

**ДИФфуЗИОННЫЕ ОСЛОЖНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА
И ВОДЯНОГО ПАРА ПОД СРЕДНИМ ДАВЛЕНИЕМ**

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

(Представлена органической секцией семинара ХТФ)

Повышение общего давления благоприятно сказывается на выходе и составе продуктов синтеза из окиси углерода и водяного пара. Уже первые исследования этого процесса показали [1, 2, 3], что повышение рабочего давления в интервале от 0 до 100 *ати* приводит к увеличению общего выхода продуктов реакции от 180 до 216 *г/нм³* переработанной окиси углерода. Кроме того, увеличение давления в указанной области повышает выход кислородсодержащих органических соединений от 0.1 до 30%. В связи с этим представляет большой интерес вопрос о влиянии скорости диффузии на активность и селективность процесса синтеза из окиси углерода и водяного пара при повышенных давлениях.

Исследование влияния диффузионного торможения на синтез при атмосферном давлении [4] выявило наличие этого влияния на суммарную скорость превращения окиси углерода. Известно, что повышение давления уменьшает коэффициент молекулярной диффузии газов [5], поэтому можно предполагать, что рост общего давления в процессе синтеза приведет к более высокой степени влияния условий диффузионного транспорта реагентов на скорость процесса. Однако в работе Г. Кёльбея и Г. Хаммера [6] на основании недостаточно обоснованных доказательств отрицается влияние условий диффузии исходных веществ на скорость реакции. В связи с этим мы обработали имеющиеся у нас результаты исследования по синтезу из окиси углерода и водяного пара в свете возможного определения влияния скорости диффузии реагентов на общие показатели указанного процесса.

Исследования были проведены на железо-медном осажденном катализаторе, длина загрузки 32 *см*. Катализатор восстанавливался и разрабатывался по известной методике [7]. После разработки катализатора были проведены две серии опытов: при атмосферном давлении и при давлении 10 *ата*.

В качестве исходного сырья был использован газ с содержанием окиси углерода не менее 96%. Анализ исходного и конечного газа проводился на хроматографе ХТ-2М (адсорбент — уголь АГ-3, фракция 0,25—0,5 *мм*, длина колонки 3 *м*, диаметр — 6 *мм*, скорость воздуха-носителя — 100 *мл/мин*). По данным газового анализа и по расходу газа на входе и выходе были рассчитаны степени превращения окиси углерода до углеводородов ($У_{CН_2}$) и водорода ($У_{H_2}$).

Кинетические графики, один из которых представлен на рис. 1, строились по зависимости степеней превращения окиси углерода от фиктивного времени реагирования (контакта). Эта величина (ω) характеризует время пребывания реагентов в зоне катализа при условии отсутствия диффузионного выноса компонентов реакционной смеси. Такое допущение в нашем случае вполне возможно, так как согласно Дж. Карбери [8]

$$N = \frac{l}{d} = \frac{32}{0,3} = 107 > 20, \quad \text{где}$$

l — длина слоя катализатора, см;
 d — наибольший диаметр зерна катализатора, см.
 Тогда

$$\omega = \frac{3600}{v_0} \cdot p, \quad \text{где}$$

ω — фиктивное время реагирования, сек;
 v_0 — объемная скорость, час⁻¹;
 p — общее давление, ата.

Из рис. 1 видно, что в интервале исследуемых объемных скоростей степень превращения окиси углерода до углеводородов растет линейно

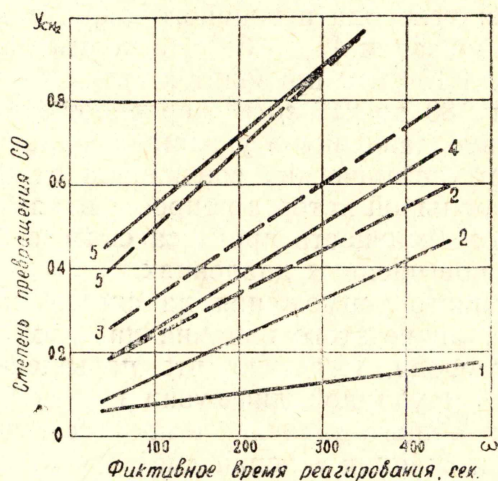
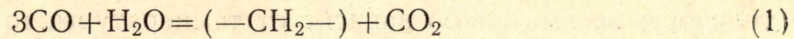


Рис. 1. Зависимость степени превращения окиси углерода до углеводородов от фиктивного времени реагирования.
 — атмосферное давление,
 давление 10 ата, 1 — 200°C,
 2 — 215°C 3 — 225°C, 4 — 230°C, 5 — 250°C

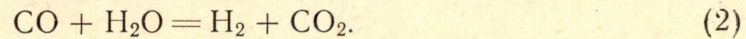
с увеличением времени контакта (ω). Угол наклона прямых к оси абсцисс пропорционален скорости реакции образования органических соединений. Вычислив тангенс этого угла, получим скорость реакции с размерностью сек⁻¹. По этим величинам построен график зависимости в координатах $\ln \omega - 1/T$, где ω — скорость реакции, а T — температура, приведенный на рис. 2. Из этого рисунка видно, что при низких температурах (200—215°C) при атмосферном давлении (сплошная линия) реакция синтеза протекает в кинетической области, а при высоких температурах (215—250°C) — переходит в диффузионную область. Для реакции под давлением (пунктирная линия) характерна большая зависимость процесса от условий диффузии, так как степень зависимости скорости процесса от температуры в этом случае ниже, чем при атмосферном давлении. По тангенсу угла наклона прямых к оси абсцисс можно было определить кажущуюся энергию активации образования углеводородов. Для атмосферного давления в интервале температур 200—215°C она равна 52 ккал/моль, для температур 215—250°C соответственно 8,8 ккал/моль, а для давления 10 ата в исследуемой области температур — 6,6 ккал/моль.

Степень превращения окиси углерода до водорода достигает максимума в зависимости от фиктивного времени реагирования. Эта зависимость в основном не отличается от полученной ранее [6]. Более интересна в смысле доказательства перехода реакции в диффузионную область

с повышением давления зависимость избирательности процесса по основной реакции



относительно реакции образования водорода



В этом случае избирательность выразится следующим образом:

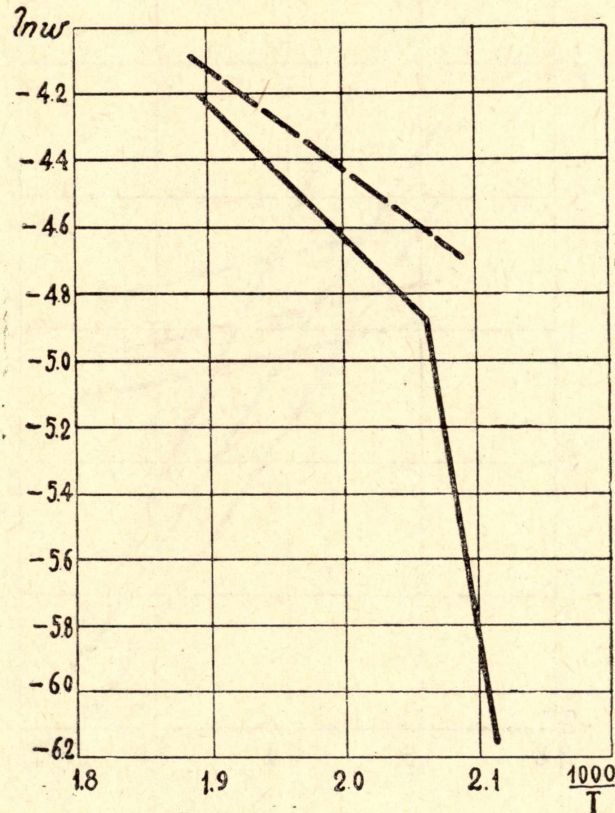


Рис. 2. Зависимость скорости образования углеводородов от температуры. _____ атмосферное давление — — — — — давление 10 ата

$$\xi = \frac{Y_{\text{CH}_2}}{Y_{\text{H}_2}}$$

Одновременно

$$\xi = \frac{Z_1}{Z_2} \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (3)$$

где

$$\Delta E = E_2 - E_1, \quad \text{а}$$

E_1 — энергия активации основной реакции;

E_2 — энергия активации побочной реакции.

При $\Delta E < 0$ избирательность растет с повышением температуры, а скорость ее роста определяется степенью влияния процессов диффузии на сравниваемые реакции, чем она выше, тем медленнее рост селективности с возрастанием температуры.

Прологарифмируем (3):

$$\ln \xi = \ln Z_1 - \ln Z_2 + \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

На рис. 3 приведены графики зависимости $\ln \xi$ от $1/T$, где ξ — избирательность. Из графиков видно, что при повышенном давлении избирательность весьма слабо зависит от температуры, то есть разность энергий активации основной и побочной реакций, определяемая тангенсом угла наклона прямых к оси абсцисс, мала. При атмосферном давлении

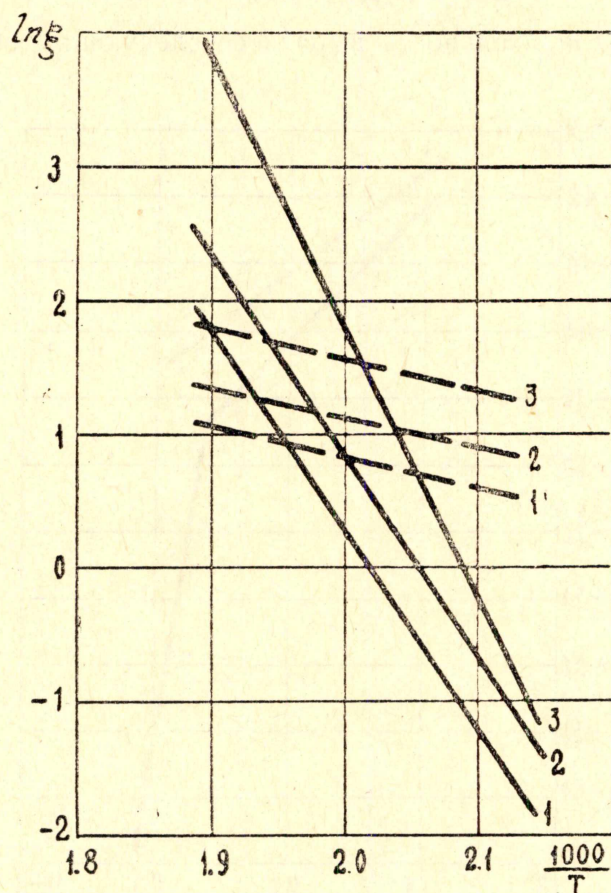


Рис. 3. Зависимость избирательности процесса синтеза по основной реакции от температуры. ————— атмосферное давление, - - - - - давление 10 ата. Фиктивное время реагирования: 1 — 100 сек; 2 — 200 сек; 3 — 300 сек

эта разность много выше. Значит, с повышением давления процесс синтеза из окиси углерода и водяного пара переходит в область, где скорости обеих сравниваемых реакций во многом определяются скоростью диффузии реагентов и продуктов реакции.

Таким образом, экспериментальные данные по синтезу органических соединений из окиси углерода и водяного пара при повышенном давлении дают возможность заключить, что повышение давления увеличивает степень диффузионного торможения скорости исследуемого процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Кёлбел, Ф. Энгельхардт. Синтез углеводородов и кислородсодержащих соединений из воды и окиси углерода. *Erdöl und Kohle*, **5**, № 1, 1—9, 1952.
2. Н. Кёлбел, Ф. Энгельхардт. Синтез углеводородов и кислородсодержащих соединений из окиси углерода и водяного пара. *Brennstoff—Chem.*, **32**, 150, 1951.
- [3] Н. Кёлбел, Ф. Энгельхардт. Синтез углеводородов из окиси углерода и воды. *Angew. Chem.*, **64**, № 2, 54—58, 1952.

4. С. И. Смольянинов, В. М. Миронов, А. В. Кравцов. Влияние гидродинамических условий на синтез органических соединений из окиси углерода и водяного пара. Химия и технол. топлив и масел, № 8, 12—16, 1962.
 5. Э. Уилер. Скорость реакции и избирательность в порах катализатора, Сб. Катализ. Вопросы теории и методы исследования, стр. 479—563, Изд. ИЛ., Москва, 1955.
 6. Н. Кёлбел, Н. Наммер. Синтез углеводов из окиси углерода и водяного пара. Сообщение V. Синтез на кобальтовом и железном катализаторах. Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **64**, 224—234, 1960.
 7. Н. В. Лавров, М. А. Самарская. Органический синтез из окиси углерода и водяного пара. Труды ИГи АН СССР, **11**, 100—104, 1959.
 8. J. J. Carberry. Процессы переноса и гетерогенный катализ. **44**, № 6, 306—315, 1963.
-