

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, А. В. КРАВЦОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Природа катализатора может явиться наиболее действенным и в большинстве случаев решающим фактором, определяющим величину селективности химического процесса [1, 2].

При рассмотрении выражений:

$$\zeta = f(E_1; E_2; \psi) \quad (1)$$

$$\zeta = \kappa_0 \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} \cdot C_A^{m-n} \quad (2)$$

можно предположить, что при всех прочих постоянных условиях селективность процесса на данном катализаторе будет зависеть в основном, по-видимому, от разности энергий активации и разности кинетических порядков сравниваемых реакций.

Выполненная работа имела цель определить селективность процесса синтеза органических соединений из окиси углерода и водяного пара по основной реакции — углеводородообразования, на двух известных катализаторах синтеза — промышленном кобальт-ториевом и опытном железо-медном при различных условиях проведения процесса.

Синтез органических соединений из окиси углерода и водяного пара проводился в изотермических условиях над неподвижным слоем катализатора в проточной установке при атмосферном давлении.

Расчет селективности указанных катализаторов производился по следующему выражению [3]:

$$\zeta = \frac{y_{\text{CH}_4}}{y_{\text{H}_2}}, \text{ где} \quad (3)$$

$y_{\text{H}_2}$ ;  $y_{\text{CH}_4}$  — степень превращения окиси углерода до водорода и углеводородов.

Опыты проводились при варьировании следующих параметров: температуры, времени контакта, соотношения CO к H<sub>2</sub>O, содержания CO в исходной смеси и длины слоя катализатора.

Результаты работы показывают, что при всех изменениях внешних условий проведения процесса синтеза органических соединений из окиси углерода и водяного пара характер изменения селективности по основной реакции — образованию углеводородов — для испытываемых катализаторов идентичен, хотя абсолютные значения селективностей их при

одинаковых условиях значительно разнятся. В первом приближении это позволяет предположить однозначность механизма образования водорода и углеводородов на этих катализаторах.

Экспериментально установлено, что селективность кобальт-ториевого катализатора в испытанных пределах изменения внешних условий гораздо выше селективности железомедного катализатора по основной реакции синтеза. Это в достаточной степени подтверждает сделанное выше предположение о том, что не только разность энергии активации основной и побочной реакций синтеза на кобальт-ториевом катализаторе выше разности их на железомедном катализаторе (соответственно:  $\Delta E_{Co-Th} = 34,4 - 27,6 = 6,8$  ккал/моль и  $\Delta E_{Fe-Cu} = 23,8 - 22,8 = 1,0$  ккал/моль), но и, вероятно, разность кинетических порядков основной и побочной реакции синтеза больше на кобальтовом, чем на железном катализаторе. На опыте подтверждено, что не только температурная зависимость селективности, определяемая разностью энергий активации сравниваемых реакций, но и зависимость селективности от времени контакта и от соотношения окиси углерода и водяного пара в исходной смеси, определяемая при сохранении механизма процесса в основном разностью порядков этих реакций, у кобальт-ториевого катализатора значительно ярче выражена, чем у железомедного при сохранении общего направления изменения ее.

В заключение следует отметить, что экспериментально определенное отношение селективностей испытанных катализаторов:

$\zeta_{Co-Th} / \zeta_{Fe-Cu}$  — разности энергий активации сравниваемых реакций соответственно на Co—Th и Fe—Cu катализаторах;  $\Delta m$ ;  $\Delta n$  — разности порядков реакций на этих же катализаторах,

$$\frac{\zeta_{Co-Th}}{\zeta_{Fe-Cu}} = k_0 \cdot e^{\frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{RT}} \cdot C_A^{\Delta m - \Delta n}, \text{ где} \quad (4)$$

по основной реакции синтеза при различных внешних условиях равно шести при одинаковой общей степени превращения окиси углерода (рис. 1). Из рис. 1 и выражения (4) напрашивается вывод о том, что

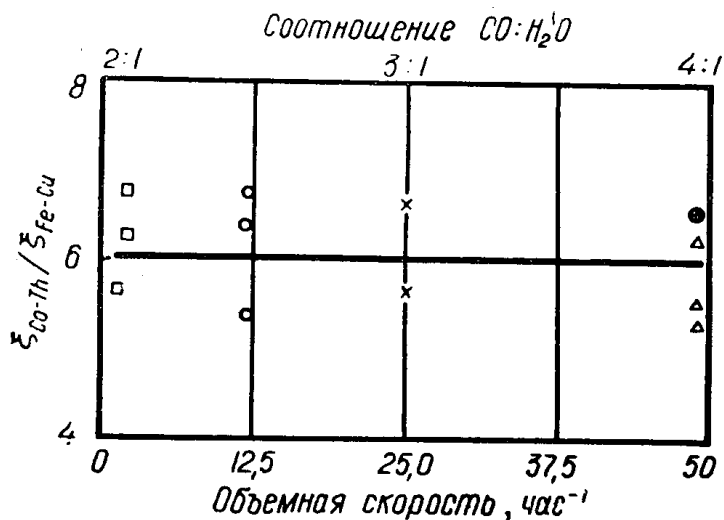


Рис. 1

при сохранении механизма образования углеводородов и водорода во всем интервале испытанных условий на обоих катализаторах значения кинетических констант различны по величине, но постоянны по значе-

нию, и поэтому возможно описание процесса одним кинетическим уравнением для каждого катализатора.

При сравнении селективности испытуемых катализаторов по сумме газообразных углеводородов при одинаковой степени превращения окиси углерода по основной реакции оказывается, что образование газообразных углеводородов на железомедном катализаторе происходит гораздо более интенсивно, чем на кобальт-ториевом, что объясняется, по-видимому, меньшей полимеризующей способностью железа по сравнению с кобальтом.

### Выводы

1. Показано, что характер изменения селективности в испытанных пределах варьирования внешних условий идентичен для обоих катализаторов.

2. Экспериментально определено, что селективность процесса по основной реакции (углеводородообразования) на  $\text{Co}-\text{Th}$  катализаторе при различных внешних условиях в среднем в 6 раз выше, чем на  $\text{Fe}=\text{Cu}$ -катализаторе при одинаковой общей степени превращения окиси углерода.

3. Селективность  $\text{Fe}=\text{Cu}$ -катализатора по газообразным углеводородам значительно выше таковой  $\text{Co}=\text{Th}$ -катализатора при одинаковой степени превращения окиси углерода по основной реакции синтеза — образованию углеводородов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. «Научные основы подбора катализаторов». Из-во «Наука», 1966.
  2. В. А. Ройтер. Кинетика и катализ, т. VIII, в. 5, 1967, 1034—1038.
  3. Г. К. Боресков. Кинетика и катализ, т. III, в. 4, 1962, 470—480.
-

## 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