



# کاربرد نانوکاتالیست‌های اکسی کلریناسیون در افزایش کیفیت و بازده تولید PVC



## شناسنامه

### ستاد توسعه فناوری‌های نانو و میکرو

گروه رصد و تولید محتوای بخش ترویج صنعتی

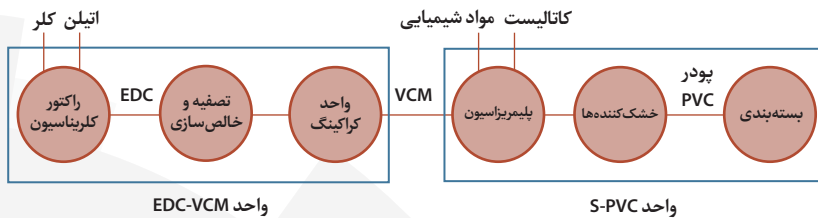
طراحی و اجرا:	توسعه فناوری مهرویژن	تلفن:	۰۲۱-۶۳۱۰۰
نظارت:	داود قزایلو	نمابر:	۰۲۱-۶۳۱۰۶۳۱۰
صندوق پستی:	۱۴۵۶۵-۳۴۴	پایگاه اینترنتی:	www.nano.ir
پست الکترونیک:	IND@nano.ir		www.INDnano.ir
سال انتشار:	۱۴۰۳		
نویسنده:	شرکت پیشگامان فناوری دریچه	اینستاگرام نانو و صنعت:	@INDnano.ir

## فهرست مطالب

- ۳ فرایند تولید پلی‌وینیل کلرید (PVC).....
- ۳ حجم بازار داخلی و جهانی PVC و مواد اولیه تولید آن.....
- ۴ روش‌های تولید مونومر وینیل کلرید (VCM).....
- ۴ نقش نانوکاتالیست در اکسی کلریناسیون اتیلن.....
- ۵ نانوکاتالیست‌های بر پایه مس برای اکسی کلریناسیون اتیلن.....
- ۵ نقش پایه نانوکاتالیست و پروموتور در عملکرد نانوکاتالیست.....
- ۷ شرکت‌های داخلی تولیدکننده.....
- ۸ پی‌نوشت‌ها.....
- ۸ منابع.....

## فرایند تولید پلی‌وینیل کلراید (PVC)

اکسی کلریناسیون اتیلن، فناوری کلیدی در تولید مونومر وینیل کلراید (VCM) و تولید پلی‌وینیل کلراید یا همان PVC است. با توجه به تقاضای زیاد برای PVC، اکسی کلریناسیون اتیلن یکی از مهم‌ترین فرایندها 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 تولید شده، تصفیه و خالص‌سازی شده و به واحد کراکینگ پمپ می‌شود. در واحد کراکینگ، VCM تولید شده 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 تولید شده، محلول سوسپانسیون خروجی از راکتور به بخش خشک‌کننده‌ها وارد شده، در آنجا آگیری و به وسیله 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 و مواد اولیه تولید آن

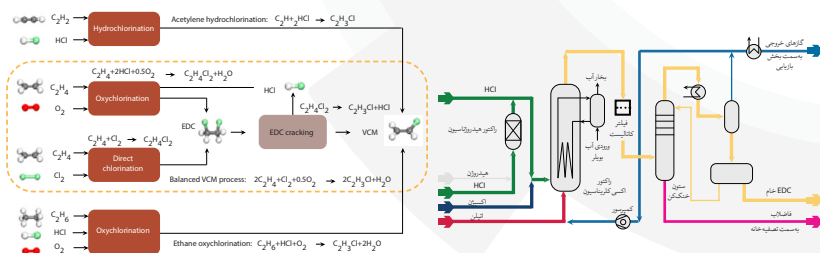
پلی‌وینیل کلراید (PVC) یکی از متداول‌ترین مواد پلاستیکی و پر مصرف‌ترین پلیمر بعد از پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن است که کاربردهای گسترده‌ای دارد. حوزه‌های کاربرد PVC از صنعت ساختمان تا صنعت الکترونیک و از صنعت داروسازی تا خودروسازی را در برمی‌گیرد. PVC از طریق پلیمریزاسیون مونومر وینیل کلراید (VCM) تولید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

تقاضای زیاد و افزایش مصرف جهانی PVC باعث شده است که VCM یکی از گران‌بهارترین 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 به صورت صنعتی تولید می‌شود: یکی هیدروکلرینه 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 به عنوان «فرایند متوازن VCM» 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 مورد توجه 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].



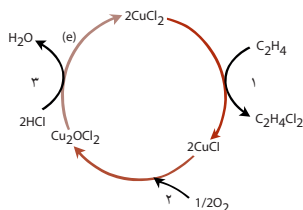
شکل ۳- تولید VCM از طریق سه روش: هیدروکلریناسیون استیلن، کلریناسیون/هیدروکلریناسیون مستقیم اتیلن و اکسی کلریناسیون اتان [۶].

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

## نقش نانوکاتالیست در اکسی کلریناسیون اتیلن

در اوایل سال ۱۹۶۶، Hagiwara و Todo، Kurita، فلزی فعال برای فرایند اکسی کلریناسیون اتیلن را کشف کردند. فعالیت نانوکاتالیستی این کاتالیزورها به ترتیب  $\text{NiCl}_2 > \text{MnCl}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{CuCl}_2 > \text{CrCl}_3$  بود. با این حال، مشخص شد که  $\text{CuCl}_2$  نسبت به  $\text{CrCl}_3$  انتخاب پذیری بالاتری را برای تشکیل EDC نشان می‌دهد [۶]. علاوه بر کلریدهای فلزات واسطه، برخی از کلریدهای فلزات نجیب نیز به عنوان کاتالیزور برای اکسی کلریناسیون اتیلن با گزینش پذیری بالا نسبت به VCM معرفی شده‌اند که می‌توان به  $\text{RhCl}_3$ ،  $\text{PtCl}_2$ ،  $\text{PdCl}_2$  و  $\text{RuCl}_3$  اشاره کرد. فعالیت این نانوکاتالیست‌ها برای تشکیل VCM به ترتیب  $\text{RuCl}_3 > \text{PtCl}_2 > \text{RhCl}_3 > \text{PdCl}_2$  است. بالاترین گزینش پذیری نسبت به VCM روی نانوکاتالیست‌های حاوی Pd به دست آمد. با این حال، فعالیت نانوکاتالیستی کم در مقایسه با کلرید فلزات واسطه، نقطه ضعف این نانوکاتالیست‌ها محسوب می‌شود. به طور خلاصه باید گفت که با در نظر گرفتن هم‌زمان دو عامل فعالیت نانوکاتالیستی و گزینش پذیری، هیچ کلرید فلزی نمی‌تواند با  $\text{CuCl}_2$  در تشکیل انتخابی EDC رقابت کند [۶].

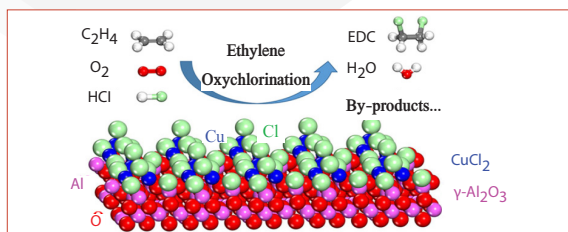
فرایند اکسی کلریناسیون اتیلن در حضور نانوکاتالیست  $\text{CuCl}_2$  در سه مرحله انجام می‌شود (شکل ۴). در مرحله اول  $\text{CuCl}_2$  توسط اتیلن کاهش می‌یابد و EDC و  $\text{CuCl}$  حاصل می‌شود. در مرحله بعد  $\text{CuCl}$  در حضور اکسیژن، اکسید می‌شود و  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  تشکیل می‌دهد. در پایان نیز  $\text{CuCl}_2$  فعال از طریق هیدروکلریناسیون  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  بازتولید می‌شود و برای واکنش‌های نانوکاتالیستی بعدی در دسترس قرار می‌گیرد [۶].



شکل ۴- فرایند اکسی کلریناسیون اتیلن در حضور نانوکاتالیست  $\text{CuCl}_2$  [۶].

### نانوکاتالیست‌های بر پایه مس برای اکسی کلریناسیون اتیلن

مرسوم‌ترین نانوکاتالیست صنعتی بر پایه مس،  $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  است (شکل ۵). این دسته از نانوکاتالیست‌ها از نانوکاتالیست‌های صنعتی هستند که به‌طور گسترده استفاده می‌شوند و تحقیقات قابل توجهی 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 ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد تحت جریان هوای خشک به مدت ۱۲ ساعت خشک می‌شوند. در این نانوکاتالیست‌ها شش ترکیب حاوی مس به نام‌های پاراتاگامیت ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ )، ترکیب سطحی مس-آلومینا<sup>۳</sup>، کوپریک کلرید ( $\text{CuCl}_2$ )،  $\text{CuCl}$ ،  $\text{Cu}_2\text{O}$ ،  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  و کوپروس کلرید ( $\text{CuCl}$ ) تشکیل می‌شود. از میان گونه‌های حاوی جای خالی، مس اکسید کلرید ( $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ ) و کوپروس کلرید ( $\text{CuCl}$ ) مشاهده شده در ساختار نانوکاتالیست  $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  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 پروموتورها<sup>۴</sup> بهره گرفته می‌شود. در ادامه نقش پروموتورها و پایه نانوکاتالیست بر فعالیت نانوکاتالیستی مواد فعال، بررسی خواهد شد [۶، ۸].



شکل ۵- طرح کلی نانوکاتالیست  $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  و واکنش شیمیایی اکسی کلریناسیون اتیلن [۶].

### نقش پایه نانوکاتالیست و پروموتور در عملکرد نانوکاتالیست

علاوه بر ماده فعال دو عامل مهم دیگر بر عملکرد نانوکاتالیست در واکنش اکسی کلریناسیون اتیلن تأثیر گذارند: پایه نانوکاتالیست و پروموتور. به عبارت دیگر دو راهکار عمده برای بهینه‌سازی خواص اکسایشی و کاهش نانوکاتالیست تغییر در پایه نانوکاتالیست و افزودن پروموتورهای مناسب است.

پایه نانوکاتالیست‌های مختلفی برای نانوکاتالیست اکسی کلریناسیون اتیلن به کار رفته است که می‌توان به آلومینا، سیلیکا، ژئولیت و کربن فعال، اشاره کرد. برهم کنش میان  $\text{CuCl}_2$  و سطح پایه نانوکاتالیست یکی از عوامل مهم در فرایند نانوکاتالیستی است که بر فعالیت نانوکاتالیستی، انتخاب پذیری و پایداری نانوکاتالیست تأثیر شگرفی دارد. به عنوان مثال در زمینه پایداری، هر چه برهم کنش میان پایه نانوکاتالیست و  $\text{CuCl}_2$  قوی‌تر باشد، پایداری نانوکاتالیست افزایش می‌یابد. میزان برهم کنش میان ماده فعال و پایه نانوکاتالیست در جدول ۱ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، قوی‌ترین اتصال میان  $\text{CuCl}_2$  و پایه نانوکاتالیست برای  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  مشاهده می‌شود و یکی از دلایل صنعتی شدن نانوکاتالیست‌های  $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  نیز همین موضوع است [۶]. نانوکاتالیست  $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  در کنار کارآمدی بالا که در وقوع واکنش اکسی کلریناسیون اتیلن از خود نشان

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

توضیحات	قدرت برهم کنش $\text{CuCl}_2$ با	
	پایه نانوکاتالیست	
$\text{CuCl}_2$ به صورت جزئی بعد از شست‌وشو با استون از روی سطح پایه نانوکاتالیست، شسته می‌شود.	قوی	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\text{CuCl}_2$ به صورت جزئی بعد از شست‌وشو با استون از روی سطح پایه نانوکاتالیست، شسته می‌شود ولی مقدار آن از $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بیش تر است.	نسبتاً قوی	$\text{TiO}_2$
$\text{CuCl}_2$ بر روی سطح پایه نانوکاتالیست پایدار نیست و به صورت ذراتی روی سطح قرار می‌گیرد که به راحتی با استون، شسته می‌شوند.	نسبتاً ضعیف	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	ضعیف	$\text{SiO}_2$

داده است در حالت عادی به سرعت غیرفعال می‌شود. غیرفعال شدن این نانوکاتالیست دو دلیل عمده دارد؛ نخست آنکه ذرات  $\text{CuCl}_2$  کلوخه‌ای می‌شوند و دیگر آن که طی واکنش تبخیر می‌شوند و دیگر نمی‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. برای جلوگیری از غیرفعال شدن نانوکاتالیست از پروموتورها کمک گرفته می‌شود. پروموتورها علاوه بر افزایش فعالیت نانوکاتالیست، پایداری آن را نیز افزایش می‌دهند. همان‌طور که پیشتر گفته شد در تولید نانوکاتالیست  $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  باید از تشکیل ترکیبات سطحی مس-آلومینا جلوگیری کرد. یکی از نقش‌های پروموتورها همین مسئله است. پروموتورها 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 پروموتورها موجب می‌شود که از کلوخه‌ای شدن ذرات  $\text{CuCl}_2$  بر روی سطح آلومینا جلوگیری شود. دسته دیگری از پروموتورها هستند که در ترکیب با مس، کمپلکس فعال به لحاظ نانوکاتالیستی تشکیل می‌دهند و از این طریق نرخ انجام واکنش نانوکاتالیستی را افزایش می‌دهند. به عنوان جمع‌بندی باید گفت که به لحاظ عملکرد، پروموتورها 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].

پروموتورها به سه دسته فلزات قلیایی (Li، Na، K و Cs)، فلزات قلیایی خاکی (Sr، Ca، Mg و...) و فلزات خاکی

کمیاب (La, Ce, Pr) و ... تقسیم می‌شوند. با توجه به تعداد پروموتورهای استفاده شده در یک نانوکاتالیست، نانوکاتالیست‌های  $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  به سه دسته تک پروموتور، دو پروموتور و چند پروموتور<sup>۵</sup> نام‌گذاری می‌شوند. با توجه به مکانیزم‌های نقش آفرینی پروموتورها، نانوکاتالیست‌های صنعتی موجود در جهان از نوع دو پروموتور یا چند پروموتور هستند که هم‌زمان از هر دو مکانیزم برای افزایش فعالیت نانوکاتالیستی و پایداری، بهره می‌برند [۶].

## شرکت‌های داخلی تولیدکننده

شرکت دانش بنیان نانو پارس اسپادانا، موفق به تولید دانش فنی ساخت نانوکاتالیست‌های مورد استفاده در واحدهای تولید مواد اولیه 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 هزینه بسیار کمتری دارند [۹].



شکل ۶- نانوکاتالیست EDC شرکت نانو پارس 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 مورد استفاده قرار گرفته است. پایه اصلی این نانوکاتالیست، گاما آلومینای نانوحفره است. دانش تولید این نانوکاتالیست توسط شرکت نانو پارس اسپادانا در درون کشور بومی شده است [۹، ۱۰].

جدول ۲- خواص نانوکاتالیست‌های EDC شرکت نانو پارس اسپادانا [۹]

Parameter/Unit	O1B1	O1A1	O1A4	O1B4	O2A-HE
Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	120-180	100-160	110-150	110-150	120-180
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%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 Cylindrical
Particle size (%wt)	<30 (μm)	7	15	15	7
	30-120 (μm)	85	82	82	85
	>120 (μm)	8	3	3	8
					Length 7-5mm Outside D: 5mm Inside D: 2mm

با توجه به کاربرد PVC در کشور در صنایع مختلف، تأمین ماده اولیه آن یعنی EDC ضروری است. اما از زمان تحریم‌ها، نانوکاتالیست اکسی کلریناسیون 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 هزینه 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 نانو ساختار 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 شرکت بیش از یک درصد PVC دنیا را در ایران تولید می‌کنند، «Wikiplast, <https://wikiplast.ir/news/13529>»، 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: ظرفیت‌ها و چالش‌های صنعت پی‌وی‌سی در ایران، «جهان-صنعت»، ۲۰۲۲، [yun.ir/w7y7j75](https://yun.ir/w7y7j75).
- 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 CuCl<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 دستیابی به دانش فنی تولید نانوکاتالیست موردنیاز صنایع تولید پی‌وی‌سی، «Nanoproduct, <https://nanoproduct.ir/news/57496>»، ۱۳۹۵.