

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА ИЗ ОКСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Н. В. УШЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
химико-технологического факультета)

Изучение механизма реакций в процессе синтеза Фишера-Тропша и изучение роли водяного пара в протекании комплекса реакций в этом процессе дало толчок к развитию синтеза углеводородов и кислородсодержащих соединений из окиси углерода и водяного пара.

До настоящего времени не получено кинетического уравнения, удовлетворительно описывающего имеющиеся экспериментальные данные. Во взглядах на механизм протекания данного процесса также нет единой точки зрения [1, 2].

В связи с этим возникает необходимость детального исследования кинетики и механизма протекания реакции взаимодействия окиси углерода и водорода или водяного пара.

На сегодняшний день наиболее удобными и универсальными для детальных исследований кинетики разных каталитических реакций являются безградиентные методы [3].

Для проведения кинетических экспериментов была смонтирована проточно-циркуляционная установка (рисунок).

Циркуляция парогазовой смеси осуществляется при помощи стеклянного электромагнитного насоса 3 производительностью 700 л/час. Циркуляционный насос и клапанная коробка 2 помещены в воздушный термостат 4 при температуре 100°C. Соединительные трубки, по которым поступает парогазовая смесь из системы насыщения, подогреваются нихромовой спиралью.

Окись углерода, полученную разложением муравьиной кислоты, очищали от примесей (кислорода, карбонил, двуокиси углерода и воды) пропусканием последовательно через колонки с хромоникелевым катализатором (температура 110°C), активированным углем, аскаритом, цеолитами.

Азот очищали от примесей, пропуская через колонки с хромоникелевым катализатором и цеолитами.

Расход газов измерялся с помощью реометров. При исследовании кинетики варьируется соотношение воды и окиси углерода в исходной смеси. Измерение концентрации одного из компонентов реакции при практическом постоянстве концентраций других компонентов достигается добавлением к газовой смеси различных количеств азота.

Дозировка воды осуществляется путем насыщения исходной газовой смеси с водяным паром в специальной системе 5. Температура

насыщения поддерживается с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$ с помощью ультратермомоста 6.

Реактор 7 представляет собой стеклянную трубку с впаянным крупнопористым фильтром, на котором помещается катализатор. Реактор снабжен змеевиком для предварительного подогрева реакционной смеси и карманом для термопары.

Температуру в зоне катализатора измеряли откалиброванной термопарой (медь-копелевой) и поддерживали с помощью автоматического потенциометра ЭПР-09 МЗ с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$.

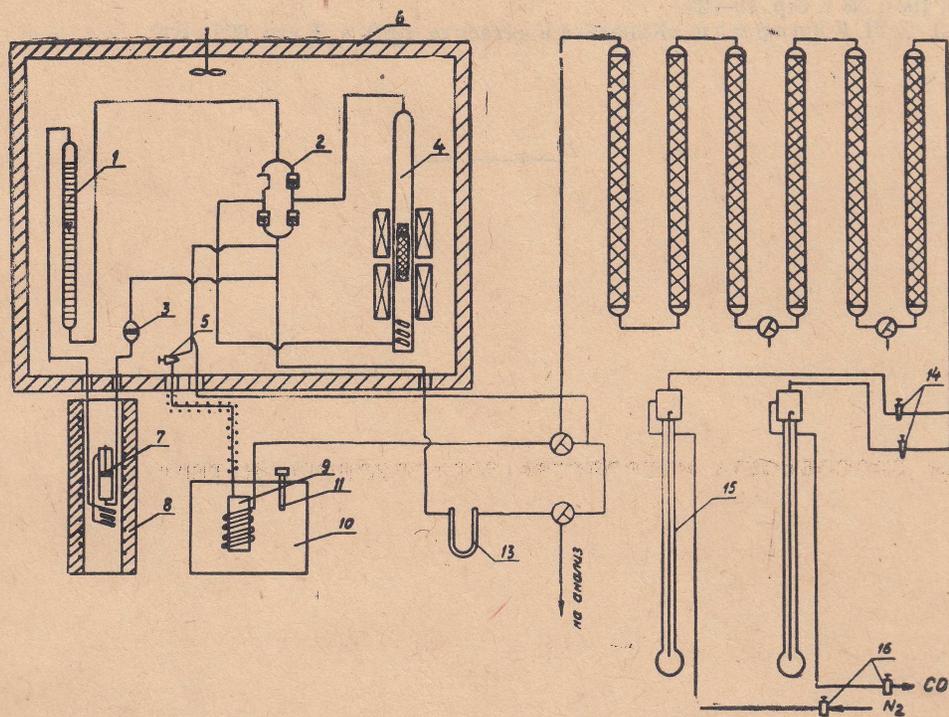


Рис. 1. Схема проточно-циркуляционной установки. 1 — реометр, 2 — клапанная коробка, 3 — циркуляционный насос, 4 — воздушный термостат, 5 — насытитель, 6 — термостат, 7 — реактор, 8 — печь, 9 — холодильник

Из циркуляционного контура парогазовая смесь поступает в холодильник 9 для конденсации паров воды.

Анализ исходных газов и продуктов реакции проводится методом газовой хроматографии. Были проведены эксперименты на железомедном катализаторе, осажденном на кизельгуре с удельной поверхностью $42,4 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность определялась по низкотемпературной адсорбции азота.

Перед началом эксперимента катализатор восстанавливали в токе водорода при температуре 300°C , а затем карбировали окисью углерода при температуре 200°C .

После загрузки в реактор катализатор обрабатывали окисью углерода при температуре 200°C в течение 3 часов, а затем смесью $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ в объемном соотношении 3:1.

Кинетические измерения были проведены при температуре 210°C на слое катализатора объемом $0,8 \text{ см}^3$.

Приведенное время контакта, рассчитанное по формуле.

$$\tau_0 = \frac{W}{U_0},$$

где W — объем слоя катализатора,

U_0 — объем парогазовой смеси, приведенной к 0°C при 760 мм рт. ст., выходящий из цикла за 1 сек, составило при температуре 210°C около 0,9 сек. Скорость процесса в этих условиях оказалась равной $1,28 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Kölbl, Fr. Engelgardt. Brennstoff—Chemie. 1961, 42, с. 65.
2. М. А. Костомаров, И. Ф. Богданов. «Химия и технология топлив и масел», 1961, № 1, стр. 19—25.
3. С. Л. Киперман. «Кинетика и катализ», 1972, в. 3, стр. 625—639.