

УДК 541.12:66.094.1

## ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТИЛХЛОРИДА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОЛЕФИНОВ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2010 г. **Л.М. Карташов,**  
**В.Н. Розанов, Ю.А. Трегер,**  
**М.Р. Флид, Т.Л. Калюжная,**  
**Д.В. Ткач**

ООО НИИЦ «Синтез», Москва

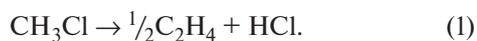
### Введение

Легкие олефины, в частности, этилен и пропилен — важнейшие полупродукты органического и нефтехимического синтезов. Суммарный объем их мирового производства достиг в 2008 г. 180 млн т. В России мощности по производству этилена и пропилена составляют всего около 4,5 млн т.

Поиск новых путей производства олефинов представляет практический интерес. Альтернативным доступным сырьем может служить метан, методы переработки которого в олефины интенсивно разрабатываются [1, 2].

Основное исследуемое направление получения легких олефинов из метана — превращение его в синтез-газ, метанол или диметиловый эфир с последующим пиролизом образовавшихся продуктов в олефины [2].

Другое перспективное направление — синтез легких олефинов (в основном этилена и пропилена) через промежуточное образование из метана метилхлорида и его пиролиз. Каталитический пиролиз  $\text{CH}_3\text{Cl}$  с получением олефинов, например, этилена:



идет при 400—450 °С.

В процессе образуется хлороводород, который наиболее целесообразно использовать для получе-

ния метилхлорида окислительным хлорированием метана:



В результате осуществления стадий (1) и (2) принципиально может быть создан сбалансированный по хлору процесс получения олефинов из метана:



Достоинство метода по сравнению с другими технологиями получения олефинов (через синтез-газ, метанол или диметиловый эфир) — меньшее количество технологических стадий и отработанность технологии оксихлорирования метана [5], используемой для получения хлорметила.

Технология процесса пиролиза метилхлорида успешно разрабатывается. Основные результаты изучения процесса пиролиза  $\text{CH}_3\text{Cl}$  приведены в [2—4]. Конверсия  $\text{CH}_3\text{Cl}$  на катализаторе SAPO-34 достигает 80 % при селективности образования этилена и пропилена до 85 %. В процессе пиролиза также получается небольшое количество олефинов, содержащих более трех атомов углерода ( $\text{C}_{3+}$ ).

Рассматриваемая технология получения легких олефинов через хлорметил в первую очередь может представлять интерес для предприятий, эксплуатирующих процессы хлорорганического синтеза. Данная технология в мировой практике пока не реализована, но разработки, проведенные в России, позволяют приблизить ее промышленное внедрение.

Значительной проблемой разрабатываемой технологии получения олефинов является образование на стадии оксихлорирования наряду с  $\text{CH}_3\text{Cl}$  по реакции (2) значительного количества (10—15 мас.%)

**Карташов Л.М.** — канд. хим. наук, зав. сектором. Тел.: (495) 936-89-29, факс (495) 434-81-53. E-mail: lmkart@mail.ru.

**Розанов В.Н.** — зав. сектором. Тел.: (495) 434-97-59. E-mail: rozanovVN@yandex.ru.

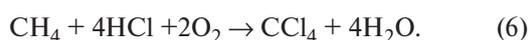
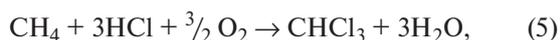
**Трегер Ю.А.** — докт. хим. наук, проф., ген. директор. Тел.: (495) 936-88-41. E-mail: treger\_ihf@mtu-net.ru.

**Флид М.Р.** — докт. техн. наук, зам. генерального директора. Тел.: (495) 434-85-44. E-mail: MFlid@yandex.ru.

**Калюжная Т.Л.** — мл. науч. сотрудник. Тел.: (495) 936-89-29.

**Ткач Д.В.** — мл. науч. сотрудник. Тел.: (495) 936-89-66.

побочных хлорметанов: метилхлорида ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), хлороформа ( $\text{CHCl}_3$ ) и тетрахлорида углерода ( $\text{CCl}_4$ ). На их образование расходуется хлороводород, что нарушает баланс процесса по хлору и требует утилизации побочных хлорметанов, являющихся отходами производства:



Метилхлорид — основной компонент отходов (90–95 мас. %), содержание  $\text{CHCl}_3$  в отходах составляет 6–8 %, а  $\text{CCl}_4$  менее 1 %.

При мощности производства этилена 100 тыс. т/год производительность стадии получения  $\text{CH}_3\text{Cl}$  будет составлять ~800 тыс. т/год, на которой будет образовываться ~130 тыс. т/год  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и ~9 тыс. т  $\text{CHCl}_3$ .

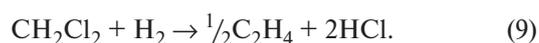
Реализация такого большого количества побочных хлорметанов, выделенных в виде товарных продуктов, не представляется возможным как на российском, так и на мировом рынках. По экспертным оценкам увеличение потребности в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CHCl}_3$  в ближайшей перспективе не просматривается. Ввиду этого решить проблему побочных хлорметанов необходимо в самом производстве легких олефинов. Это — необходимое условие для внедрения технологии получения олефинов из метана через промежуточное образование метилхлорида.

Наиболее перспективный вариант переработки хлорорганических отходов — метод каталитического гидрохлорирования (ГДХ) [6, 7]. При его использовании для утилизации отходов производства метилхлорида можно предполагать превращение отходов, в частности  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , в смесь  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{HCl}$ :



Аналогичные реакции должны происходить при гидрохлорировании хлороформа и тетрахлорида углерода ( $\text{CCl}_4$ ).

В процессе ГДХ побочных хлорметанов могут образоваться легкие олефины, получение которых отмечено при переработке  $\text{CCl}_4$  [9]:



Все полученные в процессе ГДХ соединения могут быть возвращены в технологический цикл производства олефинов из природного газа и используются на стадиях пиролиза (1), оксихлорирования (2) и выделения товарных продуктов.

Достаточно хорошо изучен и описан процесс каталитического ГДХ тетрахлорида углерода [8–10]. Однако  $\text{CCl}_4$  присутствует в отходах производства хлорметила методом оксихлорирования в незначительных количествах, и его превращение не может определять результаты ГДХ отходов.

Данные по ГДХ метилхлорида и хлороформа крайне ограничены и противоречивы, а процесс гидрохлорирования отходов производства метилхлорида методом оксихлорирования не изучен. Поэтому для разработки технологии получения олефинов через  $\text{CH}_3\text{Cl}$  требуется изучение ГДХ отходов производства метилхлорида. При этом необходимо уделить особое внимание исследованию превращения метилхлорида — основного компонента отходов.

Для используемых в процессе ГДХ хлорорганических соединений катализаторов характерна значительная склонность к дезактивации в ходе эксплуатации, что препятствует их внедрению в промышленную практику. Однако показано [7], что подбор каталитических систем, условий подготовки катализаторов позволяет добиться стабильной работы катализаторов в ряде процессов ГДХ.

Целью данного исследования является подбор каталитических систем и условий ГДХ, обеспечивающих устойчивую во времени переработку отходов, образующихся в процессе получения метилхлорида методом окислительного хлорирования метана. Продукты ГДХ должны быть пригодны для использования в процессе получения легких олефинов из метана (природного газа). Образование легких олефинов непосредственно в процессе ГДХ предпочтительно.

Ввиду значительного уровня образования отходов реализация технологии получения олефинов без стадии ГДХ нецелесообразна.

Для достижения поставленной цели проведен подбор каталитических систем и условий проведения ГДХ на выбранных системах:

- метилхлорида на системе  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- метилхлорида на системе  $\text{Pd}/\text{сибунит}$ ;
- метилхлорида на системе  $\text{Ni}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  и смеси отходов.

## Методика исследования

Установка и методика исследований каталитического ГДХ подробно описаны в [11]. В настоящем исследовании процесс ГДХ основных компонентов отходов производства метилхлорида проводился на лабораторной установке в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (объемом 10–20 мл). Изотермичность слоя катализатора достигалась подводом тепла псевдоожиженным теплоносителем.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  вводили в реактор уносом их газовым потоком водорода. Время контакта реакционной смеси с катализатором оценивали по продолжительности ее пребывания в объеме катализатора при температуре опыта.

Исследованы образцы разного типа промышленных катализаторов гидрирования и гидроочистки — гетерогенные системы, содержащие металлы VIII группы (Pd, Pt, Ni и др.), а также Ni—Mo и другие системы, наиболее часто используемые в процессах ГДХ при переработке хлоруглеводородов.

Исходные образцы катализаторов сушили в токе инертного газа при повышении температуры до 400 °С с последующей обработкой водородом при 200–400 °С. После этого в реакторе устанавливали необходимую рабочую температуру и подавали в него газообразную смесь реагентов (водород и компоненты отходов).

Процесс вели при небольшом избытке водорода, что способствовало стабильной работе катализаторов.

Большую часть исследований заняло ГДХ метилхлорида — основного компонента отходов. Изучено также ГДХ хлороформа, тетраоксида углерода и смесей близких по составу к отходам, получаемым на стадии оксихлорирования метана.

Основные продукты процесса во всех случаях — метан, метилхлорид, этилен, этан, пропилен и пропан, хлороводород. При использовании ряда каталитических систем (особенно Ni—Mo) в продуктах присутствует заметное количество углеводородов  $\text{C}_{4+}$ .

Состав органических продуктов гидрохлорирования анализировали на хроматографе «Кристалл 2000М» с использованием капиллярной колонки длиной 30 м с фазой SE-30, а количество HCl оценивали по данным алкилометрического титрования.

Оценивалась достигнутая конверсия (степень превращения) поданных отходов и селективность образования органических продуктов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , олефины и др.).

## Выбор каталитических систем

С целью выбора каталитической системы для ГДХ отходов производства метилхлорида был исследован процесс переработки метилхлорида на ряде образцов промышленных катализаторов гидрирования и гидроочистки. Используемые катализаторы показали хорошие результаты при ГДХ хлоруглеводородов  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$ , входящих в состав отходов хлорорганических производств [7, 11]. Катализаторы представляют металлы (Pd, Pt, Ni) или их смесь (Pd—Ag, Ni—Mo, Ni—La—Mg, Cu—Cr) на разных носителях (оксиде алюминия, кремния, сибуните). Сравнение ряда каталитических систем на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе ГДХ метилхлорида представлено на рис. 1. Данные получены при времени контакта ~ 1 с, обеспечивающем ограниченную (до 50 %) конверсию реагентов. Информация, полученная вдали от полной конверсии, наиболее достоверна для определения активности исследуемых каталитических систем.

Как видно из рис. 1, Pd- и Pt-системы значительно отличаются от других систем. Pd-катализатор характеризуется повышенной в 1,5–2 раза конверсией метилхлорида —  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (см. рис. 1). Основным продуктом ГДХ —  $\text{CH}_4$ , селективность образования  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (рис. 1, в) — на уровне 15 %, а образование олефинов — незначительно (рис. 1, г). В табл. 1 приведен состав продуктов гидрохлорирования на палладиевой и никельмолибденовой каталитических системах.

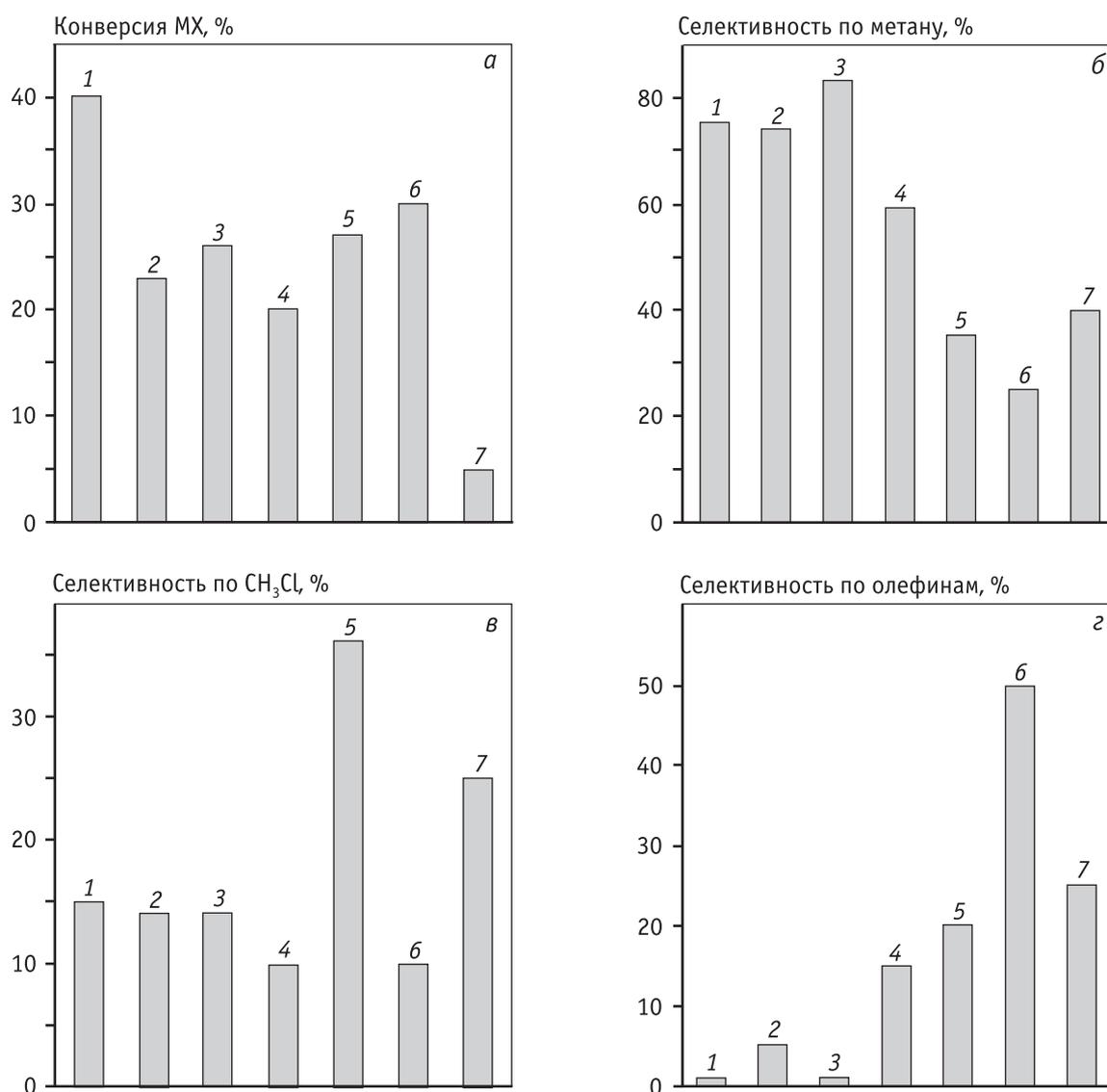
Pt-катализатор отличается меньшей активностью (рис. 1, а) по сравнению с Pd-системой при сохранении высокого (более 80 %) уровня селективности образования метана.

Селективность образования углеводородов  $\text{C}_2$ , в том числе олефинов на Pd- и Pt-системах невелика (до 1 %).

Каталитическая система Cu—Cr, позволяющая с высокой скоростью осуществлять ГДХ хлоруглеводородов  $\text{C}_2$ — $\text{C}_3$ , не проявила высокой активности и переработке хлорметанов.

Каталитическая активность на Ni-системах ниже по сравнению с Pd-системами, но в продуктах значительно возрастает доля  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и углеводородов  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_{2+}$ , среди которых преобладают олефины.

Как следует из рис. 1, наибольшая селективность образования метилхлорида наблюдается на Ni—Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -системе, а этилена и олефинов  $\text{C}_{2+}$  — на катализаторе Ni—La—Mg/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (около 50 %).



**Рис. 1.** Конверсия (а) метилхлорида (МХ) и селективность образования метана (б), метилхлорида (в) и олефинов (г) при ГДХ с использованием каталитических систем на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $t = 300^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2 : \text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2:1$  (мол):

1 – Pd, 2 – Pd–Ag, 3 – Pt, 4 – Ni, 5 – Ni–Mo, 6 – Ni–La–Mg, 7 – Cu–Cr

Таблица 1

**Состав, мол.%, продуктов ГДХ метилхлорида на системах Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $t = 280^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{конт}} \approx 4$  с)**

| Система | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | CH <sub>3</sub> Cl | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>4+</sub> |
|---------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| Pd      | 82,64           | 0,08                          | 4,27                          | 12,69              | 0,00                          | 0,32                          | –                             | –                              | –               |
| Ni–Mo   | 30,10           | 9,12                          | 2,01                          | 41,50              | 12,70                         | 1,51                          | 1,10                          | 1,50                           | 0,46            |

При использовании Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-системы (табл. 1) селективность образования олефинов также значительна (около 15 %).

Аналогичные результаты получены при исполь-

зовании каталитических систем с другими носителями. Каталитические системы с Pd отличаются повышенной активностью (конверсией метилхлорида), а система с Ni — большей селективностью

образования хлорметила и олефинов. Pd-система на основе сибунита позволяет проводить ГДХ при пониженной на 50–100 °С температуре по сравнению с системой Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и представляет значительный интерес.

В настоящей работе особое внимание уделено оценке стабильности работы каталитических систем по изучении изменения конверсии поданных хлорметанов и селективности образования продуктов во времени.

При ГДХ хлоруглеводородов, в частности CCl<sub>4</sub> [9], наблюдается очень быстрая дезактивация катализатора, при которой конверсия снижается в несколько раз за 2–3 ч работы катализатора. Аналогичным образом дезактивируется в ходе ГДХ метилхлорида каталитическая система Ni–La–Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и ее не удается регенерировать. Поэтому интерес для дальнейшего исследования она не представляла.

Стабильные результаты по конверсии CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и селективности образования продуктов (CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, олефинов) в течение 130 ч удалось получить на каталитических системах Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/сибунит, Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и выранных условиях ведения процесса.

### Гидродеchlorирование метилхлорида на системе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

При ГДХ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> на Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> установлено значительное влияние условий ведения процесса на стабильность его работы. Устойчивых показателей по конверсии удается достичь при H<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ≥ 1,5:1 (мол) и *t* > 350 °С.

С повышением температуры и увеличением времени контакта (рис. 2) растет конверсия CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, но при этом существенного изменения состава продуктов не наблюдается. При 250–350 °С и времени контакта 1–10 с метан — главный органический продукт ГДХ, а селективность образования CH<sub>3</sub>Cl составляет 12–20 мол.%. При времени контакта ~10 с и ~300 °С достигается практически полная конверсия метилхлорида (рис. 2).

Отсутствие влияния времени контакта на селективность может свидетельствовать об образовании CH<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>Cl через один общий интермедиат [8].

На рис. 3 показано изменение во времени конверсии CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и селективности. Конверсия CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> несколько (~ на 15 %) снижается в первые 10–15 ч работы катализатора, после чего снижения конверсии CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в течении 40 ч не наблюдалось.

Для восстановления исходной активности Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-системы проведена обработка ее водородом

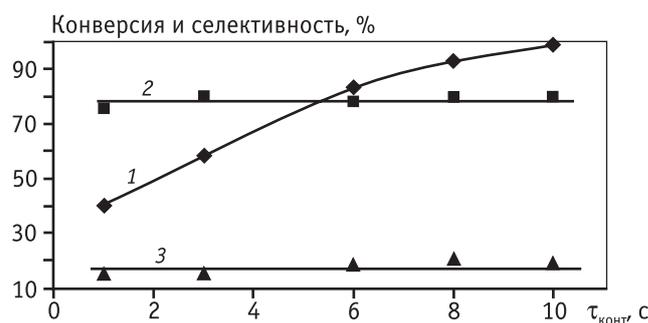


Рис. 2. Зависимость конверсии CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1), селективности образования CH<sub>4</sub> (2) и CH<sub>3</sub>Cl (3) при ГДХ от времени контакта; *t* = 300 °С, H<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2:1 (мол)

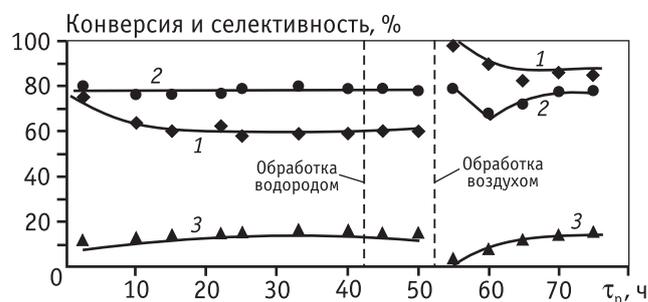


Рис. 3. Изменение конверсии CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1), селективности образования CH<sub>4</sub> (2) и CH<sub>3</sub>Cl (3) при ГДХ; *t* = 300 °С, H<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2:1 (мол), τ<sub>конт</sub> ≈ 3 с (τ<sub>p</sub> — время работы)

и воздухом при повышенной температуре. Пропуск водорода при 340–360 °С через катализатор, проработавший 40 ч, в течение 2–3 ч не привело к повышению конверсии CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> после возобновления процесса ГДХ (см. рис. 3). Последовательная обработка катализатора воздухом (при 390–400 °С) и водородом (при 340–360 °С) не только возвращает ему начальную активность, но и резко увеличивает конверсию метилхлорида при ГДХ по сравнению со «свежим» катализатором (см. рис. 3).

Исследованы физико-химические характеристики «свежего» и активированного катализаторов. Измерения адсорбции СО на образцах этих катализаторов позволило установить увеличение в 3–4 раза поверхности Pd в активированном катализаторе (табл. 2) что и приводит, вероятно, к увеличению активности. Удельные поверхности, объемы и диаметры мезопор в исходном и активированном образцах практически не разнятся.

Установлено, что предварительная обработка не использованного в ГДХ «свежего» катализатора воздухом и водородом при повышенной температуре не

Таблица 2

## Физико-химические характеристики катализаторов

| Катализатор                            | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | $V_{мпг}$ , см <sup>3</sup> /г | $D_{мпг}$ , нм | Характеристика нанесенного Pd |            |            |
|--|------------------------------|--------------------------------|----------------|-------------------------------|------------|------------|
|  |                              |                                |                | $S_{Pd}^1$                    | $S_{Pd}^2$ | $D_q$ , нм |
| Свежий                                 | 180                          | 0,56                           | 4,0 и 17       | 0,06                          | 12         | 43         |
| Обработанный воздухом и H <sub>2</sub> | 173                          | 0,58                           | 4,1 и 18       | 0,2                           | 40         | 11         |

Примечание.  $S_{уд}$  и  $V_{мпг}$ ,  $D_{мпг}$  – удельные поверхности и объем, диаметр мезопор;  $S_{Pd}^1$  – удельная поверхность Pd на 1 г катализатора, м<sup>2</sup>/г;  $S_{Pd}^2$  – удельная поверхность Pd на 1 г палладия, м<sup>2</sup>/г;  $D_q$  – размер частиц, нм.

приводит к его активации. Введение в смесь реагентов кислорода (до 3 об.%) также не увеличило конверсию CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в процессе ГДХ.

## Гидродеchlorирование метилхлорида на системе Pd/сибунит

Процесс ГДХ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> изучен на промышленном катализаторе с 1 % Pd/сибунит ( $S_{уд} \sim 290$  м<sup>2</sup>/г) и ряде систем с варьируемым содержанием металла, приготовленных на Редкинском катализаторном заводе.

Как видно из рис. 4, конверсия CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> на самом сибуните незначительна (~1 %). Введение в систему 0,05–0,1 мас.% Pd приводит к небольшому росту конверсии, а при содержании 0,5–1,0 мас.% Pd активность системы достигает максимума. Использование катализатора с 0,5 мас.% Pd предпочтительно ввиду меньшей стоимости.

На всех исследованных катализаторах на основе сибунита метан является главным продуктом ГДХ. Изменение концентрации палладия мало сказывается на составе продуктов процесса (см. рис. 4).

Увеличение температуры ГДХ до 270 °С и при повышении времени контакта (до 4 с) позволяет добиться на системе с 0,5 % Pd практически полной конверсии CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (рис. 5). Повышение температу-

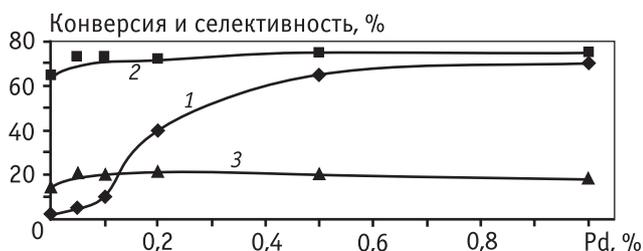


Рис. 4. Зависимость конверсии CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1), селективности образования CH<sub>4</sub> (2) и CH<sub>3</sub>Cl (3) при ГДХ от содержания Pd на сибуните;  $t = 250$  °С, H<sub>2</sub> : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2:1 (мол),  $\tau_{конт} \approx 1$  с

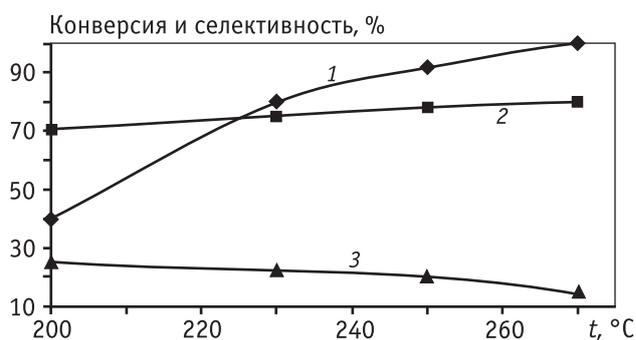
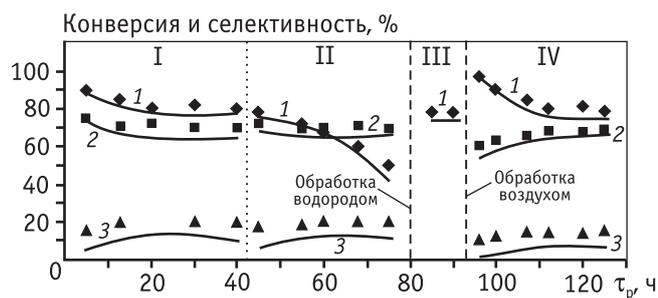


Рис. 5. Зависимость конверсии CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1), селективности образования CH<sub>4</sub> (2) и CH<sub>3</sub>Cl (3) при ГДХ от температуры; H<sub>2</sub> : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2:1 (мол),  $\tau_{конт} \approx 4$  с

ры приводит к незначительному снижению селективности образования CH<sub>3</sub>Cl.

Катализатор работает устойчиво (рис. 6) при соотношении H<sub>2</sub> : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  $\geq 2$  (мол). После 10–15 ч работы катализатора значения конверсии CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и селективности образования продуктов выходят на постоянный уровень. При уменьшении соотношения H<sub>2</sub> : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> до 1 : 1 (мол) конверсия CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> падает с 80 до 40 % (см. рис. 6). Отличительной положительной особенностью системы Pd/сибунит является восстановление каталитической активности после пропускания через нее водорода при 380–400 °С (см. рис. 6). Аналогичная операция не позволяет регенерировать дезактивированный катализатор Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Возможность регенерации катализатора водородом – серьезный аргумент в пользу использования системы Pd/сибунит.

Последовательная обработка катализатора воздухом и водородом при повышенной температуре, как и системе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приводит к значительному увеличению конверсии CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с последующим выходом на постоянный уровень. Селективность образования метана и метилхлорида после обработки



**Рис. 6.** Конверсия  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1), селективность образования  $\text{CH}_4$  (2) и  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (3) при ГДХ;  $t = 230\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{конт}} \approx 4\text{ с}$ :  
I, III, IV –  $\text{H}_2:\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2:1$ ; II –  $\text{H}_2:\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:1$

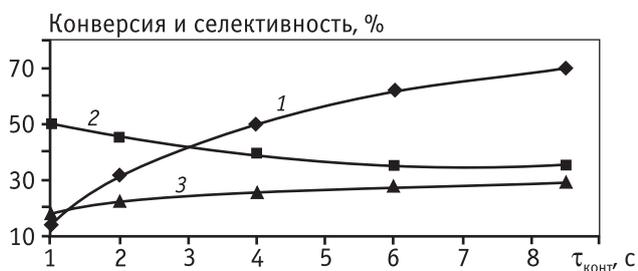
воздухом выходит на уровень, характерный для свежего катализатора (см. рис. 6).

### Гидродегидрохлорирование метилхлорида на системе Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Значительный интерес представляют результаты, полученные при ГДХ метилхлорида на системе Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Как следует из рис. 1, селективность процесса сдвигается в сторону образования метилхлорида, этилена и олефинов C<sub>2+</sub>. Возвращение этих продуктов в процесс получения олефинов значительно снижает расход метана (на 10–15 %) и увеличивает выход олефинов.

На этом катализаторе изучалось влияние температуры, времени контакта и соотношения реагентов на процесс ГДХ. Увеличение времени контакта приводит к росту конверсии  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (см. рис. 7), как и на Pd-системах. Однако в селективности наблюдаются серьезные отличия: изменение времени контакта сказывается на селективности образования как  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , так и олефинов.

При увеличении времени контакта содержание в продуктах метилхлорида убывает, а олефинов возрастает. Селективность при изменении времени



**Рис. 7.** Зависимость конверсии  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1), селективности образования  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (2) и олефинов (3) при ГДХ от времени контакта;  $t = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1$  (мол)

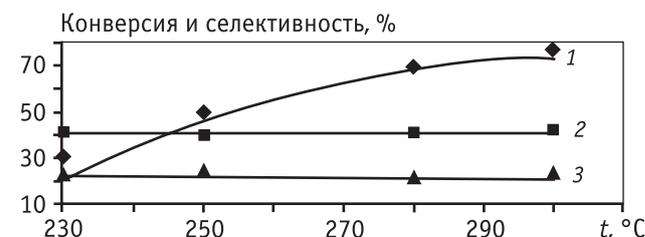
контакта от 6 до 8 с практически сохраняется, суммарная селективность образования  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и олефинов составляет 50–60 мол.%.

Варьирование температуры процесса, как видно из рис. 8, мало сказывается на селективности образования  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и олефинов. Эти продукты остаются главными компонентами, образующимися при ГДХ, а конверсия  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с увеличением температуры возрастает.

Влияние условий проведения ГДХ на стабильность Ni–Mo-системы выражено значительно более по сравнению с другими исследованными системами. Для устойчивой ее работы температура процесса не должна превышать 300 °C (желательно не более 280 °C), а соотношение  $\text{H}_2:\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (мол) должно быть  $\geq 3$ . При несоблюдении этих условий наблюдается достаточно быстрое снижение активности катализатора.

Получение значительного количества углеводородов C<sub>2</sub> и C<sub>2+</sub> может свидетельствовать о существовании на поверхности катализатора углеводородных фрагментов типа :CH<sub>2</sub>, участвующих в процессе олигомеризации [12].

Образовавшиеся при олигомеризации продукты (углеводороды) десорбируются с поверхности в газовую среду ввиду, очевидно, слабой их сорбции. Однако часть образовавшихся высших олигомеров может необратимо сорбироваться на катализаторе и приводить к его дезактивации. Исследование показало, что дезактивированный в условиях повышенной температуры и пониженного соотношения  $\text{H}_2:\text{CH}_2\text{Cl}_2$  катализатор не удается регенерировать водородом при  $t < 400\text{ }^\circ\text{C}$ . Вернуть активность катализатору удается его обработкой воздухом при повышенной (400 °C) температуре с последующим пропусканием водорода при 380–400 °C. Но резкого повышения активности системы после обработки воздухом и водородом, как при работе с другими катализаторами (см. рис. 3, 6), не наблюдалось.



**Рис. 8.** Зависимость конверсии  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1), селективности образования  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (2) и олефинов (3) при ГДХ от температуры;  $\text{H}_2:\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1$  (мол),  $\tau_{\text{конт}} \approx 4\text{ с}$

Необходимость повышенного содержания водорода в реакционной смеси, сложность регенерации (по сравнению с Pd-системой) — недостатки рассматриваемой Ni—Mo-системы. Однако опытный образец катализатора Ni—Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изготовленный фирмой «Алвиго», восстанавливал активность (конверсию) метилхлорида до начального уровня после обработки водородом при 350—380 °С.

## Гидродехлорирование CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> и смеси отходов

Хлороформ и тетрахлорид углерода, содержащиеся в отходах производства метилхлорида, достаточно легко перерабатывается в условиях ГДХ метилхлорида на выбранных каталитических системах.

На системе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре процесса 300 °С, времени контакта ~8 с и соотношении H<sub>2</sub> : CHCl<sub>3</sub> = 3 : 1 (мол) конверсия хлороформа составляла ~95 %, а при подаче в реактор смеси CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с хлороформом (5 мас.%) при H<sub>2</sub> : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ~ 2 : 1 (мол) наблюдалась конверсия хлороформа, близкая к 100 %. Набор продуктов был практически тем же, что при ГДХ метилхлорида.

Хлороформ успешно перерабатывается также на каталитической системе Pd/сибунит. На рис. 9 приведены сравнительные данные по ГДХ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и CHCl<sub>3</sub> при 250 °С, времени контакта ~4 с, H<sub>2</sub> : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2 : 1 (мол) и H<sub>2</sub> : CHCl<sub>3</sub> = 3 : 1 (мол). Выбранные соотношения являются стехиометрическими для процесса ГДХ с получением метана. Как видно из приведенных результатов, оба основных компонента отходов производства метилхлорида перерабатываются при ГДХ, конверсия их в исследованных условиях 80—90 %.

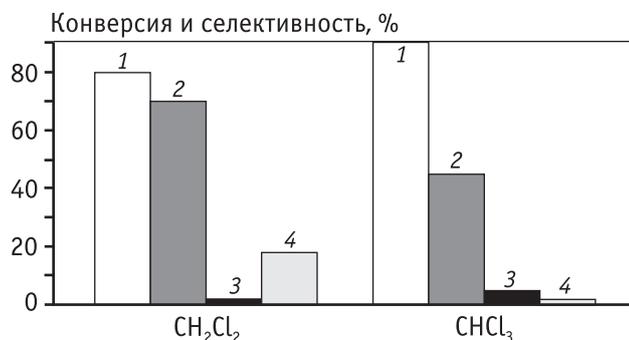


Рис. 9. Сравнительные данные по конверсии (1) селективности образования CH<sub>4</sub> (2), олефинов (3), CH<sub>3</sub>Cl (4) при ГДХ метилхлорида и хлороформа

Тетрахлорид углерода с высокой скоростью превращается в ходе ГДХ. При указанных условиях — температуре и времени контакта наблюдали полное превращение CCl<sub>4</sub> при его подаче в реактор как с высокой (20—30 мол.%), так и с низкой (0,1—0,2 мол.%) концентрацией. Низкая концентрация CH<sub>4</sub> была получена при подаче в реактор смеси отходов стадии оксихлорирования, содержащей, мас.%. 93CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 6CHCl<sub>3</sub> и 1CCl<sub>4</sub>.

При ГДХ хлороформа и тетрахлорида углерода значительно снижается селективность образования метана и хлорметила за счет увеличения содержания в продуктах этана и пропана. При малом содержании хлороформа и тетрахлорида углерода в отходах результаты переработки смеси отходов будут близки к данным по ГДХ метилхлорида.

Конверсии метилхлорида и хлороформа на Ni—Mo-системе соизмеримы. При ГДХ хлороформа на этой системе ( $t = 250$  °С и  $\tau_{\text{конт}} \approx 6$  с) селективность образования олефинов 30 мол.%, а метилхлорида 20 мол.%.

## Заключение

С целью создания перспективной технологии получения легких олефинов из природного газа (метана) через промежуточное образование метилхлорида и его пиролиз разработан процесс утилизации отходов, образующихся при получении метилхлорида окислительным хлорированием метана.

Переработка отходов осуществляется методом каталитического гидрохлорирования (ГДХ), преимуществом предлагаемого метода является образование при переработке отходов продуктов (CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, легкие олефины, HCl), которые могут быть использованы в разрабатываемой технологии получения олефинов.

Возврат указанных соединений в технологическую схему получения олефинов позволит компенсировать сырье, затраченное на образование отходов и создать сбалансированное по хлору практически безотходное производство легких олефинов из метана. Ввиду значительного (10—15 %) уровня образования отходов при получении метилхлорида реализация технологии получения олефинов без стадии ГДХ не представляется возможным.

Подобраны каталитические системы и условия проведения процесса ГДХ, обеспечивающие устойчивые во времени показатели конверсии компонен-

тов отходов и селективности образования продуктов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , легких олефинов).

Процесс ГДХ устойчиво идет (по активности и селективности) на трех образцах промышленных катализаторов, представляющих системы  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{сибунит}$  и  $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , высушенные перед использованием в токе инертного газа при  $t < 400$  °С и обработанных 3–4 ч водородом при 390 °С. Основные органические продукты процесса при использовании каталитических систем  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{сибунит}$  — метан и метилхлорид. Селективность образования легких олефинов незначительна ( $< 1$  %).

Для устойчивого хода ГДХ на системе  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  выбраны температура 280–320 °С, время контакта 10–12 с и подача водорода, обеспечивающая в реакционной смеси  $\text{H}_2 : \text{CH}_2\text{Cl}_2 \geq 2:1$  (мол.).

Процесс ГДХ на системе  $\text{Pd}/\text{сибунит}$  рекомендуется проводить при пониженной (220–250 °С) температуре, тех же времени контакта и соотношении реагентов.

Наиболее перспективна  $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -система, при использовании которой селективность образования легких олефинов возрастает до 20–30 %. Рекомендуемые температура ГДХ 250–280 °С, время контакта 10–12 с,  $\text{H}_2 : \text{CH}_2\text{Cl}_2 \geq 3:1$  (мол.).

Полученные лабораторные данные по утилизации отходов методом каталитического ГДХ рекомендованы для проверки в опытно-промышленном масштабе.

Применение стадии переработки отходов производства метилхлорида методом ГДХ на котором

используются промышленные катализаторы гидрирования, увеличивает шансы на внедрение разрабатываемой технологии получения легких олефинов через хлористый метил.

## Литература

1. Доклад «UOP LLC» и «Norsk Hydro ASA» // 7-th Natural Gas conversion Symposium, Dalian, China, June 6–10. 2004. abs. 1-01-071.
2. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Луньков С.А. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 14–18.
3. Wei Y., Zhang D., Liu Z. // Journal of Catalysis. 2006. Vol. 238. P. 46–57.
4. Шевчук В.У., Абджев С.С., Дзих И.П., Крупей Т.И. // Химия твердого топлива. 1993. № 2. С. 89.
5. Розанов В.Н. // Химическая промышленность. 1996. № 6. С. 21–26.
6. Лунин В.В., Локтева Е.С., Известия А.Н. // Известия РАН. Серия химическая, 1996. № 7. С. 1609.
7. Флид М.Р., Трегер Ю.А. Винилхлорид: химия и технология. В 2-х томах. Т. 2. М.: Калвис, 2008.
8. Weiss A.H., Gambhur B.S. // J. of catalysis. 1971. Vol. 22. P. 245.
9. Голубина Е.В., Локтева Е.Л., Лазарева Т.С. и др. // Кинетика и катализ, 2004. Т. 45. № 2. С.199.
10. Mori T., Kikuchi T., Morikawa Y. // Chemistry Letters. 2001. № 9. P. 936.
11. Карташов Л.М., Трегер Ю.А., Флид М.Р. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 3. С. 23.
12. Barneveld W.A. van, Ponc V. // Journal of catalysis. 1984. Vol. 88. P. 382.

## Книги издательства «Калвис»

### ИЗ ИСТОРИИ КАТАЛИЗА: ЛЮДИ, СОБЫТИЯ, ШКОЛЫ

Под общей редакцией докт. техн. наук, проф. В.Д. Кальнера.



Книга представляет собой сборник авторских статей по истории катализа, в котором осмысливается зарождение и развитие разных направлений фундаментальной и прикладной каталитической науки; становление каталитической индустрии в разных отраслях химии, нефтехимии, нефтепереработки; создание и организация производства катализаторов для крупнотоннажных процессов; система подготовки кадров в области катализа в эпоху монархии, республики Советов, Советского Союза и новой России.

По вопросам приобретения обращаться: ЗАО «Калвис»: тел.: (495) 955-01-97, e-mail: podpiska@kalvis.ru  
«БИБКОМ» (Центральный коллектор библиотек): 115193, ул. Петра Романова, д.12. Тел.: (495) 995-95-77, e-mail: ckbib@ckbib.ru