

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

* Ю.А. Трегер, генеральный директор, ** Л.И. Трусков, генеральный директор,

* В.Н. Розанов, заведующий сектором, И.С. Силина, аспирант,

* О.П. Мурашова, с.н.с., * В.Я. Яськова, зам. генерального директора,

Л.Г. Брук, заведующий кафедрой

кафедра Общей химической технологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

* ООО «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва, 119571 Россия

** Ассоциация передовых комплексных технологий «АСПЕКТ», Москва, 119571 Россия

e-mail: yurytreger@gmail.com

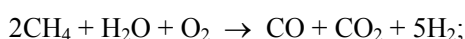
Процесс окислительного хлорирования метана, проводимый в проточном реакторе, изучался в интервале температур 370–400°C при давлении 1–9 атм. В качестве катализатора использовалась смесь хлоридов меди, калия и лантана в мольном соотношении 1:1:0.3, нанесенная на пористый носитель. Процесс изучался в избытке метана при соотношении реагентов $\text{CH}_4:\text{HCl}:\text{O}_2$, равном 12:2:1 и 13:5:1:0.5.

Ключевые слова: окислительное хлорирование, метан, процесс под давлением, хлористый метил, хлорметаны, селективность.

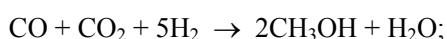
Низшие олефины – этилен и пропилен – являются одними из наиболее крупнотоннажных сырьевых продуктов в химической и нефтехимической промышленности, потребность в которых стабильно возрастает. В этих условиях важной является возможность использования для их получения природного газа.

В настоящее время перспективным считается трехстадийный процесс получения олефинов через промежуточный синтез метанола. Цепочка превращения природного газа в этилен через метанол выглядит следующим образом:

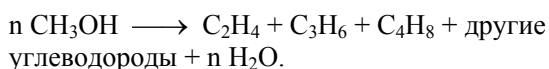
паровая и/или парокислородная конверсия природного газа



синтез метанола



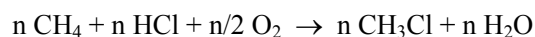
превращение метанола в олефины



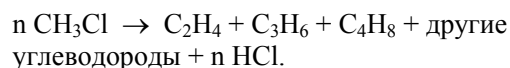
Процесс превращения метанола в олефины (МТО) с высоким выходом этилена и пропилена на силикоалюмофосфатном катализаторе SAPO-34 разработан совместно двумя фирмами из США и Норвегии («UOP» и «Norsk Hydro») [1], а в Китае процессы МТО из угля уже реализованы в промышленном масштабе.

Процесс каталитического пиролиза хлористого метила вызывает значительный интерес благодаря возможности его получения из метана при умеренных температурах и давлении в одну стадию. Синтез легких олефинов из хлористого метила протекает на аналогичных катализаторах, в похожих условиях и с близкими показателями, что и из метанола. Цепочка превращения природного газа в олефины через хлористый метил (МХТО) состоит из:

получения хлористого метила оксихлорированием метана:



и превращения хлористого метила в олефины:



Если хлористый водород, образующийся на стадии пиролиза хлористого метила, полностью возвращать на стадию его получения, то производство олефинов становится сбалансированным по хлору. Метод получения жидкого топлива через стадию оксихлорирования метана, по данным американских авторов [2], является более выгодным по сравнению с другими.

Кинетическое исследование процесса каталитического пиролиза хлористого метила на силикоалюмофосфатном катализаторе SAPO-34 было проведено в работе [3].

Кинетика реакции оксихлорирования метана была исследована в безградиентном реакторе с вибровзвешенным слоем катализатора при 603–693 К и атмосферном давлении [4]. В качестве катализатора процесса была выбрана смесь хлоридов меди, калия и лантана в мольном соотношении 1:1:0.3, нанесенная на инертный носитель с удельной поверхностью 2–30 м²/г. Весь обогреваемый объем реактора был загружен катализатором, так как наличие свободного объема над слоем катализатора приводит к дополнительному превращению метана за счет гомогенного хлорирования.

Скорость расходования метана в процессе оксихлорирования метана описывается уравнением с порядком по метану 0.75, нулевым порядком по хлористому водороду и близким к нулевому порядком по кислороду. Энергия активации реакции составляет 130 кДж/моль.

При отработке процесса оксихлорирования метана на опытной установке было обнаружено, что в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора с увеличением диаметра реактора значительно возрастает образование продуктов глубокого окисления – CO и CO₂ из-за обратного перемешивания в слое катализатора. Недостатком трубчатого реактора являлось использование в качестве материала дорогого хромоникелевого сплава ХН78Т.

С учетом полученных результатов был разработан полочный адиабатический реактор диаметром 800 мм, изготавливаемый из углеродистой стали и футерованный изнутри [5]. Для съема тепла реакции используется избыток метана, обеспечивающий и взрывобезопасность процесса. Для управления процессом кислород подается на каждую полку с катализатором. Это не только уменьшает степень глубокого окисления метана до оксидов углерода, но и увеличивает селективность по целевому продукту – хлористому метилу в сумме хлорметанов.

Большой избыток метана в процессе оксихлорирования значительно увеличивал габариты реактора. Для уменьшения размеров реактора было решено проводить процесс оксихлорирования метана под давлением до 10 ата.

В литературе нам удалось найти только одну работу [6] по влиянию давления на процесс оксихлорирования метана. Процесс проводился в трубке диаметром 12.7 мм, загруженной 0.5–2 г катализатора, содержащего 41.7% CuCl, 11.5% KCl, 9.4% LaCl₃ на силикагеле. Частицы катализатора 80/200 меш разбавлены стеклянными бусинками (15 г) размером 60 меш. В этой работе при увеличении давления в реакторе от 130 до 930 кПа (примерно в 7 раз) скорость превращения метана, определенная количеством молекул метана, превращенных на одном атоме поверхности катализатора в секунду, увеличивалась только в 3.4 раза. Однако скорость подачи исходной смеси при давлении 930 кПа была только примерно в 4 раза выше, чем при давлении 130 кПа. Таким образом, скорость превращения метана увеличивалась с ростом нагрузки в степени 0.88. При таком увеличении давления, селективность по хлористому метилу уменьшалась с 95 до 92%, селективность по диоксиду углерода увеличивалась с 2 до 6%, а монооксид углерода не был обнаружен.

Теоретическое исследование кинетики хлорирования метана при повышенных давлениях [7] в реакторе идеального смешения показало, что порядки реакции по хлору и метану равны, соответственно, 1.5 и 0, а время достижения конверсии хлора 0.995 при увеличении давления в n раз может быть уменьшено только в $n^{0.5}$ раз и, соответственно, уменьшен объем реактора.

Целью данной работы являлось определение возможностей увеличения производительности

реактора оксихлорирования метана за счет повышения давления и влияние давления на селективность процесса как в отношении выхода целевого продукта – хлористого метила, так и в отношении образования продуктов глубокого окисления до оксидов углерода. Учитывая сложность протекающих реакций с образованием суммы различных продуктов, влияние давления на процесс оксихлорирования метана необходимо было определить экспериментально.

Экспериментальная часть

Эксперименты по оксихлорированию метана под давлением проводились в проточном реакторе, изготовленном из хромоникелевого сплава, на катализаторе, представляющем собой смесь хлоридов меди, калия и лантана, нанесенных на пористый носитель. Реактор состоит из реакционной трубки, снабженной гильзой для термопары (температура процесса поддерживается 8-ми-канальным измерителем – регулятором ТРМ-Р). Катализатор загружался в реактор на слой фарфоровой насадки высотой 10 мм. Высота слоя катализатора ~50 мм (~14 см³). На катализатор загружался слой фарфоровой насадки высотой до 50 мм для нагрева исходной газовой смеси до температуры реакции в токе азота. Реакционные газы – азот, хлористый водород, кислород и метан – подавались в реактор с помощью регуляторов расхода РРГ. Выходящий из реактора реакционный газ проходил через склянку Дрекселя, заполненную 10%-ным раствором KI, для поглощения проскоков хлора и хлористого водорода. Состав реакционных газов после поглощения хлора и хлористого водорода определялся хроматографически.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены данные по влиянию давления на показатели процесса оксихлорирования метана при температуре 400°C и объемном соотношении исходных реагентов CH₄:HCl:O₂ = 12:2:1. Объемная скорость подачи исходной смеси 900, 5400 и 8100 л/л Кт·ч соответствовала давлению в реакторе 1, 6 и 9 ата.

Как видно из данных табл. 1, с увеличением давления и объемной скорости подачи реагентов конверсии хлористого водорода, метана и кислорода снижаются. Селективность образования продуктов горения (CO+CO₂) увеличивается, а селективность по хлорметанам уменьшается с увеличением давления и нагрузки на катализатор не столь значительно. То же можно сказать и о селективности образования хлористого метила в смеси с другими хлорметанами (метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод), которая снижается от 85.5 при 1 ата до 84.4 при 9 ата.

Таблица 1. Влияние давления на процесс оксихлорирования метана*

Давление, ата	Производительность по CH_3Cl , г/мл Кт·ч	Конверсия реагентов, %			Селективность, %			Суммарная подача реагентов, ч ⁻¹
		HCl	CH_4	O_2	CO и CO_2	Хлор-метаны	CH_3Cl	
1	0.11	86.71	19.79	95.91	8.52	91.48	85.50	900
6	0.51	82.91	15.94	82.59	9.15	90.85	84.61	5400

*Температура 400 °С, соотношение $\text{CH}_4:\text{HCl}:\text{O}_2 = 12:2:1$. Время контакта в рабочих условиях – 1.8 с.

Производительность же по целевому продукту – хлористому метилу – в г/мл Кт·ч – увеличивается (рис. 1) пропорционально общему давлению (или парциальному давлению метана,

которое составляет 80% от общего давления) в степени 0.86 при давлении 6 ата и в степени 0.82 при давлении 9 ата.

Зависимость производительности ХМ от давления, г/мл Кт·ч

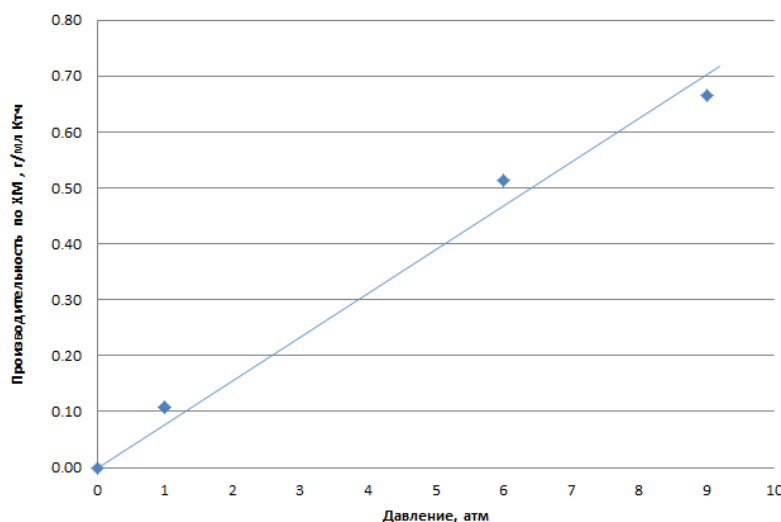


Рис. 1. Зависимость производительности по хлористому метилу от давления при температуре 400°С.

В табл. 2 приведены данные по влиянию температуры на показатели процесса оксихлорирования метана при давлении 9 ата, объем-

ном соотношении исходных реагентов $\text{CH}_4:\text{HCl}:\text{O}_2 = 13.5:1:0.5$ и объемной скорости 8100 л/л Кт·ч.

Таблица 2. Влияние температуры на процесс оксихлорирования метана*

Температура, °С	Производительность по CH_3Cl , г/мл Кт·ч	Конверсия реагентов, %			Селективность, %		
		HCl	CH_4	O_2	CO и CO_2	Хлор-метаны	CH_3Cl
400	0.49	82.29	11.58	90.51	5.89	94.11	91.19
385	0.44	78.36	9.99	79.30	4.92	95.08	91.70

*Давление 9 ата, соотношение $\text{CH}_4:\text{HCl}:\text{O}_2 = 12:2:1$, суммарная подача 8100 л/л Кт·ч.

С уменьшением температуры от 400 до 370°С существенно падают конверсии хлористого водорода и кислорода, а метана – незначительно вследствие большого его избытка. При этом в 1.6 раза снижается образование оксидов углерода, а селективность процесса по хлористому метилу возрастает с 91.2 до 92.1.

Следует отметить значительное повышение селективности процесса оксихлорирования метана по целевому продукту – хлористому метилу – с 84 до 91% за счет изменения соотношения метана к сумме хлористого водорода и кислорода (от 12 к 3 до 13.5 к 1.5).

Выводы

Экспериментально показана возможность увеличения производительности реактора оксихлорирования метана за счет повышения давления с коэффициентом пропорциональности $\sim P^{0.85}$. Найдено, что увеличение селективности процесса оксихлорирования метана по целевому продукту – хлористому метилу – (более 90%) достигается повышением соотношения метана к сумме хлористого водорода и кислорода.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Chen J.Q., Vora B.V. Most recent developments in ethylene and propylene production from natural gas using the UOP / Hydro MTO process // 7th Natural Gas Conversion Symp. Dalian, China, June 6–10, 2004. Abs. 1-01-071.
2. Fox J.M., Chen T.P., Degen B.D. An evaluation of direct methane conversion processes // Chem. Eng. Prog. 1990. V. 86. P. 42–50.
3. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Луньков С.А., Мурашова О.П., Дасаева Г.С. Получение этилена и пропилена каталитическим пиролизом хлористого метила // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 14–18.
4. Розанов В.Н., Гвозд Е.В., Кернерман В.А. Светланов Е.Б., Трушечкина М.А., Трегер Ю.А. Исследование кинетики реакции оксихлорирования метана в реакторе с вибровзвешенным слоем катализатора // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. Вып. 1. С. 148–154.
5. Розанов В.Н. Опытная проверка процесса окислительного хлорирования метана в действующем производстве хлорметанов // Хим. пром. 1996. № 6. С. 351–356.
6. McDonald M.A., Zarochak M.F., Graham W.J. Effects of pressure on the oxyhydrochlorination of methane // Chem. Eng. Science. 1994. V. 49. № 24A. P. 4627–4637.
7. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Розанов В.Н., Трегер Ю.А. Химическая переработка природного газа. Кинетика получения хлороформа при повышенных давлениях / Сб. тезисов III Рос. конф. «Актуальные проблемы нефтехимии», Звенигород, 27–30 октября 2009. Ч. I. С. 278.

STUDY ON METHANE OXYDATIVE CHLORINATION PROCESS UNDER PRESSURE

***Yu.A. Treger[@], **L.I. Trusov, *V.N. Rozanov, I.S. Silina,
*O.P. Murashova, *V.Ya. Yaskova, L.G. Bruk**

Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

** R&D Engineering Centre «Sintez», Moscow, 119571 Russia*

*** Association for Advanced Technologies «ASPECT», Moscow, 119571 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: yurytreger@gmail.com

The process of the oxidative chlorination of methane carried out in a flow reactor was investigated in the temperature range of 370–400°C under a pressure of 1–9 ata. The catalyst is a mixture of copper chloride, potassium chloride and lanthanum chloride on a porous support. The molar ratio CuCl₂:KCl:LaCl₃ is 1:1:0.3. The process was studied in an excess of methane at the reactants ratio CH₄:HCl:O₂ 12:2:1 and 13.5:1:0.5.

It was shown experimentally that the productivity of the methane oxychlorination reactor increases proportionally to pressure in the degree ~ 0.85. It was found that an increase in the selectivity of the methane oxychlorination process to the desired product – methyl chloride – (more than 90%) is achieved by increasing the ratio of methane to the sum of hydrogen chloride and oxygen.

Key words: *oxidative chlorination, methane, process under the pressure, methyl chloride, chloromethanes, selectivity.*