

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ ЖЕЛЕЗО-МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, А. В. КРАВЦОВ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

В современном направлении развития органического синтеза одной из важнейших проблем является получение очень чистых индивидуальных веществ или смесей, однородных по своим химическим свойствам.

Достигнутый уровень прогресса науки и техники, характеризующийся повсеместным внедрением каталитических процессов, позволяет решать поставленные задачи путем разработки катализаторов, действующих в должной мере избирательно. Однако не меньшее значение в достижении необходимой избирательности процесса могут иметь и внешние условия его проведения: температура, давление, соотношение между реагентами, время контакта и т. п. [1, 2; 3; 4], которые в ряде случаев целиком определяют успех. Синтез органических соединений из окиси углерода и водяного пара, развитию которого уделяется внимание как в Советском Союзе, так и за рубежом [4; 6; 10], представляет собой сложный химический процесс. Наряду с основной реакцией образования органических соединений протекает и ряд побочных: конверсия окиси углерода водяным паром, реакция Будуара, метанообразования. Условия, обеспечивающие минимальное протекание упомянутых побочных реакций, найдены более или менее определенно.

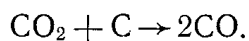
С другой стороны, представляет теоретический и практический интерес исследование параметров, влияющих на качественный состав целевого продукта синтеза как в смысле обогащения его определенными группами веществ, так и по отношению максимального выхода отдельных индивидуальных соединений. Специальных исследований, посвященных этому вопросу, не опубликовано.

При синтезе из окиси углерода и водяного пара на железомедном катализаторе образуются преимущественно газообразные, жидкие и твердые алифатические углеводороды нормального строения [5, 6]. Селективность процесса, в общем случае определяемая как соотношение скоростей целевой и побочных реакций, для данного случая может быть определена через отношение количества окиси углерода, пошедшей на образование данного продукта к общему количеству превращенной окиси углерода [11].

Экспериментальная часть

Синтез из окиси углерода и водяного пара проводился при атмосферном давлении над стационарным железомедным катализатором

в изотермических условиях. Окись углерода получали разложением двуокиси углерода над раскаленным углем по реакции:



Получаемая окись углерода очищалась от непрореагировавшей CO_2 аскаритом и подавалась в узел насыщения водяным паром — сатуратор-барбатор, из которого по подогреваемому газопроводу — в реактор. Анализ исходного сырья и получаемых продуктов полностью проводился на хроматермографе ХТ-2М и хроматографе УХ-1. Экспериментальные данные обработаны с точки зрения влияния различных факторов на интегральную селективность процесса синтеза.

1. Влияние температуры на селективность процесса сказывается постольку, поскольку разнятся температурные коэффициенты совместно протекающих в данном процессе реакций. Полученные нами экспериментальные данные, представленные на рис. 1, показывают, что выход газообразных углеводородов возрастает с увеличением температуры синтеза. При сопоставлении основной (реакции углеводородообразования) и побочной реакции (водородообразования) оказывается, что селективность процесса по основной реакции при всех условиях возрастает.

2. Влияние времени контакта исходного сырья с поверхностью катализатора оказывает существенное влияние на селективность процесса

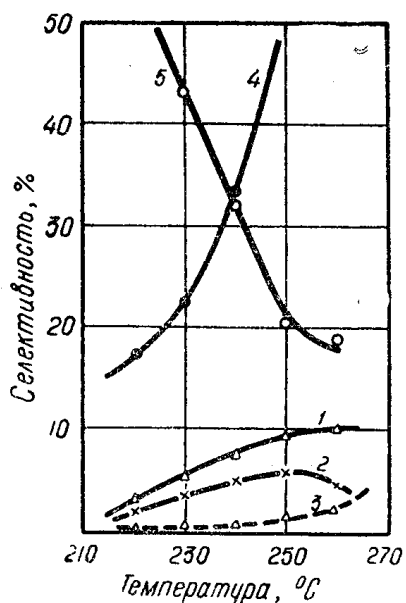


Рис. 1. Зависимость селективности процесса синтеза от температуры. Кривая 1 — селективность по этилену, кривая 2 — селективность по пропилену, кривая 3 — селективность по этану, кривая 4 — селективность по газообразным углеводородам, кривая 5 — селективность по реакции водородообразования

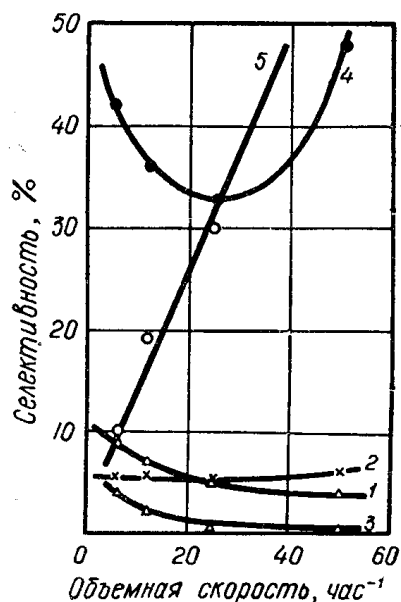


Рис. 2. Зависимость селективности процесса синтеза от объемной скорости. Кривая 1 — селективность по этилену, кривая 2 — селективность по пропилену, кривая 3 — селективность по этану, кривая 4 — селективность по газообразным углеводородам, кривая 5 — селективность по реакции водородообразования

в том случае, если порядки сравниваемых реакций различны [3]. Селективность по основной реакции значительно возрастает с увеличением времени контакта, а при сравнении выхода газообразных и высших углеводородов при синтезе из окиси углерода и водяного пара оказывается, как это видно из рис. 2, что зависимость интегральной селек-

тивности процесса синтеза по газообразным углеводородам от времени контакта незначительная и имеет некоторый минимум при среднем из сравниваемых времен контакта. Это приводит к предположению о том, что реакции образования газообразных и высших углеводородов последовательны и порядки их отличаются незначительно.

3. Влияние соотношения окиси углерода к водяному пару, т. е. мольной доли окиси углерода в исходном сырье будет оказывать влияние на селективность процесса лишь в том случае, если порядки протекающих в процессе реакций будут различны. Наши данные показывают, что селективность процесса по газообразным и высшим углеводородам с изменением соотношения $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$ от 2:1 до 4:1 изменяется незначительно.

Увеличение содержания водяного пара в исходном Си-газе способствует росту доли окиси углерода из общего количества прореагировавшей окиси углерода, пошедшей на реакцию водообразования.

4. Увеличение содержания инертных примесей в исходном Си-газе должно вести к изменению селективности процесса при различии порядков сравниваемых реакций и из-за изменения условий транспорта исходного сырья к поверхности катализатора.

Для данного синтеза разбавление исходного сырья азотом привело к уменьшению селективности по основной реакции углеводородообразования.

Количество окиси углерода, пошедшей на образование газообразных углеводородов, возросло с увеличением разбавления исходного сырья азотом.

5. Влияние линейной скорости исходных реагентов на общие показатели синтеза мы исследовали в предыдущей работе [9].

Селективность работы катализатора также будет зависеть от линейной скорости исходного газа, так как с уменьшением последней будут возрастать диффузионные осложнения [12].

Как видно из рис. 3, интегральная селективность по реакции водородообразования с уменьшением линейной скорости Си-газа возрастает, а по реакции образования газообразных углеводородов — уменьшается. Последнее говорит в пользу последовательного механизма образования газообразных и высших углеводородов.

Итак, проведенные исследования экспериментально подтвердили, что изменение условий проведения химического процесса, в частности синтеза органических соединений из окиси углерода и водяного пара, может существенным образом повлиять на избирательность процесса по целевому продукту.

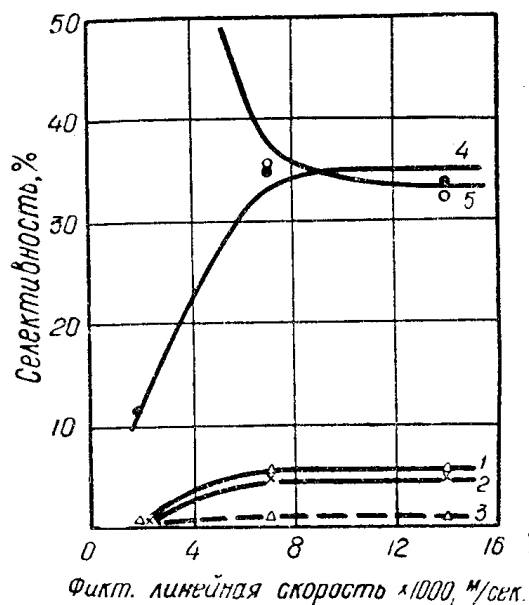


Рис. 3. Зависимость селективности процесса синтеза от фиктивной линейной скорости. Кривая 1 — селективность по этилену, кривая 2 — селективность по пропилену, кривая 3 — селективность по этану, кривая 4 — селективность по газообразным углеводородам, кривая 5 — селективность по реакции водородообразования

ЛИТЕРАТУРА

1. Проблема кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ. Изд. АН СССР, 375—404, 1949.
 2. Катализ. Вопросы теории и методы исследования. Изд. ИЛ, М., 551—560, 1955.
 3. С. Л. Киперман. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. Изд. «Наука», М., 385—444, 1964.
 4. П. В. Зимаков. Успехи химии, 28, № 11, 1343—1352, 1959.
 5. H. Kölbel, H. Hammer. Z. für der Bunsenges. für physikalische Chemie. Bd. 64, № 2, 224—234, 1960.
 6. И. Ф. Богданов, А. М. Мосин, М. А. Самарская. Труды ИГи АН СССР, М., 1958.
 7. Д. И. Орочко. Теоретические основы ведения синтеза жидких топлив. Гос-топтехиздат. М., 1951.
 8. С. И. Смольянинов, А. В. Кравцов, В. М. Миронов. Известия Томского политехнического института, 1966 (в печати).
 9. С. И. Смольянинов, В. М. Миронов, А. В. Кравцов. Химия и химическая технология топлив и масел. № 8, 12—17, 1962.
 10. W. Wolski. Przem. chemie, 44, № 3, 135—138, 1965.
 11. Г. К. Боресков. Кинетика и катализ. Т. III, вып. 4, стр. 470—480, 1962.
 12. В. А. Ройтер, С. С. Гаухман. Влияние макрокинетических факторов на селективность каталитических процессов. Труды Всесоюзного совещания по катализу. Изд. АН Укр. ССР, 161—163, 1950.
-