

6
A-2

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ НЕФТИ

На правах рукописи

В. Е. КУЛМЕВА

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертационной работы, представленной на соискание
ученой степени кандидата технических наук*

Научный руководитель—
действительный член Академии наук
Азербайджанской ССР,
профессор М. Ф. НАГИЕВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АН АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР
Баку—1954

Пятый пятилетний план развития СССР на 1951—1955 гг. предусматривает значительное расширение производства различных химических продуктов из нефтяных газов. С общей проблемой химической переработки нефтяных газов тесно связаны процессы хлорирования и гидрохлорирования углеводородов, являющиеся основными методами получения органических хлоридов в промышленности. Хлорпроизводные органических соединений заключают в себе широкие возможности применения в самых разнообразных отраслях народного хозяйства и широко используются в промышленности органического синтеза для получения спиртов, аминов, ацетатов, искусственных смол, волокон, пленок и других важных продуктов. В связи с указанным, вопросы изучения методов получения органических хлоридов и связанных с ними закономерностей имеют научный и практический интерес.

Настоящая работа посвящена исследованиям в области каталитического гидрохлорирования низкомолекулярных олефиновых углеводородов. Несмотря на большое число исследований, проведенных в этой области, метод синтеза органических хлоридов с помощью процесса гидрохлорирования олефинов не получил широкого распространения в промышленности. Основной причиной этого явилась необходимость применения специальных дефицитных катализаторов—галлоидных солей, среди которых наибольшим признанием до последних лет пользовались хлористый алюминий и хлористый висмут.

Новым направлением в развитии процесса гидрохлорирования олефинов является возможность использования более дешевых и доступных алюмосиликатных

катализаторов. Это направление впервые получило свое отражение в работах Института нефти АН Азербайджанской ССР и Института нефти АН СССР.

Настоящее исследование проводилось в лаборатории крекинга Института нефти АН Азербайджанской ССР. Исследование было начато в начале 1948 г. и тогда же было показано, что для процесса каталитического гидрохлорирования олефинов взамен галоидных солей могут быть с успехом использованы в качестве катализаторов чардахлинская белая глина, глина гумбрин, а также синтетические алюмосиликаты. Было показано, что в присутствии этих катализаторов весьма эффективно протекает гидрохлорирование пропилена. При атмосферном давлении в реакторе и температуре 120—130°C степень превращения пропилена в соответствующий алкилхлорид составляла 90—95%. Одновременно в Институте нефти АН СССР было показано, что для гидрохлорирования низкомолекулярных олефинов может быть использована природная глина асканит.

Применение алюмосиликатных катализаторов для каталитического гидрохлорирования низкомолекулярных олефинов позволит по новому решать вопросы, связанные с технологией этого процесса, и несомненно будет способствовать более широкому внедрению его в промышленность.

В настоящей работе была поставлена задача исследования реакции гидрохлорирования олефинов на алюмосиликатном катализаторе, отправляясь от количественных кинетических закономерностей этой реакции. Следует отметить, что в сравнительно большой литературе в области гидрохлорирования олефинов отсутствуют работы, посвященные кинетическим исследованиям этой реакции.

Процесс каталитического гидрохлорирования олефинов в присутствии алюмосиликатов является контактным процессом, протекающим на активной поверхности катализатора. Результаты исследований показывают, что алюмосиликатные катализаторы в отличие от галоидных солей алюминия, висмута и других металлов в процессе гидрохлорирования олефинов не изменяют своей химической природы и активность их в течение длительного времени работы остается на высоком

уровне (более 120—240 часов). В связи с этим технология процесса каталитического гидрохлорирования олефинов может осуществляться достаточно эффективно в непрерывно-действующих реакционных системах со стационарным слоем гранулированного катализатора.

Кинетика каталитических реакций в проточных системах с неподвижным слоем гранулированного катализатора наиболее последовательно отражена в работах отечественных ученых—А. А. Баландина, А. В. Фроста, М. Ф. Нагиева, Д. И. Орочко, Г. М. Панченкова и др. Важную функциональную связь между начальной объемной скоростью вещества (v_0 л/л. час) и степенью его превращения (y) в присутствии гетерогенного пористого катализатора устанавливает теоретическое уравнение, выведенное А. В. Фростом:

$$v_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta v_0 y, \quad (1)$$

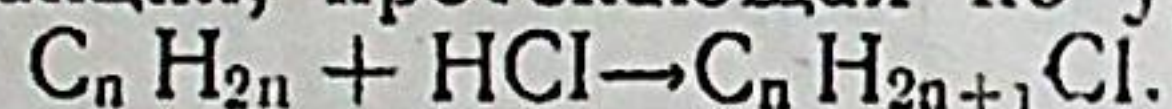
где α и β константы.

Это уравнение описывает скорость мономолекулярных гетерогенно-каталитических реакций в потоке и основано на допущении адсорбционного равновесия на однородных активных центрах катализатора. За последнее десятилетие изучению кинетики мономолекулярных каталитических реакций в потоке посвящена обширная литература. Эти исследования показали применимость выведенного кинетического уравнения к целому ряду каталитических реакций, протекающих по мономолекулярному закону в проточных реакционных системах.

Кинетика бимолекулярных гетерогенно-каталитических реакций, протекающих в проточных системах, сравнительно менее освещена как в теоретических, так и в экспериментальных работах. Г. М. Панченковым в 1948 г. рассмотрен пример составления кинетической зависимости для случая слабой адсорбции обоих реагирующих газов и слабой адсорбции продукта реакции. Ю. П. Лапиным и А. В. Фростом в 1951 г. выведены уравнения скорости реакции без ограничений относительно величин адсорбционных коэффициентов веществ, присутствующих в системе. Это позволяет учесть торможение процесса продуктами реакции и инертными адсорбирующимися веществами. Авторы при

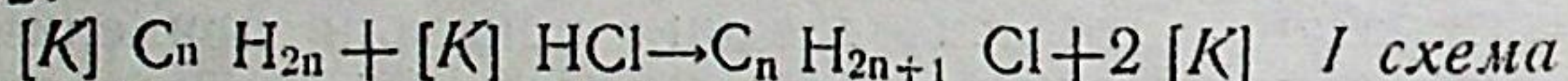
выводе своих уравнений исходят из предположения, что химическое взаимодействие обоих реагирующих компонентов реакции происходит в результате их адсорбции на смежно расположенных активных центрах катализатора. Одно из этих уравнений относится к случаю однородной поверхности катализатора, второе — к случаю неоднородной поверхности. Как показали результаты проведенного нами исследования, кинетика гидрохлорирования пропилена, выбранного в качестве олефинового сырья, не описывается этими уравнениями. В связи с этим в задачу настоящего исследования входило получение теоретической зависимости кинетики реакции каталитического гидрохлорирования олефинов в проточной системе и экспериментальная проверка выведенного уравнения.

Для разработки теории вопроса была рассмотрена химическая реакция, протекающая по уравнению:

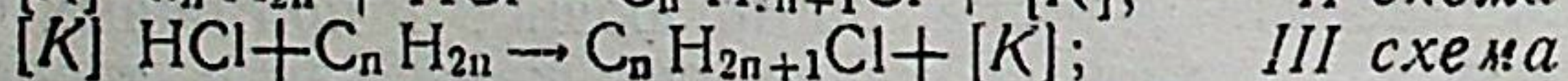
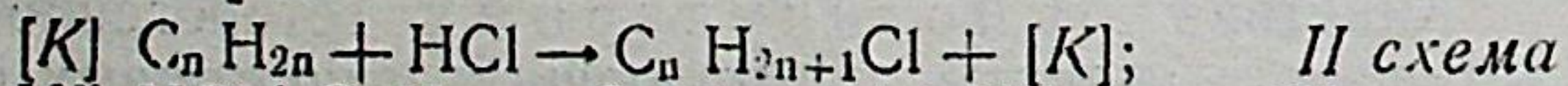


Химическое взаимодействие между обоими реагирующими веществами в присутствии поверхностно активного катализатора может происходить:

1) либо между адсорбированными и определенным образом ориентированными на смежных активных центрах катализатора молекулами обоих реагирующих веществ:



2) либо между адсорбированной молекулой одного вещества и молекулой другого вещества, находящегося в объемной фазе:



где [K] — активный центр катализатора.

Для рассмотренных схем взаимодействия реагирующих веществ выведены дифференциальные уравнения скорости реакции, основанные на современных воззрениях на теорию поверхностно каталитических реакций в потоке*:

$$dm = \kappa S_0 \frac{a_1 P_1 \cdot a_2 P_2}{[1 + \sum a_i P_i]^2} \cdot dV; \quad I \text{ схема (2)}$$

* Доложено на Всесоюзном совещании по химии и переработке нефти в сентябре 1951 г., гор. Баку.

$$dm = \kappa S_0 \frac{a_1 P_1}{[1 + \sum a_i P_i]} \cdot \frac{[M_2 - m] \cdot P}{[-M_1 - m] \cdot R_g T} dV; \quad II \text{ схема (3)}$$

$$dm = \kappa S_0 \frac{a_2 P_2}{[1 + \sum a_i P_i]} \cdot \frac{[M_1 - m] \cdot P}{[\sum M_i - m] \cdot R_g T} dV. \quad III \text{ схема (4)}$$

где: κ — константа скорости реакции;
 S_0 — активная поверхность катализатора в единице реакционного объема;
 V — объем реактора, заполненного катализатором;
 m — число прореагировавших в единицу времени молей олефина по пути следования реагирующих газов;
 M_1 — начальные числа молей компонентов реакции;
 a_i — адсорбционные коэффициенты компонентов реакции;
 T и P — температура и давление в реакторе;
 R_g — газовая постоянная.
 P_i — парциальные давления компонентов реакции.

Полученные дифференциальные уравнения скорости реакции после интегрирования приводят к одному общему уравнению, выражающему зависимость величины объема реакционного аппарата от степени превращения олефина:

$$V = \frac{v_1}{K} \left[F + \alpha \ln \frac{1}{1-F} - \beta \ln \frac{R}{R-F} \right], \quad (5)$$

где: v_1 — начальное количество олефина, поступающего в реактор в литрах в час;
 F — степень превращения олефина в долях единицы;
 R — коэффициент избытка хлористого водорода над олефином.

K , α и β — константы, зависящие от условий опыта, природы катализатора и реагирующих веществ; для всех трех рассмотренных схем взаимодействия различны характеры этой функциональной зависимости.

Показано, что для случая взаимодействия реагирующих веществ, сопровождаемого адсорбцией только одного из компонентов реакции, выведенное уравнение (5)

переходит в уравнение пучка прямых (6), удобное для практической проверки и расчетов:

$$v_0 y = K + b v_0 x, \quad (6)$$

где v_0 — начальная объемная скорость олефина в литрах на литр катализатора в час;

K — условная константа скорости;

x и y — вычисляются из данных опыта по уравнениям (7) и (8):

$$x = \left[\frac{1+r}{R-1} \ln \frac{R}{R-F} - \frac{R+r}{R-1} \ln \frac{1}{1-F} \right]; \quad (7)$$

$$y = \left[F + R \frac{1+r}{R-1} \ln \frac{R}{R-F} - \frac{R+r}{R-1} \ln \frac{1}{1-F} \right]; \quad (8)$$

b — угловой коэффициент в уравнении пучка прямых, имеющий следующую линейную зависимость от коэффициента избытка хлористого водорода:

$$b = m + nR, \quad (9)$$

где m и n — константы, зависящие от адсорбционных коэффициентов.

Опыты по исследованию кинетики реакции проводились в проточном реакторе с неподвижным слоем гранулированного алюмосиликатного катализатора отечественного промышленного производства. В качестве сырья использовалась техническая пропан-пропиленовая фракция с содержанием 75—78% по объему пропилена. Температура реакции изменялась в пределах 70—150°C. Объемная скорость подачи олефина в реактор изменялась в пределах 25—260 литров на литр катализатора в час, а коэффициент избытка хлористого водорода в пределах 0,5—2,2. Было изучено влияние на скорость реакции 1) температуры реакции, 2) начальной объемной скорости олефина, 3) коэффициента избытка хлористого водорода. Экспериментальные данные были обработаны по методу наименьших квадратов для проверки обоих кинетических уравнений (5) и (6).

Результаты кинетических расчетов показали, что уравнение скорости реакции (5), предполагающее адсорбцию обоих реагирующих веществ, не описывает экспе-

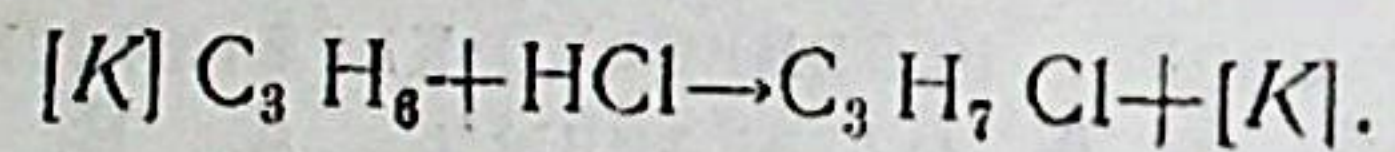
риментальные данные. Кинетика реакции каталитического гидрохлорирования над алюмосиликатным катализатором хорошо воспроизводится уравнением (6), выведенным в предположении, что один из компонентов реакции адсорбируется на поверхности твердого тела, а другой входит в реакцию из газовой фазы при контакте с адсорбированной молекулой. Для выяснения вопроса о том, какой из реагирующих газовых компонентов адсорбируется на поверхности алюмосиликатного катализатора, были определены абсолютные значения адсорбционных коэффициентов. С этой целью был использован реакционно-кинетический метод, разработанный А. А. Баландиным, А. В. Фростом и примененный ими для мономолекулярных поверхностных реакций. В данной работе этот метод был подвергнут дальнейшей разработке применительно к бимолекулярным поверхностным реакциям и основан на изучении скорости реакции с различным избытком одного из реагирующих компонентов. Из данных определения адсорбционных коэффициентов вытекает, что адсорбирующимся на поверхности катализатора компонентом реакции является олефин. Хлористый водород не адсорбируется и реагирует из газовой фазы. Такой вывод находится в соответствии с многочисленными экспериментальными данными из области реакций углеводородов над алюмосиликатными катализаторами.

На основании экспериментальных данных определены температурные зависимости постоянных коэффициентов K и b в уравнении (6). Для реакции каталитического гидрохлорирования пропилена над алюмосиликатным катализатором получено следующее кинетическое уравнение, выражающее зависимость между начальной объемной скоростью процесса, степенью превращения пропилена, коэффициентом избытка хлористого водорода и температурой реакции:

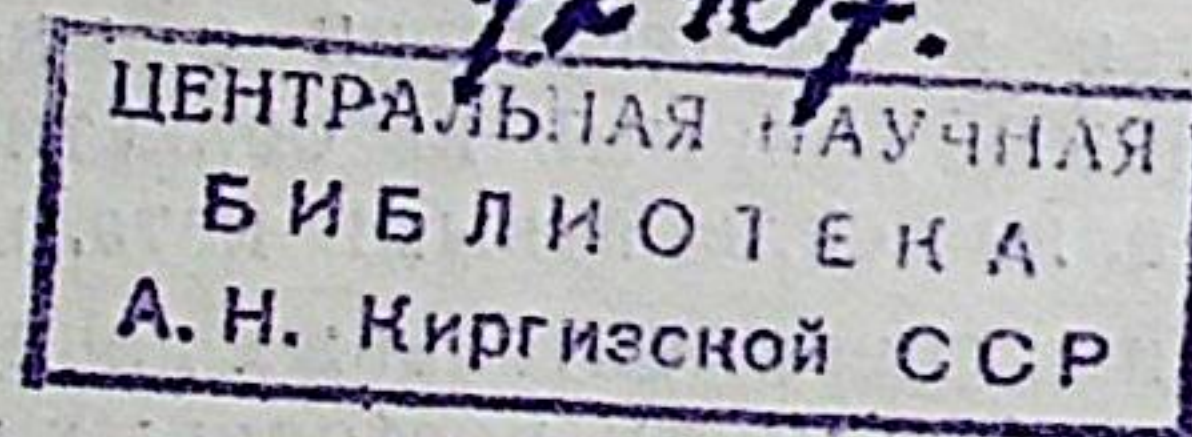
$$v_0 y = 5,69 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{4990}{T}} + [1,02 + (0,01 T - 3,71) R] \cdot v_0 x \quad (10)$$

Опытные данные для каждой выбранной температуры реакции показали прямую линейную зависимость между величинами $v_0 y$ и $v_0 x$, как это вытекает из кинети-

тического уравнения (6). Полученное кинетическое уравнение хорошо описывает экспериментальные данные, если температура реакции не превышает 140—150°C. При более высокой температуре наблюдается обратная реакция диссоциации образующегося изопропилхлорида, а также реакции побочных превращений пропилена. На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований, проведенных в работе, процесс каталитического гидрохлорирования пропилена на поверхности алюмосиликатного катализатора можно представить следующей схемой:



Энергия активации этой реакции равна 14070 кал/моль.



НБ-7