

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЕ 1,2-ДИХЛОРПРОПАНА

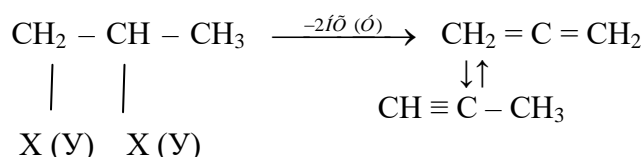
Дж.Ю.Наджафов, Э.А.Гусейнова, К.Ю.Аджамов

Азербайджанская государственная нефтяная академия

Рассмотрена активность натриевых и кальциевых форм цеолитов типа X, керамзита, окиси алюминия, а также промышленных катализаторов ЦЕОКАР-2 и АС-37 в реакции дегидрохлорирования 1,2-дихлорпропана. Наибольшую селективность проявили γ -Al₂O₃, цеолит СаХ и керамзит. Установлено, что образование продуктов уплотнения в процессе реакции приводит к снижению селективности катализатора. Подвергнутые регенерации γ -Al₂O₃, цеолит СаХ, а также керамзит, практически полностью восстанавливают свою активность.

Повышенный интерес к производству аллена (А) и метилацетилену (МА) связан с широким спектром практически полезных свойств этих соединений, которые используются в химической технологии для получения ценных продуктов, применяемых в фармацевтической, пищевой и других отраслях, а также являются компонентами газов, применяемых при резке, сварке, пайке металлов. Аллен может служить исходным сырьем для получения новых видов присадок и добавок к топливам. Упростит и удешевит аллен технологию получения многих традиционных продуктов нефтехимии.

Ежегодно на промышленных производствах окиси пропилена и эпихлоргидрина формируются тысячи тонн не утилизируемых хлор- и кислородсодержащих отходов, представляющих собой, в основном, ди- и трихлорпропаны, хлорпропены, хлорсодержащие эфиры и хлоргидрины. Расширение ассортимента продуктов с полезными свойствами путем использования отходов химической промышленности является актуальной задачей нефтехимии. Эти отходы могут явиться потенциальным сырьем для получения А и МА термическим или каталитическим элиминированием хлористого водорода, воды или других заместителей по схеме:



где: X – Cl; Y – OH или OOCCH₃

Высокая реакционная способность А и МА обусловила их широкое использование в препаративном органическом синтезе [1,2], однако отсутствие доступных методов их получения является единственной причиной, объясняющей отсутствие промышленных процессов на их основе.

Описанные в литературе методы получения углеводородов C₃H₄ (А и МА) базируются, в основном, на термических и каталитических превращениях углеводородов C₃ и C₄ и их галоидопроизводных, од-

нако суммарный выход А и МА не превышает 20%. При каталитическом превращении моно-, ди- и трихлорпропанов на окисных катализаторах [3] и в присутствии водяного пара [4], селективность образования C₃H₄ – углеводородов достигает соответственно, 36 и 48%. Возможно получение А и МА сопряженным дегидрированием пропилена в присутствии перекиси водорода [5]. Процесс отличается высокой селективностью (76%), но выход целевых продуктов не превышает 15%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Представлены результаты исследования реакции дегидрохлорирования 1,2-дихлорпропана (ДХП) в присутствии цеолитных катализаторов катионнообменных форм, оксида алюминия, промышленных катализаторов ЦЕОКАР-2 и АС-37, а также керамзита алюмосиликатной природы.

Эксперименты проводили в паровой фазе при атмосферном давлении на проточной установке со стационарным слоем катализатора при 150-450°C. Газообразные и жидкие продукты элиминирования анализировали методом ГЖХ с детектором по теплопроводности, после нейтрализации и сушки над активной окисью алюминия. Окись алюминия, просеянную через сито с размером ячеек 0,25 -0,5 мм, готовили прокаливанием при 750° С в течение 7 часов и охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры.

В качестве исходного сырья использовали 1,2-дихлорпропан, выделенный ректификацией из хлорорганических отходов

стадии получения хлористого аллила и пропиленхлоргидрина, с чистотой 94-98%.

Нами была изучена активность в реакции дегидрохлорирования ДХП промышленного алюмосиликатного катализатора крекинга АС-37, ЦЕОКАР-2, натриевых и кальциевых форм цеолитов типа X, керамзита, а также окиси алюминия в оптимальных для каждого катализатора условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Продукты термокаталитического превращения 1,2-дихлорпропана представляют собой сложную смесь различных органических соединений, которые при охлаждении до -10°C÷0°C разделяются на две фазы – жидкую и газовую.

В газовой фазе содержатся метан, этилен, пропан, пропилен, аллен, метилацетилен и углеводороды C₄. В жидкой фазе концентрируются непрореагировавшее сырье, изомеры хлорпентанов, а также следовые количества высокомолекулярных продуктов (табл.1).

Таблица 1. Влияние природы катализатора на процесс газофазного превращения 1,2-дихлорпропана

Катализатор	Состав контактного газа, мол.%						
	метан	этилен	пропан	пропилен	аллен	метилацетилен	углеводороды C ₄
ЦЕОКАР-2	2.2	17.1	5.2	43.5	15.4	4.2	12.4
γ Al ₂ O ₃	0.2	26.8	0.9	34.1	5.6	28.5	3.9
АС-37	2.3	20.4	4.1	52.2	12.8	3.2	5.0
NaX	0.5	20.4	19.0	30.3	22.9	5.7	1.2
CaX	0.4	7.1	1.2	48.8	35.9	5.2	1.4
Керамзит	9.7	29.1	1.3	1.2	54.7	5.7	-

Примечание: Температура 400°C. Время контакта 7,4 с.

В таблице 2 приведены данные, характеризующие зависимость степени превращения 1,2-дихлорпропана от природы катализатора.

Таблица 2. Активность катализаторов в реакции дегидрохлорирования ДХП в аллен и метилацетилен

Катализатор	Условия		Степень превращения ДХП, %
	T, °C	τ, с	
ЦЕОКАР-2	400	7.4	32.4
γ – Al ₂ O ₃	400	6.0	38.2
АС – 37	380	7.4	36.4
NaX	380	7.4	39.6
CaX	380	7.4	57.8
Керамзит	400	8.6	38.4

Углеводороды C_3H_4 чрезвычайно активны, (реакционноспособны), что является причиной потери активности катализатора во времени. Чем сильнее кислотность поверхности катализатора, тем быстрее он дезактивируется в результате протекания реакций конденсации ДХП и уплотнения (ПУ). Образующиеся ПУ являются в последующем донорами водорода, гидрирующими А и МА до пропилена и далее до пропана.

Исследованные катализаторы были подвергнуты регенерации кислородом воз

духа. Как видно из данных, приведенных в таблице 3, зауглероженный катализатор СаХ после регенерации не восстанавливает своей первоначальной активности. Вероятно, имеет место гидрохлорирование поверхности катализатора выделяющимся хлористым водородом, образование устойчивых в условиях эксперимента связей атомов хлора с поверхностью и дезактивация центров активных в реакции дегидрохлорирования. Эти выводы согласуются с результатами полученными авторами [6,7] по взаимодействию хлористого водорода с активной окисью алюминия:

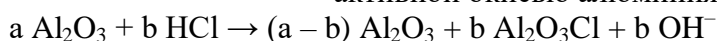


Таблица 3. Содержание А и МА в газовой фазе в реакции дегидрохлорирования ДХП на катализаторах в условиях реакционно-регенеративного цикла.

Катализатор	Содержание А и МА, мол%		
	Свежий катализатор	Отработанный катализатор	Подвергнутый регенерации катализатор
ЦЕОКАР-2	19.6	следы	14.3
$\gamma - Al_2O_3$	34.1	6.1	31.7
АС – 37	16.0	3.4	11.3
NaX	28.6	3.6	22.7
CaX	41.1	4.0-5.0	35.2
CaX после I регенерации	35.2	3.3-3.7	32.4
CaX после II регенерации	32.4	2.5-2.9	20.4
Керамзит	60.0	43.5	58.9
Керамзит после I регенерации	58.9	41.6	36.7
Керамзит после II регенерации	36.7	32.1	35.6

Если $\gamma-Al_2O_3$ после регенерации восстанавливает свою активность, то цеолит СаХ, характеризуется понижением активности в реакции дегидрохлорирования 1,2-дихлорпропана, после каждой регенерации. Это позволяет сделать вывод о том, что при дегидрировании 1,2-дихлорпропана в присутствии СаХ и последующей его регенерации, катализатор претерпевает необратимые изменения, связанные с разрушением его кристаллической структуры.

В то же время керамзит, приготовленный из природных алюмосиликатных глин, высокоселективный по аллену, не теряет своей активности после двух циклов регенерации, хотя потеря активности во времени, менее выраженная, чем на цеолитах, имеет место.

Таким образом, исследование активности промышленного алюмосиликатного катализатора крекинга АС-37, натриевых и кальциевых форм цеолитов типа X, керамзита свежего и после окислительной регенерации кислородом воздуха при 500 °С, а также окиси алюминия в процессе дегидрохлорирования 1,2-дихлорпропана в А и МА, при температуре 150 - 450 °С, показало, что наиболее активными и селективными катализаторами являются $\gamma-Al_2O_3$, цеолит СаХ и керамзит. Процесс, проводимый в присутствии данных катализаторов, характеризуется наилучшими показателями выхода целевой фракции.

Сумма А и МА, получаемых на этих катализаторах, достигает 34,1, 41,1 и 60,7%, соответственно. Подвергнутые регенерации

γ - Al_2O_3 , цеолит CaX и керамзит, практически полностью восстановили свою каталитическую активность (90-98%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Табер А.М., Калечиц И.В. Аллен. М.:Химия. 1975 г. 128с.
2. Велиев М.Г., Гусейнов М.М., Табер А.М. и др. Кумулены. Баку: Элм. 1987 г. 112с.
3. А.с. 1015583 СССР. Б. И. 1983 г. №16.
4. Нагиев Т.М., Агаева С.И., Нагиева З.М.// Азерб. хим. жур. 1981. №3. С. 7.
5. Барвенко В.В., Люшин М.М. и др. //Тез. Докл. IV Всесоюзной конф. Современ. сост. и перспективы развития теоретических основ производства хлорорган. продуктов. Баку. 1985 г. С.167.
6. Трегер Ю.А., Карташов Л.М., Кришталь Н.Ф. Основные хлорорганические растворители. М.: Химия. 1984. С.83.
7. Носков Ю.Г., Клигер Е.Г, Караськова Е.М., Корнеева Г.А.// Рос.хим.ж. 2006. т. L. №4. С.128.

1,2-DİXLORPROPANIN KATALİTİK ELİMİNLƏŞMƏSİ

C.Y.Nəcəfov, E.Ə.Hüseynova, K.Y.Əcəmov

1,2-dixlorpropanın seolit, Al_2O_3 , keramzit, SEOKAR-2 və AC-27 katalizatorlar üzərində dehidroxlorlaşması tədqiq olunmuşdur. CaX seoliti, keramzit və Al_2O_3 yüksək seçiciliyə malik olublar. Katalizatorun səthində alınan sıxlaşma məhsulları prosesin seçiciliyini azaldır. Regenerasiyadan sonra katalizatorun aktivliyi tam bərpa olunur.

CATALYTIC ELIMINATION OF 1,2-DICHLOROPROPANE

J.Y.Najafov, E.A.Huseynova, K.Y.Adjamov

We considered the activity of sodium and calcium forms of zeolites of type X, expanded-clay aggregate, aluminum oxide, as well as industrial catalysts ZEOKAR-2 and AC-37 in the reaction of dehydrochlorination of 1,2-dichloropropane. The greatest selectivity has been shown by γ - Al_2O_3 , zeolite CaX and claydite. It found that the formation of seal cokes in the reaction leads to the reduction of catalyst selectivity. Regenerated γ - Al_2O_3 , zeolite CaX and claydite nearly fully reactivate the activity of catalyst.