



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

255361
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 23/50

(22) Prihlášené 27 02 85

(21) (PV 1380-85)

(40) Zverejnené 16 07 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

ZAJAČIK ANTON ing., HRONEC MILAN ing. CSc., BUČKO MILOŠ ing.,
HARRACH MILAN ing., MRLIAN IVAN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob predĺženia životnosti strieborných katalyzátorov

1

2

Riešenie sa týka spôsobu predĺženia životnosti strieborných katalyzátorov, používaných pri výrobe etylénoxidu oxidáciou etylénu molekulovým kyslíkom v plynnej fáze. Podstatou riešenia je, že na strieborný katalyzátor sa privádza etylén dočisťovaný na aktívnom uhlí pri priestorovej rýchlosti 1 až 4 h⁻¹, ktoré produkuje maximálne 5 . 10⁻⁸ kg aromatických uhľovodíkov s molovou hmotnosťou vyššou ako 105 kg . mol⁻¹, počítané na 1 kg dočisťovaného etylénu. Spôsob možno využiť v prevádzkach pri výrobe etylénoxidu oxidáciou etylénu molekulovým kyslíkom v plynnej fáze.

Vynález sa týka spôsobu predĺženia životnosti strieborných katalyzátorov, používaných pri výrobe etylénoxidu oxidáciou etylénu molekulovým kyslíkom v plynnej fáze.

Priemyselná výroba etylénoxidu je v prevažnej miere založená na oxidácii etylénu molekulovým kyslíkom, ktorým býva vzduch alebo samotný kyslík. Reakcia sa uskutočňuje v plynnej fáze, za použitia strieborných katalyzátorov, nanesených na nosiči. Fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami katalyzátora sa ovplyvňuje selektivita procesu, produktivita etylénoxidu (etylénoxid produkovaný za jednotku času na jednotkové množstvo katalyzátora) a do značnej miery aj životnosť katalyzátora. Dosahuje sa to vhodnou voľbou nosiča, promótorov a spôsobom prípravy katalyzátora. Okrem vlastností katalyzátora, vplývajú na selektivitu, produktivitu a životnosť aj geometria reaktorov a technologické podmienky procesu. Oxidácia etylénu na etylénoxid je exotermická reakcia ($-H = 103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ktorá je doprevádzaná vysokotermickou oxidáciou etylénu a etylénoxidu na CO_2 a vodu, ktoré vznikajú ako hlavné vedľajšie produkty. Preto vyššie selektivity sa dosahujú pri nižších teplotách, nižšej konverzii etylénu (na priechod) a izotermických podmienkach reakcie. Chlórované organické zlúčeniny inhibujú oxidáciou, avšak zlepšujú selektivitu procesu, a preto sa v ppm množstvách pridávajú do nástreku do reaktorov. Negatívny vplyv na reakciu má prítomnosť nečistôt v etyléne. Obzvlášť nežiaduce sú sírne zlúčeniny, acetylén a jeho deriváty, avšak negatívne pôsobia aj vyššie molekulové uhľovodíky. Uvedené zlúčeniny vznikajú pri výrobe etylénu vysokoteplotným štiepením ropných frakcií. Tým, že majú vyššie adsorpčné schopnosti, obsadzujú katalytické aktívne centrá pre reakciu s etylénom. V prípade uhľovodíkov v dôsledku neselektívnej vysokoteplotnej ($-H$ viacej ako $1300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) oxidácie, môžu lokálne vzniknúť veľké množstvá tepla, čo vedie k zmene chemických a kryštalických vlastností povrchu strieborného katalyzátora, čo sa prejavuje poklesom selektivity a znížením životnosti katalyzátora. Preto etylén pred vstupom do oxidačného procesu sa vždy dočisťuje od sírnych a uhľovodíkových zlúčenín, a to prechodom cez vrstvu adsorbenta, najčastejšie aktívneho uhlia.

Aktívne uhlie vo všeobecnosti majú poréznu štruktúru, veľkú plochu povrchu a hlavne špecifické chemické a geometrické vlastnosti povrchu. Pre charakterizáciu týchto vlastností sa odskúšalo viacero chemických, fyzikálno-chemických a fyzikálnych metód (A. Capelle, F. de Vooys. Activated carbon a fascinating material, Norit N. V., Amersfoort 1983) používaných pre analýzu uhlia. Avšak niektoré z nich nie sú aplikovateľné pre aktívne uhlie. Súvisí to s vysokými povrchmi aktívneho uhlia ako dô-

sledok ich porozity. Totož vysoký povrch je spôsobený malými pórmí, ktoré sú obvykle tvorené mikropórmí (priemer pórov menší ako $2,0 \text{ nm}$) a mezopórmí (priemer pórov $2,0$ až 50 nm). Distribúciu veľkosti pórov a plochu povrchu je možné stanoviť pomocou adsorpčne/desorpčných izoterm, avšak sa nedá merať dĺžka, hĺbka pórov, nakoľko sa nepozná rozdiel medzi jednotlivými pórmí. Tým, že sú v aktívnom uhlí prítomné póry s priemerom približujúcim sa veľkosti organických molekúl, difúzia do takýchto mikropórov je pomalá, čo sa prejavuje na dlhých časoch potrebných na dosiahnutie rovnováhy, avšak v určitých prípadoch aj na priebeh chemickej reakcie. Preto sa pre aktívne uhlie nedajú využiť priame titračné metódy. Obmedzené sú aj metódy identifikácie povrchových skupín aktívneho uhlia založené na špecifických chemických reakciách, a to následkom vysokej fyzikálnej adsorpčnej kapacity. Keďže aktívne uhlie sa vyrábajú z dreva, lignitu a iných uhľíkatých zlúčenín obsahujúcich aj minerálne materiály, ďalšia komplikácia nastáva, že tieto materiály je veľmi ťažké odstrániť z aktívneho uhlia, aby nedošlo k deštrukcii povrchovej štruktúry. Tým je ale daná možnosť katalyzovania niektorých chemických dejov pri styku organických zlúčenín s povrchom aktívneho uhlia, ktoré vždy obsahujú určité povrchové funkčné skupiny.

Sťažná a veľmi komplikovaná charakterizácia povrchových štruktúr aktívneho uhlia, pomalá difúzia v mikropóroch a katalytické účinky kovov, ktoré ako nečistoty sú vždy prítomné v povrchových vrstvách aktívneho uhlia spôsobujú, že za určitých podmienok môže dochádzať k nekontrolovanej reakcii adsorbovaného etylénu, pričom ako produkty vznikajú vyššie uhľovodíky, ktoré sú veľakrát aromatické zlúčeniny typu alkylovaných benzénov, naftalénov, antracénov, fluorénov, fenantrénov a iných vysokomolekulových látok. Tieto ostávajú zachytené na aktívnom uhlí, alebo stenách a potrubíach adsorbéra. Napriek tomu, že niektoré tieto látky majú vysoké teploty varu, môžu však sublimovať a tým sa postupne strhávať s prúdiacim etylénom do reakčného systému. Ich vyššia adsorpčná schopnosť na povrchu strieborného katalyzátora a lokálna neselektívna vysokotermická oxidácia prispievajú v dôsledku zmien kryštalickej štruktúry striebra k postupnému znižovaniu selektivity a skráteniu životnosti katalyzátora.

Nevýhodou z hľadiska kontroly procesu dočisťovania aktívneho uhlia, jeho aktivácie a regenerácie je, že spomínané aromatické zlúčeniny vznikajú vo veľmi nízkych množstvách, ktoré sa v prúde etylénu nedajú priamo stanoviť ani špeciálnymi analytickými metódami používanými v praxi, avšak tieto koncentrácie sú dostačujúce na

negatívne ovplyvnenie aktivity katalyzátora.

Uvedené nedostatky procesov oxidácie etylénu na etylénoxid v plynnej fáze sú v značnej miere odstránené spôsobom predĺženia životnosti strieborných katalyzátorov v procesoch oxidácie etylénu na etylénoxid, ktorého podstata je, že na strieborný katalyzátor sa privádza etylén dočisťovaný na aktívnom uhlí pri priestorovej rýchlosti 1 až 4 h⁻¹, ktorý produkuje maximálne 5 . 10⁻⁸ kg aromatických uhľovodíkov s molovou hmotnosťou vyššou ako 105 kg . mol⁻¹, počítané na kg dočisteného etylénu.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že vedie k spomaleniu procesu nevratnej deaktivácie strieborných katalyzátorov a tým k pomalšiemu poklesu selektivity oxidácie a predĺženiu životnosti katalyzátora. V takomto kontinuálnom usporiadaní dočisťovacieho procesu je však potrebné analyticky pravidelne kontrolovať obsah sírnych a uhľovodíkových zlúčenín na výstupe z adsorbéra. Obsah sírnych zlúčenín má byť čo najnižší, avšak obvykle sa pohybuje na hodnote 30 až 50 ppm, obsah etánu maximálne 500 ppm, obsah metánu maximálne 200 ppm, uhľovodíkov C₃ až C₆ maximálne 5 ppm a acetylénu menej ako 2 ppm. Nízky obsah týchto látok na výstupe z adsorbéra sa zabezpečuje voľbou dostatočne veľkého adsorbéra, resp. kombináciou niekoľkých adsorbérov zapojených do série. Veľmi dôležité je však používanie vhodných typov aktívnych uhlí, a to jednak z hľadiska veľkosti častíc adsorbenta a ich mechanickej stability ako aj sorpčných a chemických vlastností pri daných prietokoch etylénu. Veľkosť častíc sa kvôli tlakovému odporu pohybuje v rozsahu 1 až 10 mm a to v závislosti od výšky lôžka a rýchlosti prúdenia etylénu, resp. plynov používaných na regeneráciu. Dobré adsorpčné schopnosti účinne zachytávajú sírne ako aj uhlíkové zlúčeniny majú viaceré typy aktívnych uhlí a to aj pri pomerne vysokých rýchlostiach prúdenia etylénu, viacej ako 5 kg etylénu za hodinu na kg použitého uhlia. Veľmi závažnou požiadavkou v procese dočisťovania etylénu na aktívnom uhlí je zamedzenie vzniku aromatických zlúčenín priamo v adsorbéri. Vznik takýchto zlúčenín je závislý jednak od teplotných a tlakových pomerov v adsorbéri a jeho lokálnych častiach ako aj od chemických vlastností povrchových štruktúr. Chemický stav povrchu aktívneho uhlia je ovplyvnený surovinou použitou k výrobe aktívneho uhlia spôsobom prípravy a aktivácie. Vlastnosti uhlia sa môžu meniť aj ďalším následným oxidačným alebo tepelným spracovaním povrchu. Aktívne uhlia tak získavajú kyslé (náboj na povrchu je negatívny) alebo zásadité vlastnosti (náboj na povrchu uhlia je pozitívny), čo sa prejavuje na výsledných oxido-redukčných vlastnostiach aktívnych uhlí. Nežiadúcou

vlastnosťou je prítomnosť kovov, hlavne prechodného mocenstva, ktoré s povrchovými štruktúrami uhlia vytvárajú katalyticky aktívne komplexy schopné koordinovať nenasýtené zlúčeniny a tak za určitých teplotných a tlakových pomerov katalyzovať nežiaditeľné kondenzačné a polymerizačné reakcie olefinov resp. alkínov. Ako sa zistilo, priebeh takýchto chemických reakcií je ovplyvnený aj procesmi aktivácie a/alebo regenerácie aktívneho uhlia inertným plynom alebo vodnou parou počas jeho používania ako adsorbenta. Vplyv popísaného spôsobu na proces oxidácie etylénu na etylénoxid je vidieť z nasledujúcich príkladov.

Príklad 1

Etylén sa pred vstupom do oxidačného reaktora viedol rýchlosťou 2,68 h⁻¹ do adsorbéra objemu 5 m³. Adsorbér bol naplnený aktívnym uhlím zrnitosti 0,6 až 1,4 mm, ktorá tvorila 90 % objemu náplne aktívneho uhlia a zrnitosťou 2,4 až 4,0 mm tvoriacej 10 % objemu náplne. Merný povrch bol 849 m² . g⁻¹, merný objem pórov 0,321 cm³ . g⁻¹, stredný polomer pórov 0,99 mm, alkalita 0,57 miliekvivalentov kyseliny na gram aktívneho uhlia a adsorpčná schopnosť 0,15 % roztoku metylénovej modrej 20,9 cm³ na 5 gramov. Tlak etylénu v adsorbéri bol 1,5 MPa. Z potrubia pred vstupom do adsorbéra sa odvádzal etylén konštantnou rýchlosťou do nádoby objemu 1,2 dm³ naplnenej 600 g aktivovaného oxidu hlinitého zrnitosti 0,315 až 0,60 mm. Rýchlosť prúdenia etylénu cez náplň oxidu hlinitého bola 1,1 h⁻¹. Rovnako sa odvádzal etylén aj z potrubia za adsorbérom, t. j. z potrubia vstupujúceho do oxidačného reaktora. V etyléne za adsorbérom sa pravidelne analyzoval obsah sírnych zlúčenín, metánu, etánu, C₃ až C₆ uhľovodíkov a acetylénu. Koncentrácia uvedených látok sa vždy udržiavala na hodnotách nižších ako 50 ppb, 200 ppm, 500 ppm, 5 ppm a 3 ppm. Po 46 dňoch nepretržitého chodu sa nádoby naplnené oxidom hlinitým odpojili a adsorbované látky sa z oxidu hlinitého extrahovali v Soxletovom prístroji s pentánom neobsahujúcim aromatické zlúčeniny. Po zakoncentrovaní extraktov sa obsah aromatických látok analyzoval UV spektroskopiou a plynovou chromatografiou. Identifikácia extrahovaných zlúčenín sa robila kombináciou plynovej chromatografie, hmotnostnej spektrometrie a v niektorých prípadoch aj pomocou NMR spektrometrie. Zistilo sa, že v etyléne vstupujúcom do adsorbéra priemerný obsah aromatických zlúčenín s molovou hmotnosťou vyššou ako 105 kg . mol⁻¹ bol nižší ako 2 . 10⁻⁹ kg počítané na kg dočisťovaného etylénu a v etyléne vystupujúcom z adsorbéra naplnenom uvedeným aktívnym uhlím bol tento obsah 4 . 10⁻⁸ kg na

1 kg etylénu. V extrakte z oxidu hlinitého zaradeného za adsorbér sa analyticky identifikovali aromatické zlúčeniny alkylbenzénu, naftalén, acetnaftalén, antracén, fluorén, fenantrén, pyrén a ich metylované a etylované deriváty. Etylén po prechode cez adsorbér sa viedol na oxidáciu, ktorá sa robila v rúrkovom reaktore, naplnenom strieborným katalyzátorom a chladenom vyššie vrúcimi uhľovodíkmi. Teplota v reaktore sa pohybovala od 240 °C do 250 °C a tlak bol 2,1 MPa na vstupe a 1,9 MPa na výstupe z reaktora. Na katalyzátore sa oxidovalo $0,10 \pm 0,02$ kg etylénu za hodinu počítané na kg katalyzátora, pričom ako oxidačné činidlo sa používal kyslík v množstve $0,12 \pm 0,02$ kg · kg⁻¹ · h⁻¹. Do reaktora sa privádzala zmes etylénu a kyslíka spolu s inertným plynom, ktorým bol prevažne metán, pričom obsah etylénu v zmesi bol okolo 30 až 35 % hmot. kyslíka okolo 6 až 7 % hmot. Za sledované obdobie, ktoré bolo bez prerušenia 7 mesiacov, bola priemerná merná spotreba etylénu (v tonách) na jednu tonu vyrábaného etylénoxidu 0,868. Selektivita oxidácie poklesla za toto obdobie zo 79,3 % na 77,7 %.

Príklad 2

Zariadenie a spôsob merania ako v príklade 1, ale adsorbér bol naplnený aktívnym uhlím, ktoré malo merný povrch $1170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, stredný polomer pórov 0,89 nm, merný objem pórov $0,58 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, alkalitu 0,42 miliekvivalentov kyseliny na gram aktívneho uhlia a adsorpčnú schopnosť 0,15 % roztoku metylénovej modrej $21,2 \text{ cm}^3$ na 5 gramov. Aktívne uhlie obsahovalo cca 1 % Ca, 0,5 % Fe, 0,3 % Al, 0,1 % Mg; 3,1 % Si, 0,01 % Mn a stopy chrómu. Obsah síry na výstupe z adsorbéra bol vždy v rozmedzí 30 až 50 ppm, obsah metánu v rozmedzí 160 až 200 ppm, etánu v rozmedzí 380 až 480 ppm, uhľovodíkov C₃ až C₆ 2,7 až 5 ppm a acetylénu 2,3 až 3 ppm. V priebehu jedného roka sa aktívne uhlie dvakrát regenerovalo. Na regeneráciu, ktorá trvala 8 hodín sa používala para 3,5 MPa prúdiaca priesotorovou rýchlosťou 0,5 až 0,6 h⁻¹ a chladenie lôžka adsorbéra sa robilo dusíkom s prietokom $0,13$ až $0,21 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ na kg adsorbenta a to po dobu 14 až 16 hodín. Rovnako ako v príklade 1 sa v etyléne pred vstupom a na výstupe z adsorbéra stanovoval obsah aromatických zlúčenín, zachytávaním v nádobke naplnenej oxidom hlinitým. Takýmto spôsobom sa v priebehu jedného roka v troch pravidelných 56 dňových nepretržitých chodoch, ktoré boli zaradené vždy mimo obdobia regenerácie aktívneho uhlia vodnou parou, stanovil obsah aromatických uhľovodíkov v etyléne. Analýzou sa zistilo, že obsah aromatických uhľovodíkov s mólovou hmotnosťou vyššou a

ko 105 kg · mol⁻¹ v etyléne na vstupe do adsorbéra v troch sledovaných cykloch bol $4 \cdot 10^{-9}$; $1 \cdot 10^{-9}$ a $7 \cdot 10^{-9}$ kg počítané na kilogram dočisťovaného etylénu a v etyléne na výstupe z adsorbéra $5 \cdot 10^{-8}$, $2 \cdot 10^{-8}$ a $3 \cdot 10^{-8}$ kg na kg etylénu. Etylén dočisťovaný uvedeným spôsobom na popísanom type aktívneho uhlia sa oxidoval na etylénoxid rovnako ako v príklade 1. V priebehu sledovaného jednoročného obdobia merná spotreba etylénu bola 0,864 t. Za toto obdobie selektivita oxidácie poklesla z pôvodných 79,6 % na 77,8 %.

Príklad 3

Postup a zariadenie ako v príklade 2, ale sa použilo aktívne uhlie s merným povrchom $1020 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, stredným polomerom pórov 0,84, alkalitou 0,21 miliekvivalentov kyseliny na gram aktívneho uhlia a adsorpčnou schopnosťou 0,15 % roztoku metylénovej modrej $22,7 \text{ cm}^3$ na 5 gramov. Postupom ako v príklade 1 sa zistilo, že v priebehu 73 dňového nepretržitého chodu bol priemerný obsah aromatických zlúčenín s mólovou hmotnosťou vyššou ako 105 kg · mol⁻¹ v etyléne na vstupe do adsorbéra $3 \cdot 10^{-9}$ kg na kg etylénu a na výstupe z adsorbéra $9 \cdot 10^{-8}$ kg na kg etylénu. Takýto etylén sa oxidoval na etylénoxid spôsobom ako v príklade 1. V priebehu 6 mesačného obdobia poklesla selektivita oxidácie zo 78,9 % na 76,7 %.

Príklad 4

Postup a adsorbent ako v príklade 2, ale obsah aromatických zlúčenín pred vstupom a na výstupe z adsorbéra, meraný spôsobom ako v príklade 1, sa stanovoval v dvoch 48 dňových chodoch, ktoré sa počas regenerácie aktívneho uhlia vždy prerušili. Aktívne uhlie sa regenerovalo vodnou parou ako v príklade 2 v 7 až 10 dňových intervaloch. Za sledované obdobie sa na vstupe do adsorbéra analyticky stanovil obsah aromatických zlúčenín v etyléne $2 \cdot 10^{-9}$ a $4 \cdot 10^{-9}$ kilogramov, a na výstupe z adsorbéra $8 \cdot 10^{-8}$ a $9 \cdot 10^{-8}$ kg počítané na kg dočisťovaného etylénu. Používaním takéhoto etylénu na oxidáciu bola v priebehu sledovaného jednoročného obdobia priemerná spotreba etylénu na tonu vyrábaného etylénoxidu 0,891. Selektivita oxidácie poklesla za toto obdobie z pôvodných 79,3 perc. na 75,3 %.

Z porovnania uvedených príkladov vidieť, že používaním spôsobu podľa vynálezu sa spomalil proces poklesu selektivity oxidácie, čo sa prejavilo na znížení spotreby etylénu a zároveň aj kyslíka na jednotku vyrobeného etylénoxidu. Znížený pokles selektivity reakcie umožňuje predĺžiť cyklus výmeny katalyzátora.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob predĺženia životnosti strieborných katalyzátorov v procesoch výroby etylénoxidu oxidáciou etylénu vyznačujúci sa tým, že na strieborný katalyzátor sa privádza etylén dočisťovaný na aktívnom uhlí pri

priestorovej rýchlosti 1 až 4 h⁻¹, ktoré produkuje maximálne 5 . 10⁻⁸ kg aromatických uhľovodíkov s mólovou hmotnosťou vyššou ako 105 kg . mol⁻¹, počítané na 1 kg dočisteného etylénu.