

УДК 65.012.12:547.322

**СИНТЕЗ ВІНІЛХЛОРИДУ АЕРОЗОЛЬНИМ НАНОКАТАЛІЗОМ НА КАТАЛІЗАТОРІ  $Fe_2O_3$** **Глікiна І. М., Чумак М. В.****THE SYNTHESIS OF VINYLCHLORIDE BY AEROSOL NANOCATALYSIS TECHNOLOGY ON THE  $Fe_2O_3$  AS A CATALYST****Glikina I. M., Chumak M. V.**

*Проведені лабораторні дослідження отримання вінілхлориду термокаталітичним піролізом 1,2-дихлоретану за технологією аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі (AnCVB) і отримані результати, що свідчать про можливість проведення даного процесу на каталізаторі  $Fe_2O_3$ . При цьому спостерігається зниження температури піролізу в порівнянні з промисловим на  $150^\circ C$  з одночасним збільшенням ступеня перетворення до 90% та селективності до 93%, а також зниження виходу побічних продуктів.*

**Ключові слова:** вінілхлорид, піроліз, аерозоль каталізатора, віброзріджений шар, дихлоретан, парціальний тиск, частота коливань.

**Вступ.** З кожним роком полімери в житті людства займають усе більш важливе місце. Хлористий вініл (ВХ) необхідний для одержання полівінілхлориду - другого по тоннажності промислового полімеру. Приблизно 15% виробленого в усьому світі етилену витрачається на одержання вінілхлориду.

До теперішнього часу єдиним освоєним і широко розповсюдженим промисловим методом синтезу вінілхлориду є піроліз у трубчастих печах. Його якісний розвиток спрямований поки в основному по шляху вдосконалення існуючої технології [1]. Однак, незважаючи на досягнутий прогрес, пов'язаний зі зміною конструкції змійовика й конвекційної зони печі та використанням сучасних гартівно – випарних апаратів, можливості цього процесу обмежені, особливо при використанні сировини, схильного до підвищеного коксоутворенню (як у нашому випадку 1,2 – дихлоретану). Цей метод має ряд недоліків. В процесі високотемпературного піролізу утворюється значна кількість побічних сполук: ацетилен, бутадієн, хлоропрен, метілхлорид та інші. Гази перед скиданням в атмосферу необхідно знешкоджувати, що ускладнює технологію процесу. Низька конверсія дихлоретану (не більше 55%) приводить до підвищених енергетичних витрат на очищення і рецикл дихлоретану [2].

**Основні дослідження.** Необхідність розширення сировинної бази, скорочення питомої витрати сировини, а також енергетичних і матеріальних витрат виробництв змушує вести

пошук нових модифікацій процесу. При цьому пропонуються принципово нові методи здійснення піролізу, такі як, наприклад, розроблений у даній роботі піроліз за технологією аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі каталітичної системи (AnCVB). Каталітична система складається з каталізатора без носія та диспергуючого матеріалу (скляні кульки). Як показано в [3], каталізатор постійно знаходиться у режимі механохімактивзації, що підвищує каталітичну активність в  $10^4 - 10^6$  разів в порівнянні з каталізом на носії. Механохімактивация каталізатора здійснюється примусовою вібрацією каталітичної системи. Режим руху реагентів в реакторі наближається до ідеального змішування, а при секціонуванні реакційної зони – до ідеального витіснення. При низькій витраті дешевого каталізатора можливо виключення його рециркуляції. Застосування вібрації розширює можливості управління процесом за рахунок зміни частоти і амплітуди коливань, що впливають на властивості диспергуючого матеріалу і каталізатора.

Попередні лабораторні дослідження виробництва вінілхлориду - піролізу 1,2-дихлоретану в реакторі з віброзрідженим шаром каталітичної системи за технологією аерозольного нанокаталізу (AnCVB) були проведені на каталізаторі CuO. У порівнянні з піролізом в трубчастих печах цей метод виявився більш ефективним. Досягнуто зниження температури процесу на  $\sim 200^\circ C$  та істотно збільшено - ступінь перетворення (до 75%) і селективність (до 85%).

Подальші дослідження проводили на каталізаторі  $Fe_2O_3$ . Каталітичну систему підготували звичним для аерозольного каталізу механічним способом за рахунок адгезії диспергуючого матеріалу. Цей каталізатор має невелику поверхню контакту з газовою фазою і не впливає на кінетику газофазного процесу. Усі лабораторні дослідження були проведені у безградієнтному реакторі проточному по газовій фазі [2]). Принципова схема лабораторної установки, на якій були проведені дослідження, представлена на Рис.1. Основним апаратом є реактор (1), виконаний з нержавіючої сталі – 12X18H10T ( $V_{\text{реактора}}=220\text{мл}$ ). Реактор

поміщений в електричну піч (2) і забезпечений електромагнітним джерелом вібрації (3), яке дозволяє створити віброзріджений шар каталітичної системи. У якості вихідної сировини використовували 1,2-дихлоретан (ДХЕ), який попередньо випаровують при 120°C; ( $t_{\text{кип. ДХЕ}}=83,5^\circ\text{C}$ ) у випарнику (4), а потім подається у реактор. Вібрація реактора з певною частотою й амплітудою коливань дозволяє утворити специфічну квазіструктуру наночастинок каталізатора, що впливає на його активність у реакції.

При коливаннях реактора каталітична система, що складається з диспергуючого матеріалу (скляні кульки) та каталізатора, піддається постійній механоактивації *in situ*. Усе це сприяє подрібненню каталізатора до нанорозмірів [3]. Регулювання швидкості газового потоку й часу перебування парогазової суміші у реакторі забезпечується потоком регулювання газу-носія (азоту).

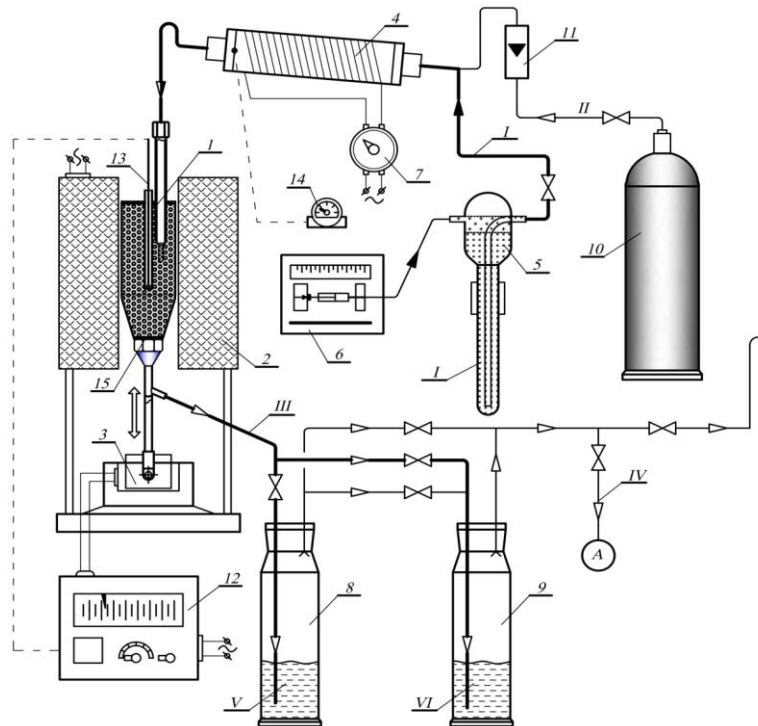


Рис. 1. Принципова схема лабораторної установки отримання вінілхлориду піролізом 1,2-дихлоретана за технологією AnCVB

1 – реактор; 2 – піч електрична; 3 – джерело вібрації; 4 – випарник; 5 – лійка ділильна; 6 – дозатор шприцевий; 7 – ЛАТР; 8,9 – склянка Дрекселя; 10 – балон з азотом; 11 – ротаметр; 12 – блок управління вібропристроєм; 13, 14 – термопара; 15 – фільтр металевоповстаний.

I – 1,2-дихлоретан 99,9%; II – азот 99,5%; III – гази піролізу; IV – гази на аналіз; V – 1N-раствор перманганату калію (або вода); VI – 1% розв'язок йодиду калію (або вода).

### Результати дослідження.

Результати експерименту отримані на каталізаторі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з концентрацією 2 г/м<sup>3</sup> реакційного об'єму при частоті коливань  $f=6$  Гц. Каталітична система займає 50% реакційного об'єму. Реакційний об'єм складає 220 мл.

Розглянуто вплив парціального тиску, частоти коливань та часу контакту на процес піролізу 1,2-

дихлоретану. Розрахована його константи швидкості.

Експериментальні дані, що показують вплив часу контакту наведені у таблиці 1.

В досліджуваному діапазоні температур (250-400°C) було відмічено, що максимальний ступінь конверсії ДХЕ досягається при температурі 350°C та парціальному тиску 2,28 % ДХЕ (таблиця 1).

Таблиця 1

**Експериментальні дані піролізу ДХЕ за технологією AnCVB, f=6 Гц, V<sub>DM</sub>=110 мл**

№	G <sub>води</sub>	G <sub>N2</sub>	τ	Парціальний тиск	Кіл-ть отриманого ВХ	X	k <sub>x.p.</sub>	W по ДХЕ
	мл/хв	л/ч	с	%	мг	%	1/с	кг/м <sup>3</sup> *ч
	1	2	3	4	5	6	7	8
T=250°C								
1	0,310	6,72	26,28	44,1	4,47	0,34	0,0001	0,60
2	0,13	9,78		18,51	52,38	10,09	0,0043	7,47
3	0,040	11,34		5,68	23,86	15,93	0,0072	3,63
4	0,016	11,74		2,27	5,08	8,08	0,0033	0,74
T=300°C								
5	0,310	6,72	23,99	44,09	11,19	0,85	0,0004	1,51
6	0,13	9,78		18,51	48,92	11,02	0,0052	8,16
7	0,040	11,34		5,69	53,35	39,56	0,027	9,02
8	0,016	11,74		2,28	16,89	26,39	0,015	2,41
T=350°C								
9	0,310	6,72	22,06	44,09	25,05	2,28	0,0011	4,03
10	0,13	9,78		18,51	74,32	15,99	0,0086	11,84
11	0,040	11,34		5,69	92,74	57,09	0,060	13,01
12	<b>0,016</b>	<b>11,74</b>		<b>2,28</b>	<b>59,18</b>	<b>93,16</b>	<b>0,62</b>	<b>8,49</b>
T=400°C								
13	0,310	6,72	20,43	44,09	10,02	2,17	0,0011	3,83
14	0,13	9,78		18,51	96,69	16,35	0,0096	12,11
15	0,040	11,34		5,69	91,34	56,91	0,065	12,97
16	0,016	11,74		2,28	54,99	92,25	0,58	8,41

Рис. 2 показує графічну залежність ступеня перетворення від температури при різних значеннях парціального тиску. Найбільша ступінь

перетворення отримана у температурному діапазоні 350-400 °C при P=2,27%.

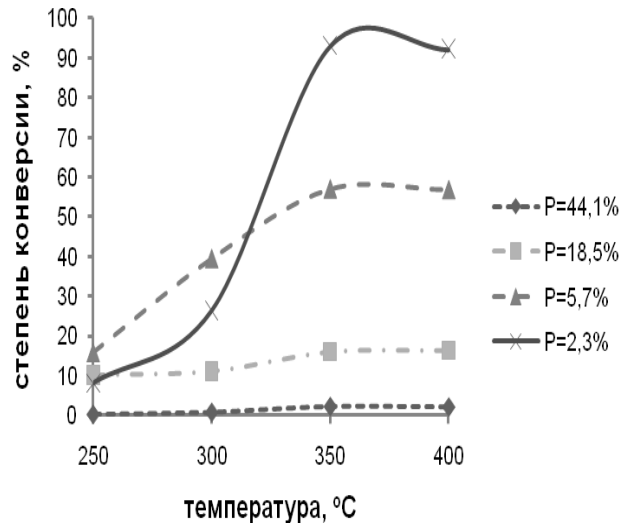


Рис. 2. Вплив температури на ступінь перетворення ДХЕ за технологією AnCVB при частоті коливань 6 Гц та різному парціальному тиску.

У таблиці 2 наведені експериментальні дані щодо впливу частоти коливань на піроліз ДХЕ.

Таблиця 2

Експериментальні дані піролізу ДХЕ за технологією AnCVB,  $T=350^{\circ}\text{C}$ ,  $P=50\%$ ,  $V_{\text{N}_2}=9,78$  л/г, час контакту 31,56 сек,  $C_{\text{ДХЕ}}^0=649,4$  г/м<sup>3</sup>,  $G_{\text{ДХЕ}}=0,0370$  л/хв

№	f	Витрата ДХЕ	Кіл-ть відщеплених		Кіл-ть отриманого ВХ	X	K <sub>x.p.</sub>	r по ДХЕ
			Cl <sub>2</sub>	HCl				
	Гц	мг/мин	мг	мг	мг	%	1/с	кг/м <sup>3</sup> *ч
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	59	10,61	24,35	68,57	7,79	0,0051	10,31
2	2		1,77	30,22	62,32	7,08	0,0039	8,20
3	4		2,65	34,42	72,26	8,21	0,0047	9,60
4	6		12,38	31,90	<b>86,81</b>	<b>9,86</b>	<b>0,0067</b>	<b>12,89</b>
5	8		2,65	29,38	62,46	7,09	0,0024	5,26

Графічна залежність (Рис. 3.) чітко виділяє область оптимальної частоти коливань. Найбільший вихід отриманий при частоті 6 Гц – це відповідає попереднім результатам експериментів як з хлор-

вмістними, так і кисень-вмістними речовинами. Можливо при 6 Гц у даному процесі змінюється режим механохімізації.

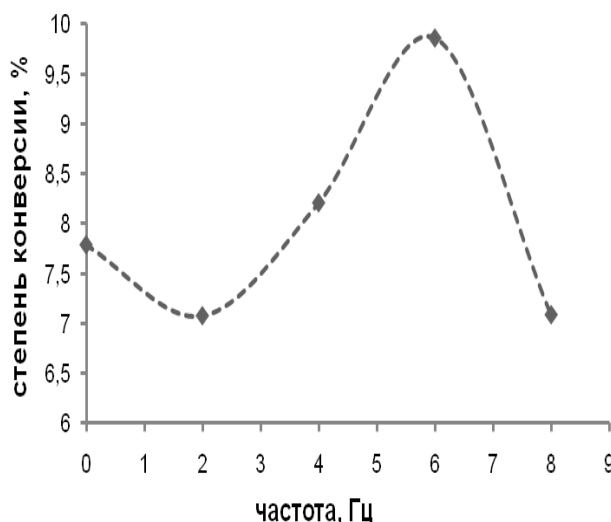


Рис. 3. Вплив частоти коливань каталітичної системи на ступень перетворення ДХЕ за технологією AnCVB.

**Висновки.** У результаті проведених досліджень було виявлено, що процес піролізу 1,2-дихлоретану можливо проводити на каталізаторі Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з концентрацією 2 г/м<sup>3</sup>. При цьому необхідно витримувати температурний режим 350-400°C та підтримувати частоту коливань ~ 6 Гц. За таких умов процесу виявляється, що час контакту становить 7,38±0,05с, парціальний тиск 2,27%.

Піроліз 1,2-дихлоретану за технологією AnCVB має селективність (93,16%) та ступень перетворення (90,23%). У порівнянні з промисловим методом отримання вінілхлориду термічним піролізом, його селективність (55%) і ступень перетворення (60%).

Отримані результати доводять про ефективність процесу отримання вінілхлориду в

умовах AnCVB для існуючого виробництва вінілхлориду.

#### Л и т е р а т у р а

1. Лебедев Н. Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швецов В. Ф. - М. : Химия, 1984. – 320 с.
2. Гликина І. М. Основи технології аерозольної нанокаталітичної переробки органічних сполук у віброзрізному шарі. / Гликина І. М. // Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. – Львів, 2005. – 24 с.

3. Гликин М. А. Гетерогенный катализ на пористой структуре и в аэрозоле / Гликин М. А., Кутакова Д. А., Принь Е. М., Гликina И. М., Волга А. И. // Катализ и нефтехимия. – 2000, № 5-6. – С. 92-100.
4. Мухина Т. Н. Пиролиз углеводородного сырья / Мухина Т. Н., Барабанов Н. Л., Бабаш С. Е., Меньшиков В. А., Аврех Г. Л. - М. : Химия, 1987. – 240 с.

#### References

1. Lebedev N. N. Teoriya khimicheskikh protsesov osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza / Lebedev N. N., Manakov M. N., Shvets V. F. – М. : Khimiya, 1984. – 320 s.
2. Glikina I.M. Osnovy tekhnologii aerzolnoi nanokatalitichnoi pererobky organichnykh spolk u vibrozridzhenomu shari / Glikina I.M. // Aftoreferat dysertatsii na zdobuttya naukovoogo stupenya kandydata technichnykh nauk. – Lviv, 2005. – 24 s.
3. Glikin M. A. Geterogenyi kataliz na poristoy strukture i v aerazole / Glikin M. A., Kutakova D. A., Prin E. M., Glikina I. M., Volga A. I. // Kataliz i neftekhimiya. – 2000, N5-6. – S. 92-100
4. Mukhina T. N. Piroliz uglevodorodnogo syrya / Mukhina T. N., Barabanov N. L., Babash S. E., Menshikov V. A., Avrekh G. L. – М. : Khimiya, 1987. – 240 s.

#### Гликина И. М., Чумак М. В. Исследования процесса получения винилхлорида аэрозольным нанокатализом на катализаторе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Проведены лабораторные исследования получения винилхлорида термокаталитическим пиролизом 1,2-дихлорэтана по технологии аэрозольного нанокатализа в виброоживленном слое катализатора (AnCVB) и получены результаты свидетельствующие о возможности проведения данного процесса на*

*катализаторе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом наблюдается снижение температуры пиролиза в сравнении с промышленным методом на 150°C с одновременным увеличением степени превращения до 90% и селективности до 93%, а также уменьшается выход побочных продуктов.*

**Ключевые слова:** винилхлорид, пиролиз, аэрозоль катализатора, виброоживленный слой, дихлорэтан, парциальное давление, частота колебаний

#### Glikina I. M., Chumak M. V. The synthesis of vinylchloride by aerosol nanocatalysis technology on the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalyst

*The laboratory studies were performed to produce vinyl chloride by thermal catalytic pyrolysis of 1,2-dichloroethane by aerosol nanocatalysis technology with vibrating bed (AnCVB). They obtained results indicating the possibility of carrying out this process on the catalyst Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This method shown a decrease temperature of pyrolysis in comparison with the industrial method 150 °C and increase in the degree of conversion to 90% and the selectivity to 93%, and also reduces the yield of byproducts.*

**Keywords:** vinylchloride, pyrolysis, aerosol of catalyst, vibrating bed, dichloroethane, partial pressure, frequency

**Глікіна Ірина Маратовна** - к.т.н, доцент., доцент кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м.Сєверодонецьк). [irene555@mail.ru](mailto:irene555@mail.ru)  
**Чумак Марина Володимирівна** - магістр кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м.Сєверодонецьк).

**Рецензент: Суворін О. В.** - д.т.н., доцент

Стаття подана 04.11.2013