.% O_2) является более эффективной, чем в воздушном режиме (20 об.% O_2), при тех же условиях обработки (180–210–250°C, 8 ч).
2. В результате улучшения физико-механических характеристик катализатора после регенерации – увеличения объема пор, удельной поверхности на 10–20% и уменьшения насыпной массы показана возможность улучшения активности и селективности регенерированного катализатора в процессе окислительного хлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан.

Список литературы

- [1] Флид М.Р. Ресурсосберегающие, сбалансированные по хлору технологии получения винилхлорида из этан-этиленового сырья: Автореф. докт. дис. ФГУП НИИ «Синтез» с КБ. Г., 2002. 50 с.
- [2] Флид М.Р., Курляндская И.И., Соломоник И.Г., Бабатина М.В. // Хим. пром-сть. 1996. № 18. С. 38.
- [3] Курта С.А., Хабер М.В., Микитин И.М. // Хімічна промисловість України. 2003. № 2 (55). С. 9–14.
- [4] Промышленные хлорорганические продукты: Справ. / Под ред. Л.А.Ошнина. М: Химия, 1978. 365 с.
- [5] Курта С.А., Микитин И.М. // Тези доповідей наук. техн. конф. «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, 14–16 вересня, 2004 р.

Учредитель:

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

Издается с января 1928 г.

Выходит 12 выпусков в год

Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН

Редакционная коллегия:

Ф.А.Белинская, Ю.Г.Власов, Н.В.Воробьев-Десятовский, Б.В.Гидаспов,
Ф.Ф.Греков, Б.А.Дмитревский, К.М.Дюмаев, С.С.Иванчев, К.К.Капнинш,
С.С.Мнацаканов, А.Г.Морачевский (заместитель главного редактора),
Е.Ф.Панарин (заместитель главного редактора), Е.Г.Поляков,
Е.С.Постникова (ответственный секретарь), В.А.Проскуряков,
И.О.Протодьяконов, Н.А.Смирнова, Г.Ф.Терешенко,
И.В.Целпинский, Ю.М.Чернобережский, М.М.Шульц.

Санкт-Петербург
Издательство «Наука»

© Российская академия наук, 2005 г.
© Редакция Журнала прикладной химии
(составитель), 2005 г.