

ИСПЫТАНИЕ НЕКОТОРЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СИНТЕЗЕ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА

И. В. ГОНЧАРОВ, А. В. КРАВЦОВ

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

Промышленное осуществление любого каталитического процесса в значительной степени зависит от того, имеется ли в наличии высокопроизводительный и достаточно дешевый катализатор. В литературе по синтезу из окиси углерода и водяного пара не описано специальных исследований по подбору или созданию катализаторов для исследуемого процесса. Большинство работ было выполнено на дефицитных кобальт-ториевых катализаторах синтеза Фишера—Тропша [1, 2].

Нами проведено исследование возможности применения различных катализаторов в синтезе из окиси углерода и водяного пара.

Круг потенциально пригодных катализаторов мы сознательно сузили, оставив только самые дешевые железные катализаторы. Наряду с традиционными железными катализаторами синтеза Фишера—Тропша в число испытуемых были внесены промышленные катализаторы, широко используемые в различных технологических процессах.

Таблица 1

Характеристика испытанных катализаторов

Название катализатора	Состав, % вес
Железомедный, осажденный на кизельгуре (синтеза Фишера—Тропша)	Fe—39,0; Cu—7,2; Mn—6,4; K—0,4; кизельгур—47,0
Железомедный, осажденный на каолине (синтеза Фишера—Тропша)	Fe—53,0; Cu—2,1; Mn—2,0 Al—2,1; Ca—5,2; Zn—5,2; Cr—1,0 K—3,1; каолин—26,3
Железный плавный (синтеза спиртов из окиси углерода и водорода)	Fe—93,0; Al—3,7; K—2,3
Железохромовый (конверсии окиси углерода водяным паром (482))	Fe—91,0; Cr—9,0
Катализатор сероочистки	Fe—81,2; Cr—8,2; Cu—10,6
Катализатор синтеза метанола	Zn—64,2; Cr—35,8
Цеолитный	Fe—7,3; Cu—1,3; Na—1,2
Цеолитный	Fe—7,3; Na—2,5
Напыленный на алюмогеле	
Напыленный на цеолите NaX	

Таблица 2

Основные показатели катализаторов в синтезе при атмосферном давлении

Т°С	Состав отходящих газов, % вес			Теоретический выход углеводов, г/см ³	Интегральная селективность	
	СО ₂	Н ₂	СО		$\xi_{\text{СН}_3}$	$\xi_{\text{Н}_2}$
1	2	3	4	5	6	7
Железомедный, осажденный на кизельгуре						
240	41,0	17,0	39,0	92,6	0,72	0,28
250	50,0	15,0	31,0	113,4	0,78	0,22
Железомедный, осажденный на каолине						
240	34,0	14,0	31,0	85,4	0,69	0,31
250	49,0	20,0	14,0	120,0	0,70	0,30
Железный плавленный						
240	40,0	17,0	35,0	85,2	0,68	0,32
250	50,0	14,0	30,0	114,4	0,79	0,21
Железохромовый конверсии окиси углерода (482)						
240	38,0	23,0	39,0	58,2	0,51	0,49
250	44,0	20,0	32,0	85,4	0,64	0,36
Катализатор сероочистки (482 Cu)						
240	42,0	20,0	38,0	77,2	0,62	0,38
250	50,0	20,0	20,0	112,3	0,70	0,30
Катализатор синтеза метанола						
240	35,0	35,0	26,0	—	—	—
250	39,0	39,0	18,0	—	—	—
Цеолитный состава Fe—7,3; Cu—1,3; Na—1,2						
240	24,0	8,0	57,0	73,5	0,81	0,19
250	28,0	9,0	48,0	70,7	0,77	0,23
Цеолитный состава Fe—7,3; Na—2,5						
240	23,0	11,0	59,0	62,5	0,73	0,27
250	28,0	9,0	51,0	83,2	0,82	0,18
Напыленный на алюмогеле						
240	18,0	18,0	60,0	—	—	—
250	30,0	30,0	46,0	—	—	—
Напыленный на цеолите						
240	10,0	10,0	76,0	—	—	—
250	18,0	18,0	60,0	—	—	—

Кроме того, путем ионного обмена ионов Na^+ на Fe^{3+} и Cu^{2+} в цеолите NaX были приготовлены цеолитные катализаторы. Путем разложения пентакарбонила железа на поверхности инертного носителя были приготовлены напыленные катализаторы.

Характеристики катализаторов, подвергнутых испытанию в синтезе из окиси углерода и водяного пара, приведены в табл. 1.

Во всех опытах применялись катализаторы фракции 2—3 мм. Испытание катализаторов проводилось на установке проточного типа при атмосферном давлении. Перед работой катализатор восстанавливался водородом в течение 3 часов при температуре 350°C . Восстановленный катализатор обрабатывался сухой окисью углерода в течение 4 часов при температуре 210°C . Соотношение окиси углерода в водяному пару от опыта к опыту сохранялось постоянным и было равно 3:1.

Катализаторы испытывались в температурном интервале 220 — 260°C .

Во время синтеза с интервалом в 1 час отбирались пробы газа на анализ. Состав отходящего газа определялся с помощью хроматографа марки ХТ-8.

Основываясь на данных анализа, по методике И. Ф. Богданова [3] была рассчитана степень превращения и суммарный выход органических продуктов синтеза. Зная количество окиси углерода, превращенной по целевой реакции синтеза органических соединений, и количество окиси углерода, пошедшей на побочную реакцию водородообразования, была рассчитана интегральная селективность по целевой реакции ($\xi_{\text{CН}_2}$) и побочной реакции (ξ_{H_2}).

Некоторые результаты расчетов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что селективность испытанных катализаторов по основной и побочной реакциям различна. Высокую активность и селективность показал катализатор конверсии и катализатор сероочистки. Производство этих катализаторов освоено промышленностью. Состав и технология их приготовления много проще, чем катализаторов синтеза Фишера — Тропша.

Активность испытанных цеолитных катализаторов ниже, чем осажденных и плавленного. Для них характерна высокая селективность по целевой реакции. Зависимость технологических показателей этих катализаторов от степени ионного обмена дает возможность предполагать, что испытанные катализаторы были не оптимальными. При использовании цеолитных катализаторов иного состава можно отыскать высокоактивный и селективный катализатор.

Выводы

Проведено исследование возможности применения различных дешевых железных катализаторов в синтезе из окиси углерода и водяного пара при атмосферном давлении. Показано, что плавленный железный катализатор синтеза высших спиртов, а также катализаторы конверсии и сероочистки могут быть использованы в исследуемом процессе. Установлена высокая селективность приготовленных в лаборатории цеолитных катализаторов. Отмечена перспективность дальнейших работ по созданию катализаторов на основе цеолитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Кельбель, Э. Форверк. «Химия и химическая технология». 1957, № 11, стр. 122.
2. Н. Кёлбел, J. Кюсшел, Н. Хаммер. Liebigs Ann. 32, 8, 1952.
3. И. Ф. Богданов, П. В. Лавров, Г. В. Гребенщикова. Труды ИГИ АН СССР, 18, 94, 1962.