

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ СИНТЕЗ-ГАЗА НА ВЫХОД НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИНТЕЗЕ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, А. В. КРАВЦОВ

(Рекомендовано научно-методическим семинаром ХТФ)

Быстрый прогресс техники ставит перед химией задачу первостепенной важности — создание новых химических материалов с заранее заданными свойствами, которые могли бы с успехом заменять изделия из металла и естественных материалов.

Такие материалы можно получить только из однородного и чистого исходного сырья, поэтому вопрос однородности и чистоты сырья выдвигается на передний план.

При синтезе из СО и водяного пара образуются углеводороды нормального строения (преимущественно олефины) с небольшой долей кислородосодержащих соединений без примеси изомерных, нафтеновых, ароматических и др. соединений. Поэтому продукция синтеза может быть с успехом использована как сырье для тонкого органического синтеза.

Проделанная нами работа имела цель исследовать влияние различных условий на синтез из окиси углерода и водяного пара на промышленном кобальтовом катализаторе, используемом на заводе № 17 в г. Новочеркасске для синтеза органических соединений из СО + Н₂.

Как показали Кельбель с сотрудниками [1] и Богданов И. Ф. с сотрудниками [2], при данных условиях проведения синтеза образуется практически исключительно смесь углеводородов нормального строения без примеси других органических соединений. Данные авторы не исследовали выход индивидуальных углеводородов.

Мы в своей работе определили зависимость степени превращения окиси углерода, выход водорода, углекислого газа, метана, газового бензина в конечном газе синтеза и изменение выхода индивидуальных углеводородов от С₁ до С₁₀ с изменением условий синтеза.

Экспериментальная часть

Синтез из окиси углерода и водяного пара проводился над кобальт-ториевым катализатором в реакторе длиной 1 м с отводами по длине слоя катализатора для отбора проб газов на анализ и измерения температуры. Анализ исходных и конечных газов и продуктов реакции проводился хроматографическим методом.

На синтез из окиси углерода и водяного пара существенное влияние оказывает время контакта сырья с катализатором. Нами исследовано влияние объемной скорости на протекание синтеза. Контракция,

степень превращения окиси углерода, выход углекислого газа, газового бензина, индивидуализированных углеводородов: этилена, этана, пропилена, пропана, бутилена, бутана, амилена, пентана и суммы гексена с гексаном — довольно быстро падает с увеличением объемной скорости, т. е. с уменьшением времени контакта.

Рассчитанная скорость реакции синтеза $r \left[\frac{\text{нл СО}}{\text{час, л}} \right]$ также быстро падает с увеличением объемной скорости.

Особенно большое влияние на синтез оказывает температура. Синтез проводился в температурном интервале 200—240°C. Нижняя граница синтеза определялась малой степенью превращения окиси углерода, верхняя — началом бурного метанообразования. Изменение температуры синтеза оказывает сильное влияние на все показатели синтеза — повышается контракция и степень превращения окиси углерода, возрастает выход углекислого газа и газового бензина, т. е. возрастает выход индивидуальных углеводородов с числом углеродных атомов от 1 до 10 (рис. 1).

Скорость реакции $r \left[\frac{\text{нл СН}}{\text{час, л}} \right]$ также

увеличивается с повышением температуры реакции при прочих равных условиях.

При рассмотрении выхода индивидуальных углеводородов становится очевидным, что для газового бензина выход этилена является преобладающим при всех условиях проведения процесса. Выход этилена в 3—4 раза больше выхода любого другого индивидуального углеводорода.

Следует отметить, что при всех условиях проведения синтеза олефинов образуется всегда больше, чем парафиновых углеводородов, причем

$K = \frac{\% \text{ олеф.}}{\% \text{ параф.}}$ для углеводорода с числом углеродных атомов 2 равен

5—7. Для последующих углеводородов он уменьшается, становится минимальным для углеродных атомов 5 или 7 и затем вновь возрастает. Причину этого мы постараемся выяснить ниже при рассмотрении механизма синтеза. Пропорциональное соотношение между образующимися углеводородами остается обычно для всех случаев постоянным. При исследовании жидких продуктов синтеза в интервале углеродных атомов от 6 до 10 включительно законом является увеличение абсолютного процентного содержания с ростом числа углеродных атомов до C_8 (как олефинов, так и парафинов).

Установлено, что содержание углеводорода $C_{10}H_{22}$ в среднем соответствует 6,2% от общего количества жидкого продукта, углеводорода C_9H_{20} — 6,5%, углеводорода C_8H_{18} — 5,0%, C_7H_{16} — 1% и C_6H_{14} — 0,2% также от всего количества жидкого продукта.

На основании полученных нами данных можно сделать предположение о вероятном механизме синтеза органических соединений из

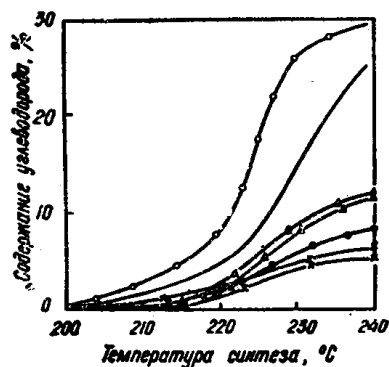
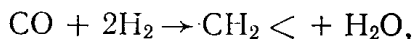
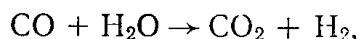


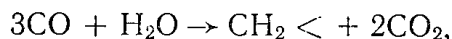
Рис. 1. Содержание углеводородов в конечном газе в зависимости от температуры синтеза. О. С. = 25 час⁻¹.

—○—○— этилен
—○—○— этан
—×—×— амилен
—×—×— пентан
—△—△— бутилен
—△—△— бутан
—— гексан + гексен

углерода и водяного пара. В отличие от Кельбея [3], который считает, что реакция протекает в 2 степени:



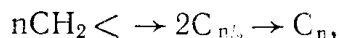
мы предполагаем, что углеводороды комплексно образуются по уравнению:



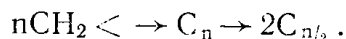
а реакция конверсии окиси углерода является параллельной.

Эксперименты показывают, что углеводороды образуются уже в 1-ой точке после выхода в реактор.

Механизм роста цепей, очевидно, идет путем постепенного наращивания цепи метиленового радикала по схеме.



а не по схеме Крэкسفорта



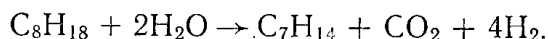
В пользу 1-й схемы говорит увеличение выхода легких углеводородов $\frac{C_2 + C_3 + C_4}{\Sigma C_n}$ с увеличением объемной скорости. Причем рост цепи

углеводорода происходит, по всей вероятности, путем присоединения не одного метиленового радикала, время жизни которого слишком мало (ввиду его большой радиационноспособности) для того, чтобы столкнуться с этой цепью и прореагировать с ней, а путем присоединения группы $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$. Поэтому-то углеводородов с числом углеродных атомов 2, 4 и 6 образуется больше, чем углеводородов с числом углеродных атомов 1, 3 и 5.

Раньше мы уже отмечали, что отношение олефина к парафину наиболее высокое для C_2 , затем уменьшается с ростом числа углеродных атомов до 6 или 7 и вновь начинает расти. Это, по-видимому, объясняется тем, что образование этилена является наиболее легко осуществимым вариантом соединения метиленовых групп. Так как в реакционной смеси присутствует водород, то имеется возможность для гидрирования получающихся олефинов в парафины и тем больше, чем длиннее цепь углеводорода, т. е. чем труднее он десорбируется с катализатора. Но начиная с C_8 , и далее во все увеличивающихся размерах начинается образование олефинов, т. е. увеличивается

$$K = \frac{\% \text{ олеф.}}{\% \text{ параф.}}. \quad (\text{рис. 2}).$$

Согласно проведенным нами ранее термодинамическим расчетам при температурах синтеза, начиная с углеводорода C_7H_{16} , становится вероятной реакция конверсивного дегидрирования парафинов: например,



Протекание этой реакции нами подтверждено [5].

Таким образом, становится понятным, что постепенное увеличение выхода олефина по отношению к парафину, начиная с углеводорода C_8 , происходит за счет конверсионного дегидрирования образующихся n-парафинов.

Скорость реакций превращения углерода рассчитывалась по методике Кельбеля [4]:

$$r_{co} = F_{co} \cdot \frac{du}{dv},$$

$$O.C. = \frac{F_{co}}{v},$$

$$\tau = \frac{1}{O.C.},$$

$$r_{co} = \frac{du_{co}}{d\tau} \left[\frac{\text{мл CO}}{\text{час.л}} \right].$$

Для определения скорости реакции по этой методике мы строили графики зависимости степени превращения окиси углерода от времени контакта $U_{co} = f(\tau)$ по длине слоя катализатора. Скорость реакции определялась как тангенс угла наклона оси U_{co} и оси τ . Так как наклон прямой $U_{co} = f(\tau)$ для данных условий по длине слоя катализатора остается постоянным, то и скорость реакции в данных условиях постоянна. Эта зависимость остается постоянной для всех рабочих температур и объемных скоростей.

Рассчитанная таким образом $\left[\frac{\text{мл CO}}{\text{час.л}} \right]$ является функцией объемной скорости и температуры синтеза.

График $r = f(O.C.)$ при различных температурах показывает, что скорость реакции превращения углерода быстро падает с ростом объемной скорости и возрастает с увеличением температуры на 10°C в 1,5—2,5 раза.

Было интересно узнать, какие стадии в протекании реакции являются лимитирующими.

Нами была рассчитана степень превращения окиси углерода при постоянных линейных скоростях и построена зависимость $U_{co} = f(O.C.)$ при различных линейных скоростях.

Точки для всех линейных скоростей легли на одну кривую. Это говорит о том, что для исследованной области превращения углерода (от 0 до 40%) скорость реакции определяется кинетикой на поверхности катализатора и не зависит от скорости подвода исходного сырья.

Выводы

1. Определено влияние объемной скорости и температуры на выход индивидуализированных углеводородов с числом углеродных атомов от 1 до 10.

2. Показано, что выход их увеличивается с уменьшением О.С. и с увеличением температуры.

3. На основании анализа продуктов реакции сделано предположение о механизме полимеризации метиленового радикала.

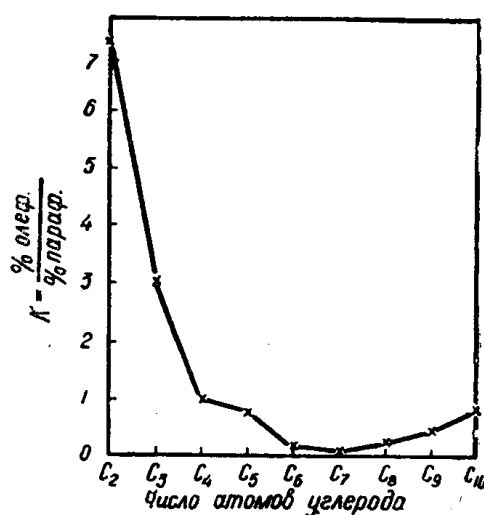


Рис. 2. Изменение $K = \frac{\% \text{ олефина}}{\% \text{ парафина}}$ в зависимости от числа углеродных атомов в молекуле углеводорода. Тем-ра 240°C , О. С. = 25 час.^{-1}

4 Объяснено, что постепенное увеличение выхода олефина по отношению к парафину, начиная с углеводорода C_8H_{18} , происходит за счет конверсионного дегидрирования образующихся н-парафинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Кёльбель, Е. Форверк. Синтез углеводородов из окиси углерода и водяного пара. Сообщение 3. Химия и химическая технология, 11, 122—139, 1957.
 2. И. Ф. Богданов, М. А. Самарская. Синтез органических соединений из окиси углерода и водяного пара на кобальтовом катализаторе. Тр. ИГи АН СССР. XI, 91—99, 1959.
 3. Г. Кёльбель, Фр. Энгельгардт, Г. Хаммер. Синтез углеводородов из окиси углерода и водяного пара. Сообщение 7. Brennstoffchemie, 42, 3, 65—72, 1961.
 4. Г. Кёльбель, Г. Хаммер. Синтез углеводородов из окиси углерода и водяного пара. Сообщение 5. Zeitschrift für Elektrochemie, 64.2, 224—234, 1960.
 5. С. И. Смольянинов, В. М. Миронов, А. В. Кравцов, Б. И. Одинцов. О некоторых вторично протекающих реакциях при синтезе из окиси углерода и водяного пара. Изв. ТПИ, 1965 (в печати).
-