

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, А. В. КРАВЦОВ, Г. Г. БЛАГОПОЛУЧНАЯ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В связи с необходимостью изучения широко развивающихся процессов нефтехимии и нефтепереработки большое значение приобретает исследование кинетики бимолекулярных процессов, типичным примером которых может служить синтез органических соединений из окиси углерода и водяного пара с использованием различных методов [1—8].

В данной работе достаточно подробно рассмотрены различные методы исследования химических реакций с особым акцентом на современном импульсном хроматографическом методе [2—8], одной из особенностей которого является то, что газом-носителем служит один из компонентов реакции. В нашем исследовании им является окись углерода, а второй компонент, водяной пар, импульсами подавался в поток первого. Нами сделана попытка применить этот метод для изучения кинетики процесса синтеза из окиси углерода и водяного пара. При проведении этого процесса в импульсном хроматографическом режиме с микрореактором была получена прямолинейная зависимость выхода суммы углеводородов C_2 от фиктивного времени реагирования (рис. 1.). На основе этих результатов можно, по-видимому, сказать о том, что реакция протекает с незначительной глубиной превращения, а значит, в первом приближении, по нулевому порядку [9].

Величины констант скоростей этой реакции (в основном образование C_2H_4) при различных температурах, определенные по тангенсу угла наклона из графика вышеуказанной прямолинейной зависимости, имеют следующие значения:

$$K_t = 0,28 \text{ моль/л} \cdot \text{сек} \quad t = 240^\circ\text{C};$$

$$K_t = 1,4 \text{ моль/л} \cdot \text{сек} \quad t = 250^\circ\text{C};$$

$$K_t = 3,4 \text{ моль/л} \cdot \text{сек} \quad t = 260^\circ\text{C};$$

$$K_t = 4,7 \text{ моль/л} \cdot \text{сек} \quad t = 270^\circ\text{C}.$$

Учитывая, что для реакции нулевого порядка

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}},$$

из Аррениусовской зависимости $\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ можно определить истинную энергию активации образования углеводорода в изучаемом процессе

$$E_{\text{ист}} = 190\,000 \text{ Дж/моль} \quad (45\,000 \text{ кал/моль}).$$

А отрезок, отсекаемый на оси ординат, будет равен K_0 . Исходя из

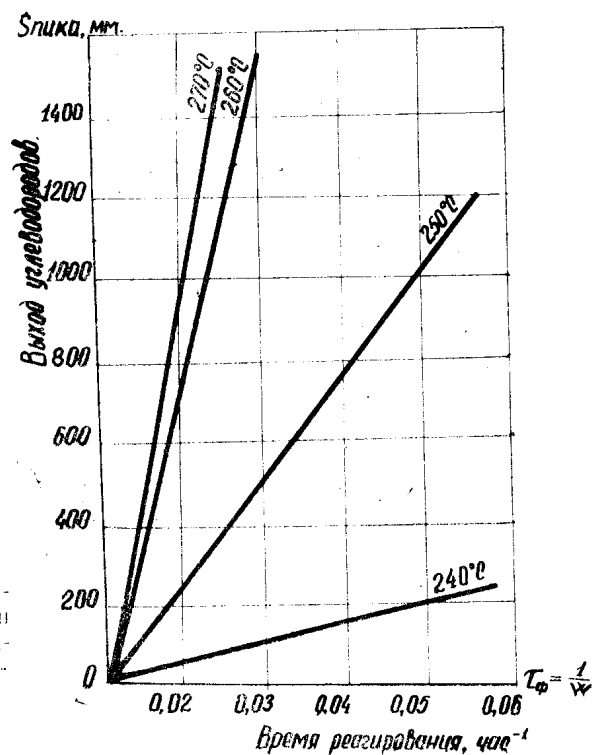


Рис. 1. Зависимость выхода углеводородов (ΣC_2) от фиктивного времени реагирования при различных температурах (катализатор — железо-медный).

Рис. 1

полученных данных (K_0 , K , E), можно получить уравнение, описывающее удельную скорость образования углеводородов C_2 .

$$K = 16,85 \cdot 10^4 \cdot \frac{45000}{RT}$$

Было проведено сопоставление экспериментальных данных, полученных при изучении кинетики синтеза суммы углеводородов C_2 (в основном этилена) из окиси углерода и водяного пара в хроматографическом режиме с микрореактором с ранее полученными кинетическими постоянными при изучении этого же процесса классическим методом [1].

Показано, при сохранении удовлетворительной однозначности величин удельных скоростей этого процесса величина кажущейся энергии активации, полученной при изучении кинетики синтеза из окиси углерода и водяного пара в импульсном хроматографическом режиме, уменьшается с повышением глубины протяжения процесса, что объясняется, по-видимому, увеличением степени диффузионного торможения [8].

Выводы

1. Показана возможность изучения истинной кинетики бимолекулярного процесса в хроматографическом режиме с микрореактором с использованием в качестве газа-носителя одного из компонентов — окиси углерода.

2. Определены кинетические постоянные бимолекулярной реакции (синтеза этилена из окиси углерода и водяного пара): удельная скорость $K = 16,85 \cdot 10^4 \cdot \frac{45000}{RT}$; порядок реакции $\Pi = 0$; истинная энергия активации $E_{\text{ист}} = 190\,000$ Дж/моль (45 000 кал/моль).

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Иоффе, А. Н. Письмен. Инженерная химия гетерогенного катализа М., Изд-во «Химия», 1965.
 2. Г. А. Газиев, О. В. Фокина, М. И. Яновский. Доклады АН СССР, 140, 863, 1961.
 3. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев. Ж. «Кинетика и катализ», вып. 3, 529, 1962.
 4. С. З. Рогинский. Известия АН СССР, Серия химическая, 1321, 1965.
 5. М. И. Яновский, Г. А. Газиев. Сб. «Газовая хроматография», вып. V, 37, ИИИ ТЭХИМ, М., 1967.
 6. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев. Доклады АН СССР, 140, № 5, 1961.
 7. Г. Д. Сахаров. Доклады АН СССР. 126, № 4, 821, 1959.
 8. Г. А. Газиев, В. Ю. Филиновский, М. И. Яновский. Ж. «Кинетика и катализ», вып. 4, 688, 1963.
 9. С. А. Киперман. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., Изд-во «Наука», 1964.
-