

ГЛУБОКОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Э. Ф. СААКЯН, В.П. КУКОЛЕВ, В. А. МАТОСЯН и Т. А. ГАРИБЯН*

Научно-исследовательский центр АОЗТ “Наирит”, Ереван

*Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 31 VII 2001

С целью поиска новых каталитических систем для очистки газовых выбросов промышленных производств нами исследована возможность глубокого окисления дихлорбутенов (ДХБ) на гетерогенных рутений- и медьсодержащих катализаторах. Варьированием условий эксперимента (температура проведения реакции, скорость газового потока) были выявлены оптимальные условия проведения реакции. При этом оказалось, что наибольшую активность в реакции окисления проявляют катализаторы на основе оксидов рутения и титана. Наилучший результат получен при температуре реакции 350°C и скорости подачи воздуха 3 л/ч. Подобную каталитическую активность проявляет также Cu-замещенный морденит, но при более высокой температуре (400°C).

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Одной из серьезных задач проблемы охраны окружающей среды является обезвреживание газовых выбросов, содержащих хлорорганические соединения. Отсутствие надежных, удобных и безопасных методов обезвреживания хлорорганических соединений вынуждает производителей как у нас, так и за рубежом применять сжигание этих высокотоксичных соединений. Однако такой метод обезвреживания, проводимый при 1273-1773 К в печах из специальных дефицитных и коррозионностойких материалов, приводит также к образованию свободного хлора и чреват опасностью образования фосгена, что делает его малопривлекательным или неприемлемым, особенно в условиях такого города, как Ереван. Это особенно актуально при производстве хлоропренового каучука из бутадиена, в газовых выбросах которого могут находиться такие соединения, как 1,3-ДХБ-2, 1,4-ДХБ-2, хлоропрен и другие.

Глубокое каталитическое окисление хлорорганических соединений более предпочтительно, однако требует применения дорогостоящих катализаторов (платина, палладий), что значительно ограничивает их широкое применение в промышленных масштабах.

В отличие от глубокого каталитического окисления газовых выбросов, содержащих углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны и другие кислородсодержащие соединения [1], окисление газовых выбросов, содержащих хлорорганические продукты (в частности, 1,3-ДХБ-2 и 1,4-ДХБ-2), мало изучено. В работе [2] для глубокого окисления хлорорганических веществ в качестве катализаторов использованы природные цеолиты – клиноптилолит, морденит, а также синтетические мордениты. Однако превращение на этих системах осуществляется при температурах выше 400°C.

Представляло интерес исследование возможности окисления хлорорганических соединений на гетерогенных рутенийсодержащих каталитических системах. Учитывая способность соединений рутения к комплексообразованию, можно полагать, что RuO_2 может стать центром активации окисляемого субстрата. Принимая во внимание также то обстоятельство, что TiO_2 способен адсорбировать кислород в молекулярной форме за счет смещения электронной плотности от оксида к молекуле кислорода, этим самым приводя кислород в активное состояние [1], представлялось целесообразным использовать систему $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ рутильной формы в более жестких условиях при глубоком окислении хлорорганических соединений. Учитывая, что Cu -содержащие катализаторы и, в частности, Cu -клиноптилолиты являются хорошими катализаторами глубокого окисления органических соединений [3], можно было ожидать селективное превращение хлорорганических веществ на медьсодержащих катализаторах.

С целью поиска новых простых эффективных систем глубокого каталитического окисления хлорорганических соединений в газовых выбросах (в частности, 1,3-ДХБ-2 и 1,4-ДХБ-2) нами были использованы природные клиноптилолит и морденит, в структурах которых методом ионного обмена внедрены ионы Cu^{+2} , а также стравленный с поверхности отработанного окисного рутениевотитанового анода (ОРТА) активный слой ($\text{RuO}_2\text{+TiO}_2$) в виде черного порошка.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора $\text{RuO}_2\text{+TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. К 10 г тонкоизмельченного ($-\text{Al}_2\text{O}_3$ добавляли 1,2 г ОРТА в виде черного порошка и тщательно перемешивали до получения однородной массы. Затем, не прекращая перемешивания, постепенно добавляли воду до получения густой кашицы. После этого с помощью специального приспособления полученную массу выдавливали в виде стержней диаметром 2,5-3 мм и сушили в сушильном шкафу при 100-110°C, далее прокаливали при 300-350°C. Стержни измельчали

до состояния мелких гранул и использовали в качестве гетерогенного катализатора. Содержание рутения (Ru^{+4}) в последнем составляло 2,4 масс. %.

Cu-замещенные морденит и клиноптилолит (содержание Cu – 6 вес. %) приготовлены согласно [4]. Чистота исходных 1,3-ДХБ-2 и 1,4-ДХБ-2 – 99,5 и 99,3%, соответственно.

Описание эксперимента. Испытания гетерогенных катализаторов в реакциях окисления дихлорбутенов проводились на установке проточного типа при атмосферном давлении. В стеклянный реактор длиной 300 мм и внутренним диаметром 11 мм помещали приготовленные катализаторы объемом 14 см³. Катализатор предобрабатывали при 250°C в токе сухого азота в течение 1 ч. После этого окисляемый субстрат барботировали предварительно нагретым воздухом с объемной скоростью от 3 до 7,2 л/ч в реактор. Температура в реакторе варьировалась от 250 до 450°C. Содержание субстрата в паровоздушной смеси составляло от 3,3 до 6,6 об. %. На выходе из реактора помещалась ловушка ($T = -70^\circ C$) для конденсации продуктов реакции, а также склянка со щелочью для поглощения углекислого газа и хлористого водорода.

Продукты реакции анализировались химическими методами: CO_2 – методом нейтрализации [5], HCl – меркуриметрическим титрованием, и методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора по теплопроводности на колонке $l=2$ м х $d=3$ мм, содержащей апиезон-L на хроматоне. Температура колонки 75°C, скорость газа-носителя (водород) 40 мл/мин. Молекулярный хлор, фосген и CO в отходящих газах отсутствуют.

Результаты и их обсуждение

Предварительно установлено, что в пустом реакторе до 450°C глубокого окисления 1,3-ДХБ-2 и 1,4-ДХБ-2 не наблюдается. На рутенийсодержащем катализаторе реакция начинается с 250°C при скорости потока 4,9 л/ч. Однако при этой температуре происходила быстрая дезактивация катализатора. Восстановить прежнюю активность удавалось обработкой катализатора воздухом при 450°C и выше. На Cu-мордените окисление дихлорбутенов начинается с 300°C. Основными продуктами реакции являются CO_2 , H_2O и HCl. Критерием глубины окисления в данной серии опытов служит количество HCl и CO_2 . В таблице приведены данные по глубокому окислению 1,3-ДХБ-2 и 1,4-ДХБ-2 в зависимости от скорости потока и температуры реакции. Как видно из таблицы, наибольшую активность в реакции окисления проявляют катализаторы на основе оксидов рутения и титана. Наилучший результат получен при температуре реакции 350°C и скорости подачи воздуха 3 л/ч. Подобную каталитическую активность проявляет также Cu-замещенный морденит, но при более высокой температуре (400°C). Следует заметить, что глубокое каталитическое окисление имеет место и при использовании Al_2O_3 и морденита (контрольные опыты), однако степень превращения значительно ниже. Увеличение скорости подачи воздуха приводит к уменьшению конверсии

дихлорбутенов и селективности по целевым продуктам за счет проскока исходного дихлорида. Полное количественное окисление исходного дихлорида не имеет места ввиду частичного осмоления последнего и продуктов его превращения, в результате чего происходит частичная дезактивация катализатора, требующая периодической его регенерации. Результаты, полученные по глубокому каталитическому окислению дихлорбутенов на Cu-клиноптилолите, практически одинаковы с результатами на Cu-мордените в аналогичных условиях. Однако каталитическая активность Cu-клиноптилолита уменьшается во времени. Это, по-видимому, связано с разрушением последнего в результате выделения хлористого водорода в ходе каталитического окисления хлорорганических соединений. Образующийся хлористый водород взаимодействует с Al_2O_3 центрами (содержание которых в клиноптилолите выше, чем в мордените), приводя к постепенному разрушению единой кристаллической решетки исходного клиноптилолита.

Как видно из данных таблицы, при проведении экспериментов в одинаковых условиях (температура, скорость подачи газового потока, а также время проведения реакции) степени окисления дихлорбутена приблизительно одинаковы. Однако учитывая, что содержание рутения (в 3 раза меньше по сравнению с медью (2,4 и 6%, соответственно), следует полагать, что рутенийсодержащий катализатор более активен. Следует отметить также, что рутенийсодержащая система проявляет каталитическую активность уже при 250°C , в то время как медьсодержащие катализаторы в этих условиях не активны. Исходя из этого исследованные катализаторы по каталитической активности можно расположить в следующий ряд: $\text{RuO}_2+\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Cu-морденит (морденит (Al_2O_3 .

Известно, что реакция окисления органических соединений кислородом на поверхности твердого катализатора протекает через адсорбцию молекул обоих или одного из взаимодействующих веществ, которая сопровождается деструкцией их молекул, в результате чего на поверхности катализатора адсорбируются фрагменты этих веществ [1].

**Результаты глубокого каталитического окисления
дихлорбутенов воздухом**

Катализатор	Условия опыта		Расход исходного вещества, <i>моль</i>		Количество образовавшегося HCl, <i>моль</i>		Степень глубокого окисления по CO ₂ , %	
	Объемная скорость, <i>л/ч</i>	T, °C	1,4-ДХБ-2	1,3-ДХБ-2	1,4-ДХБ-2	1,3-ДХБ-2	1,4-ДХБ-2	1,3-ДХБ-2
RuO ₂ + TiO ₂ /Al ₂ O ₃	3	450	0,026	0,025	0,022	0,02	90	83
	4,9	450	0,048	0,046	0,036	0,03	75	68
	3	400	0,025	0,024	0,021	0,02	88	78
	4,9	400	0,046	0,048	0,038	0,036	86	76
	3	350	0,046	0,048	0,038	0,036	88	78
	4,9	300	0,048	0,049	0,038	0,036	81	73
Cu-морденит	3	450	0,026	0,025	0,022	0,02	90	83
	4,9	450	0,048	0,045	0,036	0,033	77	74
	3	400	0,026	0,027	0,022	0,022	88	80
	4,9	400	0,046	0,047	0,033	0,033	73	71
	3	350	0,025	0,025	0,02	0,02	80	75
	3	300	0,024	0,026	0,012	0,014	53	53
морденит	3	400	0,027	0,027	0,01	0,01	45	40
	3	350	0,022	0,024	—	—	—	—
	3	300	0,022	0,021	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	4,9	300	0,046	0,045	0,014	0,013	31	30

Наши наблюдения согласуются с этим фактом. Так, при пропускании паров дихлорбутена в токе азота в интервале температур 200-350°C через реактор с исследуемыми катализаторами на выходе был идентифицирован хлористый водород. Дегидрохлорирование дихлорбутенов, в частности 3,4-ДХБ-1, довольно широко описано в литературе. Имеются подробные работы по каталитическому дегидрохлорированию 3,4-ДХБ-1 на различных гетерогенных катализаторах [6,7]. В работе [7] показано, что Al₂O₃ отщепляет HCl от дихлорбутена при 230°C, тогда как в наших условиях система RuO₂+TiO₂/Al₂O₃ приводит к отщеплению HCl уже при 160°C. Более интенсивно процесс начинается при 200°C.

Надо отметить, что при проведении окисления на исследуемых катализаторах выделение HCl наблюдалось через 10 мин после начала пропускания паров ДХБ, что согласуется с литературными данными [8,9] о способности цеолитов при 190-320°C сорбировать хлористый водород.

Таким образом, проведенные нами эксперименты показали возможность использования модифицированных медью природных цеолитов, а также активного слоя ОРТА в качестве гетерогенных катализаторов глубокого

окисления хлорорганических соединений. В то же время следует отметить, что данный процесс протекает все же при довольно-таки высоких температурах (300-400°C), что в значительной степени усложняет их применение в промышленных условиях. Поэтому весьма актуально продолжить исследования в направлении поиска каталитических систем, позволяющих проводить процесс окисления вышеуказанных хлорорганических соединений в мягких условиях, вплоть до комнатной температуры.

ՔԼՈՐՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԽՈՐԸ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ

Է. Ֆ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈԼԵՎ, Վ. Հ. ՄԱԹՈՍՅԱՆ և Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ

Հետազոտված է դիքլորբուտենների խորը օքսիդացման հնարավորությունը հետերոգեն ռուտենիում և պղինձ պարունակող կատալիզատորների ներկայությամբ: Հայտնաբերված են ռեակցիայի օպտիմալ պայմանները: Գտնված է այդ պրոցեսի առավել էֆեկտիվ կատալիզատորը:

DEEP CATALYTIC OXIDATION OF CHLORORGANIC COMPOUNDS

E. F. SAHAKYAN, V. P. KUKOLEV, V. H. MATOSYAN and T. A. GHARIBYAN

In the present paper the possibility of deep catalytic oxidation of chlororganic compounds in the presence of heterogeneous catalysts has been studied; it could allow to make a certain contribution to environmental protection problem solution. Ruthenium containing ($\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$) and copper containing (Cu-mordenite) catalysts as heterogeneous catalysts have been used. The original substrates subject to oxidation were 1,3-dichlorobutene-2 and 1,4-dichlorobutene-2. The optimal reaction conditions have been revealed through variation of experiment conditions (reaction temperature, gas flow rate). In fact it turned out that the most reactive substances in oxidation reactions were catalysts based on ruthenium and titanium oxides. The best result has been obtained at a reaction temperature of 350°C and an air flow rate of 3 l/h. Cu-substituted mordenite has also similar catalytic activity but at higher temperatures (400°C). Under the identical experiment conditions dichlorobutenes have approximately the same oxidation degrees. However, taking into consideration, that ruthenium content is 3 times less than copper content (2,4 and 6% respectively) one should consider that a ruthenium containing catalyst is more reactive. The deep oxidation process in which the above mentioned catalysts are used proceeds selectively – oxidation products are CO_2 , HCl and water. In addition it should be pointed out that active chlorine containing compounds (Cl_2 , HOCl , phosgene) haven't been identified in reaction products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М., Химия, 1985, 186 с.
- [2] Матосян В.А., Гаспарян Л.А., Бабаян К.Н., Бабаян С.А., Наджарян А.К., Куколев В.П., Малхасян А.Ц., Мартиросян Г.Т., А.с. 1398893 (1988) // Б.И. №20, 1989.
- [3] Саакян Э.Ф., Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А. // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, №3-4, с. 110.
- [4] Якобс П. Карбонийонная активность цеолитов. М., Химия, 1983, 142 с.
- [5] Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., Химия, 1972, с. 300.
- [6] Чухаджян Г.А., Куколев В.П., Балюшина Н.А., Матосян В.А. // Арм. хим. ж., 1982, т. 35, №5, с. 307.
- [7] Чухаджян Г.А., Кургинян К.А., Куколев В.П., Эволян З.К., Мелконян Л.Н. // Арм. хим. ж., 1982, т. 35, №11, с. 758.
- [8] Barrer R., Kanellopoulos A. // J. Chem. Soc., 1970, №5(A), p. 765.
- [9] Доронина Л.М., Иванова Г.А., Абрамова Г.В. // ЖПХ, 1977, т. 50, №8, с. 1820.