УДК 541.128.13; 542.943.7

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПРОЦЕССОВ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ

DEVELOPMENT OF PRINCIPAL TECHNOLOGICAL SCHEMES OF THE PROCESSES OF GENEROGENIC-CATALYTIC OXIDATION OF HYDROCARBONS

Меликова Ирада Гасан кызы
кандидат технических наук,
доцент,
Институт катализа и неорганической химии
имени академика М. Нагиева
Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики, г. Баку
iradam@rambler.ru

Эфенди Ариф Джаваншир оглы
доктор химических наук,
профессор,
Институт катализа и неорганической химии
имени академика М. Нагиева
Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики, г. Баку
iradam@rambler.ru

Айкан Натаван Фахраддин кызы
кандидат химических наук,
доцент,
Министерство науки и образования
Азербайджанской Республики,
Институт катализа и неорганической химии
имени академика М. Нагиева, г. Баку
iradam@rambler.ru

Фараджев Гусейн Мамед оглы
кандидат химических наук,
доцент,
Институт катализа и неорганической химии
имени академика М. Нагиева
Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики, г. Баку
iradam@rambler.ru

Юнусова Фируза Алескер кызы
кандидат химических наук,
доцент,
Институт катализа и неорганической химии
имени академика М. Нагиева
Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики, г. Баку
iradam@rambler.ru

Шабизаде Улькер Шамиль кызы
магистр,
Институт катализа и неорганической химии
имени академика М. Нагиева
Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики, г. Баку
iradam@rambler.ru

Melikova Irada Gasan kyzy
Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor,
Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
named after Academician M. Nagiyev
Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan, Baku
iradam@rambler.ru

Efendi Arif Javanshir oglu
Doctor of Chemical Sciences,
Professor,
Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
named after Academician M. Nagiyev
Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan, Baku
iradam@rambler.ru

Aikan Natavan Fakhraddin kizi
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
named after Academician M. Nagiyev
Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan, Baku
iradam@rambler.ru

Farajev Huseyn Mamed oglu
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
named after Academician M. Nagiyev
Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan, Baku
iradam@rambler.ru

Yunusova Firuza Alesker kyzy
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
named after Academician M. Nagiyev
Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan, Baku
iradam@rambler.ru

Shabizade Ulker Shamil kizi
Master,
Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
named after Academician M. Nagiyev
Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan, Baku
iradam@rambler.ru

Аннотация. Разработаны новые способы и принципиальные технологические схемы гетерогенно-каталитического окисления хлоруглеводородов (ХУ), позволяющие создать безотходную технологию получения ценных полифункциональных соединений, дающих возможность утилизировать отходы производств хлоруглеводородов. Решив при этом важную экологическую проблему – охрану окружающей среды от вредных выбросов. При этом в значительной степени повышается коэффициент эффективного использования материальных ресурсов и сырья. Рекомендовано процессы гетерогенно-каталитического окисления ХУ провести в псевдоожижженном слое оксидных катализаторов.

Ключевые слова: катализатор, хлоруглеводороды, гетерогенно-каталитического окисления, селективность.

Annotation. New methods and basic technological schemes of heterogeneous-catalytic oxidation of chlorohydrocarbons have been developed, allowing to create a waste-free technology for obtaining valuable polyfunctional compounds, making it possible to utilize waste from chlorohydrocarbon production, while solving an important environmental problem - protecting the environment from harmful emissions. At the same time, the coefficient of efficient use of material resources and raw materials is significantly increased. It is recommended to carry out the processes of heterogeneous-catalytic oxidation of chlorohydrocarbonsin a fluidized bed of oxide catalysts.

Keywords: catalyst, chlorohydrocarbons, heterogeneous catalytic oxidation, selectivity.

Развитие современной химической промышленности требует создания методов рационального использования сырья, полного использования отходов и разработки безотходных технологий. В свете этих требований исследование окисления хлорсодержащих непредельных углеводородов, и получение при этом ценных кислородсодержащих соединений,можно отнести к актуальным проблемам нефтехимии [1–3].

В последние годы возрос интерес к экологическим проблемам, связанным с применением хлорорганических продуктов. Однако, превращения хлорсодержащих побочных продуктов изучены только на примере $C_1 – C_3$ в направлениях исчерпывающего хлорирования (5 или окисления до CO_2. Между тем, большую часть отходов составляют хлорсодержащие углеводороды, трудноразделимая смесь которых образуется в процессах хлорирования углеводородов при получении хлорпрена, три- и тетрахлобутенов, гексахлорбутадиена и других хлоруглеводоров.

В связи с этим вопросы разработки научных основ технологических процессов окисления ХУ являются наиважнейшими. Разработаны способы переработки хлорсодержащих углеводородов, при которых с достаточно высокими выходами и селективностями получаются хлорсодержащие аналоги уксусной, пропиловой, акриловой, малеиновой кислот.

Следует отметить, что выявление теоретических основ, кинетических закономерностей катализа окислительных процессов требует изучения разнообразных каталитических реакций для выдвижения и обоснования общих закономерностей и механизма этих реакций. В связи с этим были детально изучены кинетические закономерности, катализ, механизм и др. ряда ХУ.

Как видно из приведенных результатов, при добавлении H_2O и ГХБД на реакционную зону при окислении 1,3 ДХБ-2,скорость расходования ДХБ несколько уменьшается (от $2.8 \cdot 10^{-7}$ моль/г.с. до $2.17 \cdot 10^{-7}$ и $1.35.10^{-7}$ моль/г.с. соответственно) при уменьшении также скорости накопления МХМА ($W_{МХМА}$) от 4.09^{-9}, 10^{-8} до $1.61 \cdot 10^{-8}$ и $1.45 \cdot 10^{-8}$ моль/г.с. соответственно (табл. 1).

Таблица 1 – Взаимное влияние добавок на кинетику окисления хлоруглеводородов

	T = 713 K			τ = 0.60 с; 2,3,3-ТХБ-1; 0.0169 моль/г;						$V_{кат}$ 22 см^3 (14.3 г); V_0 = 96 л/ч		
XY:O_2	Взято, моль/л			Получено, моль/л			МХМА ДХМА 10^{-2}	CO_2 10^{-5}	$C_0–C_i$, моль/л 10^{-4}	$W_{ГХДБ}$, моль/с.г 10^{-7}	$W_{ДХМА}$, моль/с.г 10^{-9}	W_{CO_2}, моль/с.г 10^{-7}
	XY 10^{-4}	O_2, 10^{-3}	H_2O, 10^{-4}	ГБХД 10^{-4}	XY 10^{-4}	O_2 10^{-3}						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
При окислении 1,3-ДХБ-2/1,3-ДХБ-2 = 0,0188												
1:6	1.96	1.17	–	–	0.30	0.52	0.40	6.48	1.66	3.09	7.36	12.07
1:37	1.96	7.34	–	–	0.43	6.79	2.20	5.25	1.53	2.86	40.99	9.00
1:6	1.96	1.17	2.54	–	0.62	0.65	0.31	5.24	1.34	2.50	5.80	9.73
1:37	1.96	7.34	1.65	–	0.79	6.90	0.87	4.32	1.17	2.18	16.12	8.06
1:6	1.27	0.76	–	0.47	0.47	0.18	0.63	4.10	1.09	2.03	11.06	7.66
1:37	0.98	3.66	–	0.67	0.25	3.39	0.78	2.66	0.72	1.35	14.57	4.97
При окислении 1,2,4-ТХБ-2/1,2,4-ТХБ-2 = 0,0172												
1:6	1.79	1.08	–	–	0.34	0.53	0.13	5.30	1.45	2.71	2.35	9.89
1:37	1.79	0.72	–	–	0.24	6.15	0.19	5.45	1.56	2.00	3.52	10.16
1:6	1.79	1.08	2.55	–	3.39	0.54	0.11	5.18	1.96	2.52	2.28	5.20
1:37	1.79	0.72	1.85	–	0.31	6.17	0.18	5.19	1.98	2.75	3.98	9.89
1:6	0.72	0.43	–	0.67	0.10	0.21	0.08	2.10	0.61	1.14	1.61	3.92
1:37	1.08	4.04	–	0.54	0.13	3.60	0.12	3.31	0.96	1.75	2.19	6.18

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
При окислении 2,3,34-ТХБ-1/2,3,3-ТХБ-1=0,069												
1:6	1.76	1.06	–	–	0.54	0.65	0.32	3.60	1.22	2.97	5.92	6.72
1:37	1.76	6.60	–	–	0.48	6.20	0.42	3.41	1.28	2.38	7.91	6.36
1:6	1.76	1.06	2.76	–	0.59	0.47	0.32	3.37	1.17	2.17	6.04	6.27
1:37	1.76	6.60	2.16	–	0.56	6.23	0.43	3.05	1.20	2.24	8.14	5.69
1:6	1.14	0.60	–	0.47	0.22	0.51	0.36	1.24	0.98	1.79	6.62	2.31
1:37	0.88	3.30	–	0.67	0.29	3.04	0.34	2.06	0.50	1.11	6.39	3.83

Исследование взаимного влияния 2,3,4 ТХБ-1 и ГХБД на кинетику реакции окисления показало, что в отличие от предыдущих ХУ, ГХБД более благоприятно влияет на кинетику реакции окисления 2,3,3 ТХБ-1. С концентрации ГХБД на поверхности увеличивается относительная доля превращения ТХБ-1 в ДХМА. Хотя на первый взгляд скорость несколько падает, однако, более сильнее падает скорость глубокого окисления до W_{CO+CO2} от $6.4 \cdot 10^{-7}$ до $3.8 \cdot 10^{-7}$ моля/г.с. Это, по-видимому, связано со структурой 2,3,3-ТХБ-1, а также модифицирующим действием ГХБД. Кроме того, следует отметить, что при проведении окисления двухкомпонентной системы (ХУ-ГХБД), почти не наблюдается дезактивация каталитической системы.

Следует отметить, что как показывали результаты исследования, после проведения на поверхности катализатора окисления ХУ,содержащие в молекуле атомы водорода не менее одного,ее активность теряется.Для регулирования каталитического действия (т.е.,для восстановления активности)катализатора предполагается два варианта:

1. После окисления ди-, трихлоруглеводородов через 3–4 часа теряется до 10 % активности,
2. При окислении тетра-, пентахлоруглеводлродов через 8–10 часов также теряется до 10 %.

Однако, известно, чтобы проводить селективное окисление таких смесей ХУ, задача весьма сложная и трудная. Поэтому нами была предпринята попытка выдвинуть основные положения для разработки принципиальной технологической схемы для окисления ХУ. Для этого, согласно регламентам по отдельным производствам, взято в качестве сырья для окисления, смесь ХУ непосредственно из отдельных производств. Составы смесей ХУ согласно анализам, соответствовали (с допустимыми погрешностями) указанным в регламентах. Наличие веществ в смеси менее 1–2 % не учитывалось.

Кроме того, следует отметить, что полученные хлорорганические смеси, как выше отмечено, в основном, состоят из хлорпроизводных малеиновой кислоты – (ангидрид) и хлоруксусной кислоты или ему подобные.

Анализ литературы, существующих реальных производств, а также разработанные нами научные основы дают возможность обосновать и выдвинуть принципиальную технологическую схему гетерогенно-каталитического окисления ХУ. При этом следует осуществить два подхода.

1. Можно ставить задачу получения конкретного продукта (скажем МХМА, ДХМА, ХПК, ХАК и т.д.). При осуществлении этой задачи предлагается два варианта технологической схемы.

а) технология процесса окисления перхлоруглеводородов или ближе к ним, при которых в качестве побочных продуктов образуются только газообразные соединения CO, CO_2,Cl_2 (например ПХЭ, ПХП, ГХБД, ПХБД, ПХБ-1, 2.3.3-ТХБ-1 и т.д.).

б) технология процессов окисления ХУ, содержащих в молекуле атомов хлора и водорода в большом количестве и при которых в качестве побочных продуктов, кроме газообразных, а также образуются жидкие продукты, такие как ХУК, ХАК, альдегид органические и хлорорганические соединения. В этом случае технология несколько усложняется, включив в себя узлы разделения.

При осуществлении варианта (а) можно предложить следующую простую технологическую схему, на примере безотходного окисления ГХБД в ДХМА (рис. 1).

Рассматриваемый способ получения галоидсодержащих ангидридов малеиновой кислоты отличается от известных простотой технологического - сырьевой емкости (1) насосом (2) прокачивается через теплообменники (3), где подогревается до температуры 490–550 К и подается в смеситель реактора (7). Компрессором (4) подкачивается дополнительно необходимое количество воздуха, который перед подачей в смеситель реактора проходит через фильтр (5) и осушитель (6). В смесителе реактора образуется смесь исходных продуктов ХУ:O_2 – 1:25 до 1:30. Для обеспечения взрывобезопасности по технологическому циклу постоянно циркулирует азот. В реакторе (7) протекает реакция каталитического окисления ХУ при температуре 713–753К и времени контакта 0.6–0.75 с. После реактора реакционные газы подаются в кристаллизаторы – осадители (8), где осаждаются образовавшийся галоидсодержащий ангидрид и непрореагировавщий галоидуглеводороды. В электропечи (11), куда эти продукт подаются шнеком (9), не прореагировавшая часть галоидуглеводородов легко отделяется от кристаллов ангирида и компрессором (12) перекачивается в сырьевую емкость (1). При этом

чисто так образующихся галоидсодержащих ангидридов малеиновой кислоты достигает 99 %. Реакционные газы, содержащие свободный хлор, CO_2 и воздух, поступают в разделительную колонну (14), где отделяется или поглощается свободный хлор, оставшаяся смесь воздух – CO_2 подается в смеситель реактора (7).

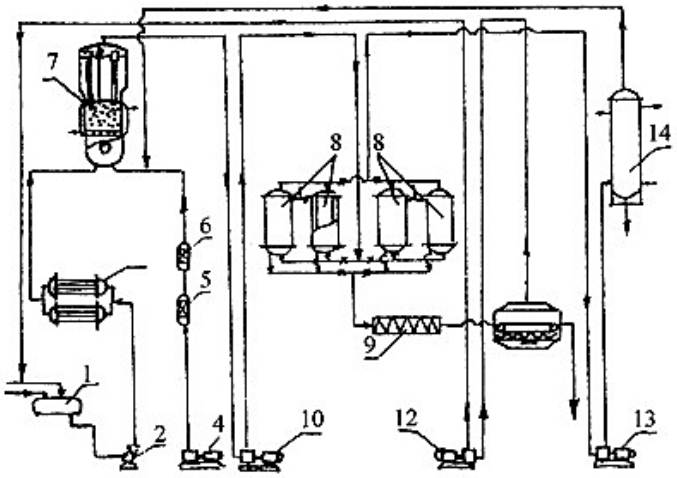

Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема гетерогенно-каталитического газофазного окисления гексахлорбутадиена (ГХБД) в дихлормалеиновый (ДХМА) ангидрид в псевдоожиженном слое катализатора

При рекомендуемой технологии на установке практически отсутствуют отходы, выбросы в атмосферу и сточные воды.

Таким образом, предлагаемый нами способ получения ДХМА гетерогенно-каталитическим окислением ГХБД выгодно отличается от имеющегося производства.

Список литературы:

1. Эфендиев А.Д. Безотходная технология получения ДХМА / А.Д. Эфендиев, А.Г. Агазаде, Т.Н. Шахтахтинский // Азербайджанский химический журнал. – 1986. – № 6. – С. 4–8.

2. Романовский Б.В. Основы катализа : учеб. пособие. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 172 с.

3. Назанский С.К. Разработка принципиальной технологической схемы получения изоамилацетата / С.К. Назанский, М.С. Глухова // Тонкие химические технологии. – 2018. – Т. 13. – № 6. – С. 79–88.

List of references:

1. Efendiyev A.D. Waste-free technology for producing DHMA / A.D. Efendiyev, A.G. Aghazade, T.N. Shakhtakhtinsky // Azerbaijan chemical journal. – 1986. – № 6. – P. 4–8.

2. Romanovsky B.V. Fundamentals of catalysis : training manual. – M. : BINOM. Laboratory of knowledge, 2015. – 172 p.

3. Nazansky S.K. Development of a basic process flow chart for producing isoamyl acetate / S.K. Nazansky, M.S. Glukhova // Fine chemical technologies. – 2018. – Vol. 13. – № 6. – P. 79–88.