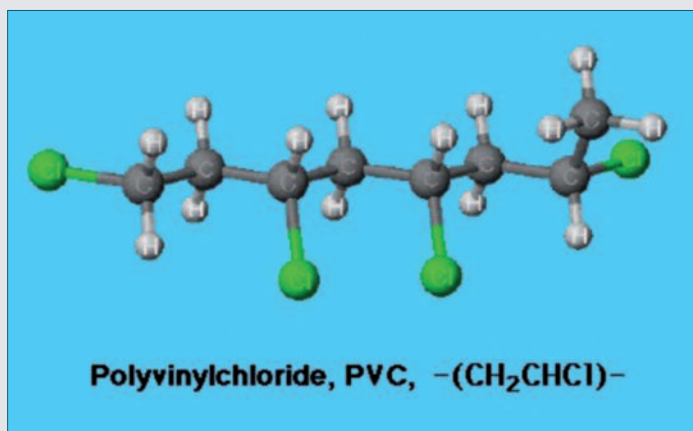


FLASHBACK RIVISITANDO



Enrico Cavaterra
Catalyst Consultant
enrico.cavaterra@tiscali.it

UN CATALIZZATORE DI LUNGA VITA

Premessa

Su *Hydrocarbon Processing International Edition* [1] nel numero di dicembre del lontano 1988 compariva a mio nome un lavoro nel quale erano riportati i risultati di uno studio comparativo sulla cinetica e la fluidodinamica di catalizzatori per la ossiclorurazione di etilene a 1,2-dicloroetano (DCE).

In tale lavoro erano messe a confronto le prestazioni di alcuni catalizzatori in uso negli impianti industriali di quell'epoca con quelle di un nuovo catalizzatore sviluppato in Montepolimeri, una società del gruppo Montedison allora attiva nella sintesi di intermedi e monomeri per la propria produzione di polimeri PVC.

A conclusione del lavoro erano riportati i vantaggi del nuovo catalizzatore, sperimentati prima a livello di impianto pilota e successivamente confermati in un reattore industriale da 250 kt/a: 2-3 punti percentuali in più di resa di etilene a DCE ed eliminazione dei problemi di fluidizzazione rispetto agli altri catalizzatori. Iniziava così lo sviluppo commerciale del nuovo catalizzatore, a cura del settore specifico di una serie di aziende succedutesi nel tempo con un volume di vendite ancora oggi, a distanza di più di 25 anni dal primo test industriale, di alcune centinaia di t/a per un valore di alcuni milioni di US\$/a. Condizionato dall'iter brevettuale a copertura del nuovo catalizzatore, con domande di brevetto a

United States Patent [19] Cavaterra et al.

[11] Patent Number: **4,587,230**

[45] Date of Patent: **May 6, 1986**

[54] **SUPPORTED CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF 1,2-DICHLOROETHANE BY OXYCHLORINATION OF ETHYLENE WITHIN A FLUIDIZED BED AND METHOD FOR THE PREPARATION OF THE CATALYSTS**

[75] Inventors: **Enrico Cavaterra, Saronno; Alessandro Bossi, Novara, both of Italy**

[73] Assignee: **Montepolimeri S.p.A., Milan, Italy**

[21] Appl. No.: **742,238**

[22] Filed: **Jun. 7, 1985**

Related U.S. Application Data

[63] Continuation-in-part of Ser. No. 591,993, Mar. 21, 1984, abandoned.

Foreign Application Priority Data

Mar. 22, 1983 [IT] Italy 20198 A/83

[51] Int. Cl.⁴ **B01J 21/04; B01J 21/08; B01J 21/12; B01J 27/10**

[52] U.S. Cl. **502/225; 502/244; 502/346**

[56] Field of Search **502/225, 244, 346; 570/245**

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,124,534 11/1978 Leitert et al. 502/225
4,323,716 4/1982 Canavesi et al. 570/245 X

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

971996 10/1964 United Kingdom 570/245

Primary Examiner—W. J. Shine

[57] ABSTRACT

A supported catalyst for the C_2H_4 oxychlorination within a fluidized bed comprising a Cu compound in amounts corresponding to a content from 1 to 10% by weight—as Cu metal—on a carrier preferably selected from the group consisting of microspheroidal Al_2O_3 , microspheroidal SiO_2 and microspheroidal silica-alumina, characterized in that the molar ratio (outer Me/outer Cu), as determined by means of XPS analysis, is at least 40% higher than the molar ratio:

$$r = \frac{\text{total Me present within the catalyst}}{\text{total Cu present within the catalyst}}$$

wherein Me is e.g., Al, Si or Al + Si.

The invention concerns a supported catalyst for the synthesis of 1,2-dichloroethane, hereinafter DCE, achieved by ethylene oxychlorination, said catalyst being used in the form of a fluidized bed.

9 Claims, 2 Drawing Figures

Fig. 1 - Montepolimeri US Patent 1986

quel tempo ancora pendenti, il lavoro non poteva coprire gli aspetti relativi alle ipotesi formulate, alle prove di screening effettuate ed infine alle modifiche adottate nella formulazione del nuovo catalizzatore al fine di ottenere i miglioramenti dianzi riportati. Rimossi ormai da tempo tali vincoli [7-11], può essere utile oggi, a beneficio di chi opera nella ricerca di nuovi od ottimizzati catalizzatori, riferire la storia completa, ripercorrendone gli aspetti già trattati nel citato lavoro e completandoli con quelli mancanti, di un catalizzatore che ha superato con successo, ovviamente con le azioni di adeguamento del caso, un periodo di vita industriale e commerciale così insolitamente lungo.

Il perdurante interesse relativo a tale catalizzatore anche dal punto di vista brevettuale si evince dal confronto degli abstract dei due brevetti USA qui riportati. Il primo (Fig. 1) è quello del lontano 1986 assegnato a Montepolimeri, il secondo (Fig. 2), più recente, è del 2010 assegnato a SudChemie Catalysts Italia. Entrambi, in una linea di sostanziale continuità, fanno riferimento per l'ossiclorurazione in letto fluido di etilene a DCE a catalizzatori a base di Cu/Mg cloruri su allumina, caratterizzati da una concentrazione di Cu sulla superficie esterna del granulo, misurata via XPS, minore rispetto a quella bulk, in modo da migliorarne la fluidizzazione agli elevati rapporti di alimentazione $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_4$ necessari per ottenere elevate rese di reazione.

Introduzione

Il cloruro di vinile monomero (CVM), alla base della produzione di una delle materie plastiche più diffuse dell'industria chimica, il PVC, viene prodotto secondo uno schema di processo riportato in Fig. 3. Secondo tale schema, una mole di DCE viene prodotta per sintesi da una mole di etilene (C_2H_4) e una di Cl_2 e un'altra mole di DCE viene prodotta per ossiclorurazione da una mole di etilene, 2 di HCl e 0,5 moli di O_2 . Le 2 moli di DCE sono trasformate via cracking termico in 2 moli di CVM e 2 moli di HCl.

Queste ultime vengono riciclate alla reazione di ossiclorurazione. Questo schema bilanciato realizza il miglior utilizzo del Cl_2 non solo evitando la coproduzione di HCl che si avrebbe in assenza della ossiclorurazione ma, in più, consentendo l'utilizzo di HCl sottoprodotto in altri processi (trielina, percloroetilene, TDI, MDI, etc.) la cui scarica ne richiederebbero una preventiva onerosa neutralizzazione.

Un'attuazione di tale schema era realizzata a suo tempo in Montedison dove per la produzione di CVM era utilizzato DCE di sintesi prodotto a Mantova e Priolo assieme DCE di ossiclorurazione che impie-

gava, oltre ad HCl di riciclo dal cracking del DCE, anche quello sottoprodotto in attigui impianti di solventi clorurati e TDI a Porto Marghera e di MDI a Brindisi.

Nella Fig. 3 sono anche riportate le rese molari Y di ciascun processo: >99% per sintesi e cracking mentre solo un 94% max per l'ossiclorurazione in cui, pertanto, da un incremento di resa di reazione si prospettava un'importante opportunità di riduzione del consumo di una materia prima costosa come l'etilene.

Per avere un'idea del valore economico di un tale obiettivo, un aumento di resa dal 94 al 97%, ad un valore dell'etilene di 45 cents/lb, consentirebbe un risparmio, in un impianto di 300 kt/a di DCE tipico di tali produzioni di massa, pari a 2,5 milioni di US\$/a.

(12) United States Patent Casagrande et al.		(10) Patent No.: US 7,687,429 B2
		(45) Date of Patent: Mar. 30, 2010
(54) CATALYSTS FOR OXYCHLORINATION OF ETHYLENE TO 1,2-DICHLORETHANE		See application file for complete search history.
(75) Inventors: Francesco Casagrande, Novara (IT); Carlo Orsenigo, Milan (IT)		(56) References Cited
(73) Assignee: Sud Chemie - Catalysts Italia S.R.L., Novara (IT)		U.S. PATENT DOCUMENTS
(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 297 days.		2,386,518 A * 10/1943 Upham 502/320
(21) Appl. No.: 11/286,638		3,642,921 A * 2/1972 McCarthy et al. 570/243
(22) Filed: Nov. 23, 2005		4,329,527 A * 5/1982 Kohn et al. 570/245
(65) Prior Publication Data		4,460,699 A * 7/1984 Convers et al. 502/84
US 2006/0129008 A1 Jun. 15, 2006		4,587,230 A * 5/1986 Cavaterra et al. 502/225
(30) Foreign Application Priority Data		4,871,707 A * 10/1989 Cavaterra et al. 502/225
Dec. 2, 2004 (IT) MI2004A2317		4,910,354 A * 3/1990 Derleth et al. 570/243
(51) Int. Cl.		5,070,062 A * 12/1991 Canavesi et al. 502/225
B01J 27/122 (2006.01)		5,202,511 A * 4/1993 Salinas et al. 570/245
B01J 27/138 (2006.01)		5,260,247 A * 11/1993 Helmut et al. 502/225
B01J 27/125 (2006.01)		6,703,342 B1 * 3/2004 Lok 502/346
B01J 23/02 (2006.01)		6,777,373 B1 * 8/2004 Cannello et al. 502/346
B01J 23/06 (2006.01)		6,872,684 B2 * 3/2005 Casagrande et al. 502/225
B01J 23/70 (2006.01)		
B01J 23/72 (2006.01)		FOREIGN PATENT DOCUMENTS
C07C 17/00 (2006.01)		EP 0 119 933 A 9/1984
C07C 19/00 (2006.01)		EP 0 176 432 A 4/1986
(52) U.S. Cl. 502/225; 502/226; 502/231; 502/340; 502/341; 502/345; 570/224; 570/234; 570/245		EP 1 464 395 A 10/2004
(58) Field of Classification Search 502/225; 502/226; 231, 340, 341, 345, 346; 570/224; 570/234, 245		GB 1 345 653 A 1/1974
		* cited by examiner
		Primary Examiner —Patricia L. Hailey
		(74) Attorney, Agent, or Firm —Husch Blackwell Sanders LLP Welsh & Katz
		(57) ABSTRACT
		Catalysts for oxychlorination of ethylene to 1,2-dichloroethane, comprising compounds of copper and magnesium supported on gamma alumina, wherein the copper, expressed as metal, is present in a quantity from 7 to 12% by weight and the Mg/Cu ratio is from 0.05 to 1, wherein the distribution of copper in the catalyst particle is such that the ratio X/Y between the concentration of the copper atoms on the surface given by the Al/Cu ratio (X) on the surface (20-30 nm layer) and the concentration given by the Al/Cu ratio (Y) referred to the entire particle is greater than 1.3 and can reach 3.
		7 Claims, No Drawings

Fig. 2 - Sud Chemie US Patent 2010

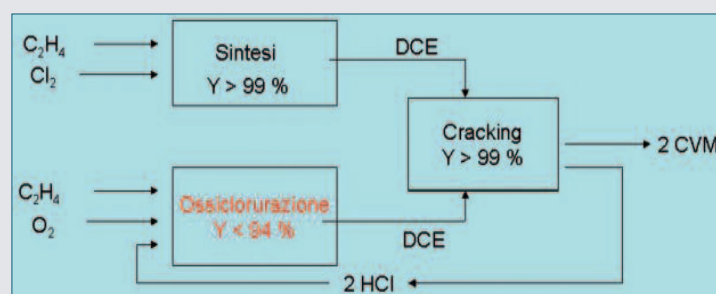


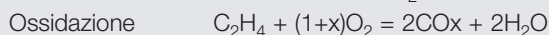
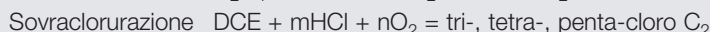
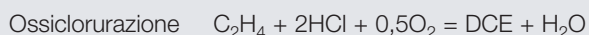
Fig. 3 - Schema di processo bilanciato per la produzione di CVM

FLASHBACK RIVISITANDO

Reazione di ossiclorurazione

La maggior parte dei processi di ossiclorurazione sono basati sulla reazione in fase gas tra etilene, HCl ed ossigeno (in genere si usa aria) realizzata in reattori catalitici a letto fluido, anche se esistono processi basati su reattori a letto fisso. Il vantaggio dei reattori a letto fluido risiede nella maggior facilità di operare in condizioni isoterme e di smaltire, recuperandolo sotto forma di vapore, il calore di reazione.

Di contro, il catalizzatore da letto fluido deve avere caratteristiche tali da garantire, alle condizioni di temperatura, pressione e rapporti di alimentazione dei reagenti ottimali per ottenere elevate rese, una buona fluidizzazione e cioè isotermicità assiale e radiale del letto, costanza di altezza e densità del letto, regolare circolazione in testa e ritorno dalle gambe dei cicloni dei fini del catalizzatore così da evitarne l'intasamento, con conseguente eccessivo trascinarsi di catalizzatore fuori del reattore sino al punto da rendere necessaria la fermata dell'impianto. Le reazioni che avvengono in un reattore di ossiclorurazione di etilene sono le seguenti:



Se si trascurano le reazioni di sovraclorurazione, dal bilancio di massa dell'HCl:

$$2 \cdot Y \cdot \text{C}_2\text{H}_4 = \text{HCl} \cdot X$$

dove Y = resa molare DCE X = conversione HCl

$$\text{con } R = 0,5 \cdot \frac{\text{HCl}}{\text{C}_2\text{H}_4} = v/v \text{ alimentati}$$

$$\text{si ottiene } Y = R \cdot X \quad (1)$$

Questa approssimazione è consentita dal fatto che normalmente il contenuto di sottoprodotti clorurati nel DCE grezzo è inferiore all'1% molare. Y va così intesa come resa in DCE grezzo da cui la resa in DCE puro si ottiene semplicemente tenendo conto del suo titolo nel prodotto grezzo.

Un analogo bilancio riportato in dettaglio nell'Appendice I di [1] per un reattore che operi con parziale riciclo dei vent gas allo scopo di incrementare la conversione di C_2H_4 conduce alla seguente equazione:

$$Y = (1+r)/[1/(R \cdot X) + r/S]$$

dove r = rapporto di riciclo e S = selettività a DCE.

Questa equazione si riduce alla eq. 1 (senza riciclo) per $r=0$.

In base all'eq. 1, il catalizzatore ottimale è quello in grado di operare a valori elevati del rapporto di alimentazione $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_4$, mantenendo nello stesso tempo un elevato grado di conversione di HCl e un sod-

disfacente comportamento fluidodinamico. In genere i reattori industriali a letto fluido venivano alimentati con rapporto $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_4$ inferiore o eguale a 1,88 (valori di R massimo di 0,94) per cui la resa Y massima ottenibile, a conversione totale di HCl, risultava del 94%. L'apparentemente ovvia misura di aumentare la resa Y mediante l'aumento del rapporto di alimentazione $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_4$ si scontrava in genere con due inconvenienti:

- di tipo cinetico: aumentando R diminuiva la conversione di HCl, X;
- di tipo fluidodinamico: aumentando R, peggiorava la fluidizzazione del letto catalitico.

Solo un incremento della temperatura di reazione attenuava tali inconvenienti, ma a prezzo di un consistente peggioramento della selettività a DCE (maggiore formazione di prodotti sovraclorurati e COx).

Appariva quindi necessaria una qualche modifica del catalizzatore per cui tali inconvenienti fossero eliminati o ridotti al minimo così da poter aumentare R e rimuovere il fattore limitante della resa Y.

A tale scopo era prima necessario trovare le cause all'origine dei suddetti inconvenienti.

Meccanismo e cinetica dell'ossiclorurazione su catalizzatori a base di Cu

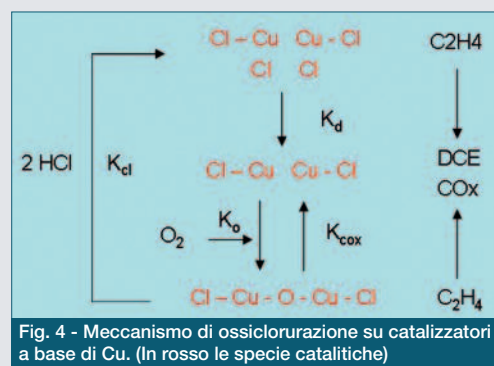


Fig. 4 - Meccanismo di ossiclorurazione su catalizzatori a base di Cu. (In rosso le specie catalitiche)

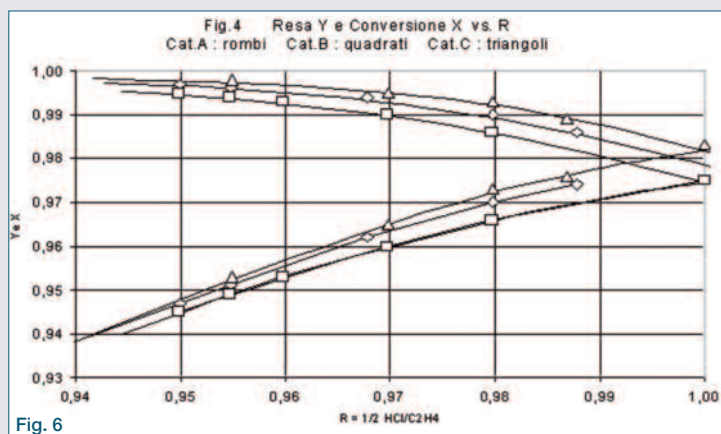
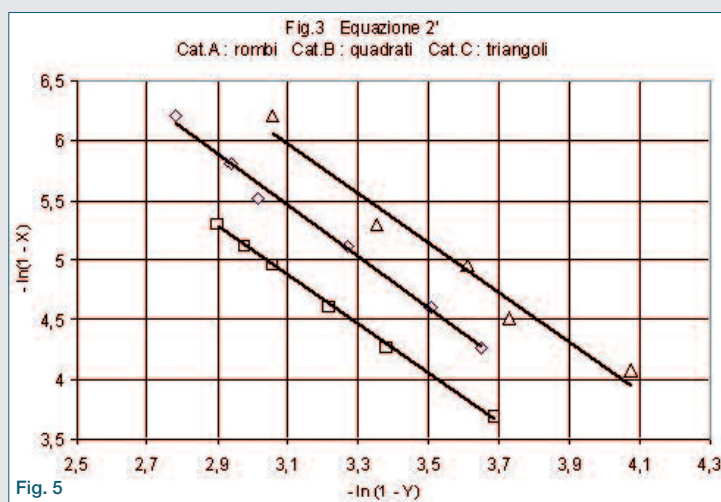
A parte le differenze nelle proporzioni relative dei componenti, i catalizzatori di ossiclorurazione sono costituiti essenzialmente da CuCl_2 supportato su allumina, quest'ultima di caratteristiche adatte all'impiego in reattori

a letto fluido (morfologia, granulometria, resistenza all'urto e all'abrasione). Su tali catalizzatori, il meccanismo di reazione comunemente riportato ed accettato nella letteratura scientifica [2-6] è illustrato nello schema di Fig. 4. Secondo tale schema, C_2H_4 reagisce con cloruro rameico (CuCl_2) per formare DCE e cloruro rameoso (CuCl). Questo viene ossidato da ossigeno (aria) per formare ossicloruro rameico CuCl-O-CuCl il quale, a sua volta, reagisce con HCl per riformare il cloruro rameico di partenza. La simultanea reazione di C_2H_4 con l'ossicloruro rameico è all'origine della formazione degli ossidi di carbonio, COx.

Assumendo le seguenti ipotesi:

- reazioni del 1°ordine rispetto sia ai reagenti che alle specie catalitiche;
- ossidazione di Cu(I) da parte di O_2 molto più veloce della reazione di riduzione di Cu(II) da parte di C_2H_4 (Cu nel catalizzatore sempre in forma ossidata);
- ossidazione di C_2H_4 a COx molto più lenta della reazione di formazione di DCE (selettività a DCE molto più elevata della combustione).

Un'analisi cinetica riportata in dettaglio nell'Appendice II di [1] ha con-



dotto alla seguente equazione integrata per la conversione di HCl:

$$\ln(1-X) + Kcl/Kd \cdot \ln(1 - R \cdot X) = -C \quad (2)$$

con Kcl e Kd costanti cinetiche delle reazioni riportate in Fig. 4 e C un parametro costante a condizioni costanti di temperatura, pressione e tempo di contatto. È il secondo termine dell'eq. 2 a determinare la diminuzione di conversione di HCl quando si aumenta R, cioè il rapporto di alimentazione HCl/C₂H₄, diminuzione la cui entità è tanto minore quanto più piccolo è il valore di Kcl/Kd.

La verifica sperimentale di questa equazione cinetica è stata eseguita misurando resa DCE e conversione HCl ottenute operando a temperatura, pressione e tempo di contatto costanti, con rapporti di R variabili. Infatti, sostituendo RX con Y secondo la (1), si ottiene:

$$\ln(1-X) + Kcl/Kd \cdot \ln(1-Y) = -C \quad (2')$$

Tab. 1 - Parametri cinetici

Catalizzatori	A	B	C
Kcl/Kd	2,0	2,0	2,0
C	11,5	11,0	12,0

Il plot di $\ln(1-X)$ vs. $\ln(1-Y)$ riportato in Fig. 5 per 3 tipici catalizzatori, A e B commerciali e C in studio, è risultato linea-

re ed ha consentito di ricavare per ciascuno i valori dei parametri cinetici Kcl/Kd (dalla pendenza) e C (dall'intercetta). Tali valori sono riportati in Tab. 1. Nella Fig. 6 sono riportati, come linee, gli andamenti di Y ed X in funzione di R calcolati utilizzando l'eq. 2' e i parametri cinetici di Tab. 1, e, come punti, i valori di Y ed X sperimentali. L'accordo è soddisfacente e supporta la sostanziale correttezza del meccanismo e dello schema cinetico ipotizzati. Si era così individuata l'origine del primo degli inconvenienti segnalati, la diminuzione della conversione X dell'HCl al crescere di R ed in conseguenza il criterio per attenuarne l'entità: aumentare la reattività del CuCl₂ nei confronti di C₂H₄ a formare DCE. Una possibile via per diminuire il rapporto Kcl/Kd, cioè l'incremento della temperatura di reazione, comporta anche un aumento di Kco/Kd con conseguente aumento della reazione di ossidazione a COx e, in più, della reazione di sovraclorurazione, con diminuzione del titolo del DCE grezzo e pertanto non è risultata praticabile.

Fluidinamica di catalizzatori a base di CuCl₂ su Al₂O₃

Le anomalie di comportamento fluidodinamico dei catalizzatori di ossiclorurazione in uso a quel tempo ad elevati valori di R si manifestavano:

- nei reattori industriali: non isotermità in seno al letto catalitico, instabilità di densità ed altezza del letto, elevate perdite di fini del catalizzatore dalla testa dei cicloni che, nel caso in cui non si provvedeva tempestivamente a modificare la situazione, costringevano alla fermata dell'impianto e all'ispezione e pulizia dei cicloni;
- in reattori pilota costruiti in vetro in modo da consentirne l'ispezione visiva: un graduale incremento delle dimensioni delle bolle di gas sino al limite della sezione del reattore con formazione a quel punto di una successione di slugs di catalizzatore (slugging) seguita subito dopo dal repentino e completo trascinarsi del catalizzatore fuori dal reattore.

Risultava così evidente che ad elevati valori di R il catalizzatore perde quelle caratteristiche di free flowing richieste per un corretto funzionamento fluidodinamico, ma, diversamente da quanto accade per altri tipi di catalizzatori, in cui tale fenomeno è irreversibile in quanto dovuto ad intervenute modifiche non più eliminabili, nel caso del catalizzatore di ossiclorurazione era sufficiente ridurre il valore di R per ripristinare le normali condizioni di fluidizzazione, ovviamente a prezzo di una diminuzione della resa Y secondo l'eq. 1.

L'aumento di R sembrava così indurre nel catalizzatore una qualche modifica, di tipo reversibile, tale che le particelle del catalizzatore tendono ad incollarsi fra loro (sticking) perdendo così le loro caratteristiche di free flowing. Dei due componenti catalitici, l'Al₂O₃ non subisce sostanziali modifiche al variare di R, mentre, secondo il meccanismo e l'analisi cinetica sopra illustrati, il Cu varia ciclicamente da specie clorurate (CuCl₂) a specie ossigenate (CuCl-O-CuCl) per reazione con C₂H₄ e poi con O₂ e di nuovo a specie clorurate per reazione con HCl. L'analisi cinetica indica che il rapporto tra specie clorurate e specie ossigenate in equilibrio nel catalizzatore, dato da Kcl/Kd · R, aumenta al crescere del rapporto HCl/C₂H₄.

FLASHBACK RIVISITANDO

Si è allora assunta come ipotesi che responsabile della tendenza allo sticking fosse il Cu nella sua forma clorurata, predominante ad elevati valori di R. D'altra parte a determinare il fenomeno dello sticking dovrebbe essere coinvolta essenzialmente la zona di contatto tra i granuli del catalizzatore, cioè la superficie esterna del granulo.

Nella letteratura scientifica e brevettale erano apparsi studi volti a chiarire l'importanza, sotto l'aspetto cinetico, della distribuzione del CuCl_2 in seno al granulo di catalizzatore, ricavata, quest'ultima, utilizzando la tecnica della sonda elettronica (electron probe).

Un esempio è illustrato dalla Fig. 7, dove il profilo di concentrazione di Cu è riportato in funzione della distanza dal centro verso la superficie esterna del granulo. In un catalizzatore convenzionale (tipo A) la concentrazione cresce sino ad assumere un valore massimo sulla superficie esterna: una tale distribuzione è spiegabile con un effetto di tipo cromatografico, cioè l'adsorbimento di Cu da parte dell' Al_2O_3 decrescente dalla superficie esterna verso il centro, durante la penetrazione della soluzione del CuCl_2 all'interno del granulo nel corso dell'impregnazione.

Per ottenere una distribuzione più uniforme erano state suggerite speciali procedure preparative quali, ad esempio, l'esecuzione dell'impregnazione in un letto fluido di Al_2O_3 , che riducevano tale effetto, come è evidente dal secondo profilo della stessa figura (tipo B). Questi due tipi di profilo, caratteristici di catalizzatori da noi sperimentati nella reazione di ossiclorurazione sia in impianto pilota che in reattori industriali, avevano mostrato gli inconvenienti fluidodinamici dianzi segnalati, in misura più rilevante il primo (tipo A) e in misura ridotta, ma pur sempre limitante al fine di ottenere elevate rese in DCE, il secondo (tipo B).

Queste differenze e la sopracitata considerazione che nello sticking dovesse essere coinvolta esclusivamente la superficie esterna del granulo, ci indusse così a cercare una via chimica che consentisse di realizzare non tanto una distribuzione uniforme all'interno quanto una superficie esterna del granulo il più possibile povera di Cu (tipo quella corrispondente al tipo C della Fig. 7), in modo che, anche

quando presente nella forma clorurata prevalente ad elevati valori di R, la tendenza allo sticking da parte del granulo risultasse drasticamente ridotta.

Screening, ottimizzazione, verifica e sviluppo del nuovo catalizzatore

È stato così necessario modificare il catalizzatore a base di $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ introducendo nella formulazione uno o più additivi che agissero:

- da competitori nei confronti di CuCl_2 all'adsorbimento sulla superficie di Al_2O_3 in modo da ottenere una superficie esterna del granulo di catalizzatore il più possibile povera di Cu e diminuire così la tendenza allo sticking ad elevati valori di R;

e, possibilmente,

- da promotori della reazione di ossiclorurazione, diminuendo cioè il rapporto Kcl/Kd , per aumentare X, la conversione di HCl.

Nella selezione di additivi efficaci sotto il primo aspetto, si adottò un semplice e rapido criterio di screening preliminare. Una soluzione acquosa contenente CuCl_2 e addizionata di quantità variabili di un additivo candidato MexCly veniva posta in contatto, in largo eccesso rispetto al volume dei pori del supporto, con Al_2O_3 . Dopo filtrazione, la soluzione veniva analizzata colorimetricamente per il contenuto di Cu, che risultava ovviamente tanto maggiore quanto più efficace era stata l'azione di contrasto di MexCly all'adsorbimento di CuCl_2 sulla superficie di Al_2O_3 . In tal modo si potevano rapidamente individuare il tipo e la quantità di additivo ottimali da utilizzare nella formulazione del catalizzatore modificato.

Al fine di verificare l'effettiva diminuzione del tenore in Cu sulla superficie esterna del granulo, si fece ricorso alla tecnica XPS (Xray Photoemission Spectroscopy) impiegata in opportune condizioni atte a rivelare il Cu a profondità dell'ordine degli Å (10^{-10} m) dalla superficie di un solido. Poiché il diametro medio dell'allumina utilizzata era dell'ordine dei micron (10^{-6} m), la misura interessava solo 1 decimillesimo delle dimensioni del granulo e pertanto era indicativa della situazione nelle immediate vicinanze della superficie esterna.

I risultati dello screening e delle misure XPS si dimostrarono in ottima correlazione nel senso che le additivazioni che avevano esibito una forte azione di contrasto all'adsorbimento di CuCl_2 erano in corrispondenza, sia qualitativa che quantitativa, con catalizzatori caratterizzati da un minor tenore di Cu sulla superficie esterna misurato via XPS. Furono così esaminati, a rapporti variabili rispetto a CuCl_2 , una serie di additivi, quali NaCl, KCl, LiCl, CaCl_2 , MgCl_2 , BaCl_2 ed infine HCl la cui azione di contrasto è risultata di gran lunga la più efficace. Dallo screening preliminare e dalle successive conferme a mezzo di misure XPS, la scelta degli additivi è stata infine ristretta ad HCl e MgCl_2 , singolarmente o in combinazione, ciascuno in un range definito di rapporti rispetto a CuCl_2 .

Le concentrazioni di Cu alla superficie esterna, misurata via XPS, dei 3 tipi di catalizzatori, il primo convenzionale (Cat. A), il secondo preparato per impregnazione a letto fluido (Cat. B) e il terzo modificato

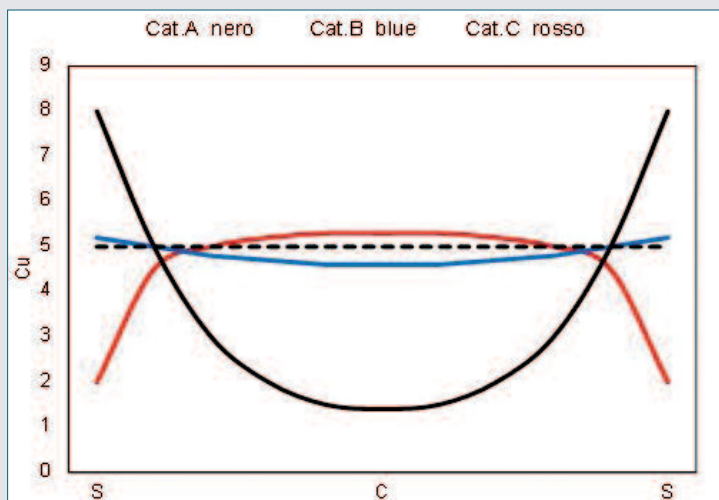


Fig. 7 - Profili di concentrazione di Cu

Tab. 2 - Risultati delle prove di ossiclorurazione in impianto pilota

Temperatura : 220°C		Pressione : 3,0 ate		Tempo di contatto : 25 s		
Catalizzatore	R	X%	Y%	Titolo DCE%	Y _{EDCpuro} %	Fluidizzazione
A	0,940	99,8	93,8	99,3	93,1	Ottima
	0,950	99,7	94,7	99,1	93,8	Buona
	0,955	99,6	95,1	99,1	94,2	Scarsa
	0,968	99,4	96,2	99,1	95,3	Sticking
	0,980	99,0	97,0	90,0	87,3	Slugging
	0,988	98,6	97,4	99,0	96,4	Slugging
B	0,950	99,5	94,5	99,2	93,7	Ottima
	0,955	99,4	94,9	99,1	94,0	Ottima
	0,960	99,3	95,3	99,1	94,4	Ottima
	0,970	99,0	96,0	99,1	95,1	Ottima
	0,980	98,6	96,6	99,0	95,6	Buona
	1,000	97,5	97,5	99,0	96,5	Scarsa
C	0,955	99,8	95,3	99,4	94,7	Ottima
	0,970	99,5	96,5	99,3	95,8	Ottima
	0,980	99,3	97,3	99,4	96,7	Ottima
	0,988	98,9	97,6	99,3	96,9	Ottima
	1,000	98,3	98,3	99,1	97,4	Ottima
	1,100	Solo per verificare la fluidizzazione				Ottima

con le additivazioni anzidette (Cat. C), sono risultate rispettivamente doppia, pari e metà del valore della concentrazione media di Cu presente nel granulo, in sostanziale accordo con i profili di Fig. 7.

Conclusioni

A questo punto era necessaria la verifica finale del catalizzatore additivato sia per quanto riguarda le sue prestazioni catalitiche in termini di resa Y e conversione X, sia per il suo comportamento fluidodinamico a valori elevati di R. Questa verifica è stata eseguita in un reattore pilota in vetro di sicurezza di diametro 5 cm ed altezza 300 cm in grado di operare a temperature sino a 300 °C e pressioni sino a 5 atm e i risultati posti a confronto con gli altri due catalizzatori commerciali nella Tab. 2:

- il catalizzatore A ha un limite superiore per R di 0,95. Oltre questo valore le anomalie di fluidizzazione diventano sempre più evidenti sino a determinare lo slugging del letto: il valore massimo di resa Y ottenibile è 94,8% con conversione X del 99,7%;
- con il catalizzatore B, le anomalie di fluidizzazione insorgono a più elevati valori di R per cui si può operare sino a 0,97 ottenendo una resa Y del 95,7 con conversione X del 99%;
- queste anomalie di fluidizzazione non si verificano con il catalizzatore C sino a valori di R di 1,1, condizione questa non attuabile in

impianto per il valore troppo basso di conversione X di HCl, ma sperimentata solo per verificare l'assenza di sticking in condizioni estreme. A valori di R = 0,985 si ottengono conversioni X di HCl del 99 e rese Y in DCE del 97,5 %. In conclusione, tenendo conto del titolo, i risultati espressi in termini di resa in DCE puro:

Catalizzatori	A	B	C
Y DCE puro (%)	93,9	94,7	96,8

indicano che il catalizzatore C, assicurando un comportamento esente dagli inconvenienti di tipo fluidodinamico sopra segnalati, consente un miglioramento di 2-3 punti percentuali di resa in DCE rispetto agli altri catalizzatori.

Dopo un test di durata in impianto pilota per accertare la stabilità nel tempo delle prestazioni, il catalizzatore C è stato successivamente provato con pieno successo in un reattore a letto fluido industriale da 250 kt/a DCE dove ha fornito risultati in linea con quelli ottenuti in impianto pilota a pari condizioni di temperatura, pressione, tempo di contatto e rapporto di alimentazione R.

Il nuovo catalizzatore era così pronto per iniziare il suo sviluppo commerciale, protrattosi poi per più di 25 anni e che perdura ancor oggi. Come annotazione conclusiva, lo stesso agente chimico (HCl), che era stato la causa dei problemi nel comportamento fluidodinamico del catalizzatore quando impiegato in reazione ad elevati rapporti rispetto a C₂H₄, ne aveva ora determinato la definitiva risoluzione quando impiegato in opportuni rapporti rispetto a CuCl₂ nel corso della sua preparazione. Senza le evidenze cinetiche e di tipo strutturale sopra riportate a spiegare ciascuno di tali effetti, un tale duplice comportamento apparirebbe, se non proprio contraddittorio, almeno singolare.

Ringraziamenti: Ad A. Bossi per la supervisione del lavoro sperimentale, ad A. Franzosi per l'esecuzione delle prove in impianto pilota e a F. Garbassi per le caratterizzazioni via XPS dei catalizzatori, tutti dell'Istituto G. Donegani di Novara, a quel tempo Corporate Research Center di Montedison, l'autore rinnova la sua gratitudine.

Bibliografia

- [1] E. Cavaterra, *Hydrocarbon Processing*, Dec. 1988.
- [2] J.A. Allen, A.J. Clark, *J. Appl. Chem. (London)*, 1966, **16**, 327.
- [3] J.A. Allen, A.J. Clark, *Rev. Pure & Applied Chem.*, 1971, **21**, 145.
- [4] N. Todo *et al.*, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1966, **69**, 1463.
- [5] N. Kominani *et al.*, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, 1966, **8**, 27.
- [6] R.P. Arganbright, W.F. Yates, *J. Org. Chem.*, 1952, **27**, 1205.
- [7] E. Cavaterra, Brevetto Italiano 1.142.646 (1981)
- a nome Montepolimeri.
- [8] E. Cavaterra, A. Bossi, Brevetto Italiano 1163160 (1983) a nome Montepolimeri.
- [9] E. Cavaterra, A. Bossi, Brevetto Europeo 119.93 (1984) a nome Montepolimeri.
- [10] E. Cavaterra, A. Bossi, Brevetto USA. 4.587.230 (1986) a nome Montepolimeri.
- [11] E. Cavaterra, A. Bossi, Brevetto USA. 4.871.707 (1989) a nome Montepolimeri.