

ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ СИНТЕЗА ИЗ ОКСИ  
УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА ОТ УСЛОВИЙ  
ЕГО ПРОВЕДЕНИЙ

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, А. В. КРАВЦОВ, В. М. МИРОНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Наряду с активностью селективность гетерогенного каталитического процесса является важнейшей характеристикой, определяющей в конечном итоге целесообразность его практического применения. Селективность такого процесса определяется не только природой катализатора, но и в значительной степени условиями протекания реакции, то есть:

$$\xi = \varphi(T; C_i; \tau; v),$$

где  $\xi$  — селективность;

$T$  — температура;

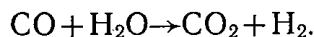
$C_i$  — концентрации компонентов;

$\tau$  — время контакта;

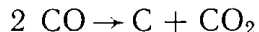
$v$  — линейная скорость реагентов.

В настоящей работе нами сделана попытка обобщения теоретического материала по селективности гетерогенных реакций и применения полученных зависимостей для объяснения результатов исследования процессов синтеза органических соединений из окиси углерода и водяного пара на кобальтовом и железных катализаторах.

При обработке экспериментального материала предполагается, что водород в процессе синтеза образуется по реакции конверсии окиси углерода водяным паром:

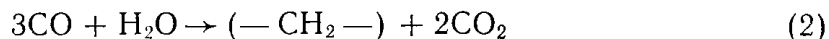


Реакция метанообразования нами отнесена к основным реакциям, а разложение окиси углерода по уравнению:



не принимается во внимание, так как показано [1], что при оптимальных условиях процесса доля ее незначительна.

Дифференциальная селективность образования органических соединений из окиси углерода и водяного пара представляется отношением скорости реакции по гипотетическому уравнению:



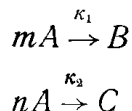
к скорости водородообразования по реакции (1), причем вместо скоро-

стей реакций используем симбатные им величины степеней превращения окиси углерода до углеводородов и водорода, т. е.

$$\zeta = \frac{W_{CH_2}}{W_{H_2}} \approx \frac{Y_{CH_2}}{Y_{H_2}}, \text{ где} \quad (3)$$

$W_{CH_2}$ ;  $W_{H_2}$  — скорости реакций образования углеводородов и водорода;  $Y_{CH_2}$ ;  $Y_{H_2}$  — соответствующие степени превращения окиси углерода.

Математическое выражение селективности при выбранном способе ее определения зависит от механизма процесса. В простейшем случае для параллельных реакций типа

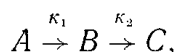


елективность определяется следующим выражением:

$$\zeta = \frac{W_1}{W_2} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} [A]^{m-n}, \text{ где}$$

$\kappa_1$ ;  $\kappa_2$  — константы скоростей сравниваемых реакций;  
 $m$ ;  $n$  — их кинетические порядки.

В этом случае селективность может изменяться от нуля до бесконечности. Для последовательных реакций



согласно Г. К. Борескову [2],

$$\zeta = 1 - \frac{W_2}{W_1} = 1 - \frac{\kappa_2}{\kappa_1} [A]^{-m} \cdot [B]^n, \text{ где}$$

$W_1$  — скорость расходования вещества А;  
 $W_2$  — скорость образования вещества С.

Здесь уже селективность меняется от 1 до  $-\infty$ . Однако для качественной оценки зависимости избирательности процесса от условий его проведения это различие в выражении селективности не играет роли. Как будет показано позже, принципиальная картина найденных зависимостей не меняется и в ряде случаев для реакций, протекающих по более сложному механизму.

Рассмотрим влияние некоторых факторов на селективность исследуемого гетерогенного каталитического процесса.

**Влияние температуры** определяется различием температурных коэффициентов сравниваемых реакций. Для параллельных реакций первого порядка этот вопрос достаточно полно разработан С. Ю. Еловичем [3]. В случае же параллельных реакций любого порядка можно показать, что

$$\zeta = \frac{\kappa'_1}{\kappa'_2} \cdot e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}} \cdot [A]^{m-n}, \text{ где}$$

$E_1$ ;  $E_2$  — энергии активации сравниваемых реакций.

Для последовательных реакций

$$\zeta = 1 - \frac{\kappa'_2}{\kappa'_1} \cdot e^{-\frac{E_2 - E_1}{RT}} \cdot [A]^{-m} \cdot [B]^n$$

Таким образом, изменение селективности для обоих типов реакций с изменением температуры будет определяться знаком величины

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

При  $\Delta E > 0$  — селективность процесса должна уменьшаться с повышением температуры и наоборот, при  $\Delta E < 0$  — увеличиваться.

На рис. 1 показана зависимость селективности процесса синтеза из окиси углерода и водяного пара, выраженной по уравнению (3), от температуры. Отсюда можно заключить, что температурный коэффициент скорости реакции по уравнению (2), по-видимому, выше такового по уравнению (1) и, следовательно, энергия активации синтеза выше, чем энергия активации реакции конверсии. Расчеты кажущейся энергии активации этих реакций, приведенные нами по видоизмененному уравнению Аррениуса [4], подтверждают настоящий вывод.

**Влияние времени контакта** на селективность параллельных реакций первого порядка не сказывается. Для аналогичных реакций высших порядков С. Л. Киперман [5] дает следующую зависимость:

$$\zeta = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \cdot \tau^{\frac{m-n}{(1-m)(1-n)}}$$

где

- $\tau$  — время контакта;
- $m$  — порядок основной реакции;
- $n$  — порядок побочной реакции.

Направление изменения селективности процесса с изменением времени контакта в этом случае будет целиком определяться соотношением величин  $m$  и  $n$ . При  $m > n$  селективность увеличивается с увеличением времени реагирования; при  $m < n$  — зависимость противоположна, а при  $m = n$  — селективность не зависит от времени контакта. (Эти выводы справедливы в случае, если  $m$  и  $n$  одновременно больше или одновременно меньше единицы, в противном случае зависимости меняются местами).

Для последовательных реакций, как это известно из курса химической кинетики, независимо от порядков реакций, селективности процесса по промежуточному продукту характеризуется наличием максимума при изменении времени контакта.

В нашем случае, как это видно из рисунка 2, уменьшение времени контакта вызывает уменьшение селективности процесса по основной реакции. В случае, если реакции протекают параллельно, это может означать, что порядок реакции синтеза по уравнению (2) выше, чем порядок реакции конверсии по уравнению (1). Если принять последовательный механизм этих реакций, то тогда основное количество водорода должно выделяться за счет конверсионного дегидрирования углеводородов, как это было описано нами [6].

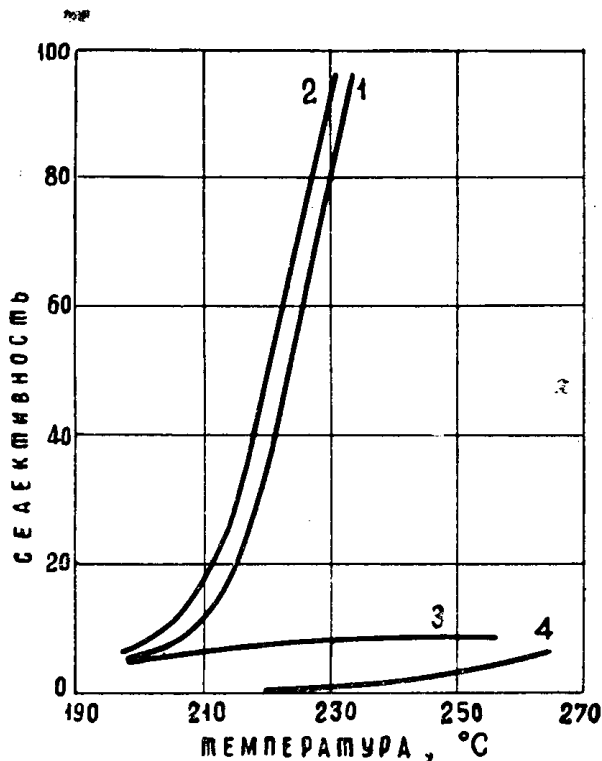
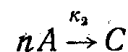
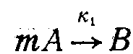


Рис. 1. Зависимость селективности процесса синтеза от температуры. 1, 2, 3 — кобальтовый катализатор; 4 — железный катализатор, 1, 4 — длина слоя катализатора 200 см; 2 — 100 см; 3 — 26 см.

Влияние соотношения исходных веществ на селективность процесса характеризуется в конечном итоге соотношением концентраций реагентов. Так, для простейших параллельных реакций типа:

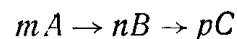


селективность определится выражением

$$\zeta = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \cdot N_A^{m-n}, \text{ где}$$

$N_A$  — мольная доля компонента А в смеси, то есть селективность процесса не будет зависеть от соотношения реагентов, если порядки реакций по исходному веществу одинаковы. Аналогичные зависимости возможны и для более сложных реакций.

В случае последовательных реакций, например,



$$\zeta = 1 - \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \cdot N_A^{-m} \cdot N_B^n.$$

Экспериментальные данные исследуемого нами процесса (рис. 3) показывают,

что селективность по основной реакции возрастает с ростом мольной доли окиси углерода в исходной смеси. Если предположить, что обе рассматриваемые реакции параллельны, то указанная зависимость возможна при  $m > n$ . Дальнейшее снижение селективности по основной реакции может быть обусловлено резким возрастанием реакции разложения окиси углерода для смесей, содержащих последнюю более 0,75 мольной доли. Как было показано ранее [7], в этом случае наблюдается «закоксовывание» катализатора.

**Влияние диффузионных осложнений** на изменение селективности процесса должно быть по всей вероятности значительным. Необходимо отметить, что все предыдущие выводы по влиянию различных факторов на избирательность сложных реакций основаны на предположении, что суммарная скорость взаимодействия реагентов определяется скоростью химической реакции, то есть процесс протекает в кинетической области по обоим сравниваемым реакциям. В случае же, если хотя бы одна из сравниваемых реакций протекает в диффузионной области, указанные выше зависимости изменяются. Допустим, что обе реакции (независимо от того параллельны они или последовательны) протекают в диффузионной области, тогда зависимость селективности процесса от температуры будет весьма слабой, так как в этом случае  $\Delta E = E_2 - E_1 \approx 0$ , а величина  $e^{\frac{\Delta E}{RT}} \approx 1$ . Тогда селективность будет определяться только величинами поверхностных концентраций реагентов, которые очень слабо зависят от температуры.

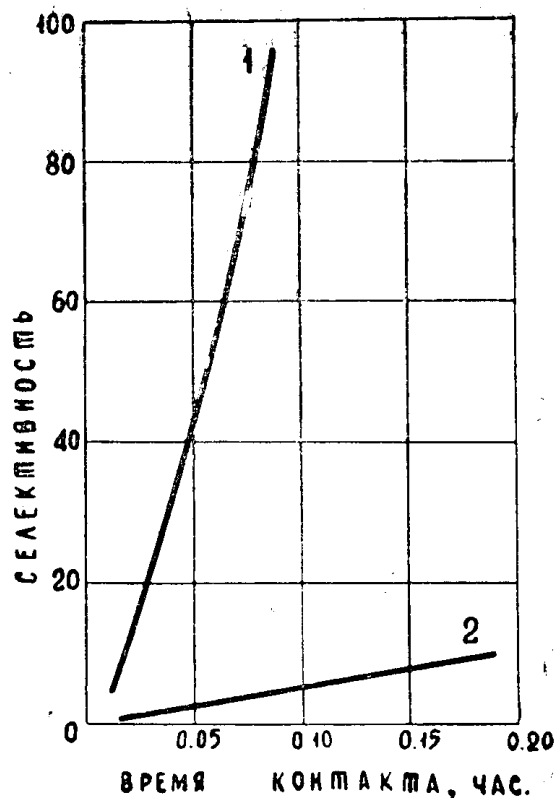


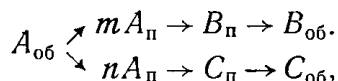
Рис. 2. Зависимость селективности процесса синтеза от фиктивного времени реагирования. 1 — кобальтовый катализатор; 2 — железный катализатор

Возвращаясь к рисунку 1, можем отметить, что рост селективности процесса синтеза с температурой протекает интенсивнее в случае больших линейных скоростей (длина слоя катализатора 1—2 метра) по сравнению со случаем малой линейной скорости синтез-газа (длина слоя катализатора 0,26 метра), когда возможно диффузионное торможение.

При переходе в диффузионную область концентрация вещества на поверхности катализатора, а следовательно и скорость процесса будет определяться рядом факторов, не учтенных в вышеприведенных формулах. В случае внутренней диффузии поверхностные концентрации реагентов будут в основном определяться физическими свойствами реакционной смеси и катализатора (коэффициенты диффузии компонентов, размер пор катализатора и т. д.). Зависимость селективности процесса от этих параметров разобрана в работах Г. К. Борескова [8] и Э. Уилера [9].

Для внешней диффузии поверхностные концентрации будут определяться условиями массообмена между внешней поверхностью катализатора и реакционным объемом. В этом случае зависимость селективности процесса будет во многом определяться условиями гидродинамического режима в контактном аппарате.

Для последовательных реакций показано [12], что селективность изменения с изменением условий диффузии только в пределах переходной области, причем она повышается для промежуточных продуктов, для параллельных реакций типа:



где индекс «об» относится к концентрации вещества в объеме, а индекс «п» — к концентрации на поверхности контакта, селективность равна

$$= \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \left[ A_n \right]^{m-n},$$

то есть, селективность будет определяться поверхностной концентрацией компонента А в степени  $(m-n)$ . При  $(m-n) > 0$  селективность увеличивается со снятием диффузионных осложнений, при  $(m-n) < 0$  — уменьшается, а в случае, если  $(m-n) = 0$  (в частном случае при  $m$  и  $n$  равном 1; см. например, работы [2, 10, 11]) селективность не будет зависеть от условий диффузии компонентов реакции).

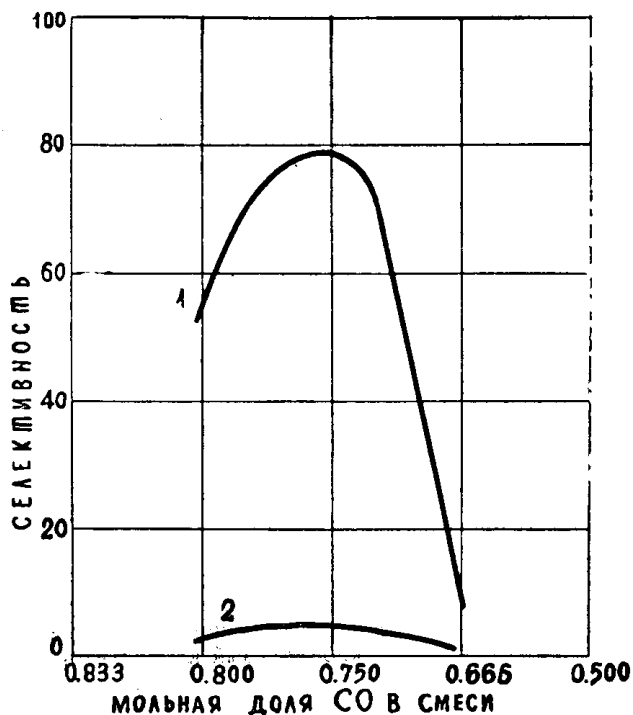


Рис. 3. Зависимость селективности процесса синтеза от мольной концентрации реагентов. 1 — кобальтовый катализатор; 2 — железный катализатор

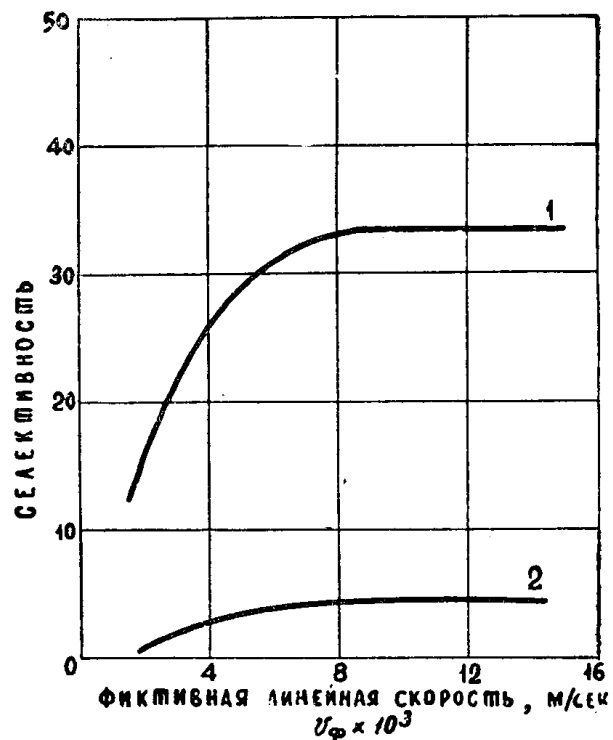


Рис. 4. Зависимость селективности процесса синтеза от фиктивной линейной скорости синтез-газа 1 — кобальтовый катализатор; 2 — железный катализатор

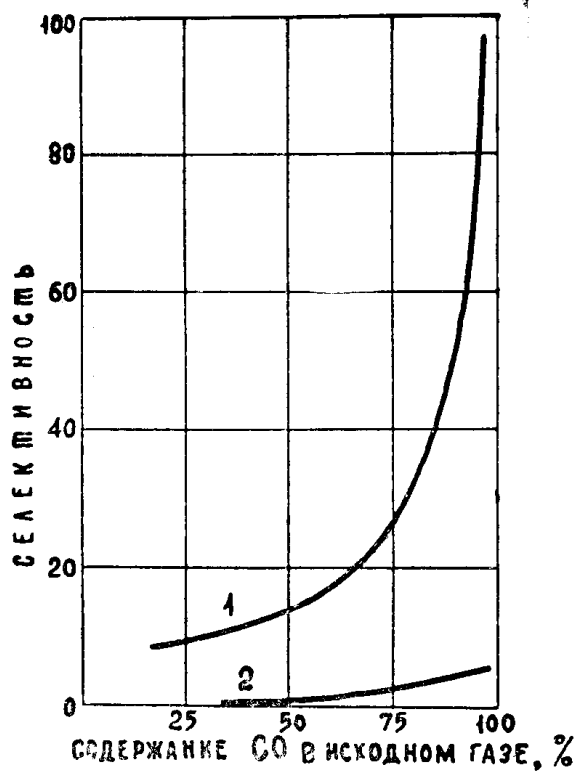


Рис. 5. Зависимость селективности процесса синтеза от содержания окиси углерода в исходном газе. 1 — кобальтовый катализатор; 2 — железный катализатор

Нами на рисунке 4 представлена зависимость избирательности процесса по реакции (2) от линейной скорости реагентов. Можно отметить, что селективность разбираемого процесса резко возрастает в области фиктивной линейной скорости от 2 до 7 м/сек и затем остается на одном уровне. Понятно, что в этом случае на селективность влияет снятие диффузионных осложнений за счет увеличения скорости потока.

**Влияние разбавления сырья инертными добавками** определяется изменением концентраций реагирующих веществ. Для идеальных газов в случае параллельных реакций селективность будет равна:

$$\zeta = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \cdot P_A^{m-n}.$$

Аналогично влиянию соотношения исходных веществ, селективность в этом случае будет зависеть от разности порядков сравниваемых реакций и от парциальных давлений реагентов.

Подобные выводы можно сделать и для последовательных реакций.

Полученные зависимости иллюстрируются на рисунке 5 экспериментальными данными.

Таким образом, на основании вышеизложенного подтверждается, что селективность гетерогенного каталитического процесса существенным образом зависит от условий его проведения, а поэтому их необходимо учитывать при исследовании таких реакций.

### Выводы

1. Проведена качественная оценка зависимости селективности некоторых сложных гетерогенных каталитических реакций от условий их проведения.

2. Показано, что выведенные зависимости подтверждаются экспериментальными данными по синтезу из окиси углерода и водяного пара на двух катализаторах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kölbl H., Hammer H. Z. für Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **64**, 224, 1960.
2. Боресков Г. К., Дзисько В. А. и Борисова М. С. ЖФХ, т. XXVIII, вып. 6, 1055—1066, 1954.
3. Елович С. Ю. Проблемы кинетики и катализа, VI. Гетерогенный катализ, стр. 375—404. Изд. АН СССР, 1949.
4. Орочко Д. И. Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив, Гостоптехиздат, Москва, 1951.
5. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, Изд. «Наука», Москва, 1964.
6. Смольянинов С. И., Кравцов А. В. и Миронов В. М. Изв. ТПИ (в печати).
7. Кельбель Г., Форверк Э. Хим. и хим. технология, № 11, 1957, 122.
8. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ в химической промышленности, стр. 3, Госхимиздат, Москва, 1955.
9. Уилер Э. Катализ. Вопросы теории и методы исследования, стр. 479—563, Изд. Москва, 1955.
10. Франк-Каменский Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, Москва, 1947.
11. Ройтер В. А., Гаухман С. С. Катализ. Труды Всесоюзного совещания по катализу, 161—163, Изд. АН УССР, Киев, 1950.

## ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	13 снизу	тяжелых изотопов	тяжелые изотопы
7	5 снизу	коллективов	коллекторов
8	13 сверху в графе «Отклонение»	+0,000	$\pm 0,000$
8	20 снизу в гр. «Разность данных»	-0,5 <sup>8</sup> 5 3 -0,	+0,42 -0,35
8	10 снизу	значен	значения
42	3 сверху	$\rho$	$\rho_k$
44	3 сверху	$O_\lambda$	$O_\lambda$
44	13 сверху	$D'$	$D'$
44	12 снизу	$\rho$	$\rho_\Delta$
81	5 снизу	ароматических	ароматических углеводородов
84	11 сверху	елективность	селективность
90	9 сверху	При риссмотрении	При рассмотрении