

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ЭТИЛЕНА ОТ ПРИМЕСИ ПРОПИЛЕНА

Джаббарова Н.Э.<sup>1</sup>, Асадова И.Б.<sup>2</sup> Email: Jabbarova17140@scientifictext.ru

<sup>1</sup>Джаббарова Нателла Эйюбовна – кандидат химических наук, доцент;

<sup>2</sup>Асадова Ирада Бейюкага кызы – кандидат химических наук, доцент,  
кафедра химии и технологии неорганических веществ, химико-технологический факультет,  
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
г. Баку, Азербайджанская Республика

**Аннотация:** исследован процесс гидрохлорирования пропилена в смеси с этиленом, который может использоваться с целью очистки этилена от примесей пропилена. Установлено, что чистота этилена после очистки достигает 99,97%. Спектральными методами (ИК- и УФ-спектры) изучен хром-кремниевый катализатор и установлено валентное состояние хрома на поверхности силикагеля. Замена хрома на железо в тех же весовых концентрациях на силикагеле не позволяет вести очистку этилена, так как при этом наблюдается гидрохлорирование этилена в широком интервале температур.

**Ключевые слова:** гидрохлорирование, очистка этилена, катализатор, спектральные методы.

## STUDING THE PROCESS OF PURIFICATION ETHYLENE FROM THE IMPURITE OF PROPYLENE

Jabbarova N.E.<sup>1</sup>, Asadova I.B.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jabbarova Natella Eyubovna - Candidate of chemistry, Associate Professor;

<sup>2</sup>Asadova Irada Beyukaga gizi - Candidate of chemistry, Associate Professor,  
DEPARTMENT OF NON-ORGANIC SUBSTANCES, CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL FACULTY,  
AZERBAIJAN STATE UNIVERSITY OF OIL AND INDUSTRY,  
BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

**Abstract:** we have investigated the process of purification ethylene from the impurities of propylene. It was investigated that the purity of ethylene after cleaning is up 99,97 %. The chromium-silicon catalyst has been studied by spectral methods (IR- and UV-spectrs) and valence state of chromium on the surface of silica gel has been determined. Replacing chromium with iron in the same weight concentration on silica gel does not allow for the purification of ethylene as in this case observation of hydrochlorination of ethylene is realise in wide temperature range.

**Keywords:** hydrochlorination, purification ethylene, catalyst, spectral methods.

УДК 661. 715.332

Известно, что при получении этилена в газах пиролиза после ректификации содержатся примеси сопутствующих углеводородов, в частности пропилена. В настоящее время в промышленности для очистки этилена от примесей пропилена используется концентрированная серная кислота, которая необратимо абсорбирует пропилен, что затрудняет утилизацию отработанной кислоты и приводит к значительному её расходу. В этой связи разработка нового способа очистки олефинов взамен абсорбционного представляет несомненный интерес.

Ранее нами была установлена повышенная активность и селективность хром- кремний-оксидной системы в образовании изопропилхлорида парофазным гидрохлорированием пропилена. Также выявлено, что исследуемый катализатор не проводит гидрохлорирование этилена. Поэтому нами была сделана попытка разработать каталитический способ очистки этилена от примесей пропилена путем гидрохлорирования последнего в потоке. Настоящая работа посвящена изучению закономерностей данного процесса и спектральных особенностей селективного катализатора.

Для выбора оптимальных условий протекания процесса температуру варьировали в пределах 293-493 К, время контакта 1-50 с, содержание пропилена в смеси с этиленом 1-10 об.%. Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рис. 1, 2.

Таблица 1. Степень превращения пропилена из смеси с этиленом

Содержание пропилена в смеси об. %	Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	Конверсия пропилена. %	Содержание этилена после очистки. %
1	1211	85,7	99,90
3,3	372	98,9	99,97
5,0	480	94,8	99,93

10,0	132	84,2	99,91
------	-----	------	-------

Как видно, увеличение температуры от 393-473 К резко увеличивает степень очистки, наиболее удовлетворительные результаты достигаются в пределах 373- 423 К при временах контакта 10-30 с. Увеличение времени контакта более 10 с. очень мало влияет на степень очистки этилена, поэтому с точки зрения производительности процесса дальнейшее увеличение времени контакта нецелесообразно.

Как видно, в пределах варьируемых концентраций и времени контакта степень превращения пропилена в изопропилхлорид изменяется в пределах 80-100%.

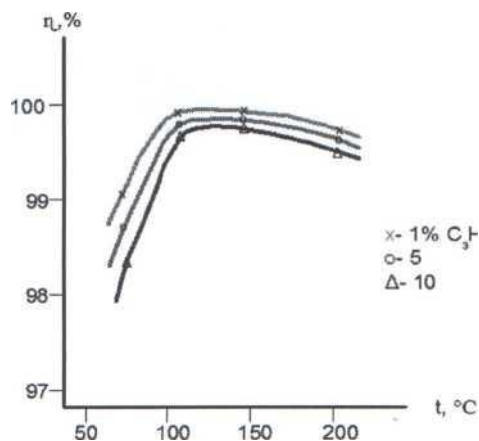


Рис. 1. Влияние температуры на степень очистки этилена ( $T=18$  с,  $CC_3H_6 = 3,3\%$ )

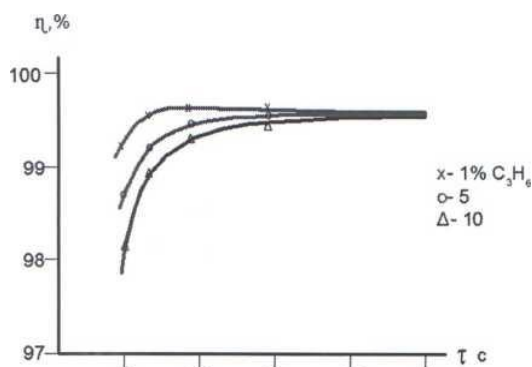


Рис. 2. Зависимость степени очистки этилена  $\eta$  от времени контакта реакционной среды ( $t = 100^\circ\text{C}$ )

При временах контакта 7 - 10 с достигается практически полное извлечение пропилена из смеси с этиленом. Чистота этилена после очистки составляет 99,97% и может быть увеличена за счет рециркуляции. При содержании хрома в катализаторе более 1 масс. % наблюдается протекание побочных реакций, кроме того происходит унос активной фазы с поверхности катализатора. Следует подчеркнуть, что используемый хром-кремний-оксидный катализатор практически не теряет своей активности в этом процессе.

С целью выявления характера изменений, происходящих на поверхности катализатора в результате реакции гидрохлорирования пропилена в смеси с этиленом проведены спектральные исследования образцов до и после работы при различных температурах в течение 6 часов.

УФ-спектр диффузного отражения исходного катализатора, содержащего 0,5 % хрома, характеризуется интенсивной сложной полосой поглощения с максимумом в интервале 350-450 нм. Эта полоса ответственна за перенос электрона в тетраэдре  $CrO_4^{2-}$ . Перегиб при 400 нм и слабую полосу с максимумом при 550- 630 нм относят к переносу электрона (d- d-переход) в  $Cr(III)$ , имеющему октаэдрическое окружение. Судя по интенсивности полос поглощения в УФ спектре и цвету исходного катализатора (желтый) на поверхности изучаемой системы, хром стабилизируется в шестивалентной форме в структуре  $CrO_4^{2-}$ , что соответствует литературным данным [1].

В спектре ЭПР исходного катализатора, содержащего 0,5 % хрома, сигнал ионов  $Cr^{3+}$  не обнаруживается. Можно предположить, что ответственным за появление перегиба при 440 нм и слабой полосы при 570-630 нм в УФ спектре отражения является искажение хромат-иона  $CrO_4^{2-}$  в результате взаимодействия с гидроксильными группами поверхности силикагеля или адсорбированной воды. После работы катализатора в процессе гидрохлорирования пропилена в его УФ спектре наблюдается поглощение при 670-720 нм, указывающее на образование  $Cr^{3+}$  на поверхности.

В таблице 2 сравниваются ширина и интенсивность линий резонансного поглощения катионов  $\text{Cr}^{3+}$  в спектре ЭПР катализаторов. Из нее видно, что при 298 К ширина линии резонансного поглощения (АН) катиона  $\text{Cr}^{3+}$  катализатора после работы составляет 18000-18800 А/м. Охлаждение образца приводит к сужению линии до 9600- 10400 А/м. При этом интенсивность (J) сигнала возрастает неодинаково. При комнатной температуре отношение линий резонансного поглощения для катализаторов после работы в процессе гидрохлорирования пропилена при 473 и 373 К равно 1, а при температуре жидкого азота - 1,4. По-видимому, на поверхности изучаемого катализатора  $\text{Cr}^{3+}$  образует различные по составу и структуре аквакомплексы, в связи с чем эффекты, вносимые в спектры ЭПР тепловым движением молекул воды, становятся заметными при охлаждении катализаторов.

Совокупность рассмотренных данных позволяет заключить, что на исходном катализаторе 5% Cr/SiO<sub>2</sub> катионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$  относятся к структуре декахромата хрома.

Таблица 2. Параметры сигнала  $\text{Cr}^{3+}$  в спектре ЭПР катализатора 0,5% Cr/SiO<sub>2</sub>

	Катализатор	g-фактор		АН, А/м		J, отн. ед.	
		77К	293К	77К	293К	77К	293К
1.	Исходный	-	-	-	-	-	-
2.	После работы при 373К	2,03	2,03	9600	18000	156	70
3	После работы при 473 К	2,03	2,03	10400	18800	210	68

В результате реакции гидрохлорирования пропилена при 373 К превращение активной массы приводит к неоднородности по координационному окружению хрома. Наблюдаемые различия в спектральных проявлениях, исходного и отработанного катализаторов, вероятно, объясняются образованием бихромата и хромата хрома, а также поверхностных структур [2-5]. Понижение температуры фазовых превращений хромового ангидрида на SiO<sub>2</sub>, по-видимому связано с воздействием пропилена в кислой среде.

В результате проведенного исследования установлено, что селективность катализатора в процессе гидрохлорирования пропилена из смеси с этиленом определяется состоянием хрома в структуре кислоты. Замена хрома на железо в тех же весовых концентрациях на силикагеле не позволяет вести очистку этилена, так как при этом наблюдается гидрохлорирование этилена в широком интервале температур.

#### Список литературы / References

1. Роде Т.В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
2. Джаббарова Н.Э. Республиканская Научная конференция «Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение». Баку, 2004. С. 258.
3. Джаббарова Н.Э. Республиканская Научная конференция «Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение». Баку, 2004. С. 261.
4. Джаббарова Н.Э. Известия ВУЗов Азербайджана. № 4 (38). Баку, 2005. С. 21.
5. Джаббарова Н.Э. Материалы Международной Конференции «Нефть и газ, нефтепереработка и нефтехимия». Баку. № 5-6, 2010. С. 258.