



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **314293**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

B 01 J 27/122, 35/02, C 07 C 17/56

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19964933	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1996.11.20	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1996.11.20	(30) Prioritet	1995.11.21, IT, MI95A002396
(41) Alm. tilgj.	1997.05.22		
(45) Meddelt dato	2003.03.03		
(71) Patenthaver	Montecatini Tecnologie SrL, Foro Buonaparte, 31, I-20121 Milano, IT		
(72) Oppfinner	Luigi Cavalli, I-28100 Novara, IT		
	Carlo Rubini, I-22020 San Fermo Della Battaglia, IT		
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, 0306 Oslo		

(54) Benevnelse **Katalysator for oksyklorering av etylen, fremgangsmåte for fremstilling av katalysatoren, og fremgangsmåte for oksyklorering**

(56) Anførte publikasjoner NO 961028

(57) Sammendrag

Katalysatorer for oksyklorering av etylen til 1,2-dikloretan omfatter kobberklorid som aktiv bestanddel. Den er i form av hule, sylindriske granulater med minst tre gjennomgående hull. En fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorene omfatter kompresjonsforming hvor det anvendes et smøremiddel som anbringes på veggene i formingskammeret og på stemplene i støpeformen.

Den foreliggende oppfinnelse angår en katalysator for oksyklorering av etylen, en fremgangsmåte for fremstilling av katalysatoren og en fremgangsmåte for oksyklorering. Nærmere bestemt angår oppfinnelsen kornformede katalysatorer for fastsjikt-oksyklorering av etylen til 1,2-dikloreten hvor katalysatorene er fremstilt ved en bestemt kompresjonsformingsmetode (tabletering).

Oppfinnelsen angår nærmere bestemt en katalysator som omfatter kobberklorid (CuCl_2) som aktiv bestanddel, båret på alumina.

I søkers foranliggende patentsøknad NO 1996 1028 beskrives katalysatorer og katalysatorbærere som har en bestemt geometrisk form, f.eks. sylindrisk form med gjennomgående hull og med et sirkulært eller flerbladet tverrsnitt, fremstilt ved å tabletere pulveret ved anvendelse av et ytre smøremiddel som påføres overflaten i formkammeret og på stemplene i formen i stedet for å bli fordelt i selve pulvermassen som skal tableteres.

I den tidligere søknad beskrives ikke katalysatorer for oksyklorering av etylen til 1,2-dikloreten.

Syntetisering av 1,2-dikloreten ved oksyklorering av etylen kan som kjent utføres i en reaktor med fluidisert sjikt eller med fast sjikt. I det første tilfelle oppnås en jevnere temperaturfordeling i reaktoren (ved å unngå lokal overheting), men med visse fluidiseringsproblemer forårsaket av katalysatorpartiklenes tendens til klebing. I det andre tilfelle er det lettere å styre reaksjonsparametrene, men på grunn av den lave varmevekslingskoeffisient hos katalysatorkornene og mellom kornene og reaksjonsgassen, kan det forekomme lokale temperaturøkninger, kjent som "varmeflekker". Disse lokale temperaturøkninger må unngås av årsaker knyttet til katalysatorens selektivitet og levetid.

Et første forsøk på å løse problemet med varmeveksling mellom katalysatorgranulatene ved oksyklorering av etylen, har ledet til ringformede granulater eller til sirkulære og sylindriske granulater med et gitt forhold høyde/diameter.

Problemet med varmevekslingskoeffisienten er ikke det eneste tekniske problem som må løses i tilfellet effektiv syntetisering av 1,2-dikloreten i en fastsjikt-reaktor.

Følgende egenskaper er nemlig også påkrevet hos en kornformet katalysator anvendt ved fastsjikt-oksyklorering av etylen:

- liten motstand mot gass-strømning (lavere trykktap i et katalysatorsjikt med samme tykkelse),
- stor, effektiv overflate, dvs. et høyt forhold overflate/volum, og
- god mekanisk styrke for å forhindre brekkasje av katalysatorpartiklene og resulterende sammenpakking av sjiktet.

Katalysatorene som normalt anvendes ved prosesser for oksidativ klorering med fast sjikt (og som er formet som kuler, faste sylindere eller ringer av forskjellige størrelser), løser ikke disse problemer tilfredsstillende. Når det anvendes slike kjente utforminger er dessuten diffusjonen av reaksjonsgasser inn i katalysatorgranulatene, og tilsvarende diffusjon av produktene ut fra granulaten, ofte svært begrenset. Dette betyr at fordi oksyklorerings-reaksjonen foregår lettest og mest selektivt på granulats ytre overflate når det benyttes de heterogene systemer som her tas i betraktning, så blir oksykloreringskatalysatorer med kjente former ikke utnyttet effektivt. En stor katalysatormengde må derfor anvendes for å oppnå den ønskede omsetning, og således må rør med tilstrekkelig høyde anvendes i tilfellet faste sjikt i form av rørbunter. For oksyklorerings-katalysatorer med kjente former innebærer dette en ytterligere økning i trykktap, også fordi de åpne rom mellom katalysator-kornene er små.

Katalysatorer med en annen form enn de konvensjonelle, er beskrevet i US patentskrift nr. 4.441.990 som angår rørformede, ekstruderte granulat med et hovedsakelig trekantet eller firkantet, flerbladet tverrsnitt. Disse katalysatorer innebærer fordeler når det gjelder bestandighet mot brekkasje og trykkfall, men resultatene er i virkeligheten ikke svært forskjellige fra de som oppnås med konvensjonelle katalysatorer.

Ekstrudering er den prosess som anvendes industrielt til å forme katalysatorer.

Denne prosess er teknologisk svært enkel å utføre, men den har imidlertid den ulempe at den er absolutt uegnet når det gjelder å oppnå komplekse former som kan medføre en tilfredsstillende løsning på de ovennevnte problemer.

Med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en katalysatorer for oksyklorering av etylen til 1,2-dikloreten, omfattende kobberklorid som aktiv bestanddel båret på alumina-granulater som har minst tre gjennomgående hull, kjennetegnet ved at minst 40% av porene har en radius på 60-70 Å, et overflateareal mellom 80 og 380 m²/g og en porøsitet fra 0,2 til 0,5 cm³/g.

Med oppfinnelsen tilveiebringes også en fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorer ifølge oppfinnelsen for oksyklorering av etylen til 1,2-dikloreten, hvor katalysatorene omfatter kobberklorid som en aktiv bestanddel og er i form av hule sylindriske granulat som har minst tre gjennomgående hull, hvor katalysatorgranulatene fremstilles ved kompresjonsforming og at det anvendes smøring i form av et smøremiddel som anbringes på veggene i formingskammeret og på stemplene i støpeformen.

Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte for oksyklorering av etylen til 1,2-dikloretan med et fast sjikt, hvor det faste sjikt omfatter en katalysator som definert over eller er fremstilt i henhold til fremgangsmåten over.

Fordi katalysatorkornene har et høyt forhold overflate/volum, og på grunn av kornenes porøsitetsskarakteristika, så medfører disse katalysatorer en betydelig reduksjon i trykktapet som forekommer i reaktorer med fast sjikt, og katalysatoren får en vesentlig forbedret aktivitet og selektivitet.

Katalysatorene ifølge oppfinnelsen er fremstilt ved hjelp av en kompresjonsformende fremgangsmåte kjent som tabletering, og hvor smøremidlet ikke er dispergert i pulvermassen som skal formes (massesmøring), men påføres veggene i formingskammeret og på stemplene i formen (utvendig smøring).

Katalysatorer fremstilt med denne fremgangsmåte har en høyere porøsitet og smalere poreradius-fordeling enn de som fremstilles med massesmøring. Over 40% av porevolumene har en radius som tilsvarer verdien for toppen i porøsitets-fordelingskurven. Generelt er porøsiteten mellom 0,20 og 0,5 cm³/g (bestemt ved kvikksølv-absorpsjon). Overflatearealet er generelt mellom 80 og 180 m²/g (BET-metoden).

Katalysatorene har dessuten konstante størrelsesparametre. Det er umulig å holde disse parametre konstant med formingsmetoder hvor det anvendes massesmøring fordi det vil forekomme en betydelig sintring som deformerer deler av, eller hele, katalysatorpartikkelen.

På grunn av disse deformasjoner kan det i industriell praksis ikke benyttes formingsprosesser hvor det anvendes massesmøring ved fremstilling av granulater med en kompleks geometrisk form.

Foretrukne oksykloreringskatalysatorer fremstilles ved at alumina-granulater med ønsket geometrisk form anvendes som bærer for kobberklorid og et alkali- eller jordalkali-halogenid (fortrinnsvis kaliumklorid og magnesiumklorid).

Alumina-bæreren fremstilles ved forming av alumina i bohemitt-form, og deretter underkastes de formede granulatene kalsinering ved en temperatur mellom 400 °C og 700 °C. Granulatene impregneres til slutt med en vandig oppløsning av kobberklorid og kaliumklorid. En representativ vektsammensetning av katalysatoren er som følger: Al₂O₃ = 80%; CuCl₂ = 15%; KCl = 5%.

Bohemitt-aluminaet som anvendes, har en porøsitet som kan variere innen vide grenser, f.eks. mellom 0,5 og 1,9 cm³/g. Over 40% av porevolumet i katalysatorene fremstilt av bohemitt har en radius på 60-70 Å. Overflatearealet er mellom 80 og 380 m²/g.

Smøremidlene som kan anvendes ved fremstillingen av katalysatorene ifølge oppfinnelsen, innbefatter faste stoffer og væsker som er egnet til å redusere friksjonskoeffisienten mellom pulveret som skal tabletteres og delene i tabletteringsmaskinen som kommer i kontakt med pulveret.

Eksempler på egnede smøremidler er stearinsyre og palmitinsyre, alkali- og jordalkali-salter av disse syrer, så som magnesium-, kalium- eller aluminiumstearat, sot, talkum, mono- og triglyserider som glyserolmonostearat og glyserolmonooleat, parafinolje, og perfluorpolyetere.

De flytende smøremidler kan anvendes som oppløsninger eller som dispersjoner i dispergeringsmidler.

Mengden flytende smøremiddel er generelt mellom 0,025 og 25 mg/granulat.

De faste smøremidler kan påføres ved bestøvning av formingskammeret og stemplene, dvs. ved å dekke disse med et tynt lag smøremiddelpulver tilført kontinuerlig i en luftstrøm.

Formingskammeret og stemplene kan fremstilles av, eller være belagt med, et selvsmørende materiale som polytetrafluoretylen eller keramisk materiale. Dette gjør det mulig å unngå eller redusere anvendelsen av smøremiddel.

Katalysatorene ifølge oppfinnelsen har minst tre gjennomgående hull med akser som fortrinnsvis er hovedsakelig parallelle med hverandre og med granulatets akse, og i hovedsakelig like avstander fra hverandre.

Fortrinnsvis har de gjennomgående hull et sirkulært tverrsnitt og akser som i forhold til partikkelens tverrsnitt danner hjørnene i en hovedsakelig likesidet trekant, idet hjørnene er orientert mot de punkter hvor tverrsnittet kommer i kontakt med den omskrevne sirkel. Ved den foretrukne utførelsesform av oppfinnelsen har granulatene sylindrisk-sirkulære blad som er identiske med hverandre og som er koaksiale med de gjennomgående hull.

Med disse karakteristika, og i lys av granulatenes bestemte geometriske form, er det mulig å få til et høyt turbulensnivå for reaksjonsgassen på granulatene ved de driftsbetingelser som normalt anvendes i fastsjikt-reaktorer ved oksyklorering av etylen. Siden granulatene har et stort fritt område, medfører de mindre strømningsmotstand for gassen, og følgelig lavere trykktap. Det faktum at de har en lav ekvivalentdiameter (hvor ekvivalentdiameteren er verdien $6 \times \text{volum} / \text{totalareal}$), betyr videre at de har en stor effektiv overflate, dvs. et høyt forhold overflate/volum. Dette innebærer følgelig bedre kontakt mellom reaksjonsgassen og katalysatoroverflaten, hvilket gjør omsetningen av reagensene lettere og begrenser de indre diffusjonsfenomener, og konsekvensen er en økning i oksykloreringsreaksjonens selektivitet. Med katalysatoren ifølge foreliggende oppfinnelse oppnås høye utbytter

av 1,2-dikloretan med lavere mengde katalysator pr. enhetsvolum enn med katalysatorer som har kjente utforminger.

Katalysatorgranulatet kan også ha et hovedsakelig trekantet tverrsnitt med avrundede hjørner.

Forholdet mellom hullavstandene (dvs. avstanden mellom deres respektive akser) og hulldiameteren er fortrinnsvis mellom 1,15 og 1,5, mer foretrukket mellom 1,3 og 1,4.

Forholdet mellom partikkelhøyden og hullavstandene er fortrinnsvis mellom 1,5 og 2,5, og mer foretrukket mellom 1,7 og 2,3.

I det tilfellet at katalysatorene har et sirkulært tverrsnitt, så er forholdet mellom krumningsradien for hvert blad og hullavstandene fortrinnsvis mellom 0,6 og 0,9, mer foretrukket mellom 0,7 og 0,8. Forholdet mellom bladenes krumningsradius og radien i de gjennomgående hull, er fortrinnsvis mellom 1,3 og 2,7, og mer foretrukket mellom 1,8 og 2,1. Forholdet mellom radien i sirkelen som omskriver tverrsnittet og krumningsradien for de sirkulære blad er fortrinnsvis mellom 1,6 og 2, og mer foretrukket mellom 1,7 og 1,85. Forholdet overflate/volum for hvert granulat i den flerbladete versjon, er fortrinnsvis høyere enn 2,0, og mer foretrukket høyere enn 2,2.

I det tilfellet at katalysatorene har et trekantet tverrsnitt, så er forholdet mellom krumningsradien for hvert avrundet hjørne og hullavstandene fortrinnsvis mellom 0,6 og 0,9, og mer foretrukket mellom 0,7 og 0,8. Forholdet mellom radien i sirkelen som omskriver tverrsnittet og krumningsradien for hvert avrundet hjørne, er fortrinnsvis mellom 1,6 og 2, og mer foretrukket mellom 1,7 og 1,85. Forholdet overflate/volum for hvert granulat, for versjonen med en trekantet del, er fortrinnsvis høyere enn 2,0, og mer foretrukket høyere enn 2,2.

Følgende eksempler er gitt som en illustrasjon av oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1

Bohemitt-alumina i pulverform, som hadde et overflateareal på $270 \text{ m}^2/\text{g}$ og et porevolum på $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, ble tablettert slik at det ble dannet tre-bladede sylindriske legemer med gjennomgående hull i hvert av de tre blader. Sylinderhøyden var 5 mm, hulldiameteren var 1,7 mm, tverrsnittets største størrelse var 5,7 mm, og gjennomsnittlig totalt overflateareal pr. granulat var 202 mm^2 .

Veggene i formingskammeret og på stemplene som ble anvendt til å forme de gjennomgående hull, ble dekket med et tynt lag stearinsyre båret i en kontinuerlig luftstrøm.

De trebladete granulater ble underkastet kalsinering ved 550°C i 3 timer og deretter impregnert med en vandig oppløsning som inneholdt kobberklorid og

kaliumklorid i en slik mengde at det ble oppnådd følgende vektsammensetning av katalysatoren: $\text{CuCl}_2 = 15\%$; $\text{K} = 5\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 80\%$.

Etter impregneringen ble granulatene tørket ved 150°C i 3 timer.

De resulterende katalysatorgranulater hadde et overflateareal (BET) på $92\text{ m}^2/\text{g}$ og en porøsitet på $0,28\text{ cm}^3/\text{g}$ (kvikksølv-porosimeter). Porevolum-fordelingen var slik at over 40% av porene hadde en radius på 60-70 Å. Den aksiale bruddstyrke var 68 kg/partikkel.

For å bestemme aktivitet, utbytte, selektivitet og trykktap, ble katalysatoren fylt i en rørreaktor av nikkell, med innvendig diameter 26,6 mm og høyde 1300 mm, som var anbragt i et termostatregulert bad med silikonolje.

Fylleprofilen fra toppen og nedover var som følger:

- et første lag, 400 mm tykt, besto av blandet katalysator og grafitt i form av ekstruderte, sylindriske legemer som målte $5 \times 5\text{ mm}$, med et volumforhold katalysator/fortynningsmiddel på 1:1,

- et andre lag, 400 mm tykt, besto av katalysatorgranulater.

En gasstrøm ble tilført, ovenfra og nedover, med følgende hastighet:

etylen 21,6 NI/h

HCl 40 NI/h

luft 57 NI/h.

Temperaturen i det termostatregulerte bad ble holdt på en slik verdi at det ble sikret en HCl-omsetning på 99%.

Trykket ved utløpet av reaktoren var 1 atmosfære og trykket ved innløpet av reaktoren ble justert til å kompensere for trykktapet over reaktoren.

Reaksjonsproduktene ble avkjølt (bråkjølt). Væskefraksjonen ble analysert gasskromatografisk ved å benytte en Hewlett-Packard-kromatograf utstyrt med en kapillarkolonne som skilte 1,2-dikloretan, kloral, etylklorid og andre klorerte biprodukter. Den gassformige fraksjon ble analysert ved å benytte en "Carlo Erba Fractovap" gasskromatograf utstyrt med kolonner egnet for å skille etylen, CO, CO_2 , O_2 og N_2 .

Med en temperatur på 200°C , oppnådd med et termostatregulert bad, var selektiviteten ved omsetning til 1,2-dikloretan 99 mol%, dannelsen av etylklorid var 0,15 mol% og forming av kloral var 0,15 mol%.

Trykkfallet var 3,5 mm H_2O .

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL

Fremstillingen av katalysatoren i eksempel 1 ble gjentatt, men de trebladede sylindriske granulater av alumina ble i stedet fremstilt ved å benytte 3 vekt% stearinsyre dispergert i alumina-pulveret som skulle tabletteres.

Den resulterende katalysator hadde et overflateareal på $107 \text{ m}^2/\text{g}$ og en porøsitet på $0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$, med en forholdsvis bred porevolum-fordeling (70% av porevolumet hadde en spredning i radius mellom 50 Å og 200 Å).

Katalytisk selektivitet bestemt ved betingelsene i eksempel 1 var 98 mol%, dannelsen av etylklorid var 0,2 mol% og klorid-dannelse var 0,15 mol%.

P a t e n t k r a v

1. Katalysatorer for oksyklorering av etylen til 1,2-dikloretan, omfattende kobberklorid som aktiv bestanddel båret på alumina-granulater som har minst tre gjennomgående hull, karakterisert ved at minst 40% av porene har en radius på 60-70 Å, et overflateareal mellom 80 og $380 \text{ m}^2/\text{g}$ og en porøsitet fra 0,2 til $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.
2. Katalysatorer ifølge krav 1, karakterisert ved at granulatene har sylindrisk-sirkulære blad som er identiske med hverandre og som er koaksiale med de gjennomgående hull som er hovedsakelig parallelle med hverandre og med granulatets akse.
3. Katalysatorer ifølge krav 2, karakterisert ved at de gjennomgående hull har et sirkulært tverrsnitt med akser som i granulatets tverrsnitt danner hjørner i en hovedsakelig likesidet trekant.
4. Katalysatorer ifølge krav 2 eller 3, karakterisert ved at granulatene har et forhold mellom overflate og volum som er høyere enn 2.
5. Katalysatorer ifølge krav 2 eller 3, karakterisert ved at forholdet mellom bladenes krumningsradius og radien i de gjennomgående hull er mellom 1,3 og 2,7.

6. Katalysatorer ifølge krav 2 eller 3,
karakterisert ved at forholdet mellom høyden på granulatet og poreavstandene, angitt som avstanden mellom de respektive akser, er mellom 1,5 og 2,5.

7. Katalysatorer ifølge krav 4,
karakterisert ved at deres aksielle bruddstyrke er større enn 65 kg/partikkel.

8. Katalysatorer ifølge krav 1-7,
karakterisert ved at de er fremstilt ved en fremgangsmåte som omfatter kompresjonsforming av alumina hvor det anvendes et smøremiddel anbragt på veggene i formingskammeret og på stemplene i støpeformen, og etterfølgende impregnering, etter kalsinering ved 400-700 °C, med en vandig oppløsning av kobberklorid og et klorid av et alkali- eller jordalkali-metall.

9. Fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorer ifølge krav 1 for oksyklorering av etylen til 1,2-dikloreten, hvor katalysatorene omfatter kobberklorid som en aktiv bestanddel og er i form av hule sylindriske granulater som har minst tre gjennomgående hull,
karakterisert ved at katalysatorgranulatene fremstilles ved kompresjonsforming og at det anvendes smøring i form av et smøremiddel som anbringes på veggene i formingskammeret og på stemplene i støpeformen.

10. Fremgangsmåte for oksyklorering av etylen til 1,2-dikloreten med et fast sjikt,
karakterisert ved at det faste sjiktet omfatter en katalysator som definert i krav 1-8 eller er fremstilt i henhold til fremgangsmåten ifølge krav 9.