نانو و صنعت

مجموعه گزارش‌های صنعتی فناوری نانو • گزارش شماره ۲۷۲ حوزه نفت، گاز و پتروشیمی

کاربرد نانوکاتالیست‌های اکسی کلرینا سیون در افزایش کیفیت و بازده تولید PVC

INDnano.ir

ستاد توسعه فناوری‌های نانو و میکرو • www.nano.ir

شناسنامه

ستاد توسعه فناوری‌های نانو و میکرو

گروه رصد و تولید محتوای بخش ترویج صنعتی

طراحی و اجرا: توسعه فناوری مهرویژن

نظارت: داود قرایلو

صندوق پستی: ۳۴۴-۱۴۵۶۵

پست الکترونیک: IND@nano.ir

سال انتشار: ۱۴۰۳

نویسنده: شرکت پیشگامان فناوری دریچه

تلفن: ۰۲۱-۶۳۱۰۰

نمابر: ۰۲۱-۶۳۱۰۶۳۱۰

پایگاه اینترنتی: www.nano.ir

www.INDnano.ir

اینستاگرام نانو و صنعت: @INDnano.ir

فهرست مطالب

فرایند تولید پلی‌وینیل کلرید (PVC) ۳

حجم بازار داخلی و جهانی PVC و مواد اولیه تولید آن ۳

روش‌های تولید مونومر وینیل کلرید (VCM) ۴

نقش نانوکاتالیست در اکسی کلریناسیون اتیلن ۴

نانوکاتالیست‌های بر پایه مس برای اکسی کلریناسیون اتیلن ۵

نقش پایه نانوکاتالیست و پروموتر در عملکرد نانوکاتالیست ۵

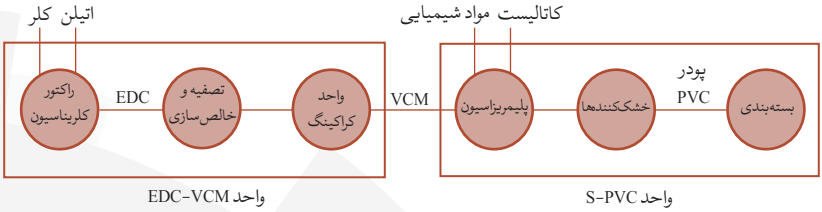
شرکت‌های داخلی تولیدکننده ۷

پی‌نوشت‌ها ۸

منابع ۸

فرایند تولید پلی‌وینیل کلرید (PVC)

اکسی کلریناسیون اتیلن[1]، فناوری کلیدی در تولید مونومر وینیل کلرید (VCM) و تولید پلی‌وینیل کلراید یا همان PVC است. با توجه به تقاضای زیاد برای PVC، اکسی‌کلریناسیون اتیلن یکی از مهم‌ترین فرآیندها در صنعت است. برای تولید PVC ابتدا در واحد EDC-VCM اتیلن دی کلراید (EDC) و سپس وینیل کلراید مونومر (VCM) تولید می‌شود که این دو محصول خوراک تولید PVC هستند. در این واحد، ابتدا کلر با اتیلن در راکتور کلریناسیون واکنش داده و EDC تولید می‌شود. سپس EDC تولیدشده، تصفیه و خالص‌سازی شده و به واحد کراکینگ پمپ می‌شود. در واحد کراکینگ، VCM تولیدشده در اثر انجام واکنش‌های کراکینگ به واحد تصفیه و خالص‌سازی می‌رود. در آنجا تصفیه شده و برای مصارف واحد پی‌وی‌سی ذخیره می‌شود. در واحد S-PVC، خوراک VCM دریافتی از واحد EDC-VCM به همراه یوتیلیتی و مواد شیمیایی و نانوکاتالیست به ناحیه پلیمریزاسیون ارسال، در بخش پلیمریزاسیون، پی‌وی‌سی به روش سوسپانسیون و در راکتورهای پلیمریزاسیون تولیدشده، محلول سوسپانسیون خروجی از راکتور به بخش خشک‌کننده‌ها واردشده، در آنجا آبگیری و به‌وسیله هوای داغ خشک و در نهایت، پودر پی‌وی‌سی تولیدی به بخش بسته‌بندی و انبار منتقل می‌شود (شکل ۱) [۱].



شکل ۱- طرح کلی فرایند تولید PVC [۱].

حجم بازار داخلی و جهانی PVC و مواد اولیه تولید آن

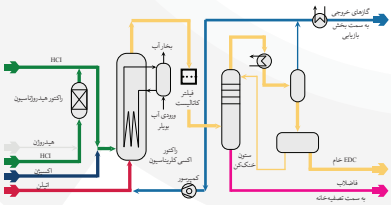
پلی وینیل کلراید (PVC) یکی از متداول‌ترین مواد پلاستیکی و پرمصرف‌ترین پلیمر بعد از پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن است که کاربردهای گسترده‌ای دارد. حوزه‌های کاربرد PVC از صنعت ساختمان تا صنعت الکترونیک و از صنعت داروسازی تا خودروسازی را در برمی‌گیرد. PVC از طریق پلیمریزاسیون مونومر وینیل کلرید (VCM) تولید می‌شود [۲, ۳].

تقاضای زیاد و افزایش مصرف جهانی PVC باعث شده است که VCM یکی از گران‌بهاترین مواد شیمیایی باشد. حجم تولید VCM در جهان ۴۷ میلیون تن است و پیش‌بینی می‌شود که با نرخ رشد سالانه ۴٫۲ درصد تا سال ۲۰۳۲ به میزان ۶۷ میلیون تن برسد. به لحاظ دلاری نیز حجم بازار این ماده ۶۵ میلیارد دلار است که پیش‌بینی می‌شود که تا سال ۲۰۳۲ رشد سالانه ۷ درصد را تجربه کند [۲, ۳].

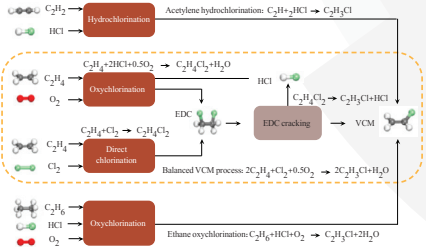
چهار تولیدکننده پی‌وی‌سی در ایران، شرکت‌های پتروشیمی اروند، پتروشیمی بندر امام، پتروشیمی غدیر و پتروشیمی آبادان هستند که در مجموع ۷۴۵ هزار تن ظرفیت تولید دارند و به ترتیب ۴۶ درصد، ۲۳ درصد، ۱۶ درصد و ۱۵ درصد از ظرفیت تولید این محصول در ایران را به خود اختصاص داده‌اند. نیاز داخلی کشور ۴۲۰ هزار تن در سال است و مابقی تولیدات ایران صادر می‌شود [۴, ۵].

روش‌های تولید مونومر وینیل کلرید (VCM)

دو مسیر اصلی وجود دارد که توسط آن VCM به‌صورت صنعتی تولید می‌شود: یکی هیدروکلره کردن مستقیم استیلن و دیگری کراکینگ اتیلن دی کلرید (EDC) است. فرایند کراکینگ EDC توسط کلریناسیون مستقیم یا اکسی کلریناسیون اتیلن (شکل ۲) ایجاد می‌شود. این فرایند با استفاده از هر دو نوع راکتور بستر ثابت و راکتور بستر سیال، انجام می‌شود. ترکیبی از کلریناسیون مستقیم، اکسی کلریناسیون اتیلن و کراکینگ EDC به‌عنوان «فرایند متوازن VCM[۲]» نامیده می‌شود (شکل ۳). در کنار دو مسیر ذکر شده در بالا برای تولید VCM، اکسی کلریناسیون اتان نیز به دلیل مزایای اقتصادی فراوان، بسیار موردتوجه قرار گرفته است اما علیرغم دهه‌ها تلاش گسترده در این زمینه، هنوز نتوانسته است به فرایندی صنعتی تبدیل شود. لازم به ذکر است که بیش از ۹۰ درصد خطوط تولید VCM در سراسر جهان از روش «فرایند متوازن VCM» اقدام به تولید VCM می‌کنند [۶].



شکل ۲- طرح کلی فرایند تولید EDC و VCM [۷].

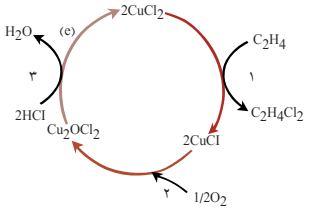


شکل ۳- تولید VCM از طریق سه روش: هیدروکلرینه‌سازی استیلن، کلریناسیون/هیدروکلرینه‌سازی مستقیم اتیلن و اکسی کلریناسیون اتان [۶].

نقش نانوکاتالیست در اکسی کلریناسیون اتیلن

در اوایل سال ۱۹۶۶، Todo، Kurita و Hagiwara کلریدهای فلزی فعال برای فرایند اکسی کلریناسیون اتیلن را کشف کردند. فعالیت نانوکاتالیستی این کاتالیزورها به ترتیب $CrCl_3 > CuCl_2 > FeCl_3 > MnCl_2 > NiCl_2$ بود. با این حال، مشخص شد که $CuCl_2$ نسبت به $CrCl_3$ انتخاب‌پذیری بالاتری را برای تشکیل EDC نشان می‌دهد [۶]. علاوه بر کلریدهای فلزات واسطه، برخی از کلریدهای فلزات نجیب نیز به‌عنوان کاتالیزور برای اکسی کلریناسیون اتیلن با گزینش‌پذیری بالا نسبت به VCM معرفی شده‌اند که می‌توان به، $PdCl_2$، $PtCl_2$، $RhCl_3$ و $RuCl_3$ اشاره کرد. فعالیت این نانوکاتالیست‌ها برای تشکیل VCM به ترتیب $PdCl_2 > RhCl_3 > PtCl_2 > RuCl_3$ است. بالاترین گزینش‌پذیری نسبت به VCM روی نانوکاتالیست‌های حاوی Pd به دست آمد. با این حال، فعالیت نانوکاتالیستی کم در مقایسه با کلرید فلزات واسطه، نقطه‌ضعف این نانوکاتالیست‌ها محسوب می‌شود. به‌طور خلاصه باید گفت که با در نظر گرفتن هم‌زمان دو عامل فعالیت نانوکاتالیستی و گزینش‌پذیری، هیچ کلرید فلزی نمی‌تواند با $CuCl_2$ در تشکیل انتخابی EDC رقابت کند [۶].

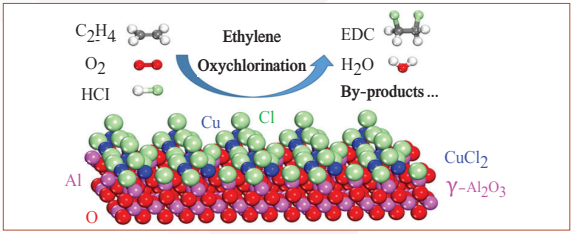
فرایند اکسی کلریناسیون اتیلن در حضور نانوکاتالیست $CuCl_2$ در سه مرحله انجام می‌شود (شکل ۴). در مرحله اول $CuCl_2$ توسط اتیلن کاهش می‌یابد و EDC و CuCl حاصل می‌شود. در مرحله بعد CuCl در حضور اکسیژن، اکسید می‌شود و Cu_2OCl_2 تشکیل می‌دهد. در پایان نیز $CuCl_2$ فعال از طریق هیدروکلرینه‌سازی Cu_2OCl_2 بازتولید می‌شود و برای واکنش‌های نانوکاتالیستی بعدی در دسترس قرار می‌گیرد [۶]



شکل ۴- فرایند اکسی کلریناسیون اتیلن در حضور نانوکاتالیست $CuCl_2$ [۶].

نانوکاتالیست‌های بر پایه مس برای اکسی کلریناسیون اتیلن

مرسوم‌ترین نانوکاتالیست صنعتی بر پایه مس، $CuCl_2/\gamma-Al_2O_3$ است (شکل ۵). این دسته از نانوکاتالیست‌ها از نانوکاتالیست‌های صنعتی هستند که به‌طور گسترده استفاده می‌شوند و تحقیقات قابل‌توجهی برای شناختن ماهیت سایت‌های فعال آن‌ها انجام شده است. این نانوکاتالیست‌ها اغلب با روش نفوذ محلول غلیظ در ساختار پایه نانوکاتالیست تهیه می‌شوند. پس از آغشته‌سازی، نمونه‌ها در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد تحت جریان هوای خشک به مدت ۱۲ ساعت خشک می‌شوند. در این نانوکاتالیست‌ها شش ترکیب حاوی مس به نام‌های پاراتاکامیت ($Cu_2(OH)_3Cl$)، ترکیب سطحی مس-آلومینا[۳]، کوپریک کلرید ($CuCl_2$)، $CuCl_2$ حاوی جای خالی، مس اکسید کلرید (Cu_2OCl_2) و کوپروس کلرید ($CuCl$) تشکیل می‌شود. از میان گونه‌های مشاهده شده در ساختار نانوکاتالیست $CuCl_2/\gamma-Al_2O_3$ کاتیون‌های مس قرار گرفته در ترکیب سطحی مس-آلومینا در فرایند نانوکاتالیستی شرکت نمی‌کنند بنابراین باید از تشکیل چنین ترکیباتی در فرایند تولید نانوکاتالیست جلوگیری کرد. این ترکیب در واقع کاتیون‌های مس هستند که در ساختار آلومینا با کاتیون‌های آلومینیم جایگزین شده‌اند و یا در جای خالی آلومینیم قرار گرفته‌اند. برای کاهش احتمال تشکیل این ترکیب از پروموترها[۴] بهره گرفته می‌شود. در ادامه نقش پروموترها و پایه نانوکاتالیست بر فعالیت نانوکاتالیستی مواد فعال، بررسی خواهد شد [۶, ۸].



شکل ۵- طرح کلی نانوکاتالیست $CuCl_2/\gamma-Al_2O_3$ و واکنش شیمیایی اکسی کلریناسیون اتیلن [۶].

نقش پایه نانوکاتالیست و پروموتر در عملکرد نانوکاتالیست

علاوه بر ماده فعال دو عامل مهم دیگر بر عملکرد نانوکاتالیست در واکنش اکسی کلریناسیون اتیلن تأثیر گذارند: پایه نانوکاتالیست و پروموتر. به‌عبارت‌دیگر دو راهکار عمده برای بهینه‌سازی خواص اکسایشی و کاهشی نانوکاتالیست تغییر در پایه نانوکاتالیست و افزودن پروموترهای مناسب است.

پایه نانوکاتالیست‌های مختلفی برای نانوکاتالیست اکسی کلریناسیون اتیلن به کار رفته است که می‌توان به آلومینا، سیلیکا، زئولیت و کربن فعال، اشاره کرد. برهم‌کنش میان $CuCl_2$ و سطح پایه نانوکاتالیست یکی از عوامل مهم در فرایند نانوکاتالیستی است که بر فعالیت نانوکاتالیستی، انتخاب‌پذیری و پایداری نانوکاتالیست تأثیر شگرفی دارد. به‌عنوان مثال در زمینه پایداری، هر چه برهم‌کنش میان پایه نانوکاتالیست و $CuCl_2$ قوی‌تر باشد، پایداری نانوکاتالیست افزایش می‌یابد. میزان برهم‌کنش میان ماده فعال و پایه نانوکاتالیست در جدول ۱ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، قوی‌ترین اتصال میان $CuCl_2$ و پایه نانوکاتالیست برای $\gamma-Al_2O_3$ مشاهده می‌شود و یکی از دلایل صنعتی شدن نانوکاتالیست‌های $CuCl_2/\gamma-Al_2O_3$ نیز همین موضوع است [۶].

جدول ۱- میزان برهم‌کنش میان ماده فعال و انواع مختلف پایه نانوکاتالیست [۶]

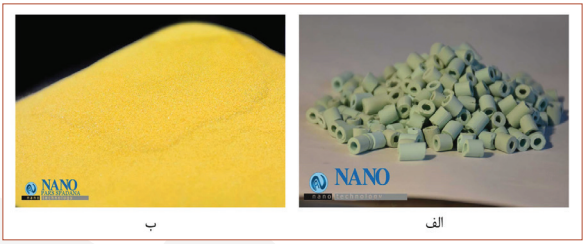
پایه نانوکاتالیست	قدرت برهم‌کنش با $CuCl_2$	توضیحات
$\gamma-Al_2O_3$	قوی	$CuCl_2$ به‌صورت جزئی بعد از شستشو با استون از روی سطح پایه نانوکاتالیست، شسته می‌شود.
TiO_2	نسبتاً قوی	$CuCl_2$ به‌صورت جزئی بعد از شستشو با استون از روی سطح پایه نانوکاتالیست، شسته می‌شود ولی مقدار آن از $\gamma-Al_2O_3$ بیش‌تر است.
$\alpha-Al_2O_3$	نسبتاً ضعیف	$CuCl_2$ بر روی سطح پایه نانوکاتالیست پایدار نیست و به‌صورت ذراتی روی سطح قرار می‌گیرد که به‌راحتی با استون، شسته می‌شوند.
SiO_2	ضعیف	

نانوکاتالیست $CuCl_2/\gamma-Al_2O_3$ در کنار کارآمدی بالا که در وقوع واکنش اکسی کلریناسیون اتیلن از خود نشان داده است در حالت عادی به‌سرعت غیرفعال می‌شود. غیرفعال شدن این نانوکاتالیست دو دلیل عمده دارد؛ نخست آنکه ذرات $CuCl_2$ کلوخه‌ای می‌شوند و دیگر آن‌که طی واکنش تبخیر می‌شوند و دیگر نمی‌توانند مورداستفاده قرار گیرند. برای جلوگیری از غیرفعال شدن نانوکاتالیست از پروموترها کمک گرفته می‌شود. پروموترها علاوه بر افزایش فعالیت نانوکاتالیست، پایداری آن را نیز افزایش می‌دهند. همان‌طور که پیشتر گفته شد در تولید نانوکاتالیست $CuCl_2/\gamma-Al_2O_3$ باید از تشکیل ترکیبات سطحی مس-آلومینا جلوگیری کرد. یکی از نقش‌های پروموترها همین مسئله است. پروموترها در رقابت با کاتیون مس، جاهای خالی آلومینیم در ساختار آلومینا را پر می‌کنند و از تشکیل این ترکیبات مضر جلوگیری می‌کنند. از این رو مقدار بیشتری ماده فعال برای ایفای نقش در واکنش نانوکاتالیستی در دسترس خواهد بود. هم‌چنین حضور پروموترها موجب می‌شود که از کلوخه‌ای شدن ذرات $CuCl_2$ بر روی سطح آلومینا جلوگیری شود. دسته دیگری از پروموترها هستند که در ترکیب با مس، کمپلکس فعال به لحاظ نانوکاتالیستی تشکیل می‌دهند و از این طریق نرخ انجام واکنش نانوکاتالیستی را افزایش می‌دهند. به‌عنوان جمع‌بندی باید گفت که به لحاظ عملکرد، پروموترها یا از طریق تشکیل ترکیبات فعال، نرخ واکنش نانوکاتالیستی را افزایش می‌دهند و یا از تشکیل ترکیبات مس-آلومینا غیرفعال جلوگیری می‌کنند و از این طریق میزان فعالیت نانوکاتالیستی را افزایش می‌دهند [۶, ۷].

پروموترها به سه دسته فلزات قلیایی (Li، Na، K و Cs)، فلزات قلیایی خاکی (Sr، Ca، Mg و ...) و فلزات خاکی کمیاب (Pr، Ce، La و ...) تقسیم می‌شوند. با توجه به تعداد پروموترهای استفاده‌شده در یک نانوکاتالیست، نانوکاتالیست‌های $CuCl_2/\gamma-Al_2O_3$ به سه دسته تک پروموتر، دو پروموتر و چند پروموتر[۵]، نام‌گذاری می‌شوند. با توجه به مکانیزم‌های نقش‌آفرینی پروموترها، نانوکاتالیست‌های صنعتی موجود در جهان از نوع دو پروموتر یا چند پروموتر هستند که هم‌زمان از هر دو مکانیزم برای افزایش فعالیت نانوکاتالیستی و پایداری، بهره می‌برند [۶].

شرکت‌های داخلی تولیدکننده

شرکت دانش‌بنیان نانو پارس اسپادانا، موفق به تولید دانش فنی ساخت نانوکاتالیست‌های مورداستفاده در واحدهای تولید مواد اولیهٔ PVC شده است. این نانوکاتالیست‌ها در حال حاضر با نام تجاری OxyPars در دو نوع مناسب برای راکتورهای بستر ثابت (کد محصول O2A-HE) و مناسب برای راکتورهای بستر سیال به بازار عرضه می‌شوند (شکل ۶) و نسبت به نمونه‌های مشابه خارجی هزینهٔ بسیار کمتری دارند [۹].



ب الف

شکل ۶- نانوکاتالیست EDC شرکت نانوپارس اسپادانا در دو نوع (الف) بستر ثابت و (ب) بستر سیال [۹].

خواص این نانوکاتالیست‌ها در جدول ۲ آمده است. این ماده در پتروشیمی اروند، آبادان، غدیر، شیمی تکس آریا، بندر امام و چند شرکت خصوصی مورداستفاده قرار گرفته است. پایهٔ اصلی این نانوکاتالیست، گاما آلومینای نانوحفره است. دانش تولید این نانوکاتالیست توسط شرکت نانوپارس اسپادانا در درون کشور بومی شده است [۹, ۱۰].

جدول ۲- خواص نانوکاتالیست‌های EDC شرکت نانوپارس اسپادانا [۹]

Parameter/Unit		O1B1	O1A1	O1A4	O1B4	O2A-HE
Surface Area (m^2/g)		120-180	100-160	110-150	110-150	120-180
Al_2O_3 (%wt)		Balance	Balance	Balance	Balance	Balance
Cu (%wt)		9-13	3.5-4.2	4-4.5	10-13	4-10
Prometers (%wt)		Variant	Variant	Variant	Variant	Variant
Form		Semi spherical powder	Micro spherical powder	Micro spherical powder	Micro spherical powder	Hollow Cylinderical
Particle size (%wt)	<30 (µm)	7	15	15	7	Length 7-5mm
	30-120 (µm)	85	82	82	85	Outside D: 5mm
	>120 (µm)	8	3	3	8	Inside D: 2mm

با توجه به کاربرد PVC در کشور در صنایع مختلف، تأمین مادهٔ اولیهٔ آن یعنی EDC ضروری است. اما از زمان تحریم‌ها، نانوکاتالیست اکسی‌کلراسیون به کشور فروخته نشد و واحدهای تولید EDC را دچار مشکل کرد. این امر علاوه بر ایجاد مشکل کمبود میزان تولید EDC، کاهش کیفیت محصول، به دلیل مستعمل بودن نانوکاتالیست‌ها نیز را در پی داشت که با بومی‌سازی این نانوکاتالیست، علاوه بر حل مشکل تأمین این نانوکاتالیست، افزایش بازده و کیفیت EDC تولیدی و در نتیجه PVC را در پی داشته است. کاهش هزینهٔ تولید نانوکاتالیست که قطعاً بر کاهش قیمت EDC تولیدی اثر دارد، از دیگر فواید اصلی اجرای این طرح است [۱۰].

گفتنی است که پودر گاما آلومینا نانوساختار و نانوکاتالیست‌های دی هیدروژناسیون و نانوکاتالیست‌های گوگردزدایی از دیگر محصولات شرکت نانو پارس اسپادانا هستند که دارای گواهینامه نانومقیاس از واحد ارزیابی محصولات ستاد توسعه فناوری نانو و میکرو بوده و به صنایع کشور ارائه شده‌اند [۱۰].

پی‌نوشت‌ها

۱ Ethylene Oxychlorination
۲ Balanced VCM Process
۳ Copper Alumina Surface Species
۴ Promoters
۵ Single-, Bi-, and Multi-Promoter

منابع

۱ Wikiplast, "https://wikiplast.ir/news/13529; ۴ شرکت بیش از یک درصد PVC دنیا را در ایران تولید می‌کنند," ۱۴۰۱.

۲ GlobalMarketsInsights, "https://www.gminsights.com/industry-analysis/vinyl-chloride-monomer-vcm-market," 2023.

۳ ChemAnalyst, "https://www.chemanalyst.com/industry-report/vinyl-chloride-monomer-market-2885," 2024.

۴ EnigmaInvestingCo, "https://enigma.ir/blog/pvc-industry/," 1400.

۵ جهان-صنعت, "yun.ir/w7yj75; جهان صنعت: ظرفیت‌ها و چالش‌های صنعت پی وی سی در ایران," ۲۰۲۲.

۶ H. Ma, Y. Wang, Y. Qi, K. R. Rout, and D. Chen, "Critical Review of Catalysis for Ethylene Oxychlorination," ACS Catalysis, vol. 10, pp. 9299-9319, 2020/08/21 2020.

۷ G. H. Young, J. A. Cowfer, and V. J. Johnston, "Catalyst and process for oxychlorination of ethylene to EDC," ed: Google Patents, 1994.

۸ Z. Vajglová, N. Kumar, K. Eränen, M. Peurla, D. Y. Murzin, and T. Salmi, "Ethene oxychlorination over CuCl2/γ-Al2O3 catalyst in micro- and millistructured reactors," Journal of Catalysis, vol. 364, pp. 334-344, 2018/08/01/ 2018.

۹ NanoPS, "https://fa.nanops.co/product/category/5-Oxychlorination," 2023.

۱۰ Nanoproduct, "https://nanoproduct.ir/news/57496; دستیابی به دانش فنی تولید نانوکاتالیست مورد نیاز صنایع تولید PVC," ۱۳۹۵.