

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОКСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ КОБАЛЬТ-ТОРИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

С. И. СМОЛЪЯНИНОВ, А. В. КРАВЦОВ, В. Н. ЯЦКО

(Представлена научно-методическим 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., которые в ряде случаев целиком определяют успех [1, 2, 3, 4, 10, 18].

Несмотря на условность в определении побочной реакции, в некоторых органических процессах достаточно четко можно разграничить группы полезных и ненужных веществ реакции. В синтезе органических соединений из окиси углерода и водяного пара, развитию которого уделяется внимание как в Советском Союзе, так и за рубежом [5, 6, 8, 9, 11, 12, 13], преобладающими побочными реакциями выступают: конверсия окиси углерода водяным паром, реакция Будуара и реакция метанообразования. Условия, обеспечивающие минимальное протекание упомянутых 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. В известных работах определены лишь некоторые общие закономерности изменения состава продукта с изменением температуры и давления процесса, а также зависимости от применяемого катализатора.

При синтезе из окиси углерода и водяного пара на кобальт-ториевом катализаторе образуются практически чистые газообразные, жидкие и твердые алифатические углеводороды нормального строения [5, 6].

Селективность процесса (мы пользуемся понятием интегральной селективности [14, 15] для данного синтеза может быть определена через отношение количества окиси углерода, пошедшей на образование данного продукта к общему количеству превращенной окиси углерода.

Синтез проводился при атмосферном давлении над стационарным катализатором в изотермических условиях. Окись углерода очищалась аскаритом и подавалась в узел насыщения водяным паром — сатуратор-барботер, из которого по подогреваемому газопроводу — в реактор. Анализ исходного сырья и полученных продуктов проводился на хроматографах ХТ — 2М и УХ — 1. Определялись индивидуальные углеводороды до C_{10} , суммарный выход углеводородов, выходы углекислоты, водорода. По полученным данным рассчитаны суммарные выходы газообразных и высших углеводородов. Исследовано: влияние температуры в интервале 200—240°C, объемной скорости (6—5 час⁻¹), соотношение окиси углерода и водяного пара (от 2:1 до 4:1), концентрации окиси углерода в исходном газе (от 30 до 100%) и длины слоя катализатора в пределах от 26 до 200 см. Во всех случаях, кроме специально поставленных серий опытов, отношение окиси углерода к водяному пару взято 3:1, инертные примеси в исходном синтез-газе отсутствовали.

Влияние температуры

Степень влияния температуры на селективность параллельных реакций определяется для кинетической области различием их температурных коэффициентов, в диффузионной области это различие должно быть минимальным вследствие незначительного влияния температуры на скорость диффузии. Для некоторых типов параллельных реакций теоретический анализ влияния температуры на селективность представлен в работе Еловича [1].

Для последовательных реакций повышение температуры при любой степени температурной зависимости скоростей промежуточных стадий должно, по-видимому, увеличить выход конечных продуктов реакции. Данные явления в действительности могут протекать в значительно более сложной форме, как это и показано в упомянутой работе Еловича [1].

На рис. 1 представлены экспериментальные данные, полученные нами для селективности образования некоторых индивидуальных углеводородов и их смесей. Интересно отметить резкое изменение в относительных выходах непредельных и предельных углеводородов при температуре синтеза выше 230°C.

Увеличение выхода газообразных углеводородов можно объяснить, если принять, что первичным актом синтеза является образование высокомолекулярных углеводородов с последующим превращением их в низкомолекулярные. Как известно, подобный механизм реакции предлагался Крэксом (16). В этом случае следует допустить больший температурный коэффициент скорости реакции образования метиленового радикала, чем его полимеризации.

Влияние объемной скорости

Этот факт оказывает существенное влияние на селективность процесса для последовательных реакций, протекающих в кинетической области. В условиях, когда скорость процесса определяется диффузионными стадиями, объемная скорость может оказывать влияние на селективность как для параллельных, так и для последовательных реакций в случае различия порядков сравниваемых реакций, и это связано, по-видимому, не с изменением собственно времени контакта, а с изменением массопередачи при варьировании скорости потока реагентов.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные по ряду продуктов синтеза. Увеличение относительного выхода газообразных углеводородов при повышении объемной скорости может быть объяснено с позиций вторичного происхождения этих веществ.

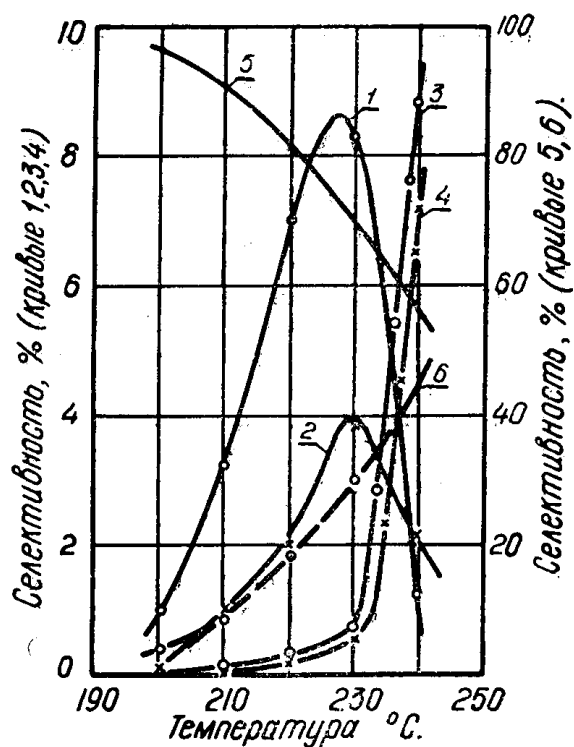


Рис. 1. Зависимость селективности процесса синтеза от температуры. Кривая 1 — этилен, 2 — пропилен, 3 — этан, 4 — пропан, 5 — сумма высших углеводородов, 6 — сумма газообразных углеводородов. Объемная скорость — 25 час⁻¹, длина слоя катализатора 200 см

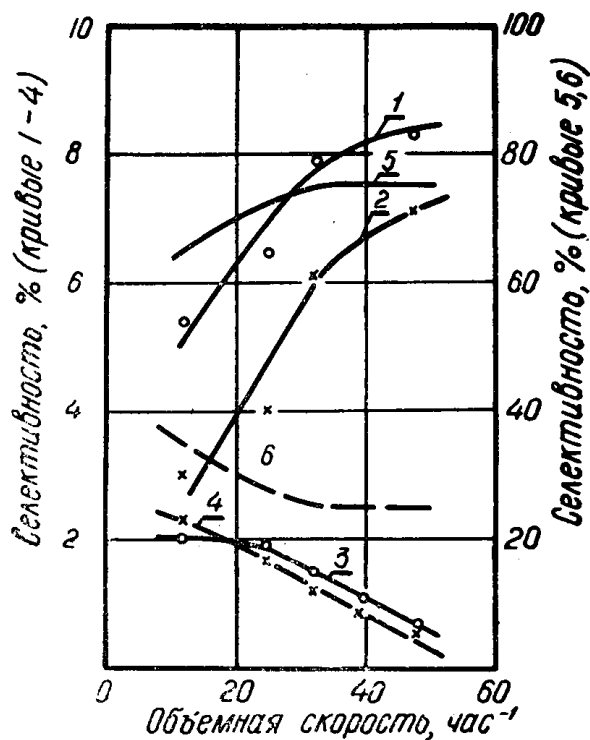


Рис. 2. Влияние объемной скорости окиси углерода на селективность синтеза. Кривая 1 — этилен, 2 — пропилен, 3 — этан, 4 — пропан, 5 — сумма высших углеводородов, 6 — сумма газообразных углеводородов. Температура синтеза — 220°C, длина слоя катализатора — 200 см

Подобные же взаимоотношения могут быть, по-видимому, между образованием предельных и непредельных углеводородов.

Влияние отношения окиси углерода к водяному пару

Отношение парциальных давлений окиси углерода и водяного пара в синтез-газе оказывает значительное влияние как на протекание реакции, так и на стабильность и срок службы катализатора.

Г. Кёльбель с сотрудниками [2] показали, что повышение содержания окиси углерода выше теоретического расходного отношения $3\text{CO} : 1\text{H}_2\text{O}$ не представляет практического интереса ввиду недостаточного использования ценного газового компонента; кроме того, это приводит к отложению углерода, что оказывает влияние на побочные реакции и распределение продуктов. С увеличением парциального давления водяного пара увеличивается суммарная степень превращения, а вместе с этим и образование метана, что особенно сказывается на уменьшении степени ожигения.

Заметное влияние соотношения окиси углерода и водяного пара на селективность процесса возможно прежде всего в случае различия порядков сравниваемых реакций при протекании в кинетической области.

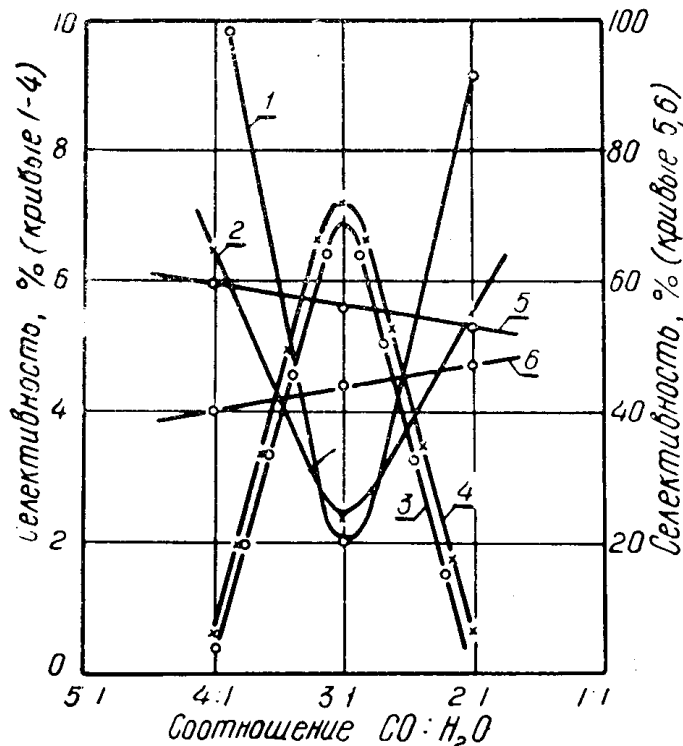


Рис. 3. Зависимость селективности процесса синтеза от соотношения $\text{CO} : \text{H}_2\text{O}$ в исходном синтез-газе. Кривая — 1 — этилен, 2 — пропилен, 3 — этан, 4 — пропан, 5 — сумма высших углеводородов, 6 — сумма газообразных углеводородов. Объемная скорость — 25 час^{-1} , температура синтеза — 240°C , длина слоя катализатора — 200 см

Полученные нами экспериментальные данные (рис. 3) представляют определенный интерес. Если незначительное изменение в относительных выходах газообразных и высших углеводородов может быть, по-видимо-

му, объяснено некоторым изменением объемной скорости синтеза газа (в наших опытах объемная скорость по окиси углерода поддерживалась постоянной независимо от отношения ее к водяному пару), то резкое изменение в селективности процесса по предельным и непредельным углеводородам свидетельствует о более сложной зависимости механизма их образования.

Влияние состава исходного газа

Синтез из окиси углерода и водяного пара отличается от известного процесса Фишера-Тропша превращением окиси углерода даже при очень большом содержании балласта в синтез-газе.

При постоянной объемной скорости по окиси углерода увеличение содержания инертных примесей в исходном газе приведет к увеличению линейной скорости реакционной смеси и, следовательно, к увеличению скорости массопередачи. (В качестве инертного разбавителя нами использовался азот). Этим обстоятельством и следует, вероятно, объяснить изменение в селективности процесса по определенным продуктам реакции (рис. 4). Однако относительные выходы предельных и непре-

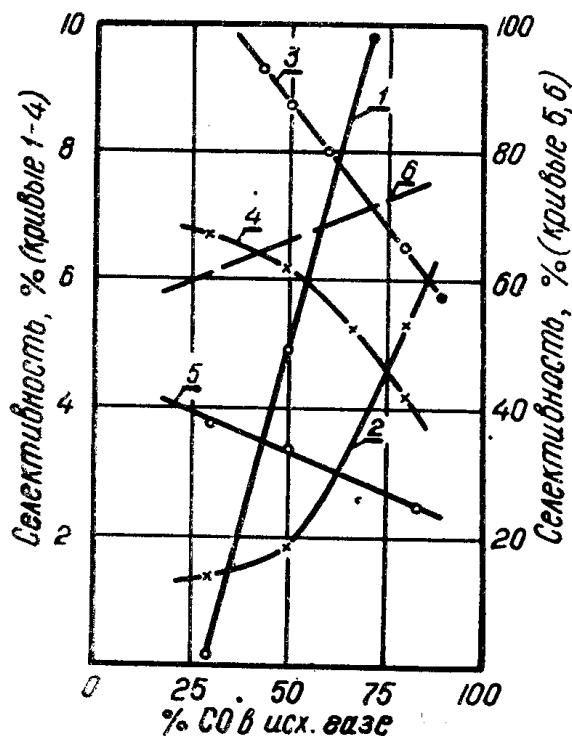


Рис. 4. Зависимость селективности от содержания окиси углерода в исходном газе. Кривая 1 — этилен, 2 — пропилен, 3 — этан, 4 — пропан, 5 — сумма высших углеводородов, 6 — сумма газообразных углеводородов. Объемная скорость по окиси углерода — 12 час^{-1} , температура синтеза — 240°C , длина слоя катализатора — 200 см

дельных углеводородов показывают, что их изменения в зависимости от разбираемого фактора необходимо объяснить, как нам представляется, различием кинетических порядков этих реакций.

Таким образом, в условиях проведенных нами опытов обнаружено заметное влияние ряда факторов на селективность образования отдельных продуктов синтеза из окиси углерода и водяного пара. Полученные

результаты позволяют надеяться, что изменение внешних условий проведения процесса синтеза может быть использовано на практике для регулирования в известных пределах состава конечных продуктов реакции.

Выводы

1. Показано влияние температуры, времени контакта, соотношения реагирующих компонентов и содержания инертных примесей в синтез-газе на селективность образования некоторых индивидуальных соединений и групп в процессе синтеза из окиси углерода и водяного пара.

2. Установлено резкое изменение селективности по образованию предельных и непредельных углеводородов.

3. Изменением внешних условий проведения процесса можно до известной степени регулировать состав конечных продуктов синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проблемы кинетики и катализа, VI. Гетерогенный катализ. Изд-во АН СССР, 1949, 375—404.
2. Катализ. Вопросы теории и методы исследования. Изд-во иностранной литературы. Москва, 1955, 551—560.
3. С. Л. Киперман. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. Изд-во «Наука», Москва, 1964, 385—444.
4. J. J. Carberry. «Chemical and Process Engineering», т. 44, № 6, 1963, 306—315.
5. H. Kölbel, H. Hammer. «Zeitschrift für Electrochemie», 64, 1960, 224.
6. Н. В. Лавров, М. А. Самарская. Труды ИГи АН СССР, т. XI, 1959, 100—104.
7. Д. И. Орочко. Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив. Гос-топтехиздат, Москва, 1951.
8. С. И. Смольянинов, А. В. Кравцов, В. И. Одинцов. О некоторых вторично протекающих реакциях при синтезе органических соединений из окиси углерода и водяного пара. Известия ТПИ, 1965. (принята к печати).
9. С. И. Смольянинов, В. М. Миронов, А. В. Кравцов. Влияние гидродинамических условий на синтез органических соединений из окиси углерода и водяного пара. Химия и технология топлив и масел, № 8, 1962, 12—17.
10. П. В. Зимаков. Успехи химии., 28, II, 1959, 1343—1352.
11. Г. Кёльбель, Е. Форверк. Химия и химическая технология, II, 1957, 122—139.
12. И. Ф. Богданов, А. М. Мосин, М. А. Самарская. Труды ИГи АН СССР, 1958.
13. Г. Кёльбель, И. Кухель, Г. Хаммер. «Annalen der Chemie», 6, 1—3, 1960, 8—10.
14. Г. Боресков. Кинетика и катализ. III, 4, 1962, 470—480.
15. В. А. Ройтер. Введение в кинетику химических реакций. Изд-во Укр. АН СССР, 1960.
16. Г. Сторч, Н. Голамбик, Р. Андерсон. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. Изд-во иностранной литературы, Москва, 1954.
17. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во АН СССР, 1947.
18. M. Spielman. «A. I. Ch. E. Journal», 10, № 4, 1964, 496—501.