

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГЕТЕРОГЕННОМ ПРОЦЕССЕ

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

(Представлена органической секцией семинара ХТФ)

Избирательность гетерогенного каталитического процесса определяется не только природой катализатора, но и условиями протекания реакции, что в общем виде можно обозначить так:

$$\xi = \varphi(T; C_i; \tau; v),$$

де ξ — избирательность;

T — температура процесса;

C_i — концентрации реагентов;

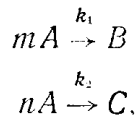
τ — время реагирования;

v — линейная скорость реакционной смеси.

В литературе вопросы зависимости избирательности гетерогенного катализа от внешних условий пока не систематизированы, хотя и выявлено влияние отдельных факторов. Необходимость систематизации и исследования указанного вопроса в настоящее время весьма актуальна [1].

В предлагаемой работе мы попытались обобщить теоретический материал по селективности гетерогенных реакций и проиллюстрировать полученные зависимости результатами исследования процесса синтеза органических соединений из окиси углерода и водяного пара при атмосферном давлении на кобальтовом и железном катализаторах.

Дифференциальная селективность определяется отношением скоростей сравниваемых реакций. Ее математическое выражение зависит от механизма процесса. В простейшем случае для параллельных реакций типа



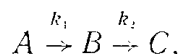
избирательность определяется выражением

$$\xi_{\text{пар}} = \frac{W_1}{W_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot [A]^{m-n},$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей сравниваемых реакций;

m и n — кинетические порядки этих реакций.

Для последовательных реакций



согласно работе Г. К. Борескова с сотрудниками [2], избирательность по промежуточному продукту равна:

$$\xi_{\text{пос}} = 1 - \frac{W_2}{W_1} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[B]^n}{[A]^m},$$

а по конечному продукту:

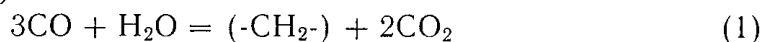
$$\xi'_{\text{пос}} = \frac{W_2}{W_1} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[B]^n}{[A]^m},$$

или

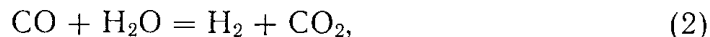
$$\xi'_{\text{пос}} = 1 - \xi_{\text{пос}}.$$

В первом и третьем случаях величина селективности изменяется от нуля до бесконечности, а во втором случае — от единицы до минус бесконечности. Однако для качественной оценки избирательности процесса от условий его реализации различие в выражениях селективности не играет роли. Также можно легко показать, что принципиальная картина найденных зависимостей не меняется и в ряде случаев для реакций, протекающих по более сложному механизму.

При обработке экспериментального материала избирательность синтеза из окиси углерода и водяного пара определялась отношением степени превращения окиси углерода до углеводородов по гипотетическому уравнению



к степени превращения окиси углерода по реакции конверсии согласно уравнению:



то есть

$$\xi = \frac{Y_1}{Y_2}.$$

Y_1 и Y_2 — степень превращения CO по уравнениям (1) и (2) соответственно.

В данном случае получалась так называемая интегральная селективность, определяемая общим количеством прореагировавших веществ. В изотермических условиях при длине реактора l

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \int_0^l \frac{W_1}{W_2} dl.$$

Нами показано [3], что при невысоких степенях превращения окиси углерода градиент температур по длине слоя катализатора незначителен, поэтому систему можно считать изотермической.

Реакцию метанообразования мы относим к основной реакции по уравнению (1), а разложение окиси углерода по схеме:



не принималось во внимание, так как известно [4], что при оптимальных условиях синтеза доля его мала.

Рассмотрим влияние некоторых факторов на избирательность гетерогенного каталитического процесса.

Влияние температуры определяется различием температурных коэффициентов скоростей исследуемых реакций. Для параллельных реакций первого порядка этот вопрос в достаточной мере разобран

С. Ю. Еловичем [5]. В общем случае для параллельных реакций любого порядка можно показать, что

$$\xi_{\text{пар}} = \frac{Z_1}{Z_2} \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} \cdot [A]^{m-n},$$

где

Z_1 и Z_2 — постоянные, а

$$\Delta E = E_2 - E_1;$$

E_2 и E_1 — энергия активации сравниваемых реакций. Для последовательных реакций

$$\xi_{\text{пос}} = 1 - \frac{Z_2}{Z_1} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \frac{[B]^n}{[A]^m}$$

и

$$\xi'_{\text{пос}} = \frac{Z_2}{Z_1} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \cdot \frac{[B]^n}{[A]^m}.$$

Таким образом, изменение селективности с изменением температуры будет определяться знаком величины ΔE .

На рис. 1 показана зависимость избирательности процесса синтеза из окиси углерода и водяного пара от температуры. Расчеты кажущейся

энергии активации исследуемых реакций по уравнениям (1) и (2), проведенные нами по преобразованному уравнению Аррениуса [6], показали, что $\Delta E < 0$, то есть $E_2 < E_1$. Отсюда можно полагать, что реакция синтеза протекает либо параллельно реакции конверсии, либо предшествует ей (см. [7]).

Влияние времени контакта на избирательности параллельных реакций первого порядка не сказывается. Для аналогичных реакций высших порядков С. Л. Киперман [8] дает следующую зависимость:

$$\xi_{\text{пар}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \tau^{\frac{m-n}{(1-m)(1-n)}},$$

где

τ — время контакта реагентов;

m и n — порядки основной и побочной реакций соответственно. Направление изменения селективности

процесса в этом случае будет целиком определяться соотношением величин m и n .

Для последовательных реакций, как это известно из курса химической кинетики, селективность процесса по промежуточному продукту независимо от порядков реакции характеризуется наличием максимума.

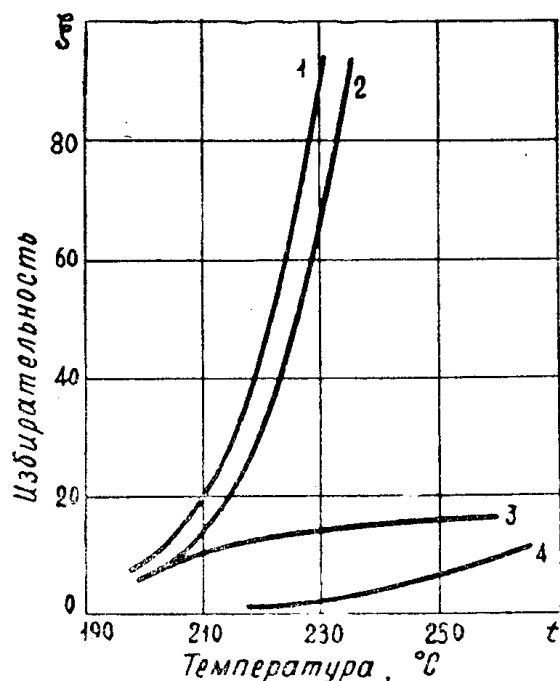
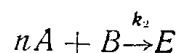
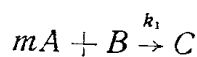


Рис. 1. Зависимость избирательности процесса синтеза из окиси углерода и водяного пара от температуры. 1, 2, 3 — кобальтовый катализатор, длина слоя соответственно 200, 100, 26 см; 4 — железный катализатор, длина слоя 100 см

В нашем случае (рис. 2) увеличение времени контакта ведет к росту избирательности процесса. Это говорит о возможной параллельной схеме протекания процесса, причем тогда порядок реакции синтеза должен быть выше порядка реакции конверсии.

Влияние соотношения исходных веществ на селективность процесса характеризуется в конечном итоге соотношением концентраций реагентов. Так, для простейших параллельных реакций разобранного выше типа, а также для системы вида



(что подобно исследуемому нами процессу синтеза из окиси углерода и водяного пара) селективность определяется выражением

$$\xi_{\text{пар}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot N_A^{m-n},$$

где

N_A — мольная доля компонента A в смеси.

Для последовательных реакций

$$\xi_{\text{пос}} = 1 - \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{N_B^n}{N_A^m}$$

или

$$\xi'_{\text{пос}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{N_B^n}{N_A^m}.$$

Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, показывают рост избирательности с увеличением мольной доли окиси углерода в смеси. Резкое снижение селективности при $N_{\text{CO}} > 0,750$ может быть обусловлено отступлением от оптимальных условий и в результате этого превращением большой доли окиси углерода по уравнению (3). Как уже было показано [9], в этом случае наблюдается «закисковывание» катализатора.

Влияние разбавления сырья инертными добавками на избирательность гетерогенных процессов должно характеризоваться аналогично влиянию концентрации реагирующих веществ. Для идеальных газов в случае параллельных реакций селективность будет равна:

$$\xi_{\text{пар}} = \frac{k_1'}{k_2'} \cdot p^{m-n}.$$

Здесь избирательность также определяется разностью порядков сравниваемых реакций и парциальными давлениями реагентов. Подобные выводы можно сделать и для последовательных реакций.

Полученные зависимости иллюстрируются на рис. 3 экспериментальными данными.

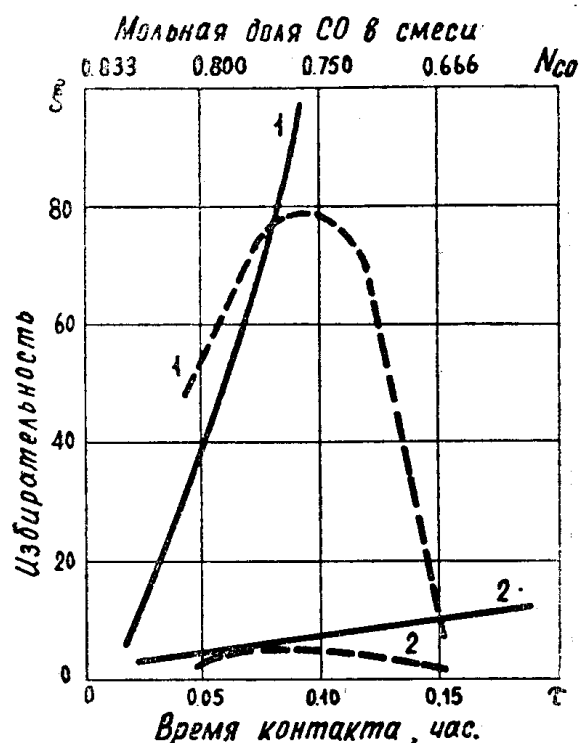


Рис. 2. Зависимость избирательности процесса синтеза из окиси углерода и водяного пара от времени контакта (сплошная линия) и мольной доли CO в смеси (пунктирная линия). 1 — кобальтовый катализатор, 2 — железный катализатор

Вполне возможно, что изменение селективности при увеличении степени разбавления может происходить за счет изменения условий диффузии реагентов.

Влияние диффузионных осложнений на изменение избирательности процесса должно быть, по всей вероятности, значительным. Необходимо отметить, что все предыдущие выводы по влиянию различных факторов на селективность сложных реакций основаны на предположении, что суммарная скорость взаимодействия реагентов определяется только скоростью химической реакции, то есть процесс протекает в кинетической области по обоим сравниваемым реакциям.

В случае, если хотя бы одна из реакций протекает в диффузионной области, указанные выше зависимости меняются.

Допустим, что обе реакции (независимо от того, параллельны они или последовательны) протекают в диффузионной области, тогда зависимость селективности процесса от температуры будет весьма слабой, так как в этом случае $\Delta E = E_2 - E_1 \approx 0$, а величина

$$\exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \approx 1.$$

Тогда избирательность будет определяться только величинами поверхностных концентраций реагентов, которые очень слабо зависят от температуры.

Возвращаясь к рис. 1, можем отметить, что рост селективности процесса синтеза из окиси углерода и водяного пара с ростом температуры протекает интенсивнее в случае больших линейных скоростей синтез-газа (длина слоя катализатора 1 и 2 метра) по сравнению со случаем малой линейной скорости (длина слоя катализатора 0,26 метра), когда возможны диффузионные осложнения.

При переходе в диффузионную область концентрация вещества на поверхности катализатора, а следовательно, и скорость процесса будут зависеть от ряда факторов, не учтенных в вышеприведенных формулах. В случае внутренней диффузии поверхностные концентрации реагентов будут в основном определяться физическими свойствами катализатора и реакционной смеси (коэффициент диффузии компонентов, размер пор катализатора и т. д.). Зависимость избирательности процесса от указанных параметров разобрана в работах Г. К. Борескова [10] и Э. Уилера [11].

Для области внешней диффузии поверхностные концентрации будут зависеть от условий массообмена между внешней поверхностью

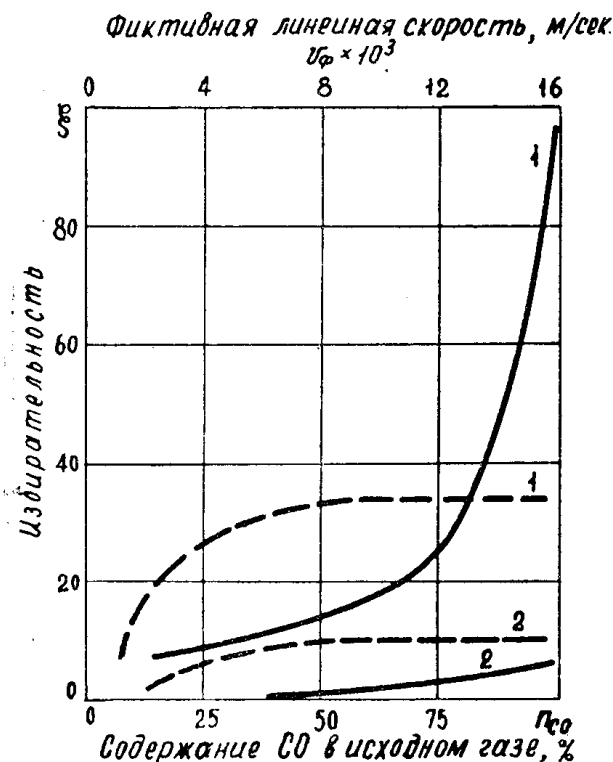


Рис. 3. Зависимость избирательности процесса синтеза из окиси углерода и водяного пара от содержания СО в исходном газе (сплошная линия) и фиктивной линейной скорости синтез-газа (пунктирная линия). 1 — кобальтовый катализатор, 2 — железный катализатор

катализатора и реакционным объемом. В этом случае зависимость избирательности процесса будет во многом определяться условиями конвективной диффузии в реакционном аппарате.

Для последовательных реакций показано [2], что селективность изменяется с изменением условий внешней диффузии только в пределах области, лежащей между кинетической и внешнедиффузионной, причем она повышается для промежуточных продуктов с улучшением диффузионного массообмена.

Для параллельных реакций этот вопрос разобран в работе [12].

Нами на рис. 3 представлена зависимость избирательности процесса синтеза из окиси углерода и водяного пара по реакции (1) от линейной скорости сырьевой смеси. Можно отметить, что селективность исследуемого процесса резко возрастает в области фиктивных линейных скоростей синтез-газа от 2 до 7 м/сек, а затем остается на одном уровне. Понятно, что в этом случае на избирательность влияет снятие диффузионных осложнений за счет увеличения скорости потока реагентов.

Таким образом, на основании изложенного подтверждается, что селективность гетерогенного каталитического процесса существенным образом зависит от условий их проведения, а поэтому их необходимо учитывать при исследовании таких реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. Инженерная химия гетерогенного катализа. Химия, стр. 133, 1965.
2. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько и М. С. Борисова. Влияние пористой структуры катализаторов на избирательность их действия. Журнал физической химии, т. XXVIII, вып. 6, 1055—1066, 1954.
3. С. И. Смольянинов, В. М. Мионов и А. В. Кравцов. Влияние гидродинамических условий на синтез органических соединений из окиси углерода и водяного пара, Химия и технол. топлив и масел, № 8, 12—16, 1962.
4. H. Kölbel, H. Hammer. Синтез углеводородов из окиси углерода и водяного пара. Сообщение V. Кинетика и механизм реакций на железном и кобальтовом катализаторах, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 64. 224—234, 1960.
5. С. Ю. Елович. Диффузионная кинетика сложных реакций и каталитическое гидрирование в жидкой фазе. Сб. Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ, 375—403, Изд. АН СССР, 1949.
6. Д. И. Орочко. Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив. стр. 48, Гостоптехиздат, Москва, 1951.
7. С. И. Смольянинов, В. М. Мионов. О механизме синтеза из окиси углерода и водяного пара, Известия ТПИ, 136, 58—60, 1965.
8. С. Л. Киперман. Введение в кинетику гетерогенных химических реакций, стр. 444, Изд. АН СССР, 1964.
9. H. Kölbel, E. Vorwerk. Синтез углеводородов из окиси углерода и водяного пара. Сообщение III. Синтез на кобальтовом катализаторе, Brennstoff—Chem., 38, № 1/2, 2—9, 1957.
10. Г. К. Боресков. Катализ в производстве серной кислоты, стр. 126, Госхимиздат, Москва, 1954.
11. Э. Уилер. Скорость реакции и избирательность в порах катализатора, Сб. Катализ. Вопросы теории и методы исследования, стр. 479—563, изд. ИЛ, Москва, 1955.
12. С. И. Смольянинов, В. М. Мионов. Влияние диффузионных осложнений на селективность параллельных гетерогенных реакций. Настоящий сборник.