

## ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, А. В. КРАВЦОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Состав продуктов синтеза определяется природой применяемого катализатора и внешними условиями проведения процесса. По данным И. Ф. Богданова [1], продукт синтеза характеризуется специфическими особенностями:

1. Углеродная цепь получаемых углеводородов имеет нормальное строение. Углеводородов изостроения почти не образуется;

2. Получаемая смесь углеводородов содержит большое количество непредельных углеводородов. При синтезе с железным катализатором содержание непредельных достигает 70—80%;

3. Двойная связь в этиленовых углеводородах находится только в  $\alpha$ -положении, т. е. на конце цепи;

4. При атмосферном давлении продукт синтеза на кобальтовом катализаторе практически не содержит кислородсодержащих соединений, на железном — содержит в основном спирты, из которых преобладает этиловый спирт, а затем *n*-бутиловый и *n*-октиловый.

Автор отмечает, что выход легких углеводородов при атмосферном давлении на железо-медном катализаторе был значительно больше, чем фракции выше 200°C. Синтез под средним давлением 10 атм., наоборот, давал более высокий выход тяжелых углеводородов.

Г. Кёльбель и Г. Хаммер [2] исследовали продукт синтеза в зависимости от состава железного катализатора, проводя реакцию на основе колошникового газа в жидкой фазе. Они показали, что модифицируя катализатор, процесс можно направить либо в сторону преимущественного образования газолина, либо — парафина и воска при сохранении общего выхода углеводородов в пределах 175—185 г/нм<sup>3</sup> СО.

Исследуя процесс синтеза над стационарным железным катализатором, Г. Кёльбель и Ф. Энгельгардт [3] выявили, что кислородсодержащие органические соединения продукта синтеза состоят в основном из высших спиртов, выход которых увеличивается с повышением давления.

Г. Кёльбель, И. Кушель и Г. Хаммер [4] при осуществлении процесса синтеза над кобальт-торий-магниевым катализатором при 30 атм. показали, что продукт синтеза содержит кроме алифатических углеводородов значительные количества кислородсодержащих соединений и провели достаточно полную их идентификацию.

Проведенная нами работа имела целью определить выход продукта синтеза при различных внешних условиях и определить его индивидуальный состав.

Экспериментальная часть работы выполнена на проточной установке

с неподвижным слоем испытанных катализаторов — кобальт-ториевого и железо-медного при атмосферном давлении.

При синтезе органических соединений из окиси углерода и водяного пара на обоих катализаторах образовалось значительное количество газообразных продуктов, состоящих из двуокиси углерода, водорода и алифатических углеводородов от  $C_1$  до  $C_5$ . Преимущественная доля среди газообразных углеводородов приходится на этилен (40—60 вес %) и пропилен (порядка 15—20%). Следует отметить, что отношение выхода олефина к парафину очень быстро падает с ростом числа атомов углерода в молекуле на обоих катализаторах. Если метан и этан при низких и средних температурах синтеза образуются в очень незначительных количествах, то выход следующих в гомологическом ряду парафинов быстро возрастает, и соответственно выход олефинов падает.

Сравнение производительности синтеза по газообразным углеводородам на кобальт-ториевом и железо-медном катализаторах при одинаковой степени превращения и прочих равных условиях показывает, что она на Fe- Cu-катализаторе выше, чем на Co- Th-вом. Например, при общей степени превращения окиси углерода 62% производительность по сумме газообразных углеводородов на железном катализаторе в 1,40 раза, а по этилену в 1,05 раза больше, чем на кобальтовом.

Максимальное содержание этилена в конечном газе синтеза не превышает 5% (вес).

Хроматографический анализ конденсатного масла показал, что газообразный и жидкий продукт синтеза, полученный как на кобальт-ториевом, так и железо-медном катализаторах, идентичен по своему индивидуальному составу. Хроматограмма полного анализа конденсатного масла, снятая на хроматографе с программированным нагревом (от 70 до 220°C), (неподвижная фаза — SE — 30), говорит о том, что жидкий продукт синтеза на кобальт-ториевом катализаторе состоит в основном из предельных и непредельных алифатических углеводородов от  $C_5$  до  $C_{20}$ , причем содержание парафинов от  $C_9$  до  $C_{16}$  примерно одинаковое (в вес %), а содержание соответствующих олефинов уменьшается (почти до нуля) с ростом числа углеродных атомов в молекуле углеводорода. Как видно из хроматограммы, содержание изо-углеводородов заметное, что подтверждает термодинамические расчеты об одинаковой вероятности образования при синтезе углеводородов как с прямой цепью, так и изо-структурой [5].

Общий выход углеводородов при синтезе возможно определить, используя методику И. Ф. Богданова [1]. В нашем случае выход какого-либо углеводорода, группы углеводородов или общий выход углеводородов при синтезе равен произведению теоретически возможного выхода (208 гр/нм<sup>3</sup> СО) на степень превращения окиси углерода в синтезе (в долях единицы) на соответствующую интегральную селективность ( $S\%$ )

$$A = \frac{208 \times C_{\text{т. пр.}} \times S}{100} \text{ гр/нм}^3 \text{ СО.}$$

В наших опытах максимальный общий выход углеводородов достигал на кобальт-ториевом катализаторе 190—200 гр/нм<sup>3</sup> СО, а на железо-медном — 160—170 гр/нм<sup>3</sup> СО. Условия получения наибольшего выхода газообразных углеводородов и этилена представлены в табл. 1.

### Выводы

1. Газообразные углеводороды синтеза состоят в основном из этилена (40—60 вес %) и пропилена (15—20 вес %).
2. При одинаковой степени превращения окиси углерода производительность железо-медного катализатора по газообразным углеводородам

Таблица 1

Оптимальные режимы синтеза для получения наибольшего относительного выхода газообразных углеводородов и этилена

Компонент	Катализатор	Внешние условия синтеза						Общая степень преобразования окиси углерода, %	Интегральная селективность в %	Общий выход углеводорода в синтезе, гр. н.л. <sup>3</sup> CO	Выход целевого продукта гр. н.л. <sup>3</sup> CO
		температура, °C	Объемная скорость час <sup>-1</sup>	CO : H <sub>2</sub> O	% CO в исх. дн. газе	Длина слоя катализатора, см					
Газообразные углеводороды C <sub>1</sub> —C <sub>3</sub>	Кобальт-горючий катализатор	240	6 ÷ 12	3 : 1	30	100	97,0	45,0	180 ÷ 185	78,5 ÷ 80,5	
	Железо-медный катализатор	250 ÷ 260	6 ÷ 12	3 : 11	75	100	86,0	56,0	165 ÷ 170	79,5 ÷ 82,0	
Этилен	Кобальт-горючий катализатор	230	25	от 2 : 1 от 3 : 1	30	100	91,4	10,2	180 ÷ 185	16,8 ÷ 17,3	
	Железо-медный катализатор	260	6 ÷ 12	3 : 1	75	100	86,0	14,3	165 ÷ 170	20,3 ÷ 21,0	

примерно в полтора раза больше таковой кобальт-ториевого катализатора.

3. Отношение выходов олефиновых углеводородов к парафиновым для испытанных катализаторов очень быстро падает с ростом числа атомов в молекуле углеводорода.

4. Жидкий продукт синтеза практически идентичен для обоих катализаторов и состоит в основном из предельных и непредельных алифатических углеводородов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Богданов. Труды ИГИ АН СССР, XVIII, 1962.
  2. Н. Кёльбел, Н. Хаммер, «Chemical and process Engineering», 42, 3, 1961.
  3. Н. Кёльбел und Engelgardt «Erdöl und Kohle», 5, 1, 1952.
  4. Н. Кёльбел, J. Кусchel und Н. Хаммер, «Liebigs. Ann. Chemie» 632, 8, 1960.
  5. Н. В. Лавров, В. В. Коробов, В. И. Филиппова. Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов. Изд. АН СССР, М., 1960.
-