

Výroba etylénoxidu priamou oxidáciou etylénu Vplyv pár 1,2-dichlóretánu na aktivitu a selektivitu katalyzátora

J. JANDA, P. KLÚČOVSKÝ

Slovnaft, n. p., Bratislava

Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky

Práca sa zapodieva hodnotením experimentálnych výsledkov meraní vplyvu pár 1,2-dichlóretánu na aktivitu strieborného katalyzátora pre oxidáciu etylénu na etylénoxid. Zistilo sa, že prípustná medza maximálnej koncentrácie tejto zlúčeniny v oxidačnom plyne je 0,1—0,2 ppm obj.

Katalytická oxidácia etylénu na etylénoxid sa uskutočňuje v prítomnosti strieborného katalyzátora pri teplote 220—280 °C. Je známe, že nepatrné množstvá zlúčenín chlóru, síry, selénu, telúru, fosforu a pod., prítomné v aktívnej vrstve katalyzátora, zvyšujú jeho selektivitu, resp. potláčajú nežiadúcu reakciu totálnej oxidácie etylénu na kyslíčnik uhličitý a vodu pri zachovaní tej istej alebo len málo nižšej aktivity katalyzátora. Optimálna koncentrácia síry v striebornom katalyzátore z tohto hľadiska sa stanovila na úrovni 10^{-4} at. % [1], selénu a telúru 10^{-3} at. % [2] a chlóru $0,5 \cdot 10^{-2}$ at. % [2]. O niečo vyššie koncentrácie uvedených látok, napríklad chlóru v množstve rádove 10^{-1} at. %, síry 10^{-2} až 10^{-1} at. %, sú príčinou úplného otrávenia katalyzátora.

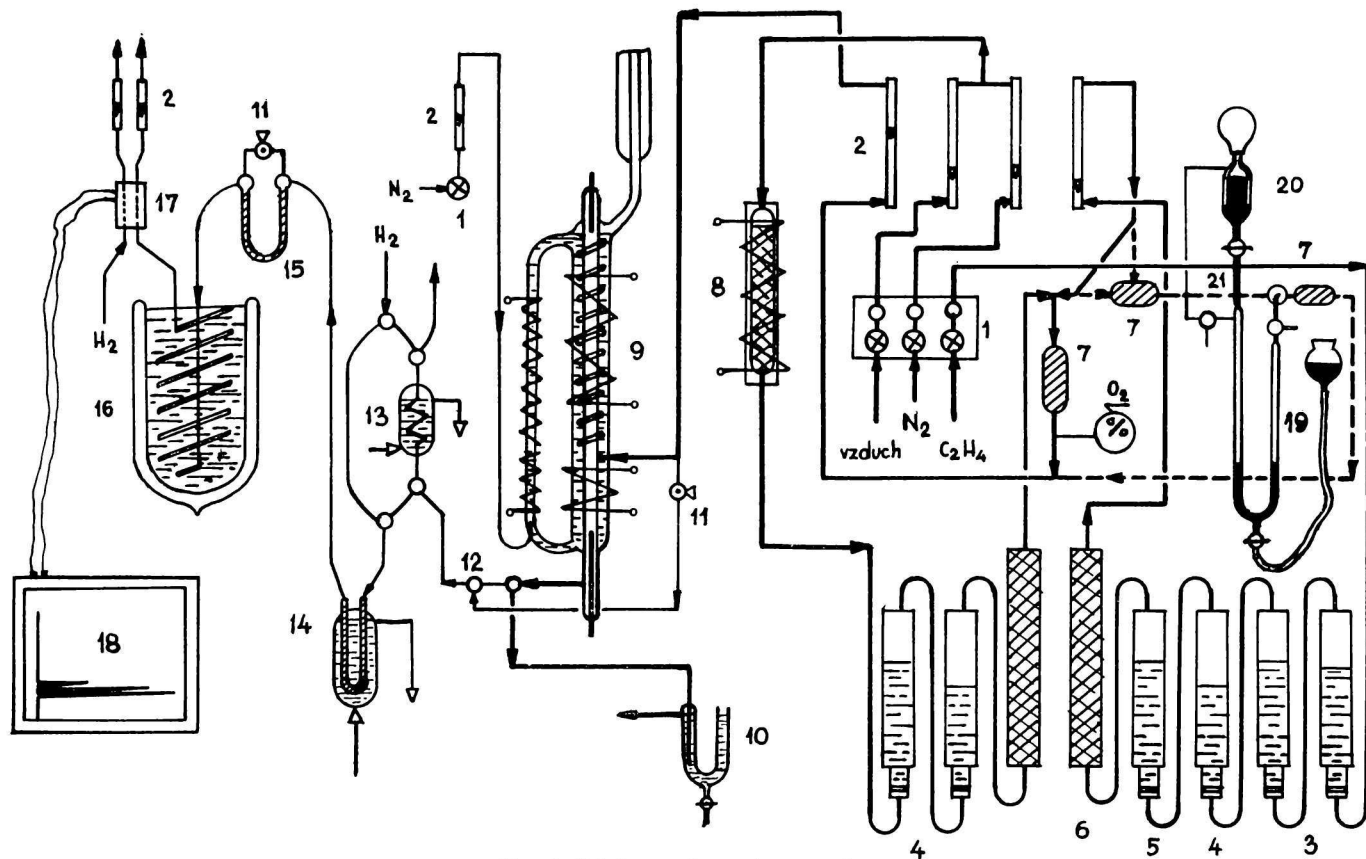
Selektívny účinok katalyzátora možno upravovať aj tým, že do plynného prúdu, prichádzajúceho na katalyzátor, pridáva sa kontrolované množstvo zlúčenín spomínaných prvkov. V prípade aplikácie sírnych a chlórových zlúčenín sa síra a chlór v procese oxidačnej reakcie z povrchu katalyzátora postupne desorbujú, čím sa účinok katalyzátora trvale mení. Hraničnú koncentráciu sírovodíka v oxidačnom plyne udáva J. T. Kummer [3] na 0,1 ppm obj., pre koncentráciu chlórových zlúčenín, konkrétne dichlóretánu, resp. chlórovaného difenyly uvádzajú rozličné pramene [4, 5] rozsah od 0,1 ppm do 500 ppm v celkovej zmesi.

Účelom našej práce bolo stanovenie vplyvu pár dichlóretánu na aktivitu a selektivitu katalyzátora a vymedzenie optimálnej koncentrácie tejto látky.

Experimentálna časť

Pokusy sme uskutočňovali v zariadení, ktorého schéma je na obr. 1.

Oxidačnú zmes, obsahujúcu 3,9—4,1 % etylénu, 6—8 % kyslíka a 88—90 % dusíka, sme pripravovali dôkladným čistením východiskových zložiek [6]. Systém čistenia je



Obr. 1. Schéma pokusnej aparatury.

1. regulačné ventily ZPA; 2. rotametre LP; 3. práčky s kyselinou sírovou; 4. práčky s monoglykolom; 5. práčky s roztokom NaOH; 6. veže s aktívnym uhlím; 7. zmiešavač plynov; 8. katalytický čistič vzduchu a N_2 ; 9. reaktor; 10. kvapalinový manostat; 11. redukčné ventily ZPA; 12. prepínací kohút; 13. vzorkovač plynov; 14. chromatografická predkolóna; 15. chromatografická predkolóna; 16. chromatografická kolóna ($0^\circ C$); 17. vodivostný detektor; 18. potenciometrický zapisovač; 19. dávkovacia mikrobyreta; 20. regulátor hladiny ortuti; 21. kapilára na dávkovanie ortuti.

zrejmy zo schémy na obr. 1. Množstvo pár dichlóretánu potrebné pre pokusy sme do oxidačnej zmesi namiešavali kontinuálnym plynovým dávkovačom 19 zo zmesi dichlóretán—dusík pred vstupom do zmiešavača 7. Takto pripravenú plynú zmes sme viedli v množstve asi 135 l/hod. cez 15 ml katalyzátora (kontaktný čas ca 0,4 sekundy), uloženého v reakčnej rúrke 9 o vnútornom priemere 8 mm a temperovaného na $240 \pm 1^\circ\text{C}$ pomocou dowthermu nútene cirkulujúceho prebublávaným dusíkom.

Zloženie základnej oxidačnej zmesi sme kontrolovali na obsah kyslíka polarografickým analyzátorom vyvinutým pre tento účel vo Výskumnom ústave petrochémie v Novákoch, obsah etylénu a CO_2 sme sledovali chromatograficky v dvojkolónovom systéme [6]. Na prednej kolóne 14 (priemer 6 mm, dĺžka 20 cm) sme z reakčnej zmesi v prúde vodíkového nosného plynu zachytili etylénoxid a vodu, na hlavnej kolóne 16 (priemer 6 mm, dĺžka 10 m) sme pri 0°C rozdeľovali zmes etylénu a CO_2 . Náplňou oboch kolón bol Rysorb BLK 0,2 — 0,4 mm impregnovaný 20 % dimetylsulfónu.

Pre výpočet konverzie x a selektivity s sme používali zjednodušené vzťahy [6]:

$$x = \frac{a_1 - a_2}{a_1} (\%),$$

$$s = \frac{(a_1 - a_2) - 1/2 c_2}{a_1 - a_2} (\%),$$

kde a_1 = pôvodná koncentrácia etylénu v %,

a_2, c_2 = koncentrácia etylénu, resp. CO_2 vo výstupnom plyne v %.

Celá pokusná aparatura bola zo skla *Sial*, nevyhnutné pružné spoje sme riešili pomocou polyetylénových hadíc.

Katalyzátor sme pripravovali nabalením aktívnej vrstvy na povrch pórovitého nosiča OXR-3 (pórovitosť 19,5 %, špecifický povrch (BET) $0,23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, veľkosť granúl 2 mm) tak, aby množstvo striebra dosahovalo 240 g/l; ako tepelne stabilizujúci promotor slúžil uhličitan bárnatý s uhličitanom nikelnatým.

Katalyzátor pred použitím obsahoval maximálne $1 \cdot 10^{-3}$ at. % Cl/Ag.

Výsledky a diskusia

Na obr. 2 a 3 sú uvedené rozdiely v konverzii, resp. v selektivite, namerané na skúšanom katalyzátore po pridaní 0,006; 0,02; 0,05; 0,2 a 0,5 ppm pár 1,2-dichlóretánu do plyného prúdu vstupujúceho do reaktora. Rozdiely sú hodnotené ako odchýlky od výsledkov získaných na tom istom katalyzátore po 40—60 hodinovom prevádzaní oxidačnej zmesi neobsahujúcej dichlóretán. Štandardná vzorka katalyzátora pri predtým uvedených podmienkach vykazovala priemerne 35 % konverziu a 50 % selektivitu ($G_{\text{etox}} = 127,5 \text{ g/l hod.}$, $k = 69 \text{ g/l hod.}$).

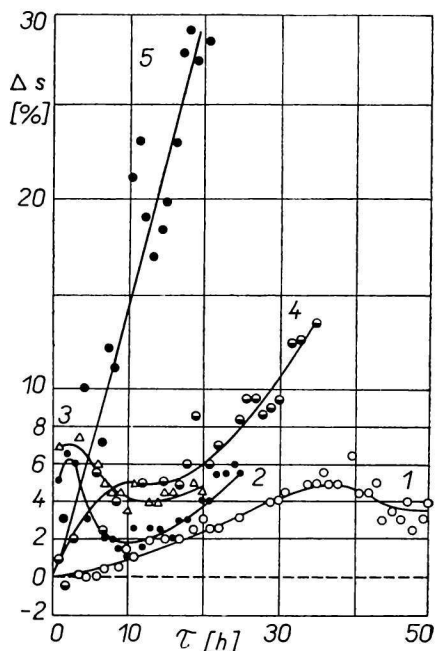
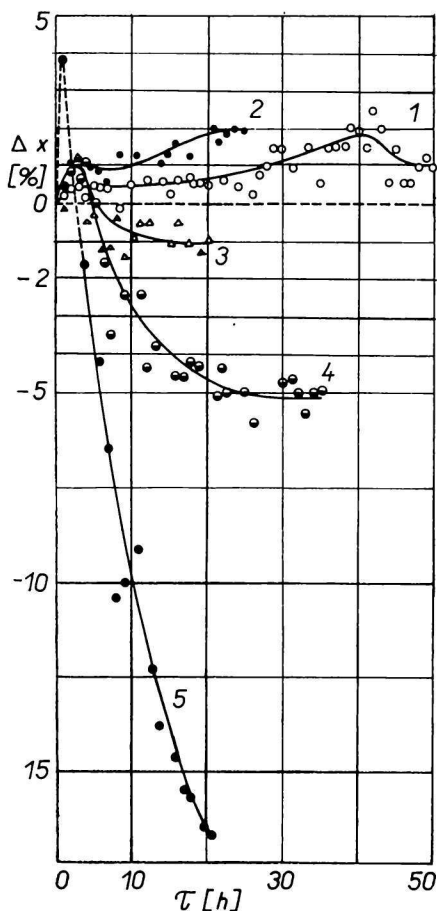
Komplexnejšie posúdenie vplyvu pár dichlóretánu na zmenu aktivity katalyzátora umožňuje obr. 4, na ktorom sú zachytené zmeny konštanty reakčnej rýchlosti k , počítané na podklade výsledkov obr. 2 a 3 podľa vzťahu [6]:

$$k = G_{\text{etox}} \frac{x}{1-x} \quad (\text{g l}^{-1} \text{h}^{-1}), \quad (1)$$

$$\text{kde } G_{\text{etox}} = 2,02 W_g^0 a_0 x s, \quad (2)$$

W_g^0 = objemová rýchlosť pri NTP (h^{-1}),
 a_0 = koncentrácia etylénu (%),
 x = konverzia (%),
 s = selektivita (%).

Predložený experimentálny materiál potvrdzuje známe skutočnosti zistené inými pracovníkmi v súvislosti s meraním vplyvu chlóru, síry a iných elektro-negatívnych prvkov pridávaných do aktívneho striebra v štádiu prípravy katalyzátora [1, 2]. Nepatrné koncentrácie zlúčenín takýchto prvkov zvyšujú nielen selektivitu, ale aj aktivitu katalyzátora. Elektronegatívny chlór sa v danom prípade zachytí chemisorpciou dichlóretánu na aktívnom povrchu

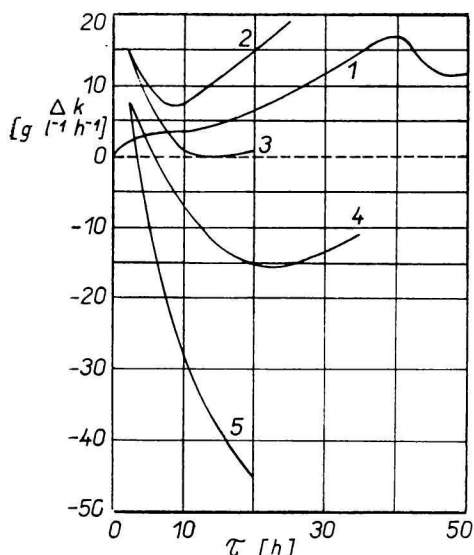


Obr. 3. Zmeny selektivity Δs v závislosti od času τ po pridaní dichlóretánu. Koncentrácia dichlóretánu (ppm obj.): 1. 0,006; 2. 0,02; 3. 0,05; 4. 0,2; 5. 0,5.

Obr. 2. Zmeny konverzie Δx v závislosti od času τ za prítomnosti pár 1,2-dichlóretánu. Koncentrácia dichlóretánu (ppm obj.): 1. 0,006; 2. 0,02; 3. 0,05; 4. 0,2; 5. 0,5.

katalyzátora, pričom účinnosť sorpcie pri jednom prechode možno podľa J. T. Krummera [3] odhadnúť na 10–20 %.

Podľa obr. 4 zvyšuje aktivitu katalyzátora prítomnosť dichlóretánu v oxidačnej zmesi v množstve asi do 0,05 ppm, zatiaľ čo vyššie koncentrácie vedú k poklesu tvorby etylénoxidu. Selektívny účinok katalyzátora (obr. 3) pri použití východiskovej oxidačnej zmesi obsahujúcej od 0,006 ppm až do približne 0,5 ppm obj. dichlóretánu trvale rastie. Vyššie koncentrácie dichlóretánu, konkrétne viac než 1 ppm, zapríčinili pri našich pokusoch úplné otrávenie katalyzátora.



Obr. 4. Zmena konštanty reakčnej rýchlosti Δk v závislosti od času τ po pridaní rôzneho množstva 1,2-dichlóretánu.

Koncentrácia dichlóretánu (ppm obj.): 1. 0,006; 2. 0,02; 3. 0,05; 4. 0,2; 5. 0,5.

Podľa našich výsledkov možno za optimálnu hodnotu označiť koncentráciu dichlóretánu 0,1 ppm obj. až maximálne 0,2 ppm obj., ktorá v konkrétnom prípade spôsobila síce pokles konverzie maximálne o 5 % (z 35 % na 30 %), umožnila však zvýšenie selektivity z pôvodných 50 % na 60–65 %.

Príklady zahraničných patentov [5] udávajú ako najvýhodnejšiu koncentráciu chlórovaného difenylu 1–3 ppm obj., G. K. Boreskov [7] zistil pre chlórbenzén ako hraničnú medzu 10^{-5} % obj., t. j. rádove 10^{-1} ppm. I keď v týchto prípadoch ide o zásadne iné zlúčeniny, domnievame sa, že rozhodujúci význam pre vysvetlenie rozdielov tu má rozličná forma aplikácie; naše výsledky podobne ako výsledky G. K. Boreskova boli stanovené pri objemových rýchlostiach (W_g^0) okolo 9000 h^{-1} , zatiaľ čo údaj [5] sa týka aplikácie na koncovom reaktore pracujúcom minimálne s trikrát menšou objemovou rýchlosťou. Podľa toho aj absolútne množstvo chlórovaného uhľovodíka, pri-

chádzajúceho v určitom čase do styku s katalyzátorom a zároveň chemisorbované na jeho povrchu, je úmerne menšie.

Typický prehyb aktivitných kriviek na obr. 4 potvrdzuje okrem iného aj správnosť záverov jednej z našich predchádzajúcich prác [8] o veľmi úzkej závislosti výslednej aktivity katalyzátora od obsahu nečistôt v plynnom prúde a v aktívnej hmote katalyzátora, ako aj od dynamiky ustálovania rovnováhy v takomto systéme.

ПРОИЗВОДСТВО ОКИСИ ЭТИЛЕНА ПРЯМЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ЭТИЛЕНА ВЛИЯНИЕ ПАРОВ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА

Я. Янда, П. Ключовски

Словнафт, н. п., Братислава

Научно-исследовательский институт петрохимии, Новики

Прибавление 1,2-дихлорэтана к окисляющему газу в количествах до 0,1—0,2 ppm при контактном времени около 0,4 сек. улучшает общее протекание окисления этилена на окись этилена. Более высокие концентрации дихлорэтана (до 0,5 ppm) хотя и повышают селективность реакции, но позднее проявляются нежелательным понижением активности катализатора или же полным его отравлением.

Preložila T. Dillingeroová

HERSTELLUNG VON ÄTHYLENOXID DURCH DIREKTE OXYDATION DES ÄTHYLENS EINFLUß DER 1,2-DICHLORÄTHANDÄMPFE AUF DIE AKTIVITÄT UND SELEKTIVITÄT DES KATALYSATORS

J. Janda, P. Klúčovský

Slovnaft, Nationalunternehmen, Bratislava

Forschungsinstitut für Petrochemie, Nováky

Die Zugabe von 1,2-Dichloräthans im Bereich von 0,1 bis 0,2 ppm zum Oxydationsgas bei einer Kontaktzeit von etwa 0,4 Sek. verbessert den gesamten Oxydationsverlauf des Äthylens zu Äthylenoxid. Höhere Konzentration des Dichloräthans (bis 0,5 ppm) erhöht zwar die Selektivität der Reaktion, macht sich aber nachher als nachteilig bemerkbar, u. zw. entweder durch Abnahme der Aktivität des Katalysators oder durch dessen vollkommene Vergiftung.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Kurilenko A. I., Kul'kova N. V., Ostrovskij V. E., Temkin M. I., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **123**, 78 (1958).
2. Ostrovskij V. E., Kul'kova N. V., Lopatin V. L., Temkin M. I., *Kinetika i kataliz* **3**, 189 (1962).
3. Kummer J. T., *J. Phys. Chem.* **60**, 666 (1956).
4. McNamee R. W., Blair Ch. M., U. S. pat. 2 238 474 (1941); Law G. H., U. S. pat. 2 279 469 (1942).
5. Beckham L. J., U. S. pat. 2 734 906 (1956).
6. Janda J. a spolupracovníci, Neuverejnené výsledky.
7. Boreskov G. K., Súkromné oznámenie.
8. Janda J., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **36**, 125 (1963).

Do redakcie došlo 26. 7. 1965

Adresa autorov:

Dr. inž. Ján Janda, Slovnaft, n. p., Bratislava.

Inž. Pavol Klúčovský, CSc., Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.