

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОКСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА

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

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Быстрое развитие нефтехимической промышленности сопровождается повышением требований к чистоте и стоимости исходного сырья. Основные потребности ее покрываются за счет продуктов вторичных процессов нефтепереработки, но сырье для нефтехимии можно получить и получают, как известно, в промышленном масштабе синтетическими методами и, в частности, гидрированием окиси углерода водородом или водяным паром.

Предыдущие исследования, в частности И. Ф. Богданова с сотрудниками [1, 2], показали, что при синтезе из окиси углерода и водяного пара образуются в основном алифатические углеводороды, преимущественно с прямой целью, являющиеся хорошим сырьем для органического синтеза.

Зависимость селективности химического процесса от температуры можно выразить через температурные коэффициенты стадий, составляющих химический процесс:

$$\frac{\xi_2}{\xi_1} = \frac{K_t^{n_{0,1} \cdot \Delta t}}{K_t^{m_{0,1} \cdot \Delta t}}, \quad (1)$$

где ξ_2 ; ξ_1 — селективность процесса при t_2 и t_1 °С.

Из выражений (1) вытекает, что увеличение селективности по основной реакции с ростом температуры происходит лишь при условии, что температурный коэффициент целевой реакции выше такового у побочной.

Расчет температурных коэффициентов основной (образование углеводородов) и побочной реакций синтеза по кинетическим графикам (методика Д. И. Орочко) показал, что температурный коэффициент реакции образования углеводородов для обоих катализаторов выше, чем температурный коэффициент реакции конверсии. Энергии активации основной реакции синтеза и реакции конверсии соответственно равны: для кобальт-ториевого катализатора в интервале температур $200 \div 210^\circ\text{C}$

$$34,4 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \text{ и } 27,6 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}},$$

для железо-медного катализатора в интервале температур $230 \div 240^\circ\text{C}$

$$23,8 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \text{ и } 22,8 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

Таким образом, в соответствии с выражением (1) селективность синтеза по основной реакции образования углеводородов должна возрастать в обоих случаях, причем на $\text{CO} - \text{Th}$ — катализаторе гораздо в большей степени, чем на железо-медном. Это экспериментально подтверждено (рис. 1).

Рассчитанная из кинетических кривых энергия активации образования газообразных углеводородов равна 36,6 ккал моль, что выше средней энергии активации образования углеводородов. Таким образом, селективность по газообразным углеводородам с подъемом температуры синтеза должна возрастать, что видно из опытных данных на рис. 2.

Интересно отметить, что в случае применения кобальтового катализатора повышение температуры синтеза выше 230°C приводит к резкому падению селективности по непредельным углеводородам и повышению по парафиновым углеводородам. Подобного явления не наблюдается в случае железного катализатора, что объясняется, по-видимому, сильными гидрирующими свойствами кобальта.

Изменение времени контакта реагирующего сырья с поверхностью катализатора может оказывать значительное влияние на величину селективности параллельных реакций в случае различия их кинетических порядков [4].

В нашем случае уменьшение времени контакта вызывает уменьшение селективности по основной реакции.

Селективность по сумме газообразных углеводородов имеет некоторый минимум при средних (из сравниваемых) объемных скоростях. Это приводит к предположению, что реакции образования газообразных и высших углеводородов, по-видимому, последовательны.

Величина соотношения $\text{CO} : \text{H}_2\text{O}$, т. е. мольной доли окиси углерода в исходном сырье, будет оказывать влияние на селективность лишь в том случае, если порядки протекающих в процессе реакций будут различны. Это вытекает из полученного выражения для параллельных реакций:

$$\xi = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \cdot N_A^{m-n}, \text{ где} \quad (3)$$

$m; n$ — порядки сравниваемых реакций.

Экспериментальные данные исследуемого процесса показывают, что селективность по основной реакции синтеза возрастает с ростом

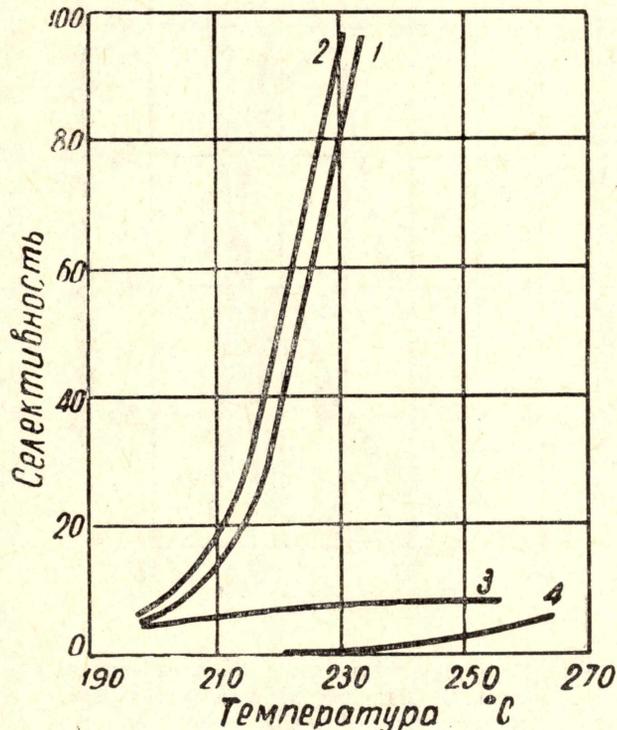


Рис. 1. Зависимость селективности по основной реакции синтеза (образованию углеводородов) от температуры, в %. Кривая 1 — длина слоя кобальт-ториевого катализатора 200 см. Кривая 2 — длина слоя кобальт-ториевого катализатора 100 см; кривая 3 — длина слоя кобальт-ториевого катализатора 26 см; кривая 4 — длина слоя железо-медного катализатора 200 см

мольной доли окиси углерода в исходной смеси, причем для кобальт-ториевого катализатора в значительно большей степени, чем на железо-медном. Это возможно при условии, что порядок основной реакции выше порядка конверсии как в случае параллельного, так и последовательного механизма процесса.

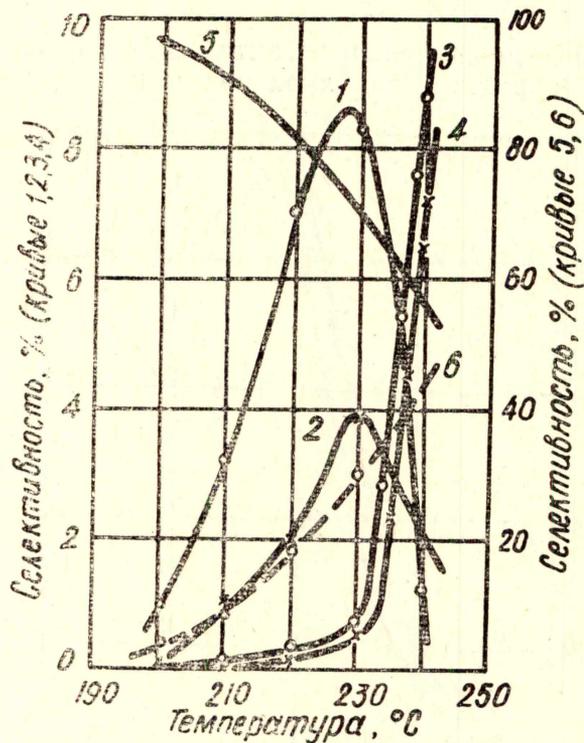


Рис. 2. Зависимость селективности процесса синтеза по индивидуальным углеводородам от температуры. Кривая 1 — этилен, кривая 2 — пропилен, кривая 3 — этан, кривая 4 — пропан, кривая 5 — по реакции водородообразования, кривая 6 — по сумме газообразных углеводородов. Объемная скорость — 25 час; длина слоя катализатора — 200 см

Селективность по индивидуальным углеводородам оптимальна при стехиометрическом соотношении $\text{CO}:\text{H}_2\text{O} = 3:1$. Изучение влияния разбавления исходного сырья инертными добавками имеет большое значение ввиду перспективного использования для целей синтеза колошникового газа, содержащего большой процент азота и углекислоты. Аналогично влиянию соотношения $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$ селективность в этом случае будет зависеть от разности порядков сравниваемых реакций и парциальных давлений реагентов.

Полученные экспериментальные данные говорят, что с увеличением разбавления исходного сырья инертным газом падает селективность по основной реакции и возрастает селективность по газообразным углеводородам.

Влияние диффузионных осложнений на изменение селективности процесса должно быть по всей вероятности значительным. Допустим, что обе реакции (независимо от того, параллельны они или последовательны) протекают во внешнедиффузионной области, тогда зависимость селективности процесса от температуры будет весьма слабой, так

как в этом случае $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \approx 0$, а величина $e^{\frac{\Delta\varepsilon}{RT}} \approx 1$.

Расчет энергии активации подтверждает этот вывод. Возвращаясь к рис. 1, видим, что с уменьшением линейной скорости ниже определенного предела ($l_{\text{реактора}} = 26 \text{ см}$), когда возможно диффузионное торможение, рост селективности с температурой незначителен (кривая 3).

Селективность по индивидуальным углеводородам с увеличением диффузионных осложнений падает для обоих катализаторов.

Существенное влияние на величину селективности оказывает природа катализатора. Величина селективности по газообразным углеводородам для одинаковых степеней превращения CO по основной реакции значительно выше для железо-медного катализатора. Углеводородные продукты синтеза анализировались методом газожидкостной хроматографии. Было показано, что газообразные углеводороды на $40 \div 50\%$ (вес) состоят из этилена. Отношение количества олефина

Таблица 1

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

Компонент	Катализатор	Внешние условия синтеза					Общая степень превр. окиси углерода, %	Интегральная селективность, %	Общий выход продукта синтеза, гр/нм ³ СО	Выход целевого продукта, гр/нм ³ СО
		температура, °С	объемная скорость час ⁻¹	СО:Н ₂ О	% СО в исх. газе	длина слоя катал., см.				
Газообразные углеводороды С ₁ —С ₅	кобальт-ториевый катализ.	240	6÷12	3:1	30	100	97,0	45,0	180÷185	78,5÷80,5
	железо-медный катализ.	250÷260	6÷12	3:1	75	100	86,0	56,0	165÷170	79,5÷82,0
Этилен	кобальт-ториевый катализ.	230	25	от 2÷1 до 3:1	30	100	91,4	10,2	180÷185	16,8÷17,3
	железо-медный катализ.	360	6÷12	3:1	75	100	86,0	14,3	165÷170	20,3÷21,0

к парафину быстро гадает с ростом числа углеродных атомов в молекуле.

Состав продукта синтеза на железо-медном катализаторе практически идентичен таковому, полученному на кобальт-ториевом катализаторе, что подтверждается хроматографическим анализом. Был произведен анализ «конденсатного масла» синтеза до $C_{19}H_{40}$ и показано, что продукт состоит в основном из предельных углеводородов с прямой цепью. Примесь изо-углеводородов заметна.

На основе полученных результатов даны оптимальные условия для селективности синтеза, по основной реакции и индивидуальным углеводородам.

Практические рекомендации по подбору условий, обеспечивающих максимальный выход необходимого продукта (например, этилена и суммы газообразных углеводородов), были даны на основе сравнения величин произведения интегральной селективности по данному компоненту на общую степень превращения окиси углерода и представлены в итоговой табл. 1.

Общий выход продукта синтеза в $г/нм^3$ СО можно подсчитать для всех опытов, используя методику, предложенную И. Ф. Богдановым с сотрудниками [2]:

$$A = \frac{208 \times \text{Ст. пр.} \times \xi_{\text{осн. р.}}}{100}, \text{ где}$$

208 — теоретический выход углеводородов при синтезе, $г/нм^3$ СО.

Ст. пр. — общая степень превращения СО в долях единицы.

$\xi_{\text{осн. р.}}$ — селективность синтеза по основной реакции (образование углеводородов), %.

Выводы

1. Определены оптимальные условия для получения целевых продуктов синтеза.
2. Показано, что внешние условия оказывают существенное влияние на избирательность процесса синтеза из окиси углерода и водяного пара.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Богданов, А. М. Мосин, М. А. Самарская. Труды ИГИ АН СССР, М., 1959.
2. И. Ф. Богданов. Труды ИГИ АН СССР, XVIII, 1962.
3. С. Ю. Елович. Проблемы кинетики и катализа. Изд-во АН СССР, М., 375—404, 1949.
4. С. Л. Киперман. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. Изд-во «Наука», М., 1964.