

О НЕКОТОРЫХ ВТОРИЧНО ПРОТЕКАЮЩИХ РЕАКЦИЯХ ПРИ СИНТЕЗЕ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА

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

(Рекомендована научно-методическим семинаром ХТФ)

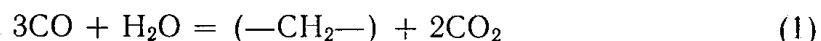
Ускоренное развитие промышленности органического синтеза предъявляет особые требования к чистоте используемого сырья. Наиболее жестки эти требования по отношению к содержанию серы, являющейся, как известно, наиболее активным контактным ядом.

В настоящее время наиболее перспективным сырьем для органического синтеза являются продукты нефтепереработки. Однако несмотря на дешевизну и большие запасы, нефтепродукты имеют ряд недостатков. К ним относятся: удорожание за счет сероочистки и сложность выделения из смеси отдельных соединений (особенно разделение нормальных и изосоединений).

Кроме того, нефтепродукты не могут обеспечить промышленность органического синтеза дешевыми ациклическими кислородсодержащими соединениями.

С точки зрения устранения некоторых описанных недостатков, достаточно интересно рассмотреть процесс синтеза органических соединений из окиси углерода и водяного пара. Этот синтез, открытый немногим более десяти лет назад на основе комплекса работ по синтезу из окиси углерода и водорода [1], отличается от последнего отсутствием в процессе дорогостоящего водорода, относительно большим выходом непредельных углеводородов (до 80% α -олефинов) и кислородсодержащих органических соединений.

Процесс протекает достаточно гладко и в одну ступень по общему гипотетическому уравнению



с общей степенью превращения окиси углерода 97—98%, при температурах порядка 210—260°C, с максимальным выходом продуктов до 250 г/нм³СО. Повышение давления благоприятно сказывается на выходе кислородсодержащих органических соединений и подавляет побочную реакцию метанообразования [2]. До сего времени все исследования по этому синтезу проводились на стандартных катализаторах синтеза из окиси углерода и водорода.

Соотношение выходов различных классов органических соединений зависит от условий проведения процесса и от применяемого катализатора [1, 3, 4].

Наиболее характерным достоинством синтеза из окиси углерода и водяного пара является независимость количественного выхода про-

дуктов от содержания инертных примесей в синтез-газе. Это позволяет использовать в качестве исходного сырья для синтеза отходящие газы промышленных производств и газы с малым содержанием окиси углерода, например колошниковый газ [5], газ подземной газификации углей [6], газ химико-металлургического процесса и т. д. В случае применения отходящих газов металлургических производств, конечный продукт не содержит сернистых соединений.

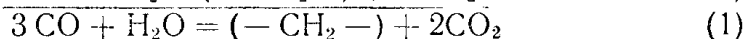
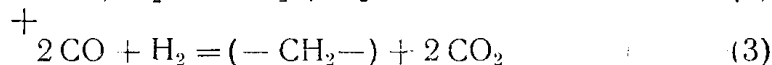
Максимально ощутимым недостатком описываемого процесса является многокомпонентность его продуктов. В процессе синтеза получаются следующие органические соединения нормального строения: предельные и непредельные углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и сложные эфиры.

Эффективное разделение такого спектра продуктов затруднено и, возможно, не будет экономически оправдано. Необходимо заметить, что все соединения описанных классов представлены в продуктах синтеза от C_1 до C_{20+} .

На сегодня имеется только один путь устранения этого недостатка: определение условий направленного синтеза из окиси углерода и водяного пара, с целью получения отдельных классов органических соединений.

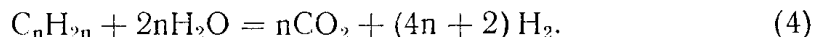
Некоторые выводы относительно такого направления работы можно сделать при изучении механизма процесса.

Предлагаемый Г. Кельбелем с сотрудниками [7] и И. Ф. Богдановым [8] механизм образования метиленового радикала при синтезе из окиси углерода и водяного пара основан на формальном суммировании последовательных реакций, по схеме

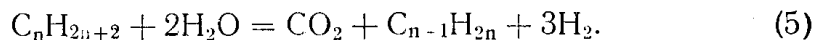


При этом считается, что скорость реакции 2 много меньше скорости реакции 3, однако выход водорода, как побочного продукта при синтезе, относится за счет реакции 2.

При исследовании влияния гидродинамических условий на процесс синтеза, протекающий в диффузионной области [9], обнаруживается, что количество водорода в конечном газе уменьшается, а общая контракция окиси углерода увеличивается по мере снятия диффузионных осложнений. С точки зрения диффузионной кинетики [10] такой эффект можно было бы объяснить последовательностью протекания реакций образования углеводородов и водорода, по схеме: $CO + H_2O \rightarrow (-CH_2-) \rightarrow$ углеводороды \rightarrow водород. Исходя из этого, можно предполагать о «комплексном» протекании реакции образования метиленового радикала по уравнению 1 с последующей конверсией углеводородов водяным паром по реакции



Можно также предполагать о протекании в процессе синтеза и реакции «конверсионного дегидрирования» углеводородов по схеме



О конверсии углеводородов водяным паром при высоких температурах (800—1000°C) известно давно [11]. Однако было интересно узнать, как эта реакция может протекать в условиях синтеза из окиси углерода и водяного пара.

В связи с этим была рассчитана термодинамическая вероятность конверсии некоторых углеводородов в условиях синтеза. Так как в работе Н. В. Лаврова с сотрудниками [12] рассчитаны и приведены значения Φ^* -потенциалов и стандартные изменения теплосодержаний для реакций газификации и синтеза из газов, мы использовали для вычисления константы равновесия реакций формулу

$$RT \lg K_p = -\Delta Z_T^0 = T \cdot \Delta\Phi^* - \Delta H_0^0$$

$$\lg K_p = \left(\Delta\Phi^* - \frac{\Delta H_0^0}{T} \right) \cdot \frac{1}{4,5756},$$

где R — газовая постоянная;

T — термодинамическая температура, °К;

K_p — константа равновесия реакции;

ΔH_0^0 — изменение теплосодержания;

$\Delta\Phi^*$ — изменение статистической термодинамической функции

$$\Phi^* = -\frac{Z^0 - H_0^0}{T}.$$

Реакции, для которых произведен расчет логарифма константы равновесия, приведены в табл. 1. Значения логарифмов констант равновесия этих реакций представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что при температурах синтеза термодинамическая вероятность протекания реакции конверсии углеводородов водяным паром незначительна и увеличивается с увеличением числа углеродных атомов в молекуле соединения; реакция полной конверсии углеводородов должна протекать значительно легче, чем частичной («реакция конверсионного дегидрирования»); вероятность протекания реакции конверсии углеводородов водяным паром путем последовательного взаимодействия молекул воды с группами СН_2 выше, нежели такое взаимодействие в результате разрыва углеводородной цепи в нескольких местах.

Для экспериментальной проверки были проведены опыты по конверсии нормального октана на железо-медном катализаторе синтеза из окиси углерода и водорода при условиях синтеза органических соединений из окиси углерода и водяного пара. В качестве газоносителя применялся азот, очищенный от следов кислорода. Показателями процесса служили выход двуокиси углерода, выход водорода, изменение иодного и кислотного числа жидких продуктов конденсации.

Результаты опытов, представленные на рис. 1, 2 и 3, показали, что при повышении температуры процесса увеличивается выход углекислоты, водорода и повышается иодное число конденсата, что вполне согласуется с расчетами термодинамических показателей. Такой же эффект наблюдается и при уменьшении объемной скорости газа-носителя. Это можно объяснить повышением глубины разложения углеводорода с увеличением времени контактирования. Максимальная величина неопределенности масляного слоя конденсата, рассчитанная на октен, составила немногим более 3%. Кислотное число водного слоя конденсата при всех изменениях условий реакции оставалось практически постоянным.

Выводы

1. Теоретически рассчитана термодинамическая вероятность протекания некоторых реакций конверсии углеводородов водяным паром при различных температурах.

Т а б л и ц а 1

№ реакций	Реакции
1	$C_{20}H_{42} + 2H_2O = C_{19}H_{38} + CO_2 + 4H_2$
2	$C_{20}H_{42} + 10H_2O = C_{15}H_{30} + 5CO_2 + 16H_2$
3	$C_{20}H_{42} + 20H_2O = C_{10}H_{20} + 10CO_2 + 31H_2$
4	$C_{20}H_{42} + 30H_2O = C_5H_{10} + 15CO_2 + 46H_2$
5	$C_{20}H_{42} + 40H_2O = 20CO_2 + 61H_2$
6	$C_{15}H_{32} + 2H_2O = C_{14}H_{28} + CO_2 + 4H_2$
7	$C_{15}H_{32} + 10H_2O = C_{10}H_{20} + 5CO_2 + 16H_2$
8	$C_{15}H_{32} + 20H_2O = C_5H_{10} + 10CO_2 + 31H_2$
9	$C_{15}H_{32} + 26H_2O = C_2H_4 + 13CO_2 + 40H_2$
10	$C_{15}H_{32} + 30H_2O = 15CO_2 + 46H_2$
11	$C_{10}H_{22} + 2H_2O = C_9H_{18} + CO_2 + 4H_2$
12	$C_{10}H_{22} + 6H_2O = C_7H_{14} + 3CO_2 + 10H_2$
13	$C_{10}H_{22} + 12H_2O = C_4H_8 + 6CO_2 + 19H_2$
14	$C_{10}H_{22} + 16H_2O = C_2H_4 + 8CO_2 + 25H_2$
15	$C_{10}H_{22} + 20H_2O = 10CO_2 + 31H_2$
16	$C_8H_{18} + 2H_2O = C_7H_{14} + CO_2 + 4H_2$
17	$C_8H_{18} + 6H_2O = C_5H_{10} + 3CO_2 + 10H_2$
18	$C_8H_{18} + 10H_2O = C_3H_6 + 5CO_2 + 16H_2$
19	$C_8H_{18} + 16H_2O = 8CO_2 + 25H_2$
20	$C_5H_{12} + 2H_2O = C_4H_8 + CO_2 + 4H_2$
21	$C_5H_{12} + 4H_2O = C_3H_6 + 2CO_2 + 7H_2$
22	$C_5H_{12} + 6H_2O = C_2H_4 + 3CO_2 + 10H_2$
23	$C_5H_{12} + 10H_2O = 5CO_2 + 16H_2$
24	$C_3H_8 + 2H_2O = C_2H_4 + CO_2 + 4H_2$
25	$C_3H_8 + 6H_2O = 3CO_2 + 10H_2$
26	$C_2H_6 + 4H_2O = 2CO_2 + 7H_2$
27	$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$
28	$C_{20}H_{42} + 4H_2O = 2C_9H_{18} + 2CO_2 + 7H_2$
29	$C_{20}H_{42} + 10H_2O = 3C_5H_{10} + 5CO_2 + 16H_2$
30	$C_{20}H_{42} + 8H_2O = 8C_2H_4 + 4CO_2 + 13H_2$
31	$C_{15}H_{32} + 6H_2O = 3C_4H_8 + 3CO_2 + 10H_2$
32	$C_{15}H_{32} + 2H_2O = 2C_7H_{14} + CO_2 + 4H_2$
33	$C_{15}H_{32} + 2H_2O = 7C_2H_4 + 2CO_2 + 4H_2$
34	$C_{10}H_{22} + 4H_2O = 2C_4H_8 + 2CO_2 + 7H_2$
35	$C_{10}H_{22} + 4H_2O = 4C_2H_4 + 2CO_2 + 7H_2$
36	$C_{15}H_{12} + 2H_2O = 2C_2H_4 + CO_2 + 4H_2$

Таблица 2

№ реакц.	Значения K_p при температурах, °К							
	300	400	500	600	700	900	1100	1300
1	-24,66	-14,22	- 7,87	-3,90	-0,72	3,69	6,39	8,24
2	-61,99	-31,90	-11,79	-1,43	8,00	20,18	28,28	34,08
3	-106,69	-54,72	-28,82	1,27	17,63	23,61	55,20	65,15
4	-154,21	-77,69	-27,92	4,07	25,73	61,55	83,21	98,27
5	-195,40	-95,52	-37,91	6,28	36,94	77,35	106,95	124,10
6	-24,50	-14,40	- 7,90	-3,80	-0,87	3,70	6,40	8,30
7	-63,80	-31,90	-14,00	-1,30	8,03	21,30	28,30	34,00
8	-107,00	-53,60	-20,80	1,96	17,70	41,50	56,30	66,00
9	-142,10	-71,50	-28,30	1,53	19,50	51,10	71,20	83,40
10	-150,00	-77,00	-28,80	2,20	23,60	58,00	85,30	93,40
11	-26,58	-15,67	- 9,97	-4,52	-1,48	3,10	5,23	7,81
12	-45,00	-24,30	-11,80	-3,10	3,10	11,60	16,00	20,70
13	-71,50	-37,00	-16,00	-1,50	18,40	24,00	33,60	39,80
14	-95,00	-52,00	-21,40	-2,60	11,00	30,00	43,00	50,50
15	-103,00	-52,00	-21,20	0,44	15,70	37,60	49,00	61,00
16	-34,60	-13,00	- 7,90	-3,50	-0,66	3,70	6,60	8,30
17	-42,70	-22,30	-10,50	-1,97	3,70	12,20	15,70	21,40
18	-62,60	-32,00	-14,00	-1,30	7,40	20,00	28,40	33,70
19	-86,50	-45,50	-19,00	-1,97	11,00	28,60	40,00	48,00
20	-24,40	-16,00	- 7,95	-3,60	-0,76	3,60	6,40	8,30
21	-34,00	-18,70	-11,30	-3,06	1,50	7,60	12,00	15,50
22	-47,00	-26,20	-13,80	-4,37	-2,00	10,60	16,00	20,00
23	-56,00	-29,00	-12,90	-1,20	6,50	17,20	24,50	29,50
24	-27,50	-16,50	- 9,60	-5,15	-2,20	2,56	5,50	7,40
25	-37,60	-20,20	-10,10	-3,02	1,78	8,50	12,90	15,90
26	-27,50	-15,80	- 8,50	-3,63	0,00	5,00	8,40	10,40
27	-19,00	-12,50	- 7,90	-4,85	-2,86	0,46	2,44	3,84
28	-40,32	-21,59	- 9,88	-2,45	3,27	12,59	15,81	19,72
29	-69,85	-33,81	-14,48	2,73	12,43	28,45	37,72	53,65
30	-111,58	-64,10	-31,40	-9,23	6,26	27,28	41,35	50,10
31	-56,10	-29,60	-12,70	-1,30	6,90	17,50	24,60	29,30
32	-31,30	-17,00	- 8,50	-2,80	-0,60	6,60	10,30	12,70
33	-81,00	-45,30	-24,00	-10,00	0,22	13,80	22,00	28,00
34	-40,50	-21,80	-10,50	-2,60	3,00	10,70	15,70	20,80
35	-63,00	-35,00	-18,50	-6,80	1,30	12,00	19,00	25,00
36	-36,00	-21,00	-11,80	-5,70	-1,50	4,60	8,40	11,00

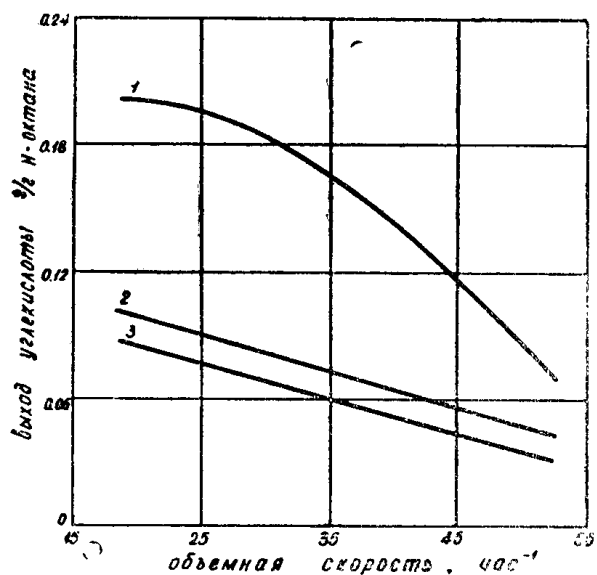


Рис. 1. Зависимость выхода углекислоты от объемной скорости синтез-газа при различных температурах процесса.
 Кривая 1 — 280°C,
 Кривая 2 — 240°C,
 Кривая 3 — 220°C

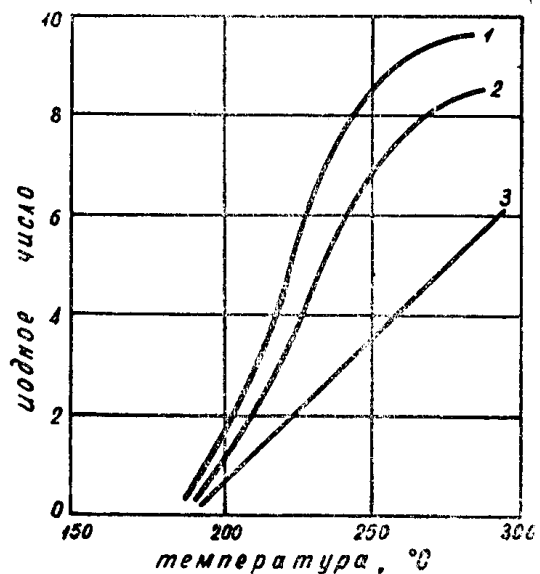


Рис. 2. Зависимость иодного числа масляного слоя конденсата от температуры синтеза.
 Кривая 1—объемная скорость синтез-газа 16 час⁻¹,
 Кривая 2—объемная скорость синтез-газа 30 час⁻¹,
 Кривая 3—объемная скорость синтез-газа 50 час⁻¹.

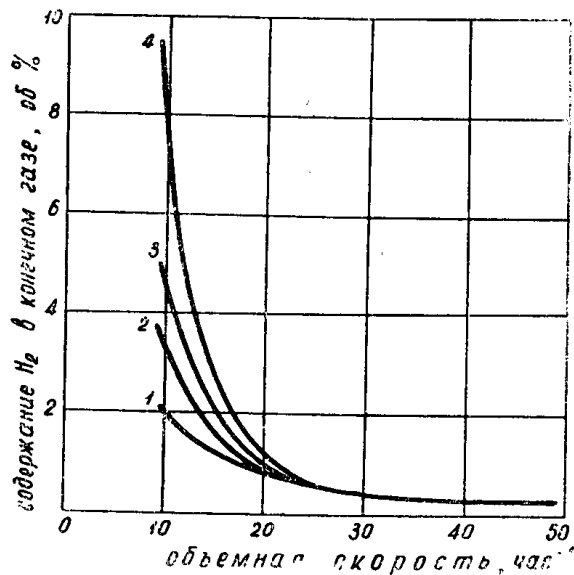


Рис. 3. Зависимость выхода водорода от объемной скорости синтез-газа при различных температурах процесса.
 Кривая 1 — 210°C,
 Кривая 2 — 220°C,
 Кривая 3 — 230°C,
 Кривая 4 — 250°C

2. Экспериментально подтверждена возможность конверсии углеводородов водяным паром в условиях синтеза из окиси углерода и водяного пара до углекислоты, водорода и непредельных углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kölbl, F. Engelhardt. Brennstoff—Chemie 32, № 9/10, str. 150, 1951.
 2. H. Kölbl, E. Vorwerk. Brennstoff—Chemie, 38, № 1, стр. 2, 1957.
 3. H. Kölbl, I. Küschel und H. Hammer, I. Liebigs. Annalen d. Chemie, 632, № 1—3, стр. 8, 1960.
 4. H. Kölbl und K. Battacharyya, I. Liebigs. Annalen d. Chemie, 618, № 1—3, стр. 67, 1958.
 5. H. Kölbl. Stahl und Eisen. 78, № 17, стр. 1165, 1958.
 6. Н. В. Лавров и И. Ф. Богданов. Подземная газификация углей, № 8, стр. 30, 1956.
 7. H. Kölbl, H. Hammer. Z. f. Elektrochemie Ber. Bunsenges. phys. Chem., 64, № 3, стр. 224, 1960.
 8. И. Ф. Богданов. Труды ИГИ, т. XVIII, 1962.
 9. С. И. Смольянинов, В. М. Миронов и А. В. Кравцов. Химия и техн. топлив и масел, № 8, стр. 12, 1962.
 10. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, 1947.
 11. И. М. Артюхов. Окислительная конверсия углеводородов, Гостоптехиздат, 1961.
 12. Н. В. Лавров, В. В. Коробов и В. И. Филиппова. Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов, изд. АН СССР, 1960.
-