

И. Б. РАПОПОРТ
доктор химических наук, профессор

ИСКУССТВЕННОЕ ЖИДКОЕ ТОПЛИВО

Часть II

СИНТЕЗ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ОКСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

*Допущено Министерством высшего образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов нефтяных специальностей
высших учебных заведений*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НЕФТЯНОЙ И ГОРНО-ТОПЛИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва 1950 Ленинград

25—5—2



АННОТАЦИЯ

В книге изложены основы химии и технологии процесса синтеза моторного топлива из окиси углерода и водорода.

Освещаются вопросы влияния на синтез катализаторов, температуры, давления, состава газа, его очистки, а также характеристика получаемых продуктов и их переработка.

Книга является учебным пособием для студентов вузов нефтяной и химической промышленности и может быть использована в качестве руководства для инженеров по переработке топлива.



Рецензенты: кафедра технологии искусственного жидкого топлива и газа Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, возглавляемая членом-корреспондентом АН СССР *А. Б. Чернышевым*;

член-корреспондент АН СССР *Н. М. Караваяев*;
доцент, кандидат химических наук *Е. Б. Соколова*.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Еще в 1908 г. Е. И. Орлов установил, что при пропускании окиси углерода и водорода над катализатором, состоящим из никеля и палладия, высаженных на коксе, образуется этен.

Синтез этена протекает уже при 100°C и атмосферном давлении.

В 1913 г. были выданы первые патенты на синтез органических соединений из смеси окиси углерода и водорода. В этих патентах указывалось, что процесс протекает при $360\text{--}420^{\circ}\text{C}$, под давлением $120\text{--}150\text{ ат}$, над катализаторами, в состав которых входят церий, хром, кобальт, марганец, молибден, осмий и др. Продуктами реакции являются смеси углеводородов и кислородных соединений.

Спустя восемнадцать лет, наблюдения Е. И. Орлова подтвердились и было установлено, что из окиси углерода и водорода в присутствии катализаторов при атмосферном давлении могут быть синтезированы высшие алканы и алкены.

К настоящему времени синтез из окиси углерода и водорода прошел опытную проверку в лабораторном и полупромышленном масштабах и завоевал прочное место в промышленности.

Из окиси углерода и водорода в промышленных масштабах производятся бензин, дизельное топливо, парафин, церезин, метанол, высшие спирты и т. п.

Проведенные в последние годы работы по синтезу изоуглеводородов, качественных моторных топлив, высших спиртов и других органических продуктов показали, что синтезу из окиси углерода и водорода предстоит большое будущее, тем более, что эти два простейших вещества могут быть получены из различных твердых топлив и жидких продуктов, переработка которых на качественное моторное топливо другими методами почти невозможна.

Газы, богатые углеводородами, также могут служить сырьем для получения окиси углерода и водорода.

Недалеко время, когда из этих двух простейших веществ возможно будет осуществить и синтез углеводов.

Русским ученым, работающим в области катализа, химии искусственного жидкого топлива и синтеза из окиси углерода и водорода, принадлежит почетное место. Имена Е. И. Орлова, Н. Д. Зелинского, С. С. Наметкина, Б. А. Казанского, А. Д. Пет-

рова, Я. Т. Эйдуса, Б. Н. Долгова, А. Н. Башкирова и других широко известны, и многие их исследовательские работы лежат в основе современных процессов синтеза.

В области синтеза из окиси углерода и водорода опубликованы либо экспериментальные работы, либо обзоры, подводящие некоторые итоги работ, проведенных как у нас в СССР, так и за рубежом.

Но наряду с этими работами совсем почти нет литературы, освещающей химию и технологию процесса синтеза из окиси углерода и водорода моторных топлив и некоторых других органических продуктов.

Автор попытался собрать и обработать весь доступный материал, имеющийся в этой области, но, понятно, в данном пособии не было возможности осветить с исчерпывающей полнотой все вопросы этой новой, интересной и сложной отрасли техники. Вместе с тем автор надеется, что впервые собранный и изложенный в таком виде материал даст возможность изучить эту интересную область, тем более, что в данном труде рассматриваются как методы синтеза, так и методы переработки получаемых продуктов.

Автор будет признателен за те указания о недостатках и ценные замечания, которые, несомненно, поступят от читателей, учтет их и в дальнейшем по мере накопления материалов постарается восполнить пробелы и с достаточной полнотой изложить те вопросы, которые в данном издании еще недостаточно освещены.

Главы VII и VIII «Производство синтез-газа» и «Очистка синтез-газа» написаны кандидатом технических наук Г. О. Нусиновым.

Автор

Глава I

ОКИСЬ УГЛЕРОДА И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ СИНТЕЗА

На начальных этапах развития органической химии окись углерода считали сравнительно мало активным веществом. Поэтому в первых реакциях воздействия на СО были применены особо агрессивные вещества, как, например, металлический калий и едкие щелочи.

Однако по мере развития органической химии, катализа и техники высокого давления удалось значительно развить химию окиси углерода. В настоящее время результаты, достигнутые в области синтеза из окиси углерода, позволяют считать, что моторное топливо и органические продукты уже можно получать в промышленном масштабе двумя самостоятельными путями, а именно:

1) переработкой высокомолекулярных продуктов (нефти, нефтяных остатков и углей) термическими или каталитическими методами;

2) синтезом из газов, содержащих окись углерода и водород.

По второму направлению в настоящее время осуществлены синтезы моторного топлива, спиртов, альдегидов и других продуктов.

Намечены пути получения отдельных групп соединений, представляющих большую ценность для промышленности органического синтеза.

Сравнительно молодое направление синтеза углеводородов из газов еще не достигло такой стадии развития, которая позволяла бы получать различные продукты, образующиеся при химической переработке высокомолекулярных веществ, но, несомненно, полученные результаты дают основание считать, что недалеко то время, когда на базе только нескольких простейших веществ — СО, СО₂, Н₂, N₂ — можно будет по желанию получать многочисленные органические продукты жирного, ароматического и гетероциклического рядов. Очевидно, что путь к решению этой задачи проходит через глубокое изучение катализа во всех его проявлениях, тем более, что многочисленные, еще неполностью разгаданные процессы, происходящие в живой природе, основаны на тончайших реакциях, протекающих также при участии катализаторов.

Изучение других факторов, способствующих протеканию реакции синтеза, как-то температура, давление и т. п., поможет реше-

нию задачи получения более сложных веществ, например углеводов, синтезируемых до настоящего времени растениями.

Следует отметить, что синтез отдельных углеводов уже осуществлен различными способами, но не из окиси углерода и водорода. Задачей является осуществление синтеза углеводов из этих простых, доступных и дешевых веществ.

Очевидно, что область синтеза из окиси углерода и водорода представляет громадный теоретический и практический интерес, так как позволит из двух простейших веществ, да еще получаемых из любых видов горючего, синтезировать различные ценнейшие органические вещества, для производства которых до сего времени применяются более сложные процессы.

Основным исходным веществом для синтеза является окись углерода, так как взаимодействие ее с другими простыми или сложными веществами при соответствующих катализаторах и условиях процесса позволяет получать разнообразнейшие органические продукты.

Окись углерода получается при различных термических процессах переработки твердого, жидкого и газообразного топлива в присутствии воздуха или кислорода и пара. В технике в больших количествах получают водяной, коксовый, доменный, генераторный и т. п. газы, которые в той или иной степени могут быть использованы для синтезов, так как содержат окись углерода и водород.

На фиг. 1 изображены некоторые из уже осуществленных и возможных направлений синтеза из окиси углерода и водорода.

В зависимости от условий синтеза из этих простейших веществ могут быть получены кислородсодержащие вещества, углеводороды или смесь соединений этих обеих групп.

Синтез углеводородов может быть осуществлен в направлении получения метана, высших алканов, алкенов (входящих в состав бензина, керосина, дизельного топлива и др.), изоалканов и ароматических углеводородов.

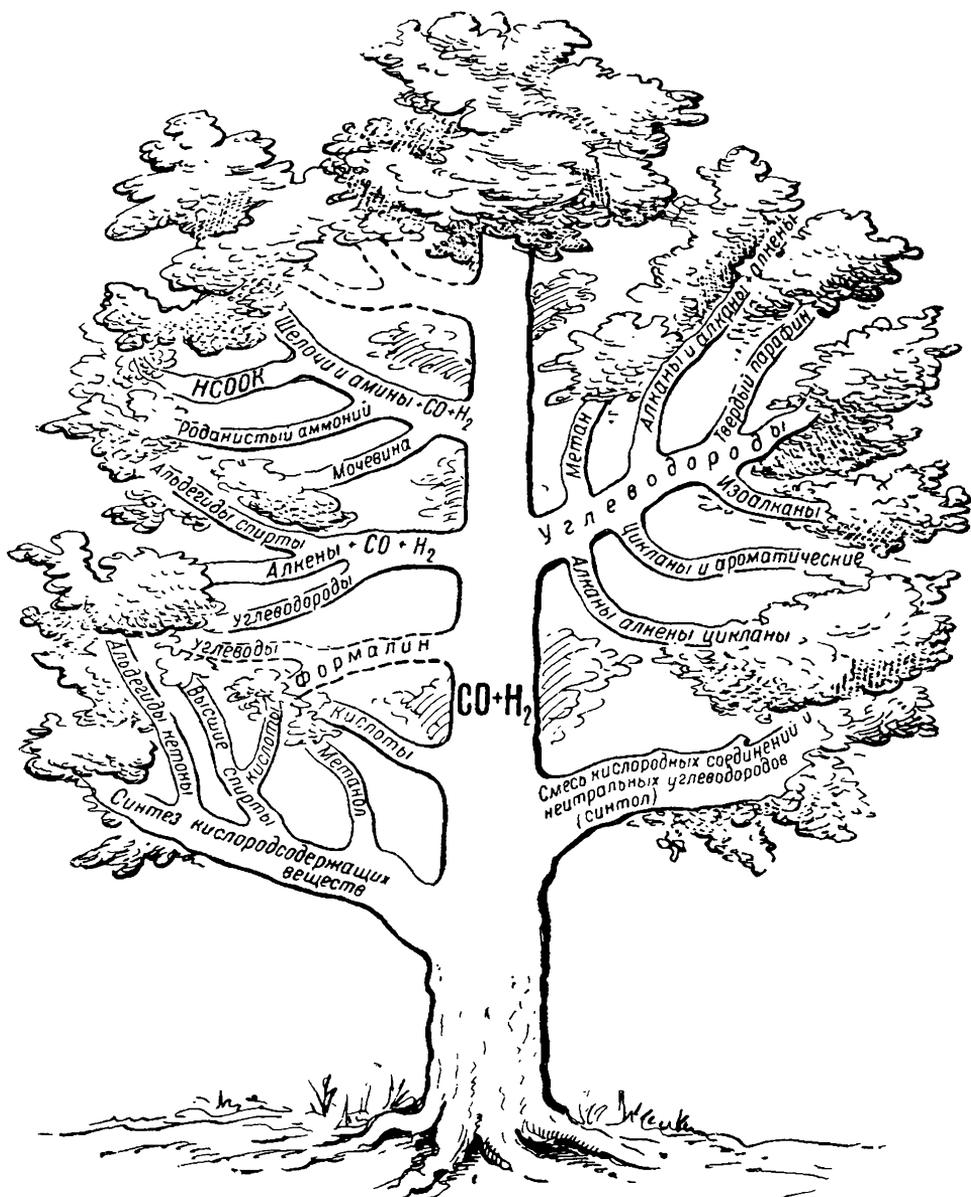
Тот или иной состав продуктов синтеза зависит от применяемых катализаторов, температуры, давления и соотношения окиси углерода и водорода.

Так, например, для синтеза метана, протекающего при 230—320° С в присутствии мелкораздробленного никеля и кобальта, необходимо применение смеси СО и Н₂ в объемном соотношении 1 : 3.

Для синтеза жидких и твердых углеводородов можно применять Со, Ni и Fe катализаторы. Температура синтеза над этими катализаторами находится в интервале 170—360° С при давлениях от атмосферного до 30 ат и при объемных соотношениях СО и Н₂ от 1 : 2 до 1 : 1. При этом синтезе получают алканы различного молекулярного веса, начиная от С₁, и алкены.

Синтез твердых парафинов (температура плавления которых достигает 133° С) осуществляется над рутениевым катализатором при давлениях 100—300 ат и температуре 180—200° С. При этих условиях количество твердых парафинов достигает 60—70% от веса всех продуктов синтеза.

Синтез ароматических углеводородов из газовой смеси при соотношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ в присутствии катализаторов, в состав которых входят окислы хрома, молибдена и тория с добавкой поташа, протекает при $475\text{--}500^\circ \text{C}$ и давлении 30 ат .



Фиг. 1. Синтезы из окиси углерода.

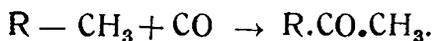
Синтез изоалканов (пока главным образом изобутана и изопентана) протекает при $420\text{--}450^\circ \text{C}$ под давлением 300 ат из смеси CO и H_2 в соотношении $1,2 : 1$. Катализаторами для процесса служат окислы цинка, алюминия и тория.

Синтез кислородсодержащих веществ, например метанола, протекает при 250—380° С под давлением от 100—300 *at* в присутствии катализаторов, в состав которых входят окислы хрома, цинка и др. Для синтеза применяется смесь, состоящая из СО и Н₂ в соотношении 1 : 2. Синтез ведется при высоких объемных скоростях.

Синтез высших спиртов осуществляется под давлением выше 100 *at* в присутствии катализаторов, в состав которых входят окислы металлов, например цинка, ванадия, обязательно с добавками щелочей. Газовая смесь, применяемая для синтеза, содержит СО и Н₂ в соотношении 1 : 1. Синтез ведется при меньших объемных скоростях, чем синтез метанола.

Синтез простейшего альдегида — формальдегида, как показали расчеты А. А. Введенского, — в присутствии соответствующих катализаторов должен протекать при больших давлениях и низких температурах. Опыты, проведенные Е. М. Бочаровой и Б. Н. Долговым, показали, что над катализатором 4MgO · Mn₂O₃ при 400° С и давлении 100 *at* получается от 0,5 до 1,5% формальдегида. Синтез ароматических альдегидов, например бензальдегида, протекает в присутствии AlBr₃ или AlCl₃ и Cu₂Cl₂ при взаимодействии бензола и окиси углерода с выходом до 90% от теоретического.

Синтез кетонов из алканов с числом углеродных атомов от четырех и выше в присутствии AlCl₃ протекает при невысокой температуре (20—50° С) и давлении от 100 *at* и выше. Реакция протекает по уравнению:



Наряду с кетонами получают также и жирные кислоты.

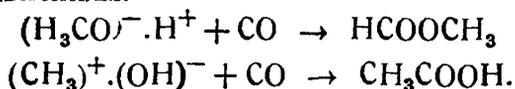
При получении жидких углеводородов из окиси углерода и водорода одновременно образуются небольшие количества жирных кислот.

Как показали исследования, при атмосферном и среднем давлении в продуктах синтеза получается до 0,3—0,5% жирных кислот. Эта реакция может быть осуществлена также при взаимодействии спирта и окиси углерода по уравнению



Реакция протекает лучше в присутствии алкоголятов и ацетатов щелочных металлов с добавками окислов меди, цинка, свинца и олова. В последнее время для этой реакции были предложены в качестве катализаторов соединения фтора (MgF₂, CaF₂ и т. п.), над которыми реакция протекает при 400° С и давлении до 700 *at*.

Еще в 1934 г. Б. Н. Долговым было отмечено, что при взаимодействии метанола с окисью углерода в присутствии катализаторов, имеющих основной характер, образуются сложные эфиры муравьиной кислоты, а в присутствии кислых катализаторов — уксусная кислота по уравнениям:



Такое течение реакции по двум направлениям, в зависимости от применяемого катализатора, соответствует способности спирта распадаться на ионы двояким путем:



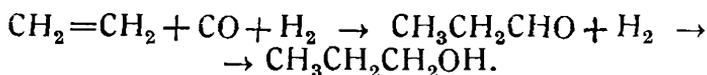
Синтез уксусной кислоты ведется под давлением до 250 *ат* при 200—250° С в присутствии катализатора хромметафосфата. Выход уксусной кислоты при синтезе над этим катализатором составлял до 13%.

Из пропилового и изопропилового спиртов и окиси углерода при давлении 200 *ат* и температурах около 200° С в присутствии фосфорной кислоты и фосфата меди получают изомасляная и высшие кислоты с выходами до 40%.

Синтез синтола осуществлялся над железными катализаторами, пропитанными щелочью, при давлении около 100 *ат* и температуре 400—450° С. Для синтеза применялась смесь СО и Н₂ в соотношениях от 1 : 1,5 до 1 : 2. Синтол является смесью, состоящей из жирных кислот состава от НСООН до С₇Н₁₅СООН, растворимых в воде спиртов, альдегидов и кетонов, масел, смешивающихся с водой и перегоняющихся с паром, содержащих альдегиды, кетоны, спирты и эфиры, и масел, не перегоняющихся с паром; более детальное исследование установило, что спиртов в нем содержится 29% и альдегидов 25%.

В связи с практическим интересом синтеза спиртов позднее был специально разработан и осуществлен процесс получения спиртов из окиси углерода и водорода под давлением 18—25 *ат* при 100—200° С. Для этого синтеза применялась смесь СО и Н₂ в соотношении 1 : 0,8. Катализатором для синтеза служили окислы железа с добавками окиси алюминия и щелочи. Получаемый над этим катализатором продукт содержал до 50% спиртов и до 2—8% альдегидов.

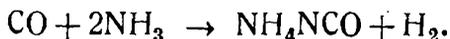
Каталитическое взаимодействие окиси углерода с алкенами под давлением 150—200 *ат* при 150—200° С в присутствии Со-ThO₂-MgO катализатора приводит к образованию альдегидов, а при дальнейшем их гидрировании — спиртов, например:



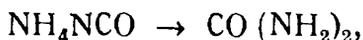
Синтез из алкенов с двумя или тремя атомами углерода, окиси углерода и водорода при атмосферном давлении весьма подробно изучен Н. Д. Зелинским и Я. Т. Эйдусом. Синтез протекает при температуре около 190° С в присутствии кобальтового катализатора при соотношении компонентов газовой смеси СО : Н₂ : С₂Н₄ = = 1 : 2 : 3. При этом в результате каталитической гидроконденсации окиси углерода с этеном образуется смесь алканов и алкенов и около 2—3% кислородных соединений.

При взаимодействии окиси углерода с калийной щелочью или аммиаком может быть получен либо муравьинокислый калий, либо мочевины. Синтез последней в тихом разряде из смеси

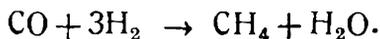
$\text{CO} : \text{NH}_3 = 1 : 2$ идет через промежуточное образование цианата аммония



При дальнейшем нагревании цианат аммония изомеризуется в мочевины



а выделяющийся водород взаимодействует с окисью углерода с образованием метана и воды



Реакций на базе CO можно привести большое количество, но в нашу задачу входит рассмотрение процессов, связанных с получением главным образом углеводородов, так как только последние являются источником получения искусственного жидкого топлива.

Однако уже приведенный краткий обзор наиболее интересных направлений синтеза на базе окиси углерода показывает, что этому синтезу принадлежит будущее, тем более, что окись углерода и водород могут быть получены из любых видов твердого, жидкого и газообразного топлива, и, что особенно важно, из таких видов твердого и жидкого топлива, единственным путем химической переработки которых пока что является производство газа, содержащего окись углерода и водород. К таким видам твердого топлива относятся, например, тощие и антрацитовые угли, некоторые бурые угли, из жидких топлив — нефтяные остатки, гудроны и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгов Б. Н., Методы химического использования окислов углерода, ОНТИ, 1936.
2. Эйдуc Я. Т., Успехи химии, т. XVI, 599, 1946.
3. Шмидт Ю., Окись углерода, ее значение и применение в технической химии, ОНТИ, 1936.
4. Fischer F., Oel und Kohle, № 21/22, 517, 1943.

Г л а в а II

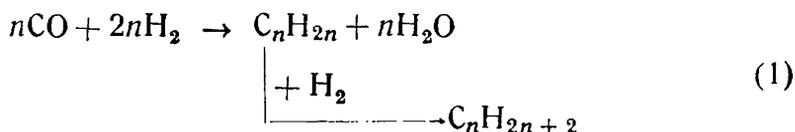
МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

При синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода образуется смесь углеводородов с числом углеродных атомов от одного до ста пятидесяти. Эта смесь состоит главным образом из алканов и алкенов. Углеводороды всех других классов присутствуют в небольших количествах, а иногда даже обнаруживаются только следы их.

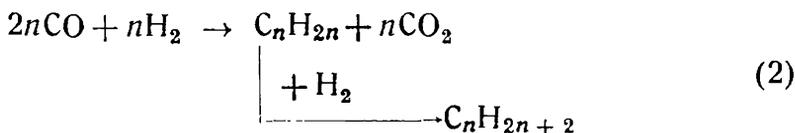
Наличие в продуктах синтеза алканов и алкенов с цепью различной длины позволяет предполагать, что процесс протекает по одному какому-то пути без побочных реакций и, повидимому, сводится к постепенному приращению цепи путем присоединения метиленовых радикалов.

Состав конечных продуктов реакции во многом зависит от применяемых катализаторов.

Суммарно этот процесс при атмосферном давлении в случае никелевых и кобальтовых катализаторов может быть представлен следующим образом:



а в случае железо-медных и железных катализаторов:



Из этих уравнений видно, что синтез над никелевыми или кобальтовыми катализаторами протекает при газе, более богатом водородом, и сопровождается образованием воды. Повышенное содержание водорода в исходной газовой смеси приводит к получению продукта с ббльшим содержанием алканов.

Синтез в присутствии железо-медных или железных катализаторов протекает при газовой смеси, содержащей меньше водорода ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$), с образованием в конечных продуктах, наряду с углеводородами, углекислоты, а не воды. Меньшее содержание

водорода в исходной газовой смеси приводит к получению продуктов с большим содержанием алкенов.

Таким образом, в зависимости от применяемых катализаторов процесс протекает различно, с образованием в различных соотношениях алканов и алкенов.

Общая схема процесса, представленная уравнениями (1) и (2), мало говорит о механизме синтеза.

Каков же механизм синтеза?

На этот вопрос и в настоящее время полностью ответить еще невозможно. Существующие представления о механизме синтеза сводятся к следующим:

а) образование углеводородов через промежуточную стадию образования карбидов (Фишер и Тропш, Крэкфорд) с последующим разложением карбидов на метиленовые радикалы и полимеризацией этих радикалов;

б) образование углеводородов через промежуточную стадию образования кислородных соединений — спиртов, их дегидратирование и последующее гидрирование (Ельвинс, Фирсанова), или через промежуточную стадию образования карбониллов типа $\text{Co} - \text{C} \dots \text{O}$;

в) образование углеводородов путем сорбции на поверхности катализатора молекул CO и H_2 с последующим образованием про-

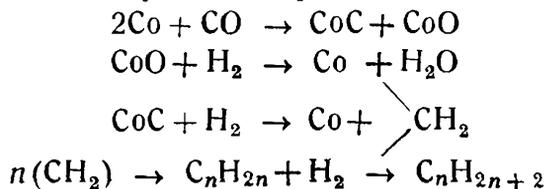
межуточного кислородсодержащего продукта типа $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$, гидрирование которого приводит к образованию радикала >CH_2 и H_2O ; полимеризация метиленовых радикалов с их последующим гидрированием приводит к образованию алкенов и алканов (Я. Т. Эйдус и Н. Д. Зелинский).

При изложении механизма синтеза углеводородов следует подробно рассмотреть каждое из этих представлений, указав их положительные и отрицательные стороны.

Самой старой является карбидная теория.

Еще в первых работах, относящихся к периоду 1926 г., Фишер и Тропш высказали предположение, что водород образует с металлами гидриды, а металлы VIII группы образуют с окисью углерода карбиды. Получающийся мелкодисперсный карбид разлагается водородом с образованием свободного металла и метиленового радикала. При соединении радикалов между собой образуются углеводороды с цепями различной длины. Гидрирование этих углеводородов приводит к образованию алканов.

Схематически этот процесс на Co или Ni катализаторе может быть представлен следующим образом:

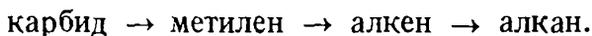


Образующиеся карбиды, по мнению авторов, должны быть устойчивы при низких температурах, а углерод карбидов должен восстанавливаться не в метан, а в радикалы $\text{>C}\cdot\text{N}_2$. Для того чтобы процесс полимеризации радикалов $\text{>C}\cdot\text{N}_2$ превалировал над процессом гидрирования их в метан, необходимо, чтобы гидрирующие свойства катализатора были несколько ослаблены.

Следовательно, скорость полимеризации должна быть большей, чем скорость гидрирования.

Следующей за полимеризацией должна быть стадия гидрирования алкенов в алканы, которая должна протекать быстрее, чем процесс циклизации алкенов, так как в противном случае наблюдалось бы образование цикланов, а последние, как известно, в этих условиях синтеза не образуются.

Изложенное выше можно схематически изобразить так:



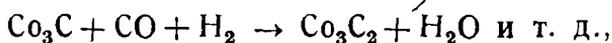
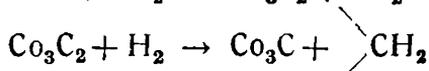
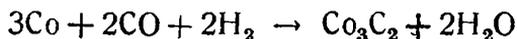
Позднее это представление о механизме синтеза было несколько дополнено и высказано предположение (Фишер), что вначале окись углерода и водород адсорбируются на поверхности катализатора. При этом происходит образование карбидов и связь углерода с кислородом ослабляется. Кислород, реагируя с активированным водородом (в случае реакции синтеза над никелевыми или кобальтовыми катализаторами), образует воду, или (в случае железных катализаторов), соединяясь с СО, образует CO_2 , а карбид углерода с активированным водородом образует радикалы $\equiv\text{C}\cdot\text{N}$, $\text{>C}\cdot\text{N}_2$ и $-\text{C}\cdot\text{N}_3$. Эти радикалы полимеризуются в углеводороды с цепью различной длины, которые вначале адсорбируются на поверхности катализатора, а в дальнейшем десорбируются.

Скорость десорбции углеводородов различна. Она уменьшается с удлинением цепи, вследствие чего происходит более полное гидрирование высокомолекулярных алкенов в твердые алканы. Этим автор теории и объясняет то, что получающиеся жидкие продукты содержат больше алкенов в низкокипящих фракциях, а в высококипящих фракциях возрастает содержание алканов.

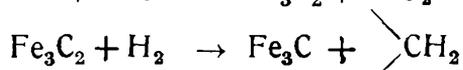
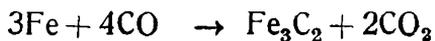
Рост углеводородных цепей регулируется температурой: с повышением температуры синтеза увеличивается количество газообразных углеводородов, а с понижением температуры уменьшается.

В дальнейшем было высказано предположение, что в начальной стадии образуются карбиды, более богатые углеродом, и образование радикала $\text{>C}\cdot\text{N}_2$ происходит путем перехода карбида с большим содержанием углерода в карбид с меньшим содержанием углерода. Последний при взаимодействии с окисью углерода вновь переходит в карбид металла с большим содержанием углерода, например:

в случае кобальтового катализатора



а в случае железного катализатора



Карбидная теория синтеза углеводородов нуждалась в экспериментальном подтверждении целого ряда положений, высказанных Фишером без доказательств.

Требовались доказательства возможности образования карбидов Co, Ni, Fe; не были установлены скорость образования карбидов и скорость образования синтина; не были доказаны возможность образования метиленовых радикалов и полимеризация их.

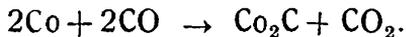
Не было объяснено образование кислородсодержащих соединений, которые получаются при синтезе и содержатся в низкокипящих продуктах синтеза и в образующейся воде.

Попытка Фишера объяснить образование кислородсодержащих соединений гидратацией алкенов перегретым паром вследствие каталитического воздействия углерода угля ни чем не обоснована.

Следует остановиться на отдельных положениях теории Фишера.

Основные металлы, которые входят в состав катализаторов, т. е. Co, Ni, Fe, при 200° С и выше, как установлено, взаимодействуют с окисью углерода, образуя карбиды.

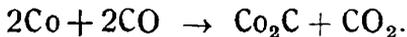
Так, например, восстановленный кобальт реагирует при 230° С с окисью углерода с образованием карбида кобальта по уравнению:



Образование свободного углерода происходит при более высокой температуре.

При температуре выше 230° С карбид кобальта реагирует с водородом, образуя метан; при 250° С эта реакция протекает количественно с образованием металла и метана.

Что касается скорости образования карбидов, то Крэксфорд, изучая кинетику образования карбида и синтина над катализатором Co-ThO₂-кизельгур (100 : 18 : 100) в стационарной системе при 200° С, пришел к выводу, что образование карбида на активном катализаторе указанного состава идет с большей скоростью, чем на осажденном и восстановленном кобальте по уравнению



Орто-водород при 190°C на 50%, а при 252°C почти на 100% превращается в пара-водород. При нагревании пара-водород вновь превращается в орто-форму, особенно в присутствии Pt на асбесте.

Окончательно механизм пара-орто-превращения не выяснен, но полагают, что когда это превращение происходит, то на поверхности катализатора находится адсорбированный (атомарный) водород.

Следовательно, при синтезе метана на катализаторе присутствует адсорбированный водород. Когда же идет процесс синтеза жидких углеводородов, то пара-орто-превращение водорода протекает слабо и на поверхности катализатора находится мало адсорбированного водорода. Отсюда делается вывод, что когда карбид металла реагирует с хемосорбированным водородом, то образуется метан, а когда реагирует с молекулярным водородом, то образуется синтин.

По мнению Крэкسفорта, пара-орто-превращению водорода препятствуют, с одной стороны, большая концентрация карбида, а с другой — адсорбированные алкены, получаемые в результате реакции, так как адсорбированные алканы не препятствуют пара-орто-превращению водорода.

Следовательно, и Крэксфорд подтверждает, в несколько расширенном толковании, карбидную теорию Фишера, недостатки которой были ранее разобраны.

Дальнейшие исследования условий и скорости образования карбидов на катализаторе Co-ThO_2 -кизельгур, проведенные Я. Т. Эйдусом и Н. Д. Зелинским, показали, что карбидообразование протекает в интервале температур $190\text{--}210^{\circ}\text{C}$, близких к температуре синтеза синтина. Углеобразование в этом температурном интервале незначительно, но оно ускоряется с повышением температуры. Состав карбида, образующегося при этой температуре, соответствует Co_2C ; с повышением температуры до 270°C получается карбид, менее богатый углеродом.

Скорость восстановления карбида водородом над кобальтовыми и никелевыми катализаторами почти в четыре раза превышает скорость образования карбидов, а скорость образования продуктов синтеза почти в десять раз превышает скорость образования карбидов.

Далее Я. Т. Эйдус показал, что при пропускании над катализаторами, применявшимися для синтеза синтина, поочередно в отдельности водорода, инертного газа и окиси углерода жидкие продукты не образуются, а при пропускании одной лишь окиси углерода наблюдается даже отравление катализатора.

Эти данные доказывают, что карбиды кобальта и никеля не являются ни промежуточными продуктами, ни катализаторами реакции синтеза.

Позднее к таким же выводам пришли и другие исследователи. Так, Веллер показал, что при воздействии окиси углерода в точной системе на свежевосстановленный кобальтовый катализатор скорость реакции карбидообразования в первую минуту прибли-

жается к скорости синтеза жидких углеводородов, затем в течение 15—20 мин. уменьшается почти в 10 раз, затем остается в течение 2,5 часов постоянной, после чего начинает медленно уменьшаться. Присутствие больших количеств карбида в кобальтовом катализаторе даже тормозит синтез, вплоть до его полного прекращения. Рентгенографический анализ показал, что карбида в кобальтовом катализаторе после синтеза не содержится, но в то же время из восстановленного кобальтового катализатора, содержащего карбид, после пропускания над ним окиси углерода, при дальнейшем синтезе жидких углеводородов карбид полностью не удаляется.

Весьма существенным обстоятельством, позволяющим утверждать, что карбид кобальта не является промежуточным соединением при реакции синтеза жидких углеводородов, является неизменность структуры катализатора при синтезе. Так, в катализаторе, восстановленном при 400°C , кобальт имеет гранецентрированную кубическую структуру, которая не изменяется в процессе синтеза. Если бы синтез проходил через стадию образования карбида с последующим восстановлением его в металл, то произошло бы изменение структуры кобальта из кубической в гексагональную.

Следовательно, наши советские ученые Я. Т. Эйдус и Н. Д. Зелинский первыми доказали, что при синтезе жидких углеводородов из окиси углерода и водорода над кобальтовыми и никелевыми катализаторами карбиды кобальта и никеля не являются ни промежуточными продуктами, ни катализаторами реакции синтеза.

В дальнейшем применение недавно открытого радиоактивного изотопа углерода C^{14} для распознавания образования карбидов на кобальтовом катализаторе показало, что при температуре 200°C только около 10% углеводородов образуется через карбид кобальта, а вся основная масса продуктов образуется, минуя стадию образования карбида кобальта как промежуточного продукта.

Позднее, в 1947 г., Крэкфорд высказал иное предположение об образовании карбидов кобальта как промежуточных продуктов при синтезе. Он полагает, что вначале происходит хемосорбция окиси углерода на поверхности металла с присоединением углеродного атома непосредственно к металлу. Кислородный атом хемосорбированной молекулы удаляется в виде воды.

Скопление хемосорбированных углеродных атомов на поверхности названо поверхностным карбидом. Этот карбид якобы обладает большой реакционной способностью. Проникновение хемосорбированных атомов углерода внутрь кобальтовой решетки с образованием при этом карбида, по мнению Крэкфорда, невозможно. Скопившиеся на поверхности катализатора хемосорбированные углеродные атомы при малом количестве на ней хемосорбированного атомарного водорода, восстанавливаются молекулярным водородом до групп >CH_2 . Последние полимеризуются в высшие углеводороды.

В случае значительной концентрации хемосорбированного водорода на поверхности катализатора группы $\text{>C}\equiv\text{N}_2$ не полимеризуются, а гидрируются до CH_4 . Одновременно происходит реакция конверсии CO с водяными парами с образованием CO_2 и H_2 .

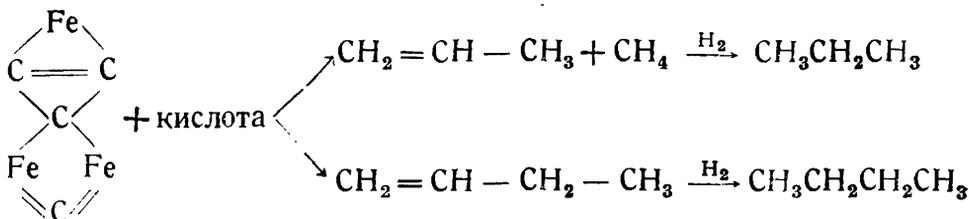
Приведенное предположение Крэкфорда не имеет экспериментальных подтверждений и по существу близко к ранее изложенным теориям, которые, как было показано, мало вероятны.

Рассмотрев механизм процесса синтеза над кобальтовыми и никелевыми катализаторами, нельзя оставить в стороне не менее важные по значимости катализаторы, в состав которых входят железо или железо и медь.

Фишер утверждал, что при синтезе жидких углеводородов над железными катализаторами, так же как и над кобальтовыми и никелевыми, карбиды являются промежуточными соединениями. Но при этом не было установлено, образуется ли карбид типа цементита (Fe_3C) или более богатые углеродом нестойкие карбиды. Например, Fe_2O_3 при взаимодействии с окисью углерода образует соединения, анализ которых указывает на формулу Fe_3C_4 .

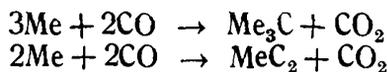
При разложении карбидов железа кислотой наблюдалось образование углеводородов: так, при разложении цементита получались пропан и бутан. На этом основании Фишер утверждает, что в числе карбидов, образующихся на железном катализаторе, имеется и цементит, а образование высших углеводородов он приписывает разложению других, очень активных и нестойких карбидов железа.

Кроме того, он не исключает возможности, что карбид железа имеет более сложную структуру и в его молекуле связаны друг с другом три или четыре углерода. Допуская существование карбидов состава Fe_3C_4 и Fe_2C_3 , можно разложением их кислотами получить пропен и бутен, из которых в дальнейшем образуются соответствующие углеводороды. Следовательно, в случае синтеза над железными катализаторами образование метиленовых групп как промежуточных продуктов и их полимеризация отпадают. Если Fe_3C_4 придать изображенную ниже структурную формулу, то можно представить образование C_3 и C_4 при воздействии кислоты на карбид следующим образом:



Исследования в области образования карбидов при синтезе над железо-медными катализаторами, проведенные Я. Т. Эйдусом, установили, что имеется полное соответствие между скоростями образования карбидов железа и синтезом жидких углеводородов.

т. е. образование карбидов железа протекает с той же скоростью, что и синтез углеводородов. Поэтому карбиды железа, вероятно, могут быть промежуточными продуктами синтеза. Это тем более вероятно потому, что, как утверждает большинство исследователей, синтез углеводородов над железными катализаторами протекает при применении газовых смесей, более богатых окисью углерода, и сопровождается образованием CO_2 . Поэтому реакция карбидообразования по уравнениям



с переходом кислорода из окиси углерода в углекислоту вполне возможна.

Однако применение недавно открытого радиоактивного изотопа углерода C^{14} в качестве распознавателя образования карбидов при синтезе над железным катализатором показало, что при температуре 260°C и ниже только около 10% углеводородов образуется через карбиды, а при 300°C только 16% продуктов получается через стадию восстановления карбида.

Количество продуктов, образующихся на железных катализаторах, не зависит от соотношения водорода и окиси углерода (в пределах от 1 : 1 до 3 : 1) и от первоначального содержания карбида железа в катализаторе (в пределах от 4 до 100%).

Кроме того, термодинамические подсчеты показали, что если реакция синтеза углеводородов на железных катализаторах протекает через стадию образования карбидов типа Fe_2C и Fe_3C , то невозможно образование нормальных алкенов - 1 и высших алканов в интервале температур и давлений, применяемых для синтеза. Следовательно, даже в случае синтеза над железными катализаторами основная реакция протекает не через стадию образования карбидов и выделение CO_2 не является результатом карбидообразования, как это полагали многочисленные исследователи.

В таком случае, чем же объясняется образование CO_2 при синтезе над железными катализаторами, если реакция карбидообразования при синтезе является второстепенной реакцией и имеет подчиненное значение?

Впервые более обстоятельное объяснение этому было дано А. Н. Башкировым и Ю. Б. Крюковым, а позднее нами и А. Ф. Бобровой. Исследования А. Н. Башкирова и Ю. Б. Крюкова показали, что на железо-медных катализаторах при температуре синтеза, т. е. при $230\text{--}250^\circ\text{C}$, протекает реакция конверсии окиси углерода по уравнению



причем вода, введенная в исходный газ для синтеза, не мешает реакции синтеза. Железо-медные катализаторы обладают высокой активностью в отношении конверсии.

Изучение скоростей реакций конверсии и синтеза углеводородов показало, что скорость конверсии окиси углерода с водяным

паром во много раз превышает скорость образования углеводородов.

Скорость конверсии окиси углерода с водяным паром при отсутствии водорода в исходном газе приблизительно в три раза превышает скорость образования углеводородов из исходного газа, не содержащего водяного пара. В то же время скорость конверсии окиси углерода с водой на железо-медных катализаторах при той же температуре в 3—13 раз больше скорости образования углеводородов при совместном протекании обеих реакций.

И. Б. Рапопорт и А. Ф. Боброва показали, что если углекислоту, образующуюся при реакциях синтеза над железо-медными и железными катализаторами, рассматривать как результат конверсии CO с водяными парами, образующимися при синтезе углеводородов, то количество воды, получающееся при синтезе над железо-медными и кобальтовыми катализаторами, практически одинаково (табл. 1).

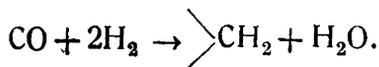
Таблица 1

Распределение воды при синтезе над Co и Fe-Cu катализаторами

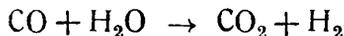
Катализатор	Температура синтеза, °C	Выход воды г/м ³ *	Расход воды на реакцию $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, %	Получено воды в результате синтеза, %
Co-ThO ₂ -MgO-кизельгур.	170—200	~ 185	0,5—3,5	99,5—96,5
Fe-Cu	230	~ 180	70—74	30—26

* Выход воды определен как сумма количеств воды, полученной при синтезе и израсходованной на образование CO₂ по реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Поэтому можно считать, что на железо-медных, а также и на железных катализаторах вначале образуется вода по уравнению



Эта последняя реагирует с окисью углерода по уравнению



с образованием углекислоты и водорода.

Этим объясняется большое содержание углекислоты и водорода в отходящем газе синтеза.

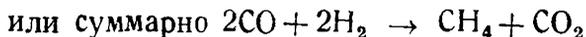
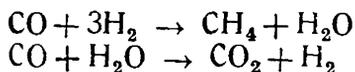
Однако при синтезе под давлением до 30 ат в продуктах реакции появляется значительное количество воды, так как по данным А. Н. Башкирова и других скорость реакции конверсии окиси углерода водой под давлением меньше скорости образования углеводородов.

Следовательно, в продуктах реакции содержатся и вода и углекислота.

Таким образом принципиального отличия между направлениями синтеза в случае применения кобальтовых, никелевых или железных катализаторов нет. Более того, возможность протекания одновременно реакций конверсии и синтеза над железными катализаторами позволяет значительно расширить условия работы с этими катализаторами.

Реакция конверсии окиси углерода с водяными парами с одновременным образованием CO_2 неоднократно отмечалась и на Co-ThO_2 катализаторах, но этой реакции не придавали большого значения. Так, из опубликованных работ известно, что над катализатором Co-ThO_2 -кизельгур (100 : 18 : 100), осажденным в виде карбонатов и восстановленным при 350—375° С, наблюдалась в условиях синтеза при атмосферном давлении в одном случае реакция с образованием углеводородов, а в другом случае реакция образования метана.

Реакция образования метана протекала по уравнениям



Причина возникновения этой реакции объясняется: а) недостаточным снижением температуры после восстановления катализатора, б) слишком быстрым повышением температуры до температуры реакции синтеза и в) высоким соотношением H_2 и CO в исходном газе. Избежать реакцию образования метана можно путем снижения температуры после восстановления до 150° С и медленным повышением температуры до температуры реакции при пропускании исходной газовой смеси с постепенным увеличением контракции (сокращение объема газа). Таким путем можно на активном катализаторе осуществить синтез бензина.

Итак, все приведенные данные показывают, что карбиды металлов ни для кобальтовых, ни для никелевых, ни для железных катализаторов не являются основной промежуточной стадией при синтезе жидких углеводородов.

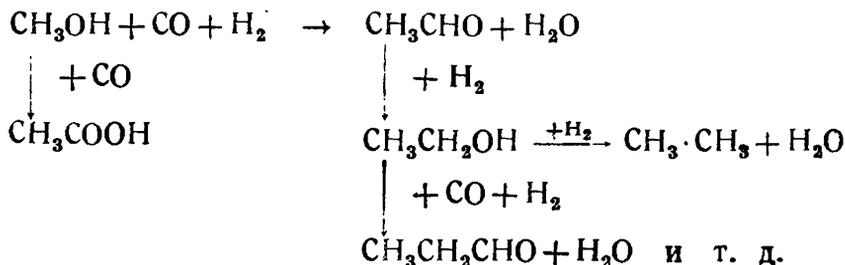
Наличие небольших количеств кислородсодержащих веществ (спиртов, кислот и т. п.) в продуктах синтеза углеводородов позволило высказать ряду авторов иные взгляды на механизм синтеза. Так, было высказано предположение, что образование углеводородов протекает через промежуточную стадию спиртов. Спирты подвергаются дегидратации, а в дальнейшем протекают реакции полимеризации и гидрирования. В качестве промежуточного продукта, согласно этому предположению, образуется метанол.

В работах, посвященных изучению кислородсодержащих продуктов синтеза, также высказывалось предположение, что при

синтезе вначале идет процесс образования из CO и H₂ метанола, а возможно, и других спиртов, по уравнению



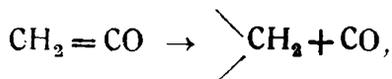
Последующее присоединение окиси углерода к спирту и гидрирование полученных кислородсодержащих веществ позволяет получать углеводороды по схеме:



Это предположение с термодинамической стороны совершенно не приемлемо, так как известно, что синтез спиртов без давления практически не протекает.

Попытки доказать, что ацетон или кетен являются промежуточными продуктами при синтезе углеводородов, делались многократно, но всегда приводили к отрицательным результатам. Так, например, при пропускании ацетона в смеси с CO и H₂ над Co-Cu-MnO катализатором полученные продукты имели другой химический состав, чем углеводороды, получаемые при синтезе из CO и H₂.

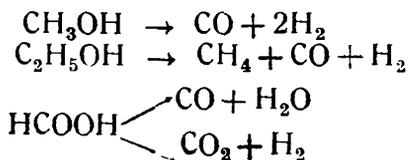
Аналогичные опыты были проведены со смесью кетена, окиси углерода и водорода при 200—210° С в присутствии кобальтового катализатора. При этом был получен продукт, содержащий наряду с углеводородами небольшое количество кислородных соединений. При синтезе вначале наблюдается разложение кетена по уравнению



а затем идет полимеризация метиленовых групп с образованием углеводородов. Разложение в начальной стадии кетена с образованием метиленового радикала было еще ранее доказано при изучении термического распада кетена.

Следовательно, ни ацетон, ни кетен не могут рассматриваться как промежуточные продукты синтеза. Убедительное подтверждение того, что спирты и кислоты также не являются промежуточными продуктами синтеза углеводородов, можно найти в работе Я. Т. Эйдуса. Последним изучался синтез углеводородов из метилового и этилового спиртов и муравьиной кислоты над кобальтовым катализатором при 170—200° С.

При работе со спиртами и муравьиной кислотой были получены углеводороды, весьма похожие на синтин. Вначале реакции спирты и муравьиная кислота разлагаются с образованием CO и H₂ по уравнениям:

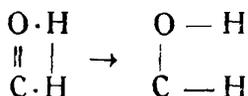


а затем из CO и H₂ протекает синтез бензина. Так как выход жидких углеводородов, рассчитанный на единицу объема газа, полученного разложением исходных соединений, значительно ниже, чем выход, получаемый при синтезе непосредственно из смеси CO и H₂, то ни спирты, ни муравьиная кислота не могут рассматриваться как промежуточные соединения при синтезе.

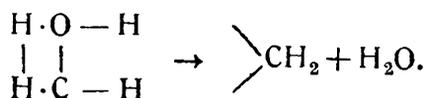
Еще в 1927 г. было высказано предположение, что промежуточными соединениями при синтезе жидких углеводородов являются соединения типа карбониллов. Позднее в литературе появились отдельные работы, в которых высказывалась мысль, что вначале на поверхности катализатора адсорбируется окись углерода и образуется комплекс из CO и H₂, т. е. происходит восстановление группы CO до HCOH, а затем до метиленового радикала, с последующей его полимеризацией и гидрированием.

Гипотеза об образовании на поверхности катализатора метиленового радикала и доказательство его существования наиболее полно и всестороннее были разработаны советскими учеными.

Я. Т. Эйдус предположил, что адсорбированные на поверхности катализатора молекулы окиси углерода и водорода взаимодействуют между собой с образованием промежуточного кислородсодержащего продукта. Эта реакция представляется им в виде дублетной схемы



Затем образующееся промежуточное соединение подвергается дальнейшему гидрированию с образованием радикала CH₂ и H₂O по схеме



В дальнейшем образовавшиеся метиленовые радикалы полимеризуются в алкены с цепью различной длины, а при гидрировании алкенов получают алканы.

Таким образом образуется смесь углеводородов, состоящая из алканов и алкенов.

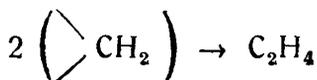
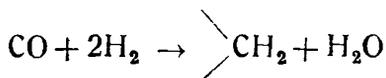
Следовательно, метиленовый радикал является промежуточным соединением при гидрировании окиси углерода.

Имеются ли данные, доказывающие существование метиленового радикала?

Впервые в 1860 г. А. М. Бутлеров высказал мысль о существовании свободного радикала метилена >CH_2 и пытался получить его путем воздействия металла на двугаллоиднопроизводные метана. (Изучалось действие меди в присутствии воды на иодистый метилен при 100°C в запаянных трубках.)

Однако метиленовые радикалы в момент образования ассоциировались и давали более сложные алкены (этен и его гомологи).

В 1908 г. Е. И. Орлов при изучении процесса гидрирования окиси углерода в присутствии никель-паладиевого катализатора получил этен. Образование этена было объяснено полимеризацией метиленовых радикалов, образующихся в виде промежуточных соединений по схеме



В 1926 г., как уже указывалось, Фишер и Тропш вновь выдвинули гипотезу об образовании метиленовых радикалов как промежуточных соединений, образующихся в результате восстановления карбидов металлов.

Только в 1933—1934 гг. было экспериментально доказано образование радикала >CH_2 при фотодиссоциации и термическом разложении кетена и диазометана и было показано, что метилен является весьма реакционноспособным. Так, например, он легко полимеризуется в этен, соединяется с CO, образуя кетен, реагирует с диазометаном и т. д.

Эти данные позволяют утверждать, что метиленовый радикал существует, а исследования устойчивости метилена показывают, что продолжительность полупериода его существования в присутствии диазометана, но в отсутствии инертного газа, составляет $5 \cdot 10^{-3}$ сек.

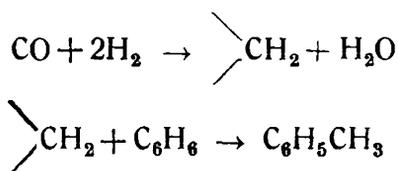
Однако рассмотренные данные являются еще недостаточными для непосредственного доказательства образования метилена из CO и H_2 .

Еще в 1934 г. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, изучая дегидрирование циклогексана в присутствии водорода на $\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, установили, что при $300\text{—}350^\circ\text{C}$ наряду с собственной реакцией дегидрирования циклогексана в бензол и частичным распадом циклогексана до метана происходит своеобразное

превращение, в результате которого образуются толуол, ксилол, метил- и диметилциклогексан. Образование этих соединений, по мнению исследователей, повидимому, происходит в результате взаимодействия бензола со свободными метиленовыми радикалами, образующимися в результате распада циклогексана.

В 1938 г. Я. Т. Эйдуc и Н. Д. Зелинский пришли к убеждению что метиленовый радикал должен образовываться при взаимодействии CO и H₂ на поверхности катализатора. Для доказательства этого авторы пропускали смесь окиси углерода и водорода с «меченым» углеводородом, т. е. углеводородом известного строения и состава. В качестве такого углеводорода был взят бензол.

Очевидно, что в случае образования метиленового радикала из CO и H₂ при наличии бензола должно было произойти метилирование «меченого» углеводорода по схеме



с образованием толуола.

Действительно в катализате было установлено наличие толуола и было показано, что метиленовые радикалы образовались из CO и H₂, а не за счет распада бензола или получающегося из него циклогексана. Распад циклогексана наблюдался Н. Д. Зелинским и Н. И. Шуйкиным только при 300—350° С над Ni-Al₂O₃ катализатором.

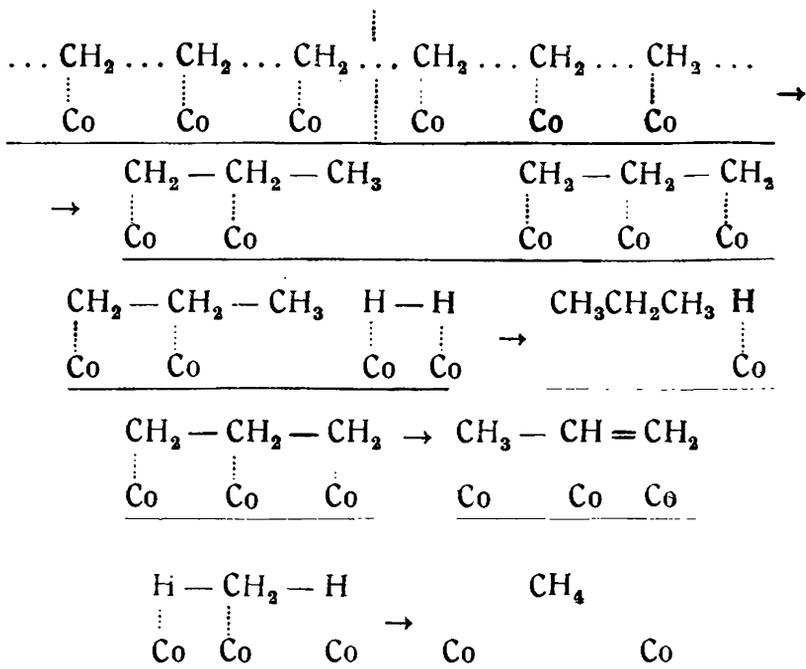
Таким образом, впервые Я. Т. Эйдуcом и Н. Д. Зелинским экспериментально было доказано образование из окиси углерода и водорода метиленового радикала как промежуточного соединения.

Теперь, после того как были изложены экспериментальные доказательства образования метиленовых радикалов при взаимодействии окиси углерода и водорода, можно перейти к рассмотрению механизма полимеризации этих радикалов. По мнению Крэксфорда, отдельные метиленовые группы при отсутствии адсорбированного водорода соединяются в длинные цепи, образуя макромолекулу. Эта последняя также адсорбирована поверхностью катализатора.

Под действием хемосорбированного водорода происходит десорбция макромолекулы или отрыв от нее «осколков» различной величины с одновременным их гидрированием.

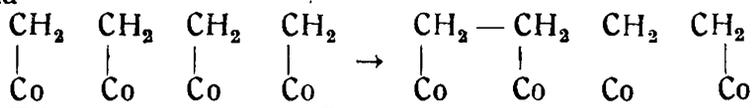
Если хемосорбированный водород на поверхности катализатора отсутствует, то образуются твердые алканы, имеющие большой молекулярный вес; если количество водорода ограничено, то образуются углеводороды с различной длиной цепи, а если он присутствует в избытке, то образуется метан.

Схематически это может быть представлено так:



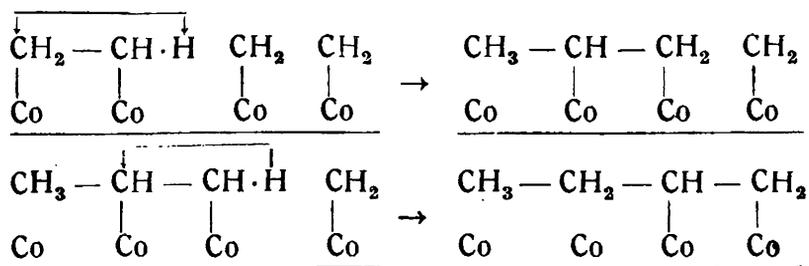
В этой схеме вызывает сомнение возможность существования длинной углеводородной цепи, в которой все углеродные атомы связаны с центрами поверхности Co или Ni катализаторов, ибо известно, что должно быть соответствие между геометрическими элементами поверхности и реагирующей молекулой. Существование такой углеводородной цепи противоречит принципу сохранения валентного угла и нарушает соответствие между геометрическими элементами поверхности и реагирующей молекулой.

Эти противоречия заставили выдвинуть другую схему полимеризации метиленовых радикалов, а именно: две адсорбированные метиленовые группы, находящиеся на кратчайшем расстоянии одна от другой (2,47 Å), соединяются между собой, возникает новая углерод-углеродная связь и образуется этен, находящийся в адсорбированном состоянии на дублете. Таким образом, в этом состоянии новая молекула имеет простую связь между углеродными атомами, соединенными с атомами металла



Затем метиленовый радикал, адсорбированный на кратчайшем расстоянии от образовавшейся молекулы, присоединяется к любому из двух углеродных атомов. Одновременно просходит миграция водородного атома от углеродного атома той группы CH₂, к которой присоединилась новая группа CH₂, образуется группа

CH_3 и одновременно разрывается непосредственная связь этой группы CH_3 с поверхностью катализатора. В результате образовавшаяся молекула пропена оказывается также адсорбированной на поверхности дублета



В дальнейшем процесс все время повторяется с последовательным образованием бутена, пентена и высших жидких и твердых углеводородов, причем каждая молекула этих углеводородов является сорбированной только на дублете. Образующиеся непредельные углеводороды частично гидрируются, превращаясь в предельные углеводороды.

Таким образом первой стадией соединения адсорбированных метиленовых групп является этен, а затем пропен. Поэтому с точки зрения выяснения механизма реакции особый интерес представляет изучение синтеза жидких углеводородов из смеси газов, в состав которых входит, кроме окиси углерода и водорода, также этен или пропен.

В первых опытах, проведенных со смесью этена, окиси углерода и водорода над Co-Cu-MnO катализатором при 204°C , был получен жидкий продукт, содержащий до 50% кислородных соединений (спирты, кислоты, альдегиды) и отличающийся от обычно получаемого синтина. Одновременно с этой реакцией наблюдалось слабое гидрирование этена в этан.

Позднее в опытах, проведенных над катализатором Co-ThO_2 -кизельгур с газовой смесью состава $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 2 : 1$ при 280°C , было получено большое количество бензина. Этот факт тем более интересен в связи с тем, что при этой температуре из газовой смеси $\text{CO} + 2\text{H}_2$ обычно образуется только метан.

Можно было допустить, что образование бензина есть результат взаимодействия молекул одного лишь этена. Однако исследования показали, что ни из этена, ни из смеси этена с окисью углерода в этих условиях не образуются жидкие углеводороды, а из смеси этена и водорода образуется этан. Поэтому образование жидких углеводородов есть результат взаимодействия всех трех компонентов, т. е. CO , H_2 и C_2H_4 .

Весьма обстоятельные исследования, проведенные в этом направлении Я. Т. Эйдусом и Н. Д. Зелинским, назвавшими этот процесс гидроконденсацией, а позднее ими же совместно с К. В. Пузицким, показали, что из этена и пропена в присутствии окиси углерода и водорода над обычным катализатором Co-ThO_2 -кизельгур при 190°C происходит образование жидких углеводородов.

При соотношении в газовой смеси $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 2 : 3$ средний выход жидких углеводородов составляет около 350 мл/м^3 газа и одновременно образуется вода, а при синтезе из CO и H_2 выход жидких углеводородов в одинаковых условиях составляет только $150\text{—}170 \text{ мл/м}^3$ газа.

Около $15\text{—}20\%$ введенного в реакцию этена гидрируется в этан, $80\text{—}85\%$ этена вступает в реакцию, в результате которой образуются жидкие углеводороды. Водорода реагирует в среднем $85\text{—}90\%$, а окиси углерода от 35 до 70% .

Основными продуктами реакции являются жидкие углеводороды и вода. Жидкие углеводороды в основной массе состоят из алканов и алкенов; в высококипящих фракциях содержание алкенов уменьшается. Содержание кислородных соединений в масле составляет $3\text{—}4\%$ (по объему), а в воде — около 14% . В основной массе — это пропиловый спирт, а из воды, кроме того, выделены пропионовый альдегид и пропионовая кислота.

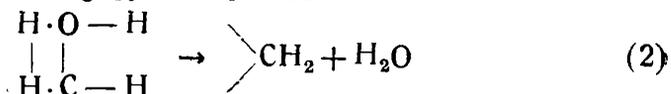
По химическому составу получаемый жидкий продукт почти ни чем не отличается от синтина.

Крайне интересным и заслуживающим большого внимания в связи с гипотезой образования метиленовых радикалов является наблюдавшаяся указанными авторами предварительная адсорбция окиси углерода на поверхности катализатора. Специальные опыты показали, что если на поверхности катализатора имеются адсорбированные молекулы окиси углерода, то при пропускании над катализатором смеси этена и водорода образуются жидкие продукты. Если же пропускать один лишь этен или смесь окиси углерода и этена или смесь водорода и этена, то на свежеприготовленном катализаторе при этих условиях не наблюдается образования жидких продуктов, а в присутствии водорода протекает реакция гидрирования этена в этан.

При пропускании над катализатором смеси из пропена, водорода и окиси углерода ($6\text{—}7\%$) процесс образования жидких углеводородов протекает весьма эффективно.

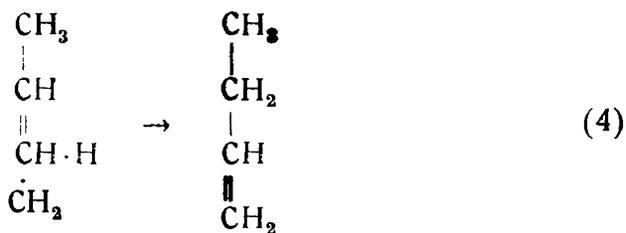
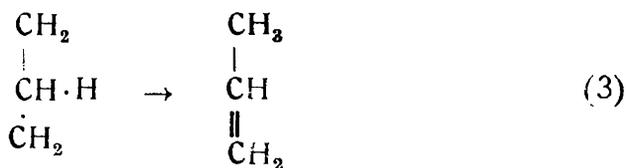
Исследование продуктов реакции показало, что около $5,5\%$ пропена метилируется в бутен и бутан за счет метиленовых радикалов, образующихся из CO и H_2 , а остальное количество пропена этим же путем превращается в жидкие углеводороды, представляющие собой смесь алканов и алкенов.

Таким образом, суммируя изложенное, можно считать доказанным, что на поверхности катализатора из адсорбированных молекул окиси углерода и водорода образуется неустойчивое промежуточное соединение, которое в дальнейшем превращается в метиленовый радикал и воду по следующей схеме:



Эта стадия, как уже выше указывалось, является первой стадией синтеза жидких углеводородов из CO и H₂. Образующиеся метиленовые радикалы подвергаются полимеризации с образованием вначале этена. Затем при дальнейшем присоединении >CH_2 к этену получается пропен и т. д., т. е. присоединение радикала >CH_2 приводит к наращиванию цепи; вот почему выход этена при синтезе жидких углеводородов небольшой. То, что это наращивание происходит только за счет групп >CH_2 , а не за счет образующегося промежуточного кислородного соединения или окиси углерода, видно из того, что конденсации этена с окисью углерода (Я. Т. Эйбус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий) в отсутствие водорода не происходит.

Следовательно, образующийся или введенный этен подвергается полимеризации с метиленовым радикалом и в результате получаются пропен, бутен и т. д. Схема такой полимеризации представляется в следующем виде:



Получающиеся углеводороды с цепью различной длины, сорбированные на дублете, десорбируются; при этом происходит гидрирование ненасыщенных углеводородов.

Что касается образования небольших количеств кислородных соединений в результате синтеза жидких продуктов при атмосферном давлении, а также в процессе гидроконденсации этена и окиси углерода, то они должны рассматриваться как продукты побочной реакции.

В заключение следует еще кратко остановиться на взглядах В. А. Каржавина, который делает попытку объяснить добавки различных трудно восстанавливаемых окислов металлов к катализаторам с целью создания надлежащей межфазной границы, где, по его мнению, протекает синтез углеводородов. Исследования В. А. Каржавина в области синтеза жидких углеводородов над Ni катализаторами и проделанные им расчеты, основанные на теплотах диссоциации связей на поверхности катализатора, привели его к выводу, что образование карбидов в процессе синтеза весьма

сомнительно, а предположение Я. Т. Эйдуса и Н. Д. Зелинского о возникновении комплекса НСОН вполне реально.

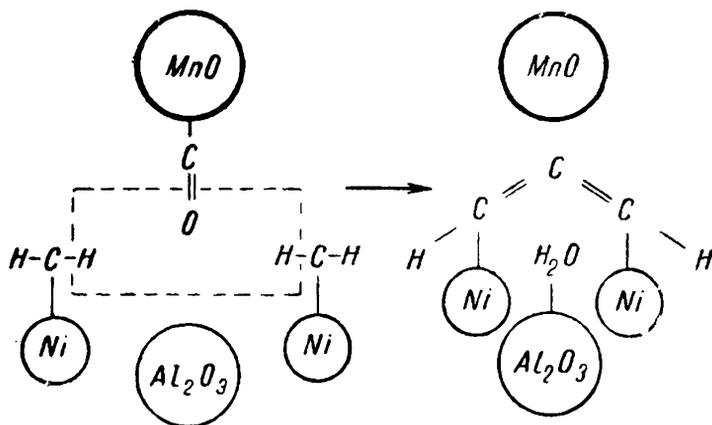
Образование метиленового радикала связано с некоторым энергетическим барьером, зависящим от глубины деформации молекулы CO , сорбированной на поверхности катализатора.

По мнению В. А. Каржавина, эта ступень, вероятно, является определяющей стадией всего процесса. Он считает, что синтез углеводородов протекает на межфазных границах, каковыми в Ni и Co катализаторах при их восстановлении являются границы Ni/NiO и Co/CoO .

Высказывая это положение, В. А. Каржавин считает, что обычно кристаллические формы Ni и Co , т. е. гранцентрированные кубы, имеют кратчайшее междуатомное расстояние 2,49—2,51 Å, что значительно больше расстояния между атомами углерода в углеводородах (1,5 Å). Поэтому если атомы углерода, находящиеся в группах CH_2 , соприкасаются с атомами Ni , то между этими атомами углерода не может возникнуть связи, так как они находятся на слишком больших расстояниях друг от друга. Поэтому добавки к никелевым и кобальтовым катализаторам MnO , MgO и других трудно восстанавливаемых окислов обеспечивают в конечном итоге получение решеток надлежащих параметров.

Граница соприкосновения таких окислов с металлами вполне пригодна для синтеза жидких углеводородов, так как обеспечивается создание надлежащей межфазной границы.

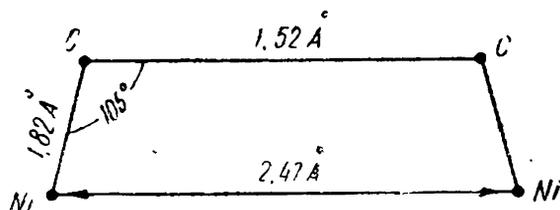
По представлению Ю. А. Полякина и В. А. Каржавина синтез углеводородной цепи на межфазной границе смешанных катализаторов схематически представляется следующим образом:



Образующиеся метиленовые радикалы по схеме Я. Т. Эйдуса и Н. Д. Зелинского сорбируются на поверхности Ni , а на поверхности MnO происходит активированная сорбция молекул CO , ориентированных в близком соседстве с группами >CH_2 . После этого происходит соединение углеродных атомов с одновременным выделением воды.

По этой схеме предусматривается образование диенового углеводорода (как промежуточного соединения), который, гидрируясь, частично или полностью превращается в алкан и алкен.

Как известно, в продуктах синтеза никогда не было обнаружено даже следов диеновых углеводородов, поэтому это представление мало вероятно, а если не игнорировать принцип сохранения валентного угла, то эти объяснения были бы излишни, так как подсчет показывает, что именно в смежных атомах никелевой решетки с расстоянием $2,47 \text{ \AA}$ легче всего может произойти ассоциация групп >CH_2 ,



ЛИТЕРАТУРА

1. Башкиров А. Н., Крюков Ю. Б. и Каган Ю. Б., ДАН СССР, LVIII, № 6, 1929, 1949.
2. Башкиров А. Н., Крюков Ю. Б. Каган Ю. Б., Калечиц И. В., Труды Института нефти, АН СССР, Выпуск 1, т. 2, 1950.
3. Каржавин В. А., Успехи химии, XVI, 327, 1947.
4. Зелинский Н. Д., Шуйкин Н. И., ДАН СССР, 111, 255, 1934.
6. Эйдуc Я. Т. и Зелинский Н. Д., Известия АН СССР, ОХН, № 2, 289, 1940; № 4, 190, 1942.
7. Эйдуc Я. Т., Успехи химии, т. IX, 6, 673, 1940.
8. Эйдуc Я. Т., Известия АН СССР, ОХН, 1, 65, 1943; № 4, 255, 1944; № 5, 349, 1944; № 1, 62, 1945; № 4, 47, 1946.
9. Эйдуc Я. Т. и Зелинский Н. Д., Известия АН СССР, ОХН, № 1, 45, 1942.
10. Эйдуc Я. Т., Зелинский Н. Д. и Ершов Н. И., ДАН СССР, 60, 599, 1948.
11. Craford L. R., Trans. Farad. Soc., 36, 947, 1939; J. Soc. Chem. Ind., 66, 440, 1947.
12. Kummer J., Dewitt T., Emmet P., J. Am. Chem. Soc., 70, 3632, 1948.
13. Fischer F. и Tropesch H., Ber., 59, 830, 1926. Fischer F. и Koch, Ber. chem. 13, 61, 1932.
14. Weller S., J. Am. Chem. Soc., 69, 2432, 1947.
15. Weller S., Hofer L., Anderson R., J. Am. Chem. Soc. 70, 799, 1948

Глава III

СОСТАВ ГАЗА ДЛЯ СИНТЕЗА

Синтез углеводов может быть осуществлен как при атмосферном давлении, так и под повышенным давлением.

Процесс синтеза углеводов при атмосферном давлении чрезвычайно прост. Суть процесса сводится к тому, что очищенная от сернистых соединений смесь окиси углерода и водорода пропускается над катализатором, а полученные жидкие и газообразные продукты охлаждаются и улавливаются. В зависимости от применяемых катализаторов синтез протекает при температуре от 170 до 250° С.

При ведении процесса требуется тщательное соблюдение ряда условий, а именно: определенный состав газа, чистота газа (отсутствие в нем пыли, смолы, сернистых соединений), определенная температура реакции, активный катализатор и т. п. Все эти условия в настоящее время достаточно изучены.

Изучение условий синтеза и испытание различных катализаторов проводится обычно в лаборатории в проточной системе при соблюдении постоянства режима на всем протяжении опыта. Длительность опыта рекомендуется обычно не менее 20 час. Не рекомендуется ставить опыты меньшей продолжительности, так как точность результатов при этом снижается.

Основным показателем активности любого катализатора при осуществлении химической реакции является глубина превращения исходного вещества или выход продуктов реакции.

При синтезе углеводов из СО и Н₂ активность принято оценивать по выходу углеводов в мл/нм³ или в г/нм³ исходного газа, или по контракции газа, т. е. по степени уменьшения объема реагирующей газовой смеси.

Во всех случаях объемы газов приводятся к 0° С и 760 мм рт. столба.

При синтезе на Ni и Co катализаторах в случае применения газовой смеси, содержащей СО и Н₂ в стехиометрическом соотношении, контракция равна степени превращения окиси углерода и, следовательно, прямо связана с выходом углеводов в г/нм³ исходного газа.

При синтезе над Fe катализаторами такие соотношения отсутствуют ввиду того, что реакция синтеза на этих катализаторах

идет в сторону образования одновременно с углеводородами CO_2 , а не H_2O , и состав оптимальной исходной газовой смеси отличен от состава смеси, применяемой при синтезе над Co и Ni катализаторами. Синтез над Fe катализаторами осуществляется с использованием газов при различном соотношении CO и H_2 . Очевидно, что оценка Fe катализаторов по контракции является недостаточной и не дает возможности производить сравнение этих катализаторов между собой и с другими катализаторами.

Принято при синтезе над Fe катализатором и рекомендуется для Ni и Co катализаторов параллельно с замерах объемов исходного и полученного после синтеза газа и замерах выходов продуктов реакции (воды, масла, бензина и газоля) производить газовый анализ исходного и конечного газов. По данным газового анализа вычисляют общую степень превращения CO , степень превращения CO в CH_4 и в жидкие и твердые углеводороды с распределением CO , израсходованного на образование масла, бензина и газоля, а также подсчитывают те стехиометрические коэффициенты CO и H_2 , в которых эти вещества фактически вступили в реакцию.

Не приводя здесь формул, выведенных Ю. Б. Крюковым и А. Н. Башкировым, а также Б. П. Вайнштейн, В. Г. Лукерничевой и наших, по которым можно произвести расчеты, укажем лишь, что расчетные данные позволяют судить о степени точности замера выходов продуктов, получаемых при реакции синтеза.

Это, конечно, является крайне необходимым, так как позволяет судить о степени точности проводимого исследования. Полученные выходы продуктов выражаются либо в мл/нм^3 исходного газа, либо в г/нм^3 исходного газа, т. е. объема газа, приведенного к 0°C и $760 \text{ мм рт. столба}$. (В дальнейшем нм^3 обозначен как м^3).

Когда известны стехиометрические коэффициенты CO и H_2 , в которых эти вещества вступили в реакцию, можно подсчитать и объем этих газов, а выход продуктов реакции рассчитать на этот объем. В этом случае полученные значения определяют выходы на идеальный газ. Эти значения также выражаются в мл/м^3 идеального газа или в г/м^3 идеального газа.

В процессе синтеза газ пропускается с определенной скоростью через слой катализатора. Количество объемов газа, проходящих через единицу объема катализатора в час, называется объемной скоростью.

В зависимости от условий синтеза и применяемых катализаторов изменение объемной скорости газа может вызвать увеличение или уменьшение выходов продуктов синтеза. Поэтому весьма важно при синтезе точно соблюдать заданную объемную скорость газа.

¹ Для синтеза углеводородов при атмосферном давлении над смешанными кобальтовыми или никелевыми катализаторами лучше всего применять стехиометрическую смесь, состоящую из 33% CO и 66% H_2 , т. е. при соотношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$. Допускаемые колебания в соотношениях между компонентами должны укла-

дываться в пределах от 1 : 1,9 до 1 : 2,1. Из такой смеси при оптимальных условиях синтеза получают наибольшие выходы жидких углеводородов. Теоретический выход продуктов синтеза из 1 м³ такой смеси равен 208 г. При работе с железо-медными или железными катализаторами лучшим является соотношение $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$; допускаются колебания в составе смеси от 1 : 0,98 до 1 : 1,3.¹

Обычно в лаборатории требуемое соотношение газов достигается смешением чистых окиси углерода и водорода. Окись углерода получается разложением муравьиной кислоты серной кислотой или при взаимодействии раскаленного древесного угля с углекислотой. В обоих случаях получаемый газ очищается от небольших количеств CO_2 и других примесей и собирается в газометр.

Водород обычно получается электролизом.

В технике газы, содержащие окись углерода и водород, могут быть получены при различных термических процессах переработки твердого топлива. В зависимости от содержания в них окиси углерода газы могут быть с некоторым допущением разделены на бедные (содержание $\text{CO} < 15\%$) и на богатые окисью углерода (содержание $\text{CO} > 15\%$).

К бедным относятся газы, получаемые при сухой перегонке торфа, угля и прочих горючих ископаемых (табл. 2). При сухой перегонке дерева получается газ с большим содержанием окиси углерода — до 33%.

Таблица 2
Содержание окиси углерода в бедных газах

Название газа	Содержание CO , объемн. %
Коксовый газ	3—12
Светильный газ	6—9
Газ полукоксования торфа . . .	До 10
" " бурого угля .	" 15
" " каменного угля	" 10

К богатым принадлежат газы, получаемые при газификации твердого топлива, газы, образующиеся при частичном окислении углеводородов, колошниковый газ, образующийся при восстановлении руды, и газ, получаемый при производстве карбида. Состав некоторых газов, богатых окисью углерода, приводится в табл. 3.

В зависимости от применяемых катализаторов некоторые из перечисленных газов могут быть непосредственно, после соответствующей очистки, использованы для синтеза. К таким газам относятся водяной газ в случае применения Fe или Fe-Si катализаторов. Однако большинство перечисленных газов не может быть использовано непосредственно для синтеза вследствие большого содержания в них балластных примесей и невысокого содержания водорода (генераторный газ, колошниковый газ из доменных печей и т. п.).

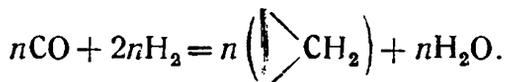
Содержание окиси углерода и водорода в богатых газах

Название газа	Содержание, объемн. %	
	СО	H ₂
Газы газификации		
а) генераторный	22—29	1—5
б) водяной	До 40	До 50
в) полуводяной	„ 36	„ 39
Газы из печей с внешним и внутренним обогревом	„ 28	„ 56
Газы из генераторов под давлением	22—27*	49—52*
Газы окисления — окисление метана	До 50	
Газы, получаемые при различных процессах		
Колошниковые газы из:		
доменных печей	„ 28	До 3
электрических плавильных печей	50—70	
Газ карбидных печей	60—70	

* Очищенный газ.

Газ, содержащий СО и H₂ в соотношении, близком 1 : 2, может быть получен либо непосредственной переработкой бурых и некоторых каменных углей в специальных печах с внешним или внутренним обогревом, либо газификацией кокса или полукокса с целью получения водяного газа. В дальнейшем часть водяного газа превращается в водород. Смешение водяного газа с водородом позволяет получать смесь состава СО : H₂ ≈ 1 : 2.

Такое соотношение окиси углерода и водорода в газе для синтеза над кобальтовыми и никелевыми катализаторами вытекает из общего уравнения реакции:



Практически при производстве в промышленных масштабах может быть получен газ с меньшим или большим содержанием окиси углерода и большим или меньшим содержанием водорода. Кроме того, промышленные газы всегда содержат примеси других инертных газов, например, азота, метана, уголекислоты и отравляющих катализатор сернистых соединений (минеральных и органических), цианистых соединений и т. п.

Поэтому крайне важно выяснить, как влияют все перечисленные примеси на синтез жидких углеводородов.

В общем случае при снижении содержания окиси углерода в исходном газе для синтеза с 33 до 5% выход жидких углеводородов понижается, как это видно из кривой, изображенной на фиг. 2.

Необходимо отметить, что исходный газ для синтеза обычно именуется синтез-газом или сокращенно си-газом.

Влияние избытка или недостатка окиси углерода или водорода в смеси для синтеза было подробно изучено некоторыми исследователями. Доказано, что избыток окиси углерода не оказывает вредного действия на синтез бензина, одновременно подавляя реакцию метанообразования, но для сохранения выходов необходимо повысить температуру синтеза, как это видно из данных, приведенных в табл. 4.

Таблица 4

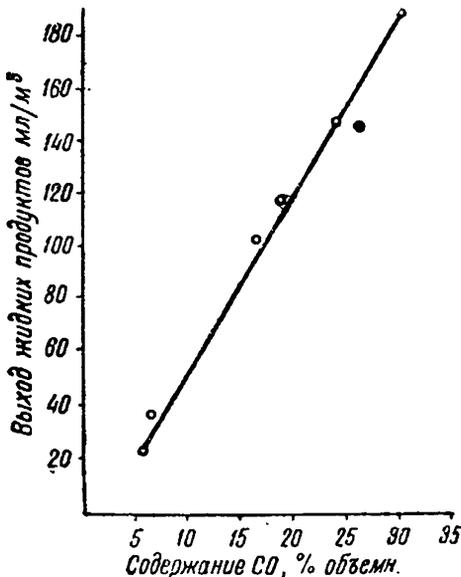
Влияние состава газовой смеси на выход жидких продуктов

Катализатор Ni-Mn-Al₂O₃-кизельгур (100 : 15 : 3 : 125). Объемная скорость 160

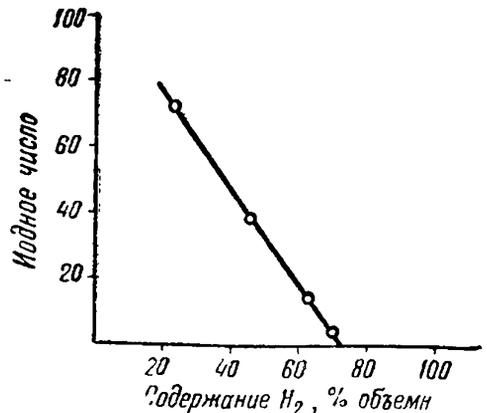
Отношение CO : H ₂ в исходном газе	Температура синтеза, °C	Контракция, %	Выход, мл/м ³ газа		Отношение прореагировавших CO : H ₂
			жидкого продукта	воды	
3 : 1	200	32,1	42	60	1 : 1,16
3 : 1	210	36,0	50	69	1 : 1,12
1 : 1	200	59,5	95	137	1 : 1,73
1 : 2	200	82,1	118	208	1 : 2,12
1 : 3	190	72,2	103	175	1 : 2,31
1 : 3	200	77,8	49	187	1 : 2,20
1 : 5	180	53,7	51	118	1 : 2,38
1 : 5	190	53,5	2	119	1 : 2,68

При избытке водорода в синтез-газе для подавления реакции метанообразования и получения значительных выходов жидких продуктов необходимо понизить температуру синтеза.

Следовательно, оптимальная температура синтеза зависит не только от состава катализатора, но также и от состава газовой смеси.



Фиг. 2. Влияние процентного содержания CO в газе на выход жидких углеводородов над кобальтовым катализатором.



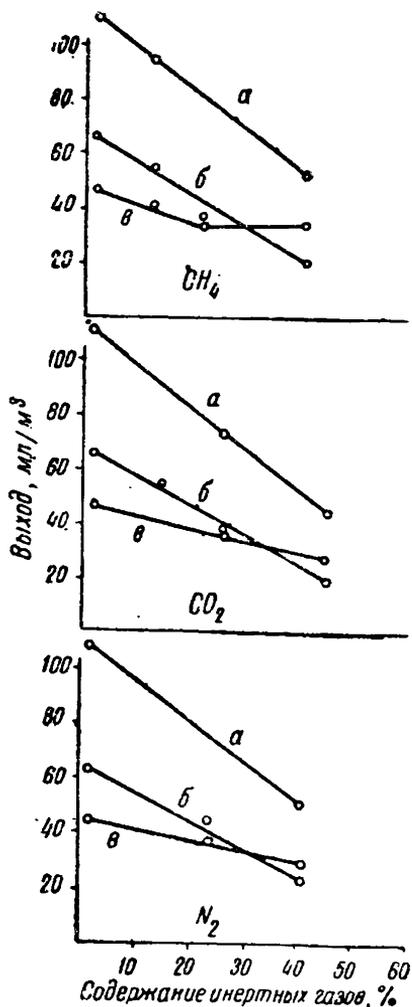
Фиг. 3. Влияние содержания водорода в газе на степень насыщенности бензина.

Содержание водорода в исходной газовой смеси сказывается на характере получаемого бензина. Чем выше содержание водорода в исходной газовой смеси, тем выше содержание насыщенных углеводородов в бензине, или иначе степень насыщенности бензина. Последняя, характеризующаяся иодным числом, линейно возрастает с увеличением содержания водорода в исходном газе, как это видно из кривой на фиг. 3. Из этого следует, что уменьшение содержания водорода в исходной газовой смеси позволяет получить бензин с большим содержанием непредельных соединений. В этом случае для понижения содержания в бензине непредельных соединений необходимо повысить температуру синтеза. В результате наблюдается возрастание содержания легких фракций в бензине и уменьшение выхода высококипящих фракций.

Разбавление синтез-газа азотом, углекислотой и метаном показало, что примесь до 10—15% этих газов не оказывает существенного влияния ни на общий выход всех жидких углеводородов, ни на выход в отдельности масла, бензина и воды реакции. Дальнейшее повышение содержания инертных газов вызывает снижение суммарного выхода жидких продуктов. При этом выход масла уменьшается быстрее, чем выход бензина (фиг. 4) и бензин получается более легкого фракционного состава.

Следовательно, некоторые колебания в составе газа ($\text{CO} : \text{H}_2$) могут быть исправлены регулированием температуры без существенного изменения выходов жидких продуктов. Наличие в исходной смеси примесей инертных газов вызывает снижение выхода жидких продуктов, а сернистые соединения, как это будет далее видно, не только снижают активность катализатора, но и полностью его дезактивируют.

Обычно содержание сероводорода в газе во много раз выше, чем содержание органических сернистых соединений. Сернистые соединения, находящиеся в газе, отравляют катализатор. Так,



Фиг. 4. Влияние примесей инертных газов на выход жидких продуктов при катализаторе Ni-Mn-ThO_2 кизельгур (100:15:3:125). Температура синтеза 200° С, объемная скорость 160.

а —масло + бензин; б—масло; в—бензин.

например, в опытах синтеза жидких углеводородов на Ni-Mn-Al катализаторе при 160—190° С было установлено, что при применении в качестве исходного газа для синтеза неочищенного светильного газа с содержанием около 10 г сернистых соединений на 100 м³ газа активность катализатора в течение четырех недель работы снизилась на 32%, несмотря на то, что за это время температура синтеза была повышена на 25° С (с 170 до 195° С). При работе в течение такого же времени на очищенном светильном газе активность этого же катализатора почти не снизилась, а температуру синтеза пришлось повысить только на 10° С.

После шести недель работы на неочищенном светильном газе контракция снизилась до 4,5%. Повышение температуры до 208° С не вызвало улучшения работы катализатора.

Исследование катализатора после работы на неочищенном светильном газе показало, что содержание серы в нем составило 0,395 г, т. е. почти вся сера, содержащаяся в пропущенном газе, удержалась катализатором. Попытка регенерировать катализатор различными методами не увенчалась успехом.

Следовательно, необходима очень тщательная очистка синтез-газа, так как катализаторы для синтеза бензина поглощают серу и дезактивируются.

В табл. 5 проведены средние концентрации серы, которые еще улавливаются катализатором. Эти данные показывают, что газ должен быть очищен от серы и содержание ее не должно превышать 0,1—0,2 г на 100 м³ газа.

Т а б л и ц а 5

Концентрация серы в синтез-газе

Катализатор Co-Cu-ThO₂ (9 : 1 : 1), носитель—керамика.
Температура реакции 200—250° С

Синтез-газ	Содержание серы, г/100 м ³ газа
Перед контактным слоем . . .	0,20—0,90
После контактного слоя . . .	0,12—0,19

Весьма интересно было бы установить чувствительность различных катализаторов к отравлению. Можно было полагать, что в зависимости от состава катализатора и от применяемого носителя чувствительность катализаторов к отравлению будет различна. Действительно, исследования показали, что наиболее чувствительными к отравлению являются катализаторы, содержащие ThO₂. Для снижения активности этих катализаторов на 50% требуется органических сернистых соединений в среднем в 3—4 раза, а минеральных сернистых соединений в 2—7 раз меньше, чем для такого же снижения активности катализаторов, не содержащих

ThO_2 . Изучение отравления никель-марганцевых катализаторов различными количествами органических и минеральных сернистых соединений при температуре синтеза 200°C показало, что при наличии в газе сероуглерода снижение активности находится в линейной зависимости от количества сероуглерода, а для сероводорода — в линейной зависимости от логарифма содержания сероводорода в газе.

В литературе даже отмечен факт, что небольшие количества сероуглерода или сероводорода действуют активирующе на никель-марганцевые катализаторы. Так, например, в случае синтеза при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ над катализатором Ni-Mn-отбеливающая земля добавка $12,5\text{ мг CS}_2$ на 1 г Ni вызывает повышение выхода жидких продуктов на 15% .

Дальнейшее увеличение содержания сероуглерода приводит к снижению выхода жидких продуктов. При добавке $2\text{ мг H}_2\text{S}$ на 1 г Ni выход жидких продуктов повышается на 6% , а при добавке $37,5\text{ мг H}_2\text{S}$ на 1 г Ni выход повышается на 8% . Дальнейшее увеличение содержания сероводорода вызывает снижение выхода жидких углеводородов.

Содержание сероводорода в газах термической переработки твердых топлив весьма различно и зависит главным образом от содержания серы в исходном горючем ископаемом и от методов его переработки.

Существует ряд методов очистки газа от сероводорода, например, метод сухой очистки с помощью болотной руды или отходов алюминиевой промышленности, содержащих окислы железа. Недостатком этого метода является невозможность получения чистой элементарной серы при регенерации отработанных масс. Этого недостатка лишен метод очистки газа с помощью активированного угля, с последующим выделением серы.

Среди методов мокрой очистки заслуживают внимания очистка с помощью щелочных мышьяковых растворов, щелочных растворов железосинеродистого калия, этаноламиновых и алкацидных растворов. Из перечисленных методов только очистка с помощью щелочных растворов железосинеродистого калия не имеет промышленного значения. В промышленной практике применяются методы как сухой, так и мокрой очистки, а также сочетание обоих этих методов, например, очистка щелочно-мышьяковым раствором и доочистка остатков сероводорода болотной рудой.

Из органических сернистых соединений, могущих находиться в газах, можно отметить: CS_2 — сероуглерод, COS — сероокись углерода, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ — тиофен и родственные ему соединения, RSH — тиоспирты (например, метилмеркаптан), RSR — тиозфиры (например, диметилсульфид), CS — моносульфид углерода, C_3S_2 — персульфид углерода.

Содержание в некоторых промышленных газах различных органических сернистых соединений, определенных методом адсорбции, приведено в табл. 6. Эти данные показывают, что содержание сероокиси углерода почти одинаково во всех газах, а содержание

Состав органических сернистых соединений в различных газах
($мг/м^3$ газа)

Газ	Общее содержание органической серы	CS_2	COS	RSH и RSR	C_4H_4S	Остаточная сера
Коксовый, I образец . . .	736	428	—	41	140	127
" II образец . . .	900	800	—	—	—	100
Полукоксый . . .	1000	70	330	140	—	460
Водяной, I образец . . .	—	50	25	—	—	—
" II образец . . .	—	70	210	—	0,1	—
" III образец	—	2	250	—	—	—

сероуглерода в коксовом газе во много раз выше, чем в водяном и полукоксом газе. Наивысшее содержание тиофена наблюдается в коксовом газе. В городском светильном газе в среднем содержится тиофеновой серы 21%, сероуглерода 39% и сероокиси углерода 40% по отношению ко всем органическим сернистым соединениям. В зависимости от исходного сырья содержание органических сернистых соединений в водяном газе колеблется от 80 до 800 $мг/м^3$ газа. Наивысшее содержание органических сернистых соединений наблюдается в водяном газе, полученном при газификации губахинского кокса (табл. 7).

Таблица 7

Содержание органических сернистых соединений в водяном газе, полученном при газификации различных топлив

Топливо	Содержание органических сернистых соединений, $мг/м^3$
Антрацит донецкий . . .	143—300
Кокс . . .	80—120
Кокс губахинский	~ 800
Подмосковный уголь* . .	474

* На парокислородном дутье.

Существующие методы удаления органических сернистых соединений из газов могут быть условно разделены на:

А. Методы очистки с изменением состава газа:

- 1) окисление кислородом воздуха в присутствии катализаторов;
- 2) окисление озоном.

Б. Методы очистки без изменения состава газа:

- 1) водными растворами солей и оснований;
- 2) органическими растворителями;
- 3) аминами;
- 4) известью;
- 5) адсорбцией силикагелем или активированным углем;
- 6) с применением металлов или окислов металлов при повышенных температурах;
- 7) с применением адсорбентов при 170—270° С.

Методы очистки, связанные с изменением состава газа, непригодны для очистки синтез-газа от органических сернистых соединений и их не применяют.

Точно так же из методов очистки без изменения состава газа мало пригодными являются первые четыре способа. Что касается очистки силикагелем и активированным углем, то в отдельных случаях такая очистка безусловно может быть применена и позволит получать синтез-газ с требуемым содержанием сернистых соединений.

Нет необходимости для очистки синтез-газа применять цветные металлы или их окислы и вести процесс при повышенных температурах, так как в присутствии окислов железа с разными присадками такая очистка может быть проведена при более низких температурах (от 170° до 270° С), близких к температуре синтеза. Этот метод очистки главным образом и применяется.

Исследования установили, что применение чистой железной массы без добавок к последней щелочей или других окислов металлов дает малый эффект очистки от органических сернистых соединений.

Присадка к железной массе ThO_2 или NaOH (1% по весу) оказывает малый эффект.

Особенно хорошие результаты очистки получаются при применении железной массы, кроме 10% NaOH , содержащей 10% Cr_2O_3 или 10% ThO_2 . Однако отдельные авторы указывают, что присадка 10% NaOH уже вполне обеспечивает получение массы, эффективно очищающей газ от органических сернистых соединений.

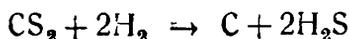
Замена NaOH на Na_2CO_3 не дает лучших результатов.

Положительные результаты очистки получаются также при применении смеси железной массы и инфузорной земли в отношении 7 : 3 с добавкой 30% NaOH .

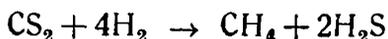
Содержание органических сернистых соединений в синтез-газе, пропущенном над этой массой при 350° С с объемной скоростью 330, снижается до 0,7 мг/м³.

В патентной литературе можно встретить указания, что в состав очистных масс входят окись или гидроокись железа и до 10% едких щелочей или до 30% карбонатов. Эти массы по описаниям, приведенным в патентах, работают при объемной скорости от 200 и выше и температурах от 150 до 450° С. Газ после очистки содержит около 0,1—0,2 мг/м³ органических сернистых соединений.

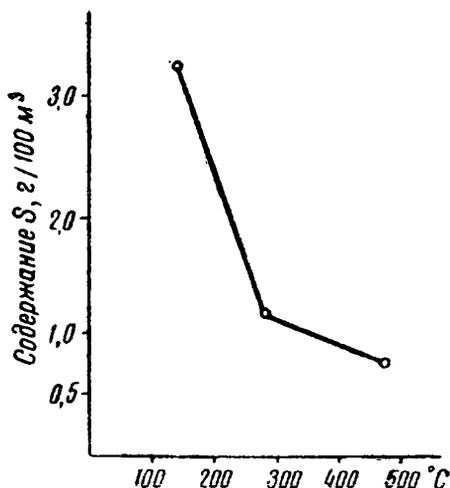
Кроме перечисленных методов очистки от органических сернистых соединений, при которых эти соединения улавливаются отдельными поглотителями или адсорбируются твердыми поглотителями при низкой или повышенной температуре, имеются также способы, связанные с разложением органических сернистых соединений синтез-газа до сероводорода с последующей очисткой от него. Разложение органических сернистых соединений может быть проведено при высоких температурах в присутствии различных огнеупорных материалов или в присутствии катализаторов при температурах ниже 500°C , например:



или



или



Фиг. 5. Влияние температуры на разложение органических сернистых соединений над катализатором $\text{CuO} + \text{PbCrO}_4$ при скорости газа 100 л/час.

Катализаторами для этого процесса могут служить, например, Ni, процесс с которым ведется при 400°C , восстановленная смесь окиси меди и хромата свинца, эффект разложения над которой приведен на фиг. 5, тонкораспределенное серебро на зерненном магнезите, которое уже

при 250°C почти полностью разлагает органические сернистые соединения и, наконец, само железо, соответствующим образом подготовленное, может служить катализатором разложения органических сернистых соединений.

♣ Следует отметить, что целый ряд металлов может быть применен для этих целей. Сравнительная активность разложения органических сернистых соединений некоторыми металлами приводится в табл. 8.

После пропускания синтез-газа над такими катализаторами требуется дополнительная очистка газа от сероводорода. Таким образом, вначале синтез-газ должен быть нагрет до температуры, при которой протекает процесс разложения сернистых органических соединений до сероводорода, затем после разложения сернистых соединений газ вновь охлаждается до $20\text{—}30^{\circ}\text{C}$, из него удаляется сероводород, и газ вновь нагревают до $170\text{—}200^{\circ}\text{C}$ для процесса синтеза. В промышленных условиях многократное нагревание и охлаждение больших количеств газа неэкономично. Поэтому эти методы очистки находят ограниченное практическое применение.

Из всех рассмотренных методов очистки газа от органических

**Сравнительная активность различных металлов,
высаженных на асбесте в количестве 10%.
(Объемная скорость 80)**

Металл	Температура, °С	Содержание органических сернистых соединений в газе в пересчете на S после пропускания над катализатором, г/100 м ³ газа
Cu	400	0
Ag	250	0,5
Au	300	0,7
Sn	800	Не активен
Pb	400	0
Sb	500	Не активен
Bi	450	0

сернистых соединений в промышленности применяются следующие три метода.

1. Сорбция активированным углем.

Для очистки газа этим методом требуется тщательная осушка газа, отсутствие в газе минеральных сернистых соединений и добавка к газу кислорода и аммиака. Вначале уголь снимает около 97% органических сернистых соединений, но довольно быстро степень очистки падает и уголь приходится менять. Причина этого лежит в невысокой сероёмкости угля, равной 6—10%. Поэтому при очистке активированным углем расход угля значителен.

Объемная скорость при очистке \cong 300—400.

2. Сорбция поглотительными массами.

Этот метод сорбции применяется при очистке газа для синтеза бензина. В зависимости от условий приготовления поглотительных масс сероёмкость их колеблется от 5 до 7%. Масса работает при 170—270° С и объемной скорости 150 и выше.

Однако эти массы имеют ограниченное применение. Так, например, при очистке коксового газа с содержанием около 700 мг/м³ органических сернистых соединений удавалось содержание их довести только до 78 мг/м³. Точно так же не удавалось очистить до требуемых норм и светильный газ; повидимому, процесс очистки с помощью подобных масс протекает избирательно.

3. Каталитическое разложение органических сернистых соединений до сероводорода.

Процесс осуществляется при 300—400° С над специальными катализаторами с объемной скоростью 4000—5000.

Этот метод позволяет разрушать органические соединения на 98—99% с дальнейшим удалением образующегося сероводорода. Применение этого метода по рассмотренным выше причинам имеет ограниченное значение.

Весьма перспективны методы очистки синтез-газа от органических сернистых соединений с применением повышенных давлений, особенно для процессов синтеза, протекающих также при повышенных давлениях. Но в этом направлении еще только ведутся научно-исследовательские работы.

Подводя итоги вышеизложенному, можно прийти к следующим выводам.

Газ, пригодный для синтеза на Co или Ni катализаторах, должен состоять из CO и H₂ в соотношении ~1 : 2, а для синтеза над Fe-Si или Fe катализаторами требуется соотношение CO : H₂ ≅ 1 : 1.

В газе не должно содержаться более 10—15% инертных примесей (углекислоты, метана, азота) и содержание сернистых соединений должно быть не выше 0,1—0,2 г/100 м³ газа.

Только в этом случае при соблюдении оптимальных условий ведения процесса (температура, объемная скорость и т. п.) можно рассчитывать на получение при синтезе максимальных выходов продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Авдеева А. В., ЖХП, № 9, 266, 1949.
 - 2 Долгов, Б. Н., Методы химического использования окислов углерода, ОНТИ, 1936.
 - 3 «Синтез жидкого топлива из окиси углерода и водорода», под редакцией Б. А. Казанского, с предисловием Н. Д. Зелинского, ГНТИ, 1940.
 - 4 Ш м и д т Ю., Окись углерода, ее значение и применение в технической химии, ОНТИ, 1936.
-

КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Состав катализаторов и основные свойства их компонентов

Одним из основных факторов, определяющих условия процесса синтеза углеводородов и возможные направления реакции, является катализатор. Поэтому изучению катализаторов синтеза уделялось и уделяется в настоящее время много внимания.

Отличительными особенностями катализаторов синтеза являются:

1) наличие в составе катализаторов металлов VIII группы как основных компонентов;

2) добавка к основным компонентам различных окислов и металлов;

3) предварительное восстановление катализаторов водородом или смесью CO и H₂.

Катализаторы синтеза углеводородов являются смешанными катализаторами. Они легко отравляются сернистыми соединениями и отдельными ароматическими углеводородами, которые могут находиться в синтез-газе в случае получения его из угля и плохой очистки.

Поэтому обязательна тщательная предварительная очистка газа от всех веществ, вызывающих частичное или полное отравление катализатора.

Для синтеза могут применяться либо осажденные, либо сплавные катализаторы. Осажденные катализаторы высаживают главным образом углекислыми солями при одновременном добавлении носителей. В качестве носителя применяются каолин, кизельгур и другие вещества.

Сплавные катализаторы готовят путем сплавления при высокой температуре нескольких металлов с обязательным прибавлением алюминия или кремния. Обработывая полученный сплав едкой щелочью, удаляют из него ранее введенные алюминий или кремний; остающаяся губчатая, пористая масса представляет собой активный сплавной или скелетный катализатор.

Наконец, в самое последнее время для синтеза стали применять катализаторы, состоящие из железа с различными добавками окисей металлов.

Эти катализаторы готовят сплавлением железа [с окислами металлов в токе кислорода. Полученный сплав после дробления восстанавливается водородом при температурах не ниже 450° С с различной объемной скоростью (т. е. с различным количеством объемов газа на 1 объем катализатора в час) и различной продолжительностью.

Все до настоящего времени разработанные катализаторы могут быть с некоторой условностью разбиты на следующие группы:

- 1) катализаторы на никелевой основе;
- 2) катализаторы на кобальтовой основе;
- 3) катализаторы на железной основе;
- 4) катализаторы на рутениевой основе.

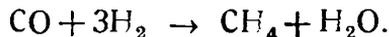
Именуя так условно катализаторы, мы понимаем под этим, что основными элементами, входящими в их состав, являются никель, кобальт, железо или рутений.

Над этими катализаторами окись углерода в присутствии водорода может быть превращена в метан с тем или иным выходом его. Для этого требуются сравнительно высокие температуры — от 230 до 350° С — и высокое содержание водорода в реагирующих газах (соотношение CO и H₂ от 1 : 3 до 1 : 5).

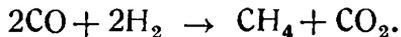
Изучение катализаторов синтеза метана позволило разместить их по нисходящей активности в следующий ряд: Ru, Ir, Rh, Ni, Co, Os, Pt, Fe, Mo, Pd, Ag.

Следовательно, для синтеза метана лучшим катализатором является рутений.

Над никелевым катализатором при высоком содержании водорода в газовой смеси синтез метана протекает уже при 180° С по уравнению



При снижении содержания водорода в газовой смеси до соотношения CO : H₂ = 1 : 1 или CO : H₂ = 1 : 1,5 в присутствии никелевого катализатора при 240—250° С также наблюдается синтез метана, [но с одновременным образованием CO₂ по уравнению



Железо в приведенном ряду стоит на одном из последних мест, но, как показали исследования, синтез метана над железными катализаторами может быть осуществлен при 350° С, т. е. при температуре, немного более высокой, чем температура синтеза над никелевыми катализаторами.

Для того чтобы изменить направление реакции в сторону образования гомологов метана, необходимо снизить температуру синтеза по сравнению с температурой синтеза метана, уменьшить содержание водорода в газовой смеси и применять в качестве катализаторов кобальт, никель и железо с различной добавкой окислов металлов и некоторых солей.

Поэтому при синтезе углеводородов применяются смешанные катализаторы, например, Ni-Mn-Al₂O₃-кизельгур, Co-ThO₂-кизель-

гур, $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур, Fe-Cu , $\text{Fe-Cu-Mn-K}_2\text{CO}_3$ -каолин и т. п.

Присадка к никелю алюминия в виде окиси алюминия (путем совместного осаждения на носителе нитратов никеля и алюминия поташом с последующим восстановлением водородом) дает возможность получать катализатор, над которым, по данным нашим и Е. Н. Положинцевой, при $170\text{--}195^\circ\text{C}$ контракция колеблется от 52 до 80% в зависимости от температуры синтеза и выход масла + бензин составляет от 86 до 144 мл/м^3 газа. Этот катализатор постепенно теряет активность.

Замена окиси алюминия в Ni катализаторе окисью магния приводит к значительному снижению активности его — при тех же температурах синтеза контракция составляет от 30 до 58% и выход масла + бензин от 46 до 90 мл/м^3 газа.

Следовательно, добавка к никелю окиси алюминия или окиси магния изменяет направление синтеза в сторону образования более высокомолекулярных углеводородов. То, что получающиеся при различных добавках катализаторы обладают различной активностью, показывает, что влияние этих добавок неравноценно.

Какова же роль добавок?

Кратко рассмотрим этот вопрос для осажденных катализаторов.

Добавка окиси тория к основным гидрирующим компонентам катализатора — никелю или кобальту — позволяет направить реакцию гидрирования CO не до CH_4 , а до групп >CH_2 с последующей полимеризацией их на поверхности катализатора в углеводороды с цепью различной длины.

Окись тория, как известно, является и полимеризующим и дегидратирующим катализатором.

Дегидратирующие и дегидрирующие свойства отдельных трудно восстанавливаемых окисей приведены в табл. 9.

В Ni-ThO_2 катализаторе ThO_2 может быть заменен только MnO и Al_2O_3 , введение которых позволяет получить катализатор, по активности не уступающий Ni-ThO_2 катализатору.

Влияние присадки к катализаторам трудно восстанавливаемых окисей металлов на изменение выходов продуктов реакции известно из ряда работ. Например, установлено, что присадка к кобальту ThO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 или, наконец, ZnO позволяет получать катализаторы, над которыми выход жидких и газообразных углеводородов составляет от 42 до 140 г/м^3 газа.

Следовательно, добавка ThO_2 к кобальтовому или никелевому катализатору или добавка MnO и Al_2O_3 к никелевому катализатору дает возможность получить катализатор, над которым реакция синтеза идет в сторону образования жидких углеводородов.

Добавка MgO к этим катализаторам, по мнению некоторых исследователей, препятствует спеканию катализатора и удлиняет срок его службы.

Дегидратирующие и дегидрирующие свойства отдельных окислов металлов
(по результатам дегидратирования и дегидрирования спирта
при 340—350° С)

Катализаторы	Объем выделяющегося газа, мл/мин	Содержание в газе, %	
		этена	водорода
А. Дегидратирующие:			
ThO ₂	31,0	~ 100,0	Следы
Al ₂ O ₃	21,0	98,5	1,5
W ₂ O ₅	57,0	98,5	1,5
Б. Дегидрирующие:			
MnO	3,5	0	100,0
MgO	Следы	0	100,0
В. Дегидрирующие и дегидратирующие (смешанного действия):			
Cr ₂ O ₃	4,2	91,0	9,0
SiO ₂	0,9	84,0	16,0
TiO ₂	7,0	63,0	37,0
BeO	1,0	45,0	55,0
ZrO	1,0	45,0	55,0
UO ₂	14,0	24,0	76,0
NiO ₂ O ₅	5,0	23,0	77,0
Fe ₂ O ₃	32,0	14,0	86,0
V ₂ O ₃	14,0	9,0	91,0
ZnO	6,0	5,0	95,0

Аналогичное явление наблюдается и для Fe-Cu катализатора, к которому обязательна присадка окислов Mn или Mg.

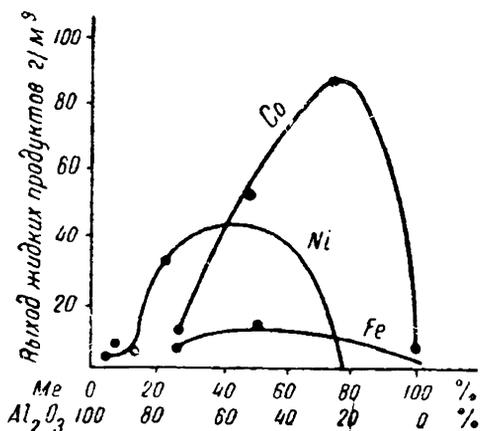
Добавка к катализаторам гидроокисей, карбонатов, боратов или фосфатов калия или натрия, по сообщению отдельных исследователей, приводит к более глубокой полимеризации групп >CH_2 .

Для всех катализаторов существует оптимальное соотношение металла и окиси металла, при котором получается максимальный выход жидких продуктов (фиг. 6).

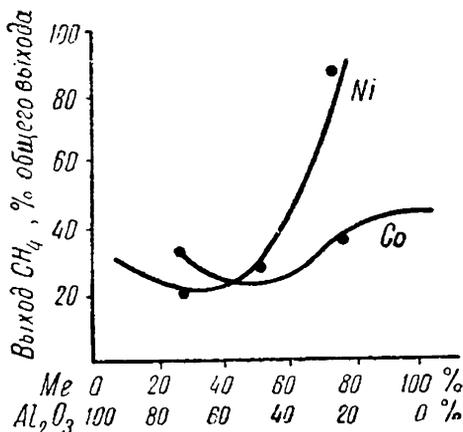
Для катализаторов, содержащих Co, оптимальное содержание металла около 75%, для Ni катализаторов — около 50%. Для катализаторов, содержащих железо, также должен существовать оптимум, но в принятых условиях испытания железных катализаторов этот оптимум нельзя было установить. Увеличение содержания в катализаторе Ni или Co приводит, как это видно из кривых на фиг. 7, к более полному гидрированию образующихся групп >CH_2 до CH_4 ; в результате этого нарастает содержание метана, уменьшается полимеризация групп >CH_2 и, следовательно, снижается выход жидких продуктов.

Следовательно, в активных Ni, Co и Fe-Cu катализаторах содержатся трудно восстанавливаемые окислы металлов, которые

обладают полимеризующими, дегидрирующими и дегидратирующими свойствами. Это сочетание свойств позволяет при определенных условиях приготовления получать катализаторы, обладающие



Фиг. 6. Влияние соотношения металлов и оксидов металла на активность катализатора (по данным С. Riesz и др.).



Фиг. 7. Влияние содержания Ni или Co в катализаторе на выход метана (по данным С. Riesz и др.).

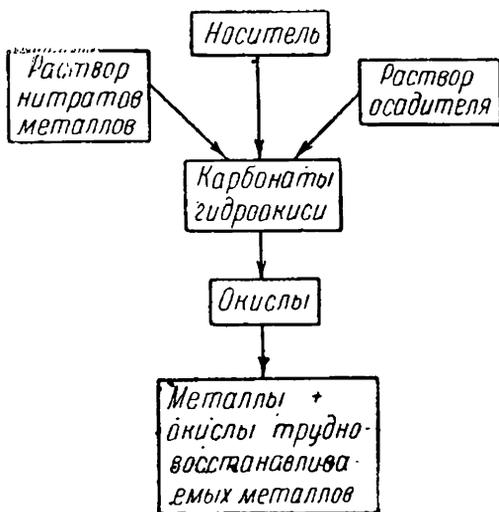
необходимыми физическими свойствами и имеющие кристаллическую решетку определенной структуры.

Весьма существенное влияние на активность катализатора оказывают условия его приготовления.

Процесс приготовления осажденных катализаторов, принципиальная схема которого изображена на фиг. 8, состоит из нескольких этапов. Из них главнейшие — осаждение и восстановление катализатора. Последний этап играет весьма существенную роль. Восстановление катализатора может быть осуществлено водородом или синтетическим газом.

Активная структура катализатора должна быть создана в процессе его приготовления и начинается формироваться уже при его осаждении.

В. А. Каржавин на примере приготовления осажденного на носителе активного Ni-Mn-Al₂O₃ катализатора показал, что исключительно большое значение принадлежит фазам осаждения и дополнительной обработке осадка перед его фильтрованием.



Фиг. 8. Основные этапы приготовления осажденных катализаторов.

В стадии осаждения и кристаллизации солей различных металлов из растворов должно быть обеспечено необходимое распределение этих солей в катализаторе и хорошее взаимное соприкосновение их. Очевидно, что в этом процессе осаждения и кристаллизации солей весьма важная роль принадлежит явлениям изоморфизма, так как изоморфные соединения во время кристаллизации должны определенным образом обоюдно ориентироваться. Факторы ориентации имеют большое значение также и в случае обработки осадка перед его фильтрованием, так как вследствие реакций гидролиза и окисления происходит изменение состава осадка и наблюдается, для некоторой части компонентов, изменение кристаллической решетки.

Исходя из этих положений, В. А. Каржавину и Ю. Полякину удалось приготовить активный, легко воспроизводимый катализатор, отказавшись от ранее господствовавшего мнения Ф. Фишера о необходимости вводить при осаждении $\text{Ni-Mn-Al}_2\text{O}_3$ катализатора перекись водорода.

Из литературных источников известно также, что активность катализаторов синтеза в значительной степени зависит и от свойств осадителя. Применение в качестве осадителя едких щелочей недопустимо, так как при этом катализаторы получаются мало активные, тогда как осаждение карбонатами позволяет получить значительно более активный катализатор.

Имеет также значение избыток щелочи, степень промывки и т. п.

Таким образом, бесспорно, что активность смешанных катализаторов синтеза углеводов уже в начальной стадии их приготовления зависит от правильно выбранного состава и соотношений компонентов, количества осадителя, степени промывки и т. п.

Сохранение активных кристаллических структур, получающихся при приготовлении катализатора, достигается либо применением носителей, либо введением соответствующих добавок при осаждении катализатора. Поэтому носитель может рассматриваться как добавка, предотвращающая явления рекристаллизации активных мест решетки, препятствующая укрупнению вторичных кристаллических образований. Очевидно, что носитель не может быть индифферентен и оказывает определенное влияние на решетку катализатора, а следовательно, и на его каталитические свойства (способность изменять энергию активации, направление реакции и т. п.). Лучшими носителями для Ni и Co катализаторов являются вещества, содержащие SiO_2 , Al_2O_3 и т. п. К таким носителям относятся кизельгур, некоторые виды каолинов и т. п.

Весьма большое влияние на активность катализатора оказывает процесс его восстановления.

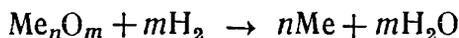
Согласно теории пересыщения, разработанной С. З. Рогинским, дисперсные и нарушенные каталитически активные структуры могут быть получены либо в условиях, сопровождающихся максимальным изменением свободной энергии, либо в условиях, возможно более далеких от равновесия.

Рассматривая процесс восстановления катализатора в разрезе теории пересыщения, надо полагать, что восстановление катализатора при больших объемных скоростях и быстром достижении оптимальных температур восстановления обеспечит получение наиболее активного катализатора.

Это подтверждается условиями восстановления $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур катализатора, применяемого в промышленности, условиями восстановления Fe- и Fe-Cu катализаторов, наблюдавшимися нами, Е. Н. Положинцевой и Б. П. Вайнштейн, и условиями восстановления $\text{Ni-Mn-Al}_2\text{O}_3$ катализатора, наблюдавшимися В. А. Каржавиным.

Существенное значение имеет глубина восстановления Ni, Co и Fe в катализаторах. Установлено, что для получения активного никелевого катализатора необходимо почти полное восстановление Ni, а для кобальтовых катализаторов глубина восстановления достигает только 60—70%. Значительно более сложен вопрос восстановления железо-медных катализаторов. Активность последних определяется содержанием Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и FeO.

Восстановление окислов Ni, Co и Fe протекает по общему уравнению



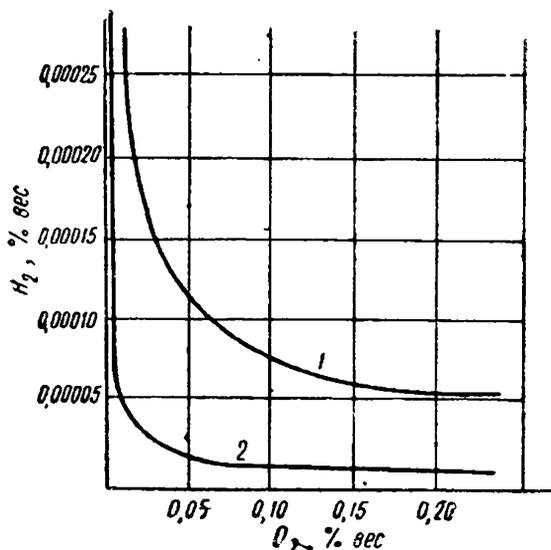
и сопровождается выделением воды.

Восстановление окислов Ni, Co и Cu до металлов сопровождается выделением тепла, а образование окислов металлов под действием воды сопровождается поглощением тепла.

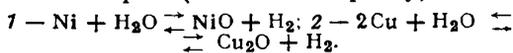
Рассмотрение окисления металлов водой позволяет сделать некоторое предположение об обратной реакции, т. е. о возможности исчерпывающего восстановления окислов металлов до металла.

По С. Ф. Юрьеву, поглощение тепла при окислении Ni, Co и Cu водой объясняется тем, что образование окислов может происходить лишь при высоких температурах плавления металла. Выделяющийся при этом водород абсорбируется металлом с образованием гидридов. В результате в металле оказываются в равновесии абсорбированные в виде гидридов определенные количества водорода и кислород, который содержится в окислах металлов.

Результаты исследования систем $\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{H}_2$ и



Фиг. 9. Равновесие Cu и Ni с водяным паром (по С. Ф. Юрьеву).



$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2$, приведенные на фиг. 9, показывают на одновременное присутствие водорода и кислорода в таких металлах, как Ni и Cu; поэтому для удаления кислорода из меди требуется большой избыток водорода, и наоборот.

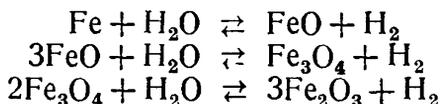
Это иллюстрирует тесную связь между процессами сорбции и химическими реакциями газов с металлами.

Для системы Cu—H₂O константа равновесия $k = 2,1 \cdot 10^{-11}$, а для системы Ni—H₂O соответственно $k = 6,12 \cdot 10^{-11}$.

Таким образом, надо полагать, что при восстановлении Ni катализаторов в них всегда остается некоторое количество NiO, а в кобальтовых катализаторах, как указывалось, восстановление проводится до содержания в катализаторе 60—70% Co.

Не меньший интерес представляет восстановление железных катализаторов.

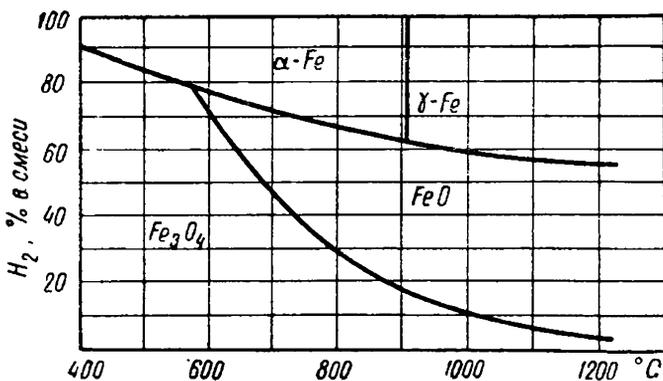
Взаимодействие железа с водяными парами при высоких температурах является экзотермической реакцией и ведет к образованию окислов:



Течение всех этих реакций в сторону восстановления или окисления определяется соотношением

$$k = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Реакции эти при низких температурах направлены в сторону образования окислов, а при повышенных температурах (600—



Фиг. 10. Равновесие смесей H₂ + H₂O с железом и его окислами (по С. Ф. Юрьеву).

700° С) интенсивно протекает взаимодействие металла с водяным паром с образованием окислов железа и водорода.

На фиг. 10 приводится диаграмма равновесий в системе Fe—FeO—Fe₃O₄, из которой видно, что FeO может существовать в смеси водорода и водяных паров при температурах не ниже 570° С.

Система $\text{Fe—FeO—Fe}_3\text{O}_4$ является неинвариантной при этой температуре; условиям равновесия соответствует существование всех трех твердых фаз. При температурах более низких, чем температура точки тройного равновесия, Fe_3O_4 восстанавливается в металлическое железо по уравнению $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$, минуя образование FeO , которое неустойчиво в этой области температур.

С повышением температуры равновесие реакции достигается при меньших относительных количествах водорода.

Выше 570°C область устойчивого состояния FeO непрерывно расширяется. С повышением температуры равновесие $\text{FeO—Fe}_3\text{O}_4$ достигается при более бедных водородом смесях а равновесие FeO—Fe , как и следовало ожидать, наблюдается при более высоком содержании водорода в газе.

Что касается Fe_2O_3 , то достаточно ничтожных количеств водорода, чтобы этот окисел при высоких температурах начал восстанавливаться. В присутствии водяного пара в силу сравнительно высокого давления диссоциации Fe_2O_3 реакция направлена в сторону образования Fe_3O_4 и воды (по С. Ф. Юрьев).

Последними исследованиями Е. П. Татиевской, Г. И. Чуфарова и В. К. Антонова установлено, что в интервале температур $350—500^\circ\text{C}$ и при давлениях порядка $200—300$ мм рт. столба все три окисла — FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 — восстанавливаются до металлического железа с приблизительно одинаковой скоростью. Поэтому железные катализаторы могут быть восстановлены чистым водородом в интервале температур $350—500^\circ\text{C}$. Следует только отметить, что наиболее активные катализаторы получают при восстановлении в интервале температур $500—840^\circ\text{C}$.

Полученные при этом катализаторы мало или почти не активны в случае синтеза при атмосферном давлении, и высокоактивны при синтезе под повышенными давлениями ($15—30$ ат). Синтез над этими катализаторами протекает при $280—350^\circ\text{C}$ и высоких объемных скоростях. Активность железных катализаторов для синтеза углеводородов при атмосферном давлении может быть повышена только в случае присадки к железу меди. При этом нет необходимости повышать температуру восстановления.

Железо-медные катализаторы могут быть восстановлены водородом или смесью CO и H_2 при температурах, близких к температуре синтеза, причем активность их определяется соотношением в конечном катализаторе закиси и окиси железа.

Возможность восстановления водородом, окисью углерода или смесью окиси углерода и водорода железо-медных катализаторов объясняется тем, что образующиеся при осаждении окисные соединения меди снижают температуру восстановления железо-медного катализатора до 250°C , а кроме того, как показали исследования Е. П. Татиевской, М. Г. Журавлевой, Г. И. Чуфарова, скорость восстановления окиси меди окисью углерода выше, чем скорость восстановления водородом, в то время как для закиси меди наблюдается обратная картина. Восстановление обоими вос-

становителями протекает автокаталитически. Кажущаяся энергия активации E для процесса восстановления окисью углерода определена в 10 000—11 000 кал/моль, а в случае восстановления водородом — 13 000—14 000 кал/моль. Следовательно, можно восстанавливать железо-медные катализаторы водяным газом и водородом. В обоих случаях будет получаться высокоактивный катализатор для синтеза углеводородов, работающий при 200—240° С.

Несмотря на то, что впервые синтез жидких углеводородов был осуществлен на железных катализаторах с добавками ZnO и других веществ, все же эти катализаторы вследствие недостаточности экспериментальных данных не смогли найти практического применения. Только в последнее время благодаря обширным исследованиям в области железных катализаторов удалось подойти к осуществлению синтеза в присутствии железо-медных и в особенности железных катализаторов, работающих при повышенных давлениях и более высоких температурах.

До настоящего времени синтез при атмосферном и среднем давлениях осуществляется над кобальтовыми катализаторами. Попытки получения в промышленном масштабе активных никелевых катализаторов пока не увенчались успехом, а из-за невозможности применения их при синтезе под давлением (вследствие образования летучих карбониллов никеля) от этих катализаторов отказались.

Катализаторы для синтеза могут быть приготовлены прокаливанием нитратов, осаждением щелочами (Ni, Co и Fe катализаторы) сплавлением в присутствии кислорода (Fe катализаторы), сплавлением металлических Ni, Co и Fe с Al и Si в специальных печах. В последнем случае катализаторы носят название сплавных или скелетных. Эти катализаторы после выщелачивания Al или Si отличаются высокой активностью, что можно объяснить главным образом нарушением нормальной структуры кристаллической решетки. Деформация кристаллической решетки и связанное с ней появление каталитической активности может иметь место и при механической холодной обработке металла. Например, появление каталитической активности наблюдалось при прокатке никелевой жести.

В дальнейшем последовательно излагаются данные вначале о никелевых и кобальтовых, а затем о железных катализаторах, приготовленных путем осаждения щелочами (осажденные катализаторы), после чего уже рассматриваются сплавные катализаторы.

2. Катализаторы на никелевой основе

В отличие от кобальтовых и железных катализаторов никелевый катализатор, приготовленный путем прокаливания нитрата никеля и восстановленный водородом при 350° С, является не активным (табл. 10). Такой же катализатор, но с кизельгуром, судя по контракции, проявляет уже некоторую активность. Присадка к никелю 18% окиси тория оказывает положительное влия-

ние на активность катализатора, причем в случае добавки кизельгура в продуктах синтеза появляются уже следы масла и контракция становится значительно больше, чем при том же катализаторе без кизельгура.

Таблица 10

Влияние условий приготовления и носителя на активность катализатора, восстановленного при 350° С

Содержание Ni в загруженном катализаторе — 4 г. Соотношение CO : H₂ = 1 : 2. Скорость газа 4 л/час.

Состав катализатора	Способ приготовления	Температура опыта, °С	Контракция, %	Выход, мл/м ³			
				бензин	масло	бензин + масло	вода
Ni	Прокаливание нитратов	230	1	—	—	—	—
Ni-кизельгур		230	12	—	—	—	—
Ni-ThO ₂ (100 : 18)		260	7	—	—	—	—
Ni-ThO ₂ (100 : 18)-кизельгур	То же	260	30	—	Следы	Следы	—
Ni-ThO ₂ (100 : 18)		180	14	11	6	17	30
Ni-ThO ₂ (100 : 18)-кизельгур	Осаждение содой	180	40	36	27	53	92

Сопоставление результатов испытания катализаторов Ni-ThO₂ (100 : 18) с носителем и без носителя (табл. 11), приготовленных путем прокаливания и осаждения содой, показывает, что осажден-

Таблица 11

Влияние осадителя и условий восстановления на активность катализатора Ni-ThO₂ (100 : 18)-кизельгур

Содержание Ni в загруженном катализаторе — 4 г. Скорость газа 4 л/час.

Способ приготовления	Температура восстановления, °С	Температура опыта, °С	Контракция, %	Выход, мл/м ³ газа				Расход CO, %
				бензин	масло	бензин + масло	вода	
Прокаливание нитратов	350	260	30,0	—	Следы	Следы	—	—
Осаждение Na ₂ CO ₃	350	180	40,0	36	27	63	92	43
	(NH ₄) ₂ CO ₃	350	182	26,5	24	8	32	60
" NaOH	450	190	3,8	—	—	—	—	—
" KOH	450	180	—	—	—	—	—	—
" K ₂ CO ₃	450	178	70,0	74	46	120	168	88
" KHCO ₃	450	170	44,0	35	22	57	103	60
" Na ₂ CO ₃	450	178	62,0	55	48	103	164	76

ные никелевые катализаторы значительно активнее, чем приготовленные путем прокаливания нитратов.

Присадки к никелю серебра, висмута и меди не привели к получению активного катализатора. Висмут, как показали исследования, отравляет никелевый катализатор, а медь снижает активность никелевого катализатора, повидимому, вследствие образования смешанных кристаллов никеля и меди.

Так как при добавке окиси тория к никелю с последующим осаждением содой получается катализатор более активный, чем катализатор, полученный прокаливанием нитратов, то были испытаны различные осадители. Полученные результаты, приведенные в табл. II, показывают, что при осаждении едкими щелочами катализатор получается неактивным, в то время как осаждение углекислыми солями позволяет получить активный катализатор. Катализатор, осажденный поташом и восстановленный при 450°C водородом, на 14% активнее катализатора, осажденного содой. Восстановление при 450°C способствует получению более активного катализатора, чем восстановление при 350°C .

При синтезе над катализатором, осажденным поташом и восстановленным при 450°C , контракция достигает 70,0%. При этом расход СО на реакцию составляет 88%, из которых 57% приходится на долю жидких и 31% на долю газообразных продуктов. При синтезе над катализатором того же состава, приготовленного в тех же условиях, но осажденного содой, расход СО составляет 76%, из которых на долю жидких углеводородов приходится 49%, а на долю газообразных 27%.

Соотношение между количествами СО, пошедшими на образование жидких и газообразных углеводородов, весьма близкое и составляет 1,84 : 1 для осажденного поташом катализатора и 1,82 : 1 для осажденного содой.

Таким образом, оба эти осадителя дают в конечном итоге катализаторы почти одинаковой активности.

При введении в никелевый катализатор Al_2O_3 вместо ThO_2 получается неактивный катализатор; присадка Al_2O_3 к Ni-ThO_2 катализатору сильно снижает его активность (табл. 12).

Следовательно, совместное присутствие в никелевом катализаторе ThO_2 и Al_2O_3 оказывает отрицательное влияние на активность катализатора. Al_2O_3 только тогда оказывает положительное действие на активность катализатора, когда торий в катализаторе заменен марганцем.

Введение в Ni-ThO_2 катализатор Cu (с целью снижения температуры восстановления) также сильно снижает активность катализатора, повидимому, вследствие образования смешанных кристаллов Ni и Cu . Влияние количества ThO_2 на активность никелевого катализатора видно из кривых фиг. 11, позволяющих сопоставить длительную работу катализаторов, содержащих разные количества ThO_2 (от 2 до 24%) в интервале температур от 175 до 189°C .

Наибольшей активностью обладает катализатор с 18% ThO_2 , контракция для которого при 180°C составляет 64%, а выход

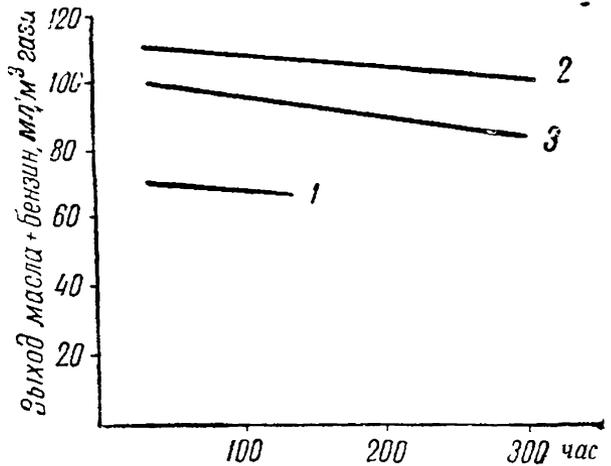
Влияние различных добавок на активность Ni катализаторов, осажденных содой и носстаиовленных при 350° С

Содержание Ni в загруженном катализаторе 4 г. Скорость газа 4 л/час.

Состав катализатора	Температура опыта, °С	Контракция, % (активность)	Выход, мл/м ³				Расход СО, %	Расход СО на углеводороды, %	
			бензин	масло	бензин + масло	вода		жидкие	газообразные
Ni-ThO ₂ (100:18)	190	46	43,0	30,0	73,0	108	54	65	35
Ni-Al ₂ O ₃ (100:15)	220	11	Мало	—	—	—	—	—	—
Ni-ThO ₂ -Al ₂ O ₃ (100:18:15)	182	7,5	4,0	1,5	5,5	17	—	—	—
Ni-Cu-ThO ₂ (90:10:18)	188	16	5,0	3,0	8,0	24	17	22	78

масла + бензин равен 112 мл/м³ газа при расходе СО 84%. Из этого количества 53% приходится на долю жидких и 31% на долю газообразных углеводородов.

Не меньшее влияние на активность катализатора оказывают химический состав носителя и соотношение между количествами катализатора и носителя. В табл. 13 приводятся сравнительные результаты испытаний активности катализатора Ni-Mn-Al₂O₃, высаженного на различных носителях. Наибольшей активностью обладает катализатор, высаженный на кизельгуре. Исследования показывают,



Фиг. 11. Влияние различного количества ThO₂ на активность катализатора Ni-ThO₂-кизельгур.

Условия опытов: Ni катализатора—4 г; скорость газа—4 л/час; соотношение CO : H₂ = 1 : 2. 1 — Ni + 12% ThO₂; 2 — Ni + 18% ThO₂; 3 — Ni + 24% ThO₂.

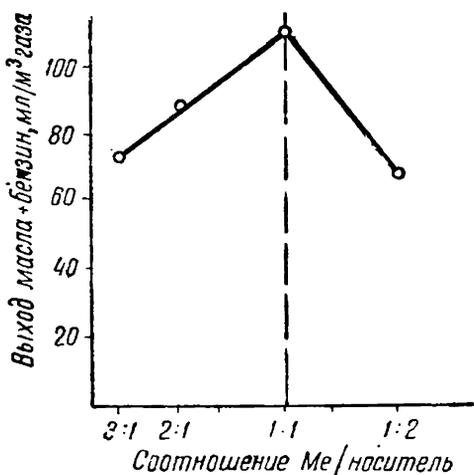
что оптимальное соотношение металла и носителя равно 1 : 1. При изменении этого соотношения в ту или другую сторону активность катализатора понижается (фиг. 12).

Химический состав кизельгуров весьма существенно влияет на активность катализатора. Так, например, наличие в естественных кизельгурах железа вызывает при синтезе снижение выхода

Влияние носителей на активность Ni-Mn-Al₂O₃ катализатора

Носитель	Температура опыта, °С	Контракция, %	Выход жидких углеводородов, мл/м ³ газа
Без носителя	198	54	93
Графит	—	—	80—90
Диатомитовые камешки	214	58	72
Диатомит	214	30	34
Углекислый кальций	200	38	52
Основной карбонат магния	200	17	27
Кизельгур калифорнийский	194	73	137
Кизельгур + крахмал	198	75	110—140

жидких продуктов. Предварительная обработка кизельгура азотной кислотой для удаления железа с последующей тщательной промывкой водой и прокаливанием



Фиг. 12. Влияние соотношения металл/носитель на активность катализатора Ni-ThO₂-кизельгур. Условия опытов: Ni катализатор—4 г; скорость газа 4 л/час.

позволяет получить кизельгур, который в меньшей степени оказывает отрицательное влияние на активность катализатора или даже вовсе не влияет. Весьма подробное исследование влияния различных естественных кизельгуров (диатомитов) на активность катализатора Ni-Mn-Al₂O₃, проведенное Я. Т. Эйдусом, Б. А. Казанским и Н. Д. Зелинским, показало, что из различных отечественных диатомитов наилучшим является диатомит месторождения Кисатиби. Этот диатомит, предварительно очищенный от соединений железа, по своим свойствам приближается к чистому кизельгуру (табл. 14), за ним следуют диатомиты месторождений Инза, Нурнус и на последнем месте стоит диатомит месторождения Парби.

Приведенные данные характеризуют носитель только со стороны его положительного или отрицательного действия на катализатор. Необходимо также иметь в виду, что применение в качестве носителя диатомита, содержащего значительное количество железа, алюминия и других примесей, не только может снизить активность катализатора, но, самое главное, усложняет регенерацию катализатора и приводит к повышению потерь содержащихся в катализаторе дефицитных металлов. Поэтому в качестве носителя для активных катализаторов (регенерация которых обяза-

Влияние диатомитов различного состава на активность Ni-Mn-Al₂O₃ катализатора при температуре синтеза 190° С

(по Я. Т. Эйдусу, Б. А. Казанскому и Н. Д. Зелинскому)

Носитель	Состав	Обработка	Кажущийся уд. вес	Длительность работы, часы	Контракция, %	Выход, мл/м ³			
						вода	бензин	масло	бен ин + масло
Кизельгур	—	Промытый кислотой и прокаленный	0,32	46,9	63,4	149,9	65,1	29,6	94,7
Диатомит месторождения Кисатиби	Белый SiO ₂ — 91,0%—95,0% Al ₂ O ₃ — 1,13—1,50%, Fe ₂ O ₃ — 0,28—3,06%, прочие 3,59—4,44%	Прокаленный	0,27	95,3	68,0	169,7	61,0	33,1	94,1
Диатомит месторождения Инза	SiO ₂ — 82,0—83,0%, Al ₂ O ₃ — 5,0—6,0%, Fe ₂ O ₃ — 2,0%, прочие 9,0—11,0%	Обработанный HNO ₃ и прокаленный	0,42	32,4	65,6	140,2	64,2	11,1	75,3
Диатомит месторождения Нурнус	—	Прокаленный	0,26	31,8	59,8	108,6	59,8	20,4	80,2
Диатомит месторождения Парби	SiO ₂ — 85—91,0%, Al ₂ O ₃ — 5,0%, Fe ₂ O ₃ — 3,0%, прочие 7,0—1,0%	Прокаленный	0,17	23,2	48,2	106,1	36,8	15,6	52,4

тельна вследствие содержания в них дефицитных металлов), наиболее правильно применять чистые диатомиты с минимальным содержанием железа, алюминия и других примесей.

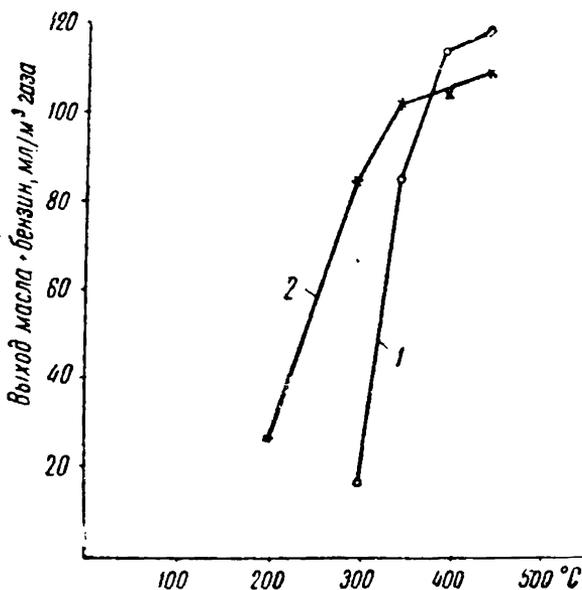
В литературе имеются также указания, что удаление железных солей и других примесей из носителя путем обработки его азотной кислотой, а также прокаливание носителя не всегда оказывают положительное влияние. Причина этого заключается, повидимому, в том, что при обработке кислотой и прокаливании нарушается сама структура носителя.

Изложенное показывает, что для подбора естественного носителя требуется всестороннее его изучение.

Активность катализатора Ni-ThO₂-кизельгур определяется также и условиями восстановления.

Никелевые катализаторы нельзя восстанавливать синтез-газом; их необходимо восстанавливать водородом. Исследования показали, что если карбонаты никеля и тория восстанавливать водородом, то, как это видно из фиг. 13, наиболее активный катализатор получается только в том случае, если процесс восстановления проходит при 450° С в продолжение 3 часов.

Снижение температуры восстановления до 400 или 300° С при той же продолжительности процесса или же увеличение продолжительности восстановления при температурах 200—450° С приводит к получению малоактивного катализатора.



Фиг. 13. Влияние температуры восстановления на максимальный выход жидких продуктов. Катализатор Ni + 18% ThO₂ + кизельгур, осажденный K₂CO₃. Температура синтеза 175—182° С.

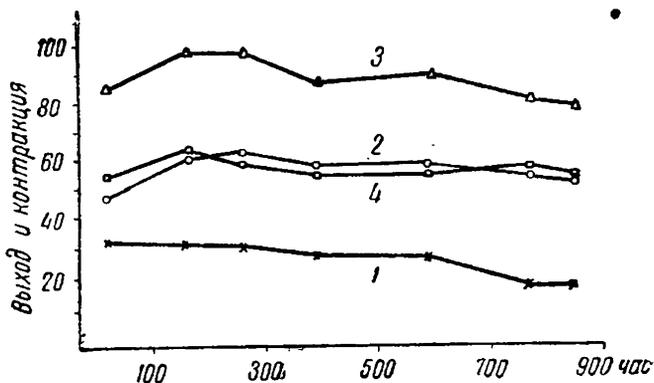
1 — продолжительность восстановления 3 часа.
2 — продолжительность восстановления 22 часа.

Следовательно, оптимальная длительность восстановления катализатора Ni-ThO₂-кизельгур, осажденного поташом, составляет при 450° С 3 часа. При этом получается катализатор, над которым выход масла + бензин достигает 120 мл/м³ газа. Соотношение между маслом и бензином 1 : 1,6. Общий расход СО — 88%; из этого количества 57% идет на образование жидких и 31% на образование газообразных углеводородов.

Оптимальная температура реакции синтеза над этим катализатором находится в пределах 175—190° С. При этих температурах контракция достигает 60—65%. Вначале синтез над этим катализатором дает высокую контракцию и высокий выход жидких продуктов при температуре 175° С, затем по мере отложения на поверхности катализатора твердых парафинов температуру приходится повышать на 3—5° С до тех пор, пока выход жидких углеводородов и контракция не начнут уменьшаться. В том случае, когда контракция не снижается, а выход жидких углеводородов уменьшается, очевидно, часть окиси углерода идет на образование метана. Это может происходить в начале работы катализатора и показывает на слишком высокую начальную температуру, принятую для синтеза. В таких случаях температуру синтеза необходимо снизить.

На фиг. 14 приведены данные о работе катализатора Ni-ThO₂-кизельгур, приготовленного при оптимальных условиях. Как видно из кривой, через 185 часов от начала работы катализатора при температуре 180° С выход масла + бензин составлял 100 мл/м³ газа. Такой же выход жидких продуктов сохранился и через 281 час, затем он начал снижаться и повышение температуры на 1—2° С через каждые 120—200 часов работы не привело к восстановлению прежних выходов жидких продуктов или удержанию их на постоянном уровне. За 840 часов работы температура была поднята на 10° С. При этом выход бензина снизился на 12%, а масла на 30%; суммарное снижение выходов жидких продуктов составило 17%.

Катализатор Ni-ThO₂-кизельгур имеет ряд существенных недостатков. Так, например, с повышением температуры синтеза зна-



Фиг. 14. Влияние длительности работы катализатора на его активность. Катализатор Ni + 18% ThO₂-кизельгур, осажденный K₂CO₃. Температура синтеза 175—185° С.

1 — выход масла, мл/м³ газа; 2 — выход бензина, мл/м³ газа; 3 — выход масла + бензин, мл/м³ газа; 4 — контракция, %.

чительно снижаются выходы жидких углеводородов; очень часто в первые дни при работе на свежей порции этого катализатора не получаются жидкие продукты: они начинают появляться только через два-три дня. В связи с этим была сделана попытка заменить ThO₂ в катализаторе другим, менее дефицитным металлом или окисью металла.

Эта попытка увенчалась успехом и в результате был получен катализатор, в котором Th был заменен Mn и Al.

При добавке к никелю около 15—20% марганца можно получить катализатор, над которым при синтезе выход жидких продуктов доходит до 93 мл/м³ газа. Более детальная разработка условий приготовления этого катализатора позволила получить катализатор, над которым выход жидких продуктов при синтезе доходит до 120 мл/м³ газа.

Выходы жидких углеводородов при синтезе над катализатором Ni-Mn-кизельгур могут быть повышены путем присадки к нему Al₂O₃.

Влияние различного количества Al_2O_3 на активность катализатора Ni-Mn-кизельгур видно из данных табл. 15.

Таблица 15

Влияние добавки Al_2O_3 на активность катализатора Ni-Mn-кизельгур

Количество добавленного Al_2O_3 (расчет на металлический Al), %	Выход жидких продуктов, мл/м ³ газа
10,0	140
22,0	87
30,0	37

При совместном осаждении Ni-Mn- Al_2O_3 катализатора Ф. Фишер рекомендует обязательно добавлять перекись водорода, чтобы при осаждении марганец выпадал в виде гидрата двуокиси. При иных условиях осаждения воспроизвести этот катализатор, по мнению Фишера, трудно.

Исследования В. А. Каржавина и Ю. Л. Полякина показали, что основным фактором, влияющим на активность и воспроизводимость катализатора Ni-Mn- Al_2O_3 -кизельгур, является степень окисления марганца в осадке. Этими авторами было установлено, что при осаждении необходимо регулировать степень окисления марганца и для этого удобно применение продувки струей воздуха. Над Ni-Mn катализаторами синтез протекает при температуре, на 10—15° С превышающей температуру синтеза над Co-ThO₂ катализаторами, но устойчивость Ni-Mn катализатора от этого не меняется. Степень превращения CO в жидкие продукты при синтезе над Ni-Mn катализатором достигает приблизительно тех же 60—65%, что и при синтезе над Co-ThO₂ катализатором.

Присадка к Ni-Mn- Al_2O_3 катализатору меди или меди и серебра по 6% каждого, а также приготовление Ni-Mn- Al_2O_3 катализатора осаждением щавелевокислых и муравьинокислых солей не привели к получению активных катализаторов. Попытка приготовить активные никелевые катализаторы разложением смесей железисто-синеродистых комплексов металлов в атмосфере водорода также не дала эффекта.

При синтезе над катализаторами, полученными разложением железистосинеродистых комплексов, продукты синтеза состояли главным образом из метана, а жидких углеводородов не было даже следов.

Повидимому, скорость гидрирования метиленовых радикалов на этих катализаторах значительно превышает скорость полимеризации этих радикалов в молекулы углеводородов, более сложные, чем метан.

На активность катализатора Ni-Mn- Al_2O_3 -кизельгур влияют, кроме рассмотренных уже факторов, условия осаждения, поря-

док смешения растворов, температура осаждения, степень отмывки осадителя и т. п.

Приведенные в табл. 16 данные о различной последовательности осаждения катализатора Ni-Mn-Al₂O₃-кизельгур показывают, что как последовательность осаждения, так и последовательность приливания растворов осадителя к растворам нитратов Ni, Al, Mn и т. п. оказывают существенное влияние на активность катализатора.

Таблица 16

Влияние условий приготовления катализатора Ni-Mn-Al₂O₃-кизельгур на его активность

Условия приготовления катализатора	Выход продуктов синтеза, мл/м ³ газа
Нормальный катализатор	130—138
Приливание растворов нитрата в перемешиваемый раствор поташа	138—88
Приливание поташа к смеси нитратов с кизельгуром	100
Последовательное приливание нитратов никеля, марганца и алюминия к раствору поташа	125
Последовательное приливание нитратов марганца, алюминия и никеля к раствору поташа	112
Осаждение поташом каждого раствора нитрата в отдельности и смешение влажных осадков при перемешивании	80
Осаждение поташом каждого раствора нитрата в отдельности и смешение сухих осадков растиранием в ступке	16

Точно так же и количество осадителя (поташа), остающееся при промывке катализатора, оказывает весьма существенное влияние на его активность. В табл. 17 приводятся данные по промыва-

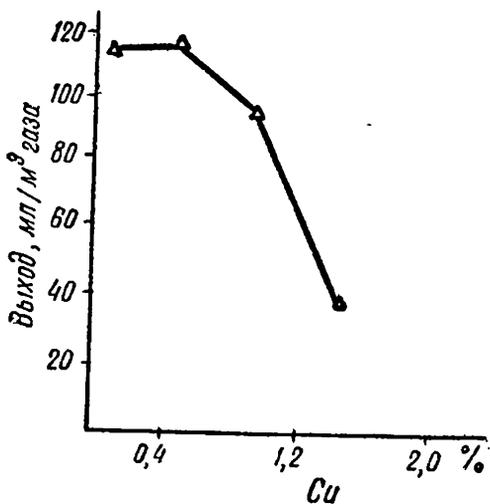
Таблица 17

Влияние отмывки на активность катализатора Ni-Mn-Al₂O₃-кизельгур

Показатели	Число промывок					
	1	2	3	4	5	6
Контракция, %	15	72	73	75	71	71
Максимальный выход жидких продуктов, мл/м ³ газа	19	120	122	130	126	124

нию осадка горячей водой после осаждения поташом. После промывания катализатор высушивался при 110°C и восстанавливался водородом при 450°C .

Данные табл. 17 показывают, что после двукратной промывки активность катализатора при дальнейших промывках мало меняется и практически остается одинаковой. Однако при длительной работе большей активностью обладают катализаторы, промытые не менее 4—5 раз водой. В промышленных условиях приготовления катализаторов следует применять многократную промывку.



Фиг. 15. Влияние добавки меди на активность катализатора Ni + 15% Mn + кизельгур (выход жидких продуктов).

Растворение проводится в азотной кислоте (одна часть HNO_3 уд. в. 1,4 и две части воды). Сначала действуют на все количество алюминия и пиролюзита одной третью необходимого количества HNO_3 и добавляют при этом $\frac{1}{3}$ никеля. Растворение проводится при нагревании и перемешивании. Нерастворившаяся часть алюминия и перекиси марганца растворяется со второй третью никеля и азотной кислоты. После аналогичной третьей обработки весь алюминий и вся перекись марганца переходят в раствор. Избыток азотной кислоты удаляют поташом и затем осаждают, промывают, сушат, таблетуют и восстанавливают при 450°C водородом.

Никелевый катализатор состава Ni-Mn-Al₂O₃ (100 : 20 : 10)-кизельгур, осажденный поташом из нитратов солей, промытый несколько раз горячей водой, формуется в таблетки или кусочки и восстанавливается водородом при 450°C в течение 3 часов. Выход жидких продуктов при синтезе над этим катализатором составляет до 140 мл/м^3 газа при соотношении в газе $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$. Контракция при температурах синтеза $175\text{—}205^{\circ}\text{C}$ и объемной скорости 80 составляет около 70%.

Попытка снизить температуру восстановления катализатора путем присадки меди (фиг. 15) или заменить при восстановлении

Попытка повысить выходы при синтезе над катализатором Ni-Mn-Al₂O₃ (100 : 20 : 10)-кизельгур путем различных присадок, а также применением вместо Al₂O₃ других окислов положительных результатов не дала. Таким образом, пока что наиболее активным никелевым катализатором является катализатор указанного состава.

Был разработан также метод приготовления никелевого катализатора из технических металлов, т. е. из металлических никеля и алюминия и перекиси марганца (природного пиролюзита).

водород смесью CO и H₂, не дала положительных результатов.

Добавка небольших количеств аммиака при восстановлении катализатора водородом оказывает положительное влияние как на увеличение выхода масла при синтезе (выход бензина не меняется), так и на стабильность катализатора (табл. 18).

Восстановление при низких температурах водородом в присутствии аммиака оказывает особо заметное влияние (табл. 18). Добавление аммиака к газовой смеси во время синтеза понижает активность катализатора.

Таблица 18

Активность катализатора Ni-Mn-Al₂O₃-кизельгур в зависимости от способа его восстановления

Температура восстановления, °С	Продолжительность, часы	Выход жидких продуктов, мл/м ³ газа	
		при катализаторе, восстановленном водородом	при катализаторе, восстановленном в присутствии NH ₃
450	3	130—140	153
350	16	101	134
300	20	17	55
300	48	38	96
300	120	50	116
250	120	Неактивный	

Изменение режима восстановления, как показали В. А. Каржавин и Ю. А. Полякин, а именно быстрое проведение процесса восстановления при 450° С, повышает активность катализатора. При синтезе над таким катализатором получается жидких продуктов около 180 мл/м³ газа.

3. Катализаторы на кобальтовой основе

Металлический кобальт значительно более активен, чем никель. Так, например, над катализатором, высаженным на кизельгуре поташом из нитрата кобальта и восстановленным водородом при 350° С, выход при 210° С составлял около 47—48 мл/м³ газа жидких продуктов и 105 мл/м³ воды.

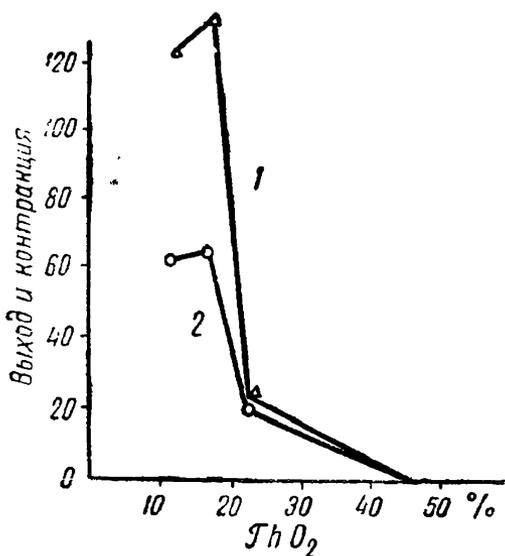
Из кобальтовых катализаторов, осажденных на кизельгуре, как показывает фиг. 16, наиболее активным оказывается катализатор, содержащий 18% ThO₂. Синтез над этим катализатором при температурах 185, 190 и 195° С дает более высокие выходы жидких углеводородов, чем над катализаторами, содержащими Co и ThO₂ в других соотношениях. При добавке к кобальту 12% ThO₂ выход жидких продуктов ниже на 8%, а при добавке 24% ThO₂

выход ниже на 82% и активность этого катализатора меньше, чем катализатора состава Со-кизельгур. Дальнейшее увеличение содержания ThO_2 до 48% приводит к полной потере активности.

Изучение влияния различных осадителей на активность катализатора (табл. 19) показывает, что большей активностью обладает катализатор, осажженный поташом. Углекислый

аммоний мало пригоден как осадитель, так как при осаждении катализатора он разлагается (осаждение проводится при температурах 50—70° С) и, кроме того, применение его связано с рядом других затруднений. Наименьшей активностью обладает катализатор, осажженный содой; выход жидких углеводородов при синтезе над этим катализатором составляет только 43,5% выхода над катализатором осажженным поташом.

Исследования, проведенные позднее, показали, что при соответствующих условиях осаждения можно, применяя соду, получить катализатор, по активности не уступающий катализатору, осажженному поташом.



Фиг. 16. Влияние ThO_2 на активность Со- ThO_2 катализатора. Условия опыта: катализатор восстановлен при 350° С, температура синтеза 190° С.

1 — выход жидких углеводородов, мл/м³;
2 — контракция, %.

Таблица 19

Влияние осадителей на активность катализатора Со- ThO_2 (100 : 18)-кизельгур, восстановленного при 350° С

Объемная скорость — 80

Осадитель	Температура синтеза, °С	Контракция, %	Выходы, мл/м ³ газа				Расход СО на образование углеводородов, %	
			масло	бензин	масло + бензин	вода	жидких	газообразных
Поташ	195	69	80	62	142	178	66	27
Углекислый аммоний	200	66	69	52	121	167	55	43
Сода	210	40	15,5	46	61,5	102	—	—

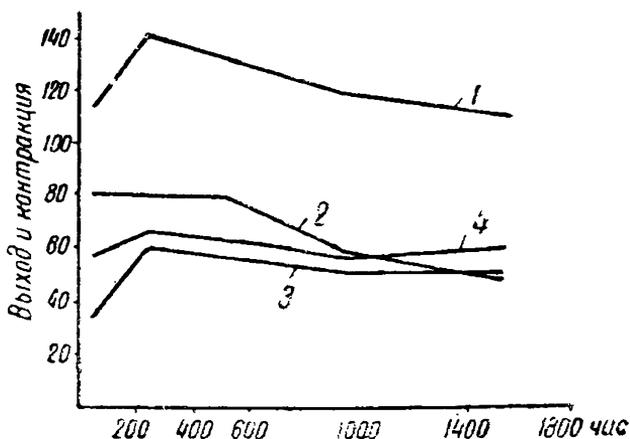
Оптимальное соотношение носителя (кизельгура) и металла для получения активного катализатора находится в пределах от

50 : 50 до 50 : 100. Катализатор, осажденный на носителе в указанных соотношениях при температурах синтеза 180—200° С дает контракцию от 53,5 до 68,5%, а максимальные выходы жидких продуктов при температуре 190° С соответственно 144 и 153 мл/м³ газа. Расход СО составляет около 92%.

Катализатор Со-ThO₂-кизельгур обязательно должен быть восстановлен водородом; восстановление смесью СО и Н₂ не рекомендуется. При низких температурах (250 и 300° С) даже при длительности восстановления до 24 часов не удается получить активный катализатор. Так, например, восстановление водородом при 300° С продолжительностью 24 часа дает катализатор, над которым максимальный выход жидких углеводородов достигает 33 мл/м³ газа. Наилучшей температурой восстановления является 350—450° С.

Большое значение имеет глубина восстановления Со. Если глубина восстановления Ni в никелевых катализаторах близка к 98—99%, то в кобальтовых катализаторах глубина восстановления Со должна быть не выше 70%.

При длительной работе катализатор Со - ThO₂ - кизельгур значительно более стоек, чем катализатор Ni-Mn-Al₂O₃-кизельгур. При непрерывной работе в течение 63 дней с повышением температуры за этот период с 185 до 200° С выход жидких продуктов при синтезе над этим катализатором в среднем составлял 117 мл/м³ газа; максимальный выход был равен 142, а минимальный — 103 мл/м³ газа (фиг. 17). Общий выход за это время снизился приблизительно на 27,5% при снижении выхода масла на 39% и бензина на 12,5%. Причина снижения активности катализатора объясняется главным образом отложением на его поверхности твердых парафинов, которых за указанный период времени отложилось 134% по отношению к весу катализатора. Парафин с поверхности катализатора удаляли бензолом или синтетическим бензином. Активность катализатора после этого почти полностью восстановилась и при дальнейшей работе в течение 46 дней средний выход масла + бензин составлял около 117 мл/м³ газа, при максимальном и минимальном выходах — соответственно 134 и 100 мл/м³ газа.



Фиг. 17. Длительность работы катализатора Со-ThO₂-кизельгур. Условия опыта: температура 185—200° С; объемная скорость ~ 80.

1 — выход масла + бензин, мл/м³ газа; 2 — выход масла, мл/м³ газа; 3 — выход бензина, мл/м³ газа; 4 — контракция, %.

Попытки снижения температуры восстановления катализатора и замены при этом водорода смесью СО и Н₂ не увенчались успехом. Единственным способом снижения температуры восстановления катализатора является присадка к нему меди.

В Со-ThO₂ катализаторах с присадкой меди восстановление должно вестись при более низких температурах, порядка 200—250° С. Восстановление при температуре 350° С вызывает дезактивацию катализатора. Однако катализаторы с присадкой меди обладают значительно меньшей активностью и поэтому практического интереса до последнего времени не представляли.

В последнее время в литературе появилось сообщение, что добавка к Со-ThO₂ катализатору меди, окиси церия и окиси хрома значительно повышает прочность катализатора и объемную скорость при синтезе и снижает температуру восстановления катализатора. Так, например, над катализатором, состоящим из 34% Со, 14% Си, 2,3% ThO₂, 0,24% Се₂О₃, 4,6% Cr₂О₃ и 54,86% кизельгура при синтезе под давлением 5 ат выход углеводородов составил около 160 г/м³ водяного газа при объемной скорости 570—600. Повышение давления при синтезе до 9 ат вызывает снижение выхода жидких углеводородов.

Этот катализатор легко восстанавливается водородом при 235° С в течение 8 часов.

Результаты проводившихся опытов по частичной замене железом дефицитного кобальта в катализаторе Со-ThO₂-кизельгур были отрицательными. Поэтому во всех остальных исследованиях искались главным образом пути замены другими металлами ThO₂.

В табл. 20 приводятся данные по замене тория марганцем, магнием, хромом и другими металлами. Из большого количества

Таблица 20

Влияние замены ThO₂ на активность катализатора Со-ThO₂-кизельгур

Состав катализатора	Температура опыта, °С	Контракция, %	Максимальный выход, мл/м ³ газа		
			масло	бензин	масло+бензин
Со	210	44,5	2,5	45,0	47,5
Со-ThO ₂ (100 : 18)-кизельгур	190	68,5	100,0	53,0	153,0
Со-Mп (100 : 20)-кизельгур	215	54,0	7,5	61,0	68,5
Со-Mg (100 : 20)-кизельгур	216	48	4,5	45,5	50,0
Со-Zn (100 : 20)-кизельгур	215	53	1,0	42,0	43,0
Со-Al (100 : 20)-кизельгур	215	13	—	9,5	9,5
Со-Cr (100 : 20)-кизельгур	215	17	1,0	14,0	15,0

опробованных активаторов наибольший интерес представляет марганец. Опыты по замене тория различными количествами марганца показали, что наибольшей активностью обладает осажден-

ный содой катализатор, содержащий 15% Mn (табл. 21). Этот катализатор по активности близок к катализатору Co-ThO₂-кизельгур.

Таблица 21

Результаты испытания катализатора Co-Mn (100 : 15)-кизельгур, осажденного различными осадителями

Осадитель	Температура опыта, °С	Контракция, %	Выходы, мл/м ³ газа		
			масло	бензин	масло + бензин
Сода	200	71,0	72,5	72,0	144,5
Поташ	205	71,5	52,0	68,0	120,0

Добавка 15% Mn к катализатору Co-ThO₂-кизельгур дает катализатор значительно меньшей активности. Попытка повысить активность Co-ThO₂ катализатора присадкой 1—5% алюминия дала отрицательный результат: активность катализатора с добавкой 1% Al ниже активности катализатора Co-Mn-кизельгур на 43%, а с добавкой 5% Al — ниже на 94,7%.

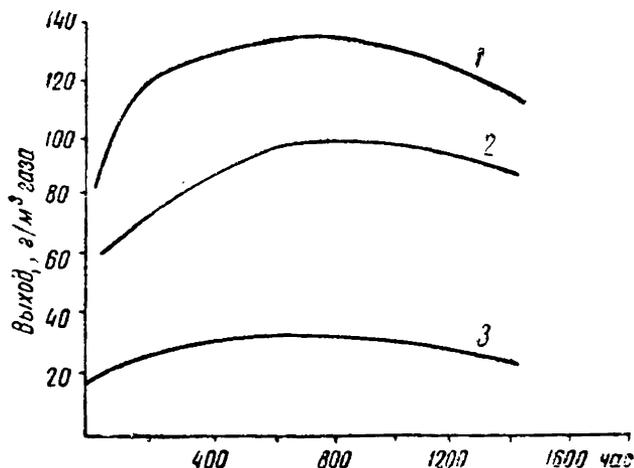
Во избежание восстановления катализатора Co-Mn-кизельгур водородом при высокой температуре (350—450° С) была сделана попытка присадки к нему от 5 до 20% Cu.

Путем присадки 5—10% Cu и осаждения содой можно получить катализатор, который восстанавливается водородом при более низких температурах и над которым при синтезе выход жидких продуктов (масло + бензин) доходит до 118 мл/м³ газа.

Однако этот выход на 18% меньше, чем выход при синтезе с катализатором Co-Mn-кизельгур, и на 23% меньше, чем с катализатором Co-ThO₂-кизельгур. Кроме того, катализаторы с присадкой меди очень чувствительны к повышению температуры.

Многие работы, посвященные изучению влияния различных присадок к катализаторам Co-ThO₂-кизельгур и Co-Mn-кизельгур, имели целью получение катализатора более активного, чем Co-ThO₂-кизельгур, выяснение возможности замены Th, Mn, изменение условий приготовления, снижение температуры синтеза и т. п. Из окислов U, W, Mo, Cr и Th, добавлявшихся к Co-Cu-Mg катализатору, наилучший эффект оказывает U и Th, однако и при этих добавках к катализатору выход жидких продуктов приблизительно в два раза меньше, чем при катализаторе Co-ThO₂-кизельгур. После облучения катализатора Co-Cu-Th-U (в окисной форме) рентгеновскими лучами выход жидких продуктов при синтезе над этим катализатором составлял около 144—145 мл/м³ газа при контракции 75—78%. При синтезе с Co-Cu-U (8 : 1 : 0,3) катализатором выход жидких продуктов равнялся 121,5 мл/м³ газа. До настоящего времени все эти работы не дали положительных результатов в части замены ThO₂ в Co-ThO₂ катализаторе.

Таким образом до настоящего времени катализатор Co-ThO_2 -кизельгур (100 : 18 : 100) является наиболее активным и более стойким катализатором синтеза бензина. Кобальт и торий в этом катализаторе осаждаются поташом из растворов нитратов и во время осаждения вносится кизельгур. В промышленных условиях в этом катализаторе часть тория была заменена окисью магния. Окись магния можно вводить двумя способами. По первому спо-



Фиг. 18. Длительность работы катализатора Co-ThO_2 - MgO -кизельгур. Условия опыта: температура 178—185° С, объемная скорость 100.

1 — углеводороды от C_1 и выше; 2 — жидкие углеводороды; 3 — углеводороды от C_1 до C_4 .

рах, приготовленных по этому способу, соотношение компонентов Co-ThO_2 - MgO -кизельгур равно 100 : 6 : 12 : 200.

Катализаторы, содержащие MgO , обладают большей механической прочностью, чем катализатор Co-ThO_2 -кизельгур и при синтезе получается меньшее количество твердых парафинов.

Испытание этого катализатора на длительность работы со смесью состава $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ проводилось от 1800—2500 часов с продувкой через каждые 120—130 часов водородом при температуре, на 10° С превышающей температуру синтеза. Результаты длительного испытания одного из образцов катализатора Co-ThO_2 - MgO -кизельгур приводятся на фиг. 18. Средняя контракция за 1800 час. испытания составила 74,4%.

Выходы продуктов синтеза в г/м^3 газа были таковы:

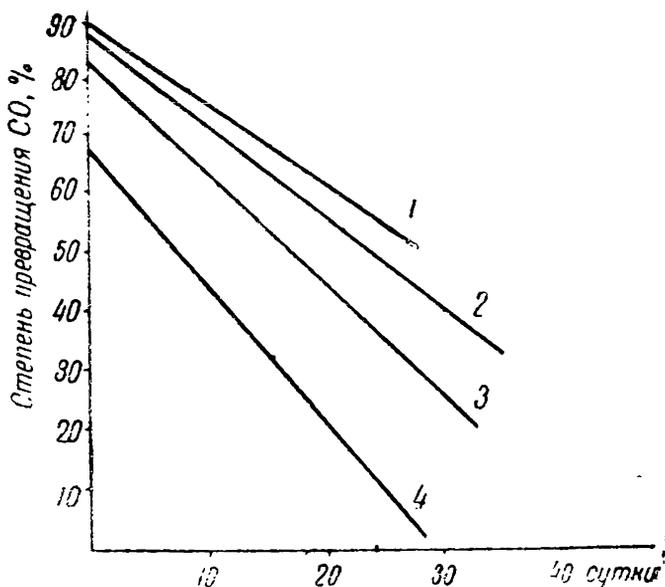
CO_2	8,3
CH_4	17,3
$\text{C}_3 + \text{C}_4$	13,2
Жидкие углеводороды	97,0
H_2O	177,1

С увеличением объемной скорости падает степень превращения CO (фиг. 19), уменьшаются выходы продуктов, увеличивает-

ся в них содержание алкенов (фиг. 20). Кривые на фиг. 20 показывают, что процентное содержание алкенов в углеводородах C_3 , C_4 и C_5 и в жидких продуктах (бромное число) увеличиваются с возрастанием объемной скорости.

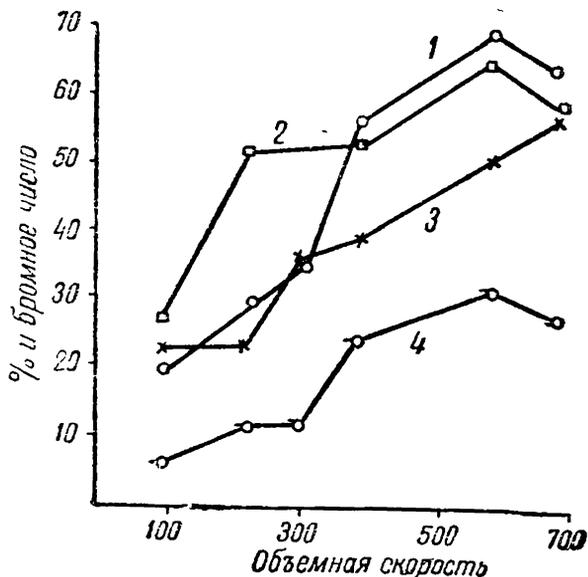
В производственных условиях катализатор состава $Co-ThO_2-MgO$ -кизельгур (100:5:8:200) готовят следующим образом.

Азотнокислые соли этих металлов смешивают, нагревают в емкости из нержавеющей стали, откуда они поступают в чан, где осаждаются содой при энергичном перемешивании (фиг. 21). Туда же добавляют сухой кизельгур, после чего перемешивают еще в течение нескольких минут, затем отфильтровывают на фильтр-прессе и осадок промывают дестиллированной водой; к этому осадку добавляют катализаторную пыль, полученную с установки для просеивания катализатора. Вся масса перемешивается и подается насосом на вращающийся фильтр, работающий под разрежением. Остаток, снимаемый с фильтра и содержащий до 70% воды, поступает на формовочный агрегат и далее в сушильную печь. Продолжительность сушки партии катализатора $1\frac{1}{2}$ —2 часа. Катализатор, со-



Фиг. 19. Влияние объемной скорости на выходы продуктов.

1 — объемная скорость 100; 2 — объемная скорость 133; 3 — объемная скорость 200; 4 — объемная скорость 400.

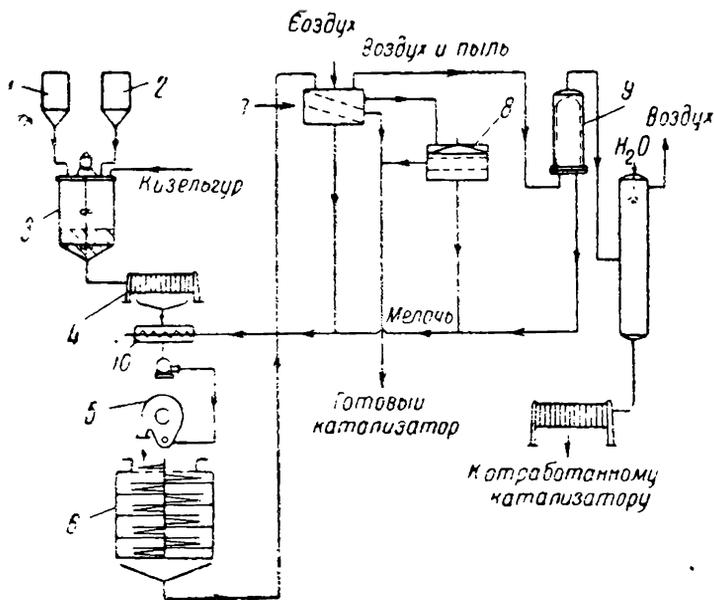


Фиг. 20. Влияние объемной скорости на глубину гидрирования алкенов при синтезе над катализатором $Co-ThO_2-MgO$ -кизельгур.

1 — углеводороды C_3 , %; 2 — углеводороды C_4 , %; 3 — углеводороды C_5 , %; 4 — бромное число жидких продуктов.

держаний после сушки около 10% воды, подается на вибрационное сито и разделяется на частицы размером более 3 мм, от 1 до 3 мм, мелочь и пыль.

Пыль отсасывается, проходит фильтровальную ткань, и воздух, содержащий пыль, промывается водой. Собранная на ткани пыль возвращается в смеситель. Мелочь, собранная при промывке воздуха, составляющая только 0,1—0,2% от общего количества



Фиг. 21. Принципиальная схема приготовления катализатора $\text{Co-ThO}_2\text{-MgC}$ кизельгур.

7 — емкость для нитратов; 2 — емкость для соды; 3 — осадитель; 4 — фильтр-пресс; 5 — вращающийся фильтр; 6 — аппарат для сушки и формования катализатора; 7 — вибрационное сито; 8 — сито; 9 — мешочный фильтр; 10 — смеситель.

катализатора, содержит окись кобальта, которая трудно восстанавливается. Поэтому мелочь направляют на установку регенерации и обрабатывают как катализатор, требующий регенерации.

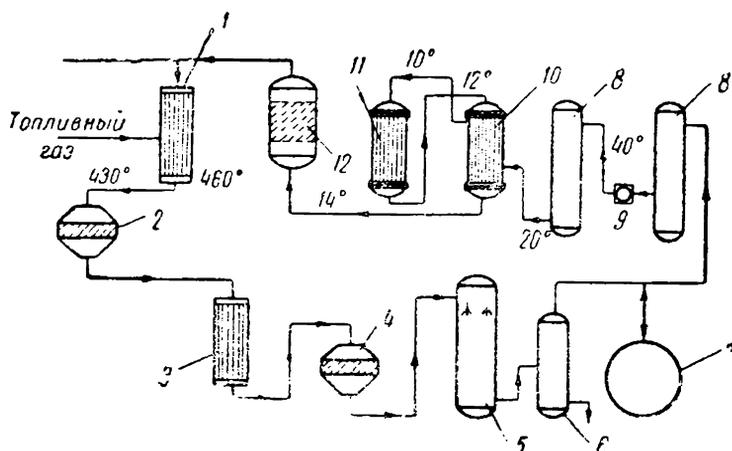
Частицы катализатора величиной более 3 мм подаются на ряд сит, где специальные приспособления продавливают их через 3-мм отверстия. Пыль и мелочь после этого процесса возвращают в смеситель, а частицы катализатора величиной 1—3 мм поступают на восстановление.

Вес одного литра поступающего на восстановление катализатора: 320—350 г.

Отработанный катализатор выгружается из реакторов и поступает на регенерацию. Этот процесс заключается в отделении парафина от поверхности катализатора, а затем в выделении Co и Th растворением в азотной кислоте с последующим осаждением содой и обработкой другими химическими реактивами. Дальнейшее осаждение и формование катализатора производится так же, как и в случае приготовления свежего катализатора.

Приготовленный катализатор восстанавливается водородом на специальной установке, схема которой представлена на фиг. 22. Восстановление проводится при 400—460° С до содержания в катализаторе 55—70% восстановленного Со.

Камера восстановления 2 состоит из центральной части квадратного сечения, в которой помещается катализатор. и верхней и нижней крышек, имеющих форму усеченных пирамид. Площадь,



Фиг. 22. Принципиальная схема восстановления катализатора $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ кизельгур.

1 — подогреватель водорода (800 м³/час свежего 90—92%-ного водорода и до 650 м³/час циркулирующего водорода, содержащего < 0,1 г/м³ воды); 2 — камера восстановления; 3 — теплообменник; 4 — аппарат для удаления CO_2 ; 5 — оросительный холодильник; 6 — сепаратор; 7 — газгольдер; 8 — холодильники; 9 — турбовоздуходувка; 10 — теплообменник; 11 — холодильник; 12 — сушилка с силикагелем.

занимаемая катализатором, составляет около 2,1 м² при высоте слоя 30—35 см. Восстановление производится 90—95%-ным водородом в течение 40—60 мин. при объемной скорости 4000.

В литературе имеются указания на восстановление 75%-ным водородом при объемной скорости 8800 и температуре 460° С. Газ после восстановления освобождают от CO_2 , осушают силикагелем и возвращают с добавкой водорода вновь в камеру восстановления.

После восстановления катализатора камеру охлаждают и продувают азотом, а затем углекислым газом.

Восстановленный катализатор выгружается под током углекислоты в кубели (герметически закрываемый сосуд). Для заполнения одного реактора требуется около 16 загрузок катализатора в камеру восстановления.

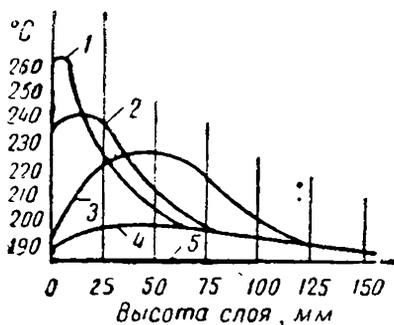
Катализатор хранится в герметических кубелях, в которых и направляется на загрузку реакторов.

Такой катализатор в производственных условиях работает от 3,5 до 4,5 мес., хотя известны отдельные случаи, когда срок службы катализатора составлял 6—7 мес. Обычно в первые дни катализатор работает с повышенной активностью; при этом наблюдается повышение температуры. Затем температура выравнивается и синтез протекает нормально. Повышение температуры в первые

дни работы катализатора объясняется большой глубиной превращения СО при сравнительно невысокой температуре синтеза (например, 160—165° С) в силу высокой активности свежеприготовленного катализатора. Существующие конструкции контактных аппаратов не обеспечивают быстрый отвод тепла. Замеры температур в различные периоды работы катализатора в разных точках по высоте слоя, проведенные К. А. Королевой и Д. И. Орочко, показали, как это видно из фиг. 23, что в лабораторных условиях на свежеприготовленном катализаторе через несколько минут после пуска газовой смеси температура по высоте слоя катализатора 25 мм (условно обозначен первый слой) достигла 260° С, при температуре печи 185° С. В последующих слоях температура была значительно ниже.

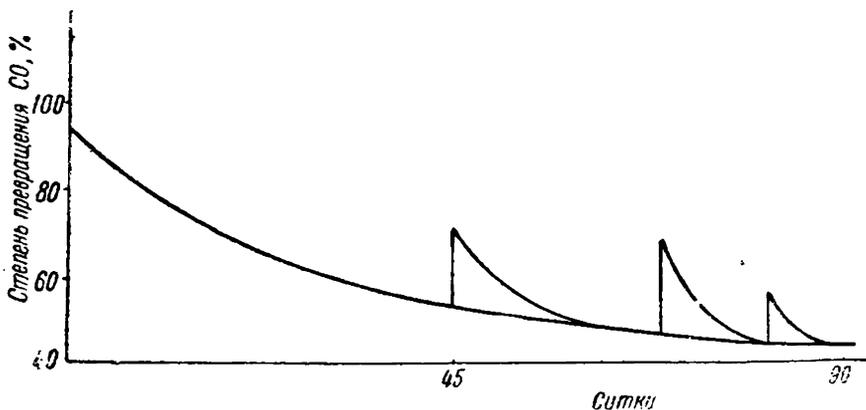
Наблюдается смещение температурной пики по высоте катализатора во времени и уменьшение ее численного значения. Через некоторый промежуток времени температура выравнивается по всей высоте слоя катализатора, а в первом слое становится даже ниже, чем в остальных слоях. Причина этого заключается в дезактивации катализатора вследствие высокого подъема температуры в начале синтеза.

В производственных условиях наблюдается то же явление, в результате чего активность катализатора уже в первые дни работы несколько снижается; кроме того, происходит непрерывное сни-



Фиг. 23. Распределение температур в зоне катализатора.

1 — после 1 часа синтеза; 2 — после 5 часов синтеза; 3 — после 24 часов синтеза; 4 — после 72 часов синтеза; 5 — температура печи.



Фиг. 24. Зависимость степени переработки окиси углерода от времени работы для объемной скорости 100 (по данным К. И. Макарова).

жение степени переработки СО во время работы катализатора. Причина этого лежит в отложении на поверхности катализатора твердых парафинов. Через 15—25 суток непрерывной работы

катализатора его промывают при температуре 170°C маслом, кипящим при $170\text{--}240^{\circ}\text{C}$. После промывки маслом катализатор продувают водородом с целью отдувки масла и «оживления» катализатора. Первые промывки в значительной степени восстанавливают активность катализатора, а последующие промывки дают уже небольшой эффект; степень переработки CO снижается.

На фиг. 24 показана длительность работы катализатора в промышленном агрегате. Отдельные пики на кривой соответствуют повышению активности катализатора после его промывки. После третьей промывки активность катализатора (по глубине превращения CO) оказалась на 21% ниже, чем после первой промывки.

Как видно из кривой, после 90, а иногда после 140 дней работы, катализатор подлежит полной регенерации.

4. Катализаторы на железной основе

Наряду с никелевыми и кобальтовыми катализаторами для синтеза жидких углеводородов могут быть применены и железные катализаторы.

Хотя эти катализаторы были первыми, над которыми был осуществлен синтез углеводородов, но от них очень скоро пришлось отказаться, и они были заменены кобальтовыми катализаторами. Причина этого заключалась в том, что в течение длительного промежутка времени, почти до 1942 г., не удавалось приготовить достаточно активный железный катализатор. В этом случае повторилось то же самое, что и с катализаторами синтеза аммиака.

В настоящее время положение изменилось, железные катализаторы снова находят применение и накопленный материал делает целесообразным освещение как собственно железных, так и железомедных катализаторов с добавками различных металлов и их окислов.

Железо-медные катализаторы можно восстанавливать не только водородом, но и смесью CO и H_2 , т. е. синтез-газом. Над этими катализаторами синтез протекает при более низких температурах, чем над железными. С железомедными и железными катализаторами реакция синтеза протекает главным образом в сторону образования CO_2 ; вода получается в меньших количествах и то только в случае синтеза под давлением.

При изложении материалов по железным катализаторам целесообразно сохранить некоторую историческую последовательность.

Еще в 1926 г. было установлено, что мелкоизмельченное металлическое железо не пригодно для синтеза углеводородов. Максимальный выход углеводородов, который удалось получить при синтезе над металлическим железом, составлял $14 \text{ г}/\text{м}^3$ исходного газа, и то это были в основном газообразные углеводороды.

Синтез над окисью железа (полученной из щавелевокислого железа и восстановленной водородом при 500°C) при температуре $305\text{--}340^{\circ}\text{C}$ и соотношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ давал выход около 0,6% непредельных соединений и 0,9—2,0% углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ с числом углеродных атомов от 1,6 до 2,2.

Над окисью железа, полученной из нитрата и восстановленной при 700°C , при соотношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ (синтез велся в железной трубке при 270°C) контракция составляла около 21%, а содержание CO_2 в газе около 17%. Катализатор быстро терял активность. После 50 часов работы из 1 м^3 газа было получено:

CH_4	1,4 г
$\text{C}_2 + \text{C}_3 + \text{C}_4$	35,4 »
Бензина	7,6 »
Масла	4,0 »

Над тем же катализатором в стеклянной трубке получалось масла в 3,5 раза больше, т. е. около 14 г/м^3 газа, и уд. вес его был выше. Повышение активности катализатора и повышение удельного веса масла следует приписать воздействию щелочи из стекла трубки.

Испытание железных катализаторов с присадками ZnO , Al_2O_3 , PbO , Cr_2O_3 и Bi_2O_3 (приготовленных путем прокаливания, смешением окислов или сплавлением с последующим восстановлением водородом при 300 или 400°C или без восстановления) позволило установить, что катализаторы с присадкой ZnO , Al_2O_3 , PbO активны в небольшой степени. Катализаторы со всеми остальными присадками получались неактивными.

Катализатор Fe-ZnO (1 : 1) был первым, с помощью которого был осуществлен синтез и получены жидкие углеводороды.

При присадке к железу Ag и K_2CO_3 также получался катализатор невысокой активности. Так, например, над катализатором состава Fe-Ag (4 : 1) + 0,25% K_2CO_3 при 250°C контракция была около 33%; из 1 м^3 газа при синтезе над этим катализатором получены:

CH_4	17,7 г
Газоль	6,3 »
Масло	14,0 »

С тем же катализатором, но без K_2CO_3 , при той же температуре контракция составляла около 10%. Это показывает, что добавка поташа значительно повышает активность железного катализатора.

Следующей заслуживающей внимания присадкой к железу является медь. Медь сама по себе не является катализатором синтеза метана из смеси CO и H_2 , но добавка ее к железу положительно влияет на синтез углеводородов над железными катализаторами. Железо-медные катализаторы, приготовленные путем прокаливания смеси нитратов с последующим восстановлением при более низкой температуре, очень быстро приобретают активность большую, чем активность чисто железных катализаторов, даже восстановленных при более высокой температуре.

Подтверждение этому можно видеть, сопоставляя работу двух катализаторов, результаты испытания которых приведены в табл. 22.

Результаты синтеза над Fe и Fe-Cu катализаторами

Величина зерен катализатора 3—5 м.м. Длина слоя катализатора 30 см. Температура синтеза 250° С. Скорость газа 4 л/час.

Катализатор	Условия приготовления	Выход, г/м ³ газовой смеси			
		CH ₄	газоль	бензин	масло
Fe (25 г)	Прокаливание нитрата на штуртгартской мас-се	2,7	18,0	7,9	Мало
F (20 г) + +Cu (5 г)	Прокаливание нитратов на штуртгартской мас-се	13,0	45,2	20,6	17,5

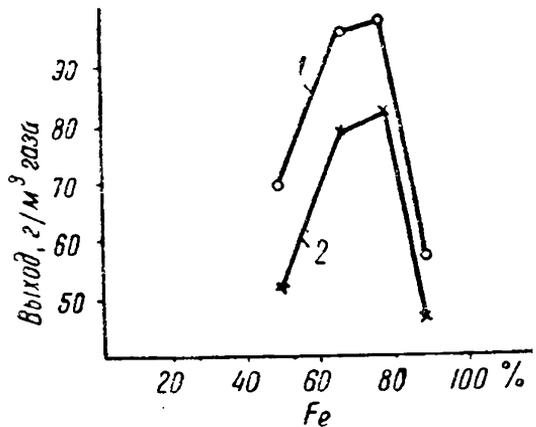
Для получения активного Fe-Cu катализатора количество меди, добавляемой к железу, не должно превышать 20—25%, как это видно из кривых, приведенных на фиг. 25. В последнее время показано, что содержание меди в Fe-Cu катализаторе может быть значительно снижено.

Попытки заменить в железо-медном катализаторе часть железа кобальтом или никелем (при приготовлении катализатора путем прокалывания нитратов на носителе) приводят к получению мало активных катализаторов. Поэтому добавка к железо-медному катализатору никеля или кобальта нецелесообразна.

Дальнейшие исследования были направлены в сторону выяснения влияния различных добавок на активность Fe-Cu катализатора. В качестве добавок испытывались MgO, BeO, ZnO, Al(OH)₃, Cr₂O₃, окислы Mn, Cd и молибдат аммония. Катализаторы готовились различными способами: прокалыванием нитратов, смешением с окислами, осаждением из растворов солей, сплавлением и т. д.

Большинство испытанных присадок оказывает отрицательное влияние; только присадки Mg и Cr оказывают положительное влияние на активность Fe-Cu катализаторов. Сравнительно более активными из испытанных катализаторов оказались Fe-Cu-Mg и Fe-Cu-Cr.

В дальнейшем подвергалось изучению влияние добавок различных щелочных реагентов. Действие их обычно выражается



Фиг. 25. Зависимость выходов продукта от содержания железа в железо-медном катализаторе.

1—углеводороды от C₁ до C₄ + бензин + масло;
2—углеводороды от C₂ до C₄ + бензин + масло.

в повышении активности катализатора и в сдвиге равновесия реакции в сторону образования высокомолекулярных твердых парафинов. Это действие более значительно сказывается при добавке соединений K, Rb и Cs и в меньшей степени при добавке соединений Na. Что касается аммиака, то действие его в большинстве случаев носит временный характер.

В табл. 23 приведены данные о влиянии добавки K_2CO_3 , $Al(OH)_3$ и алюмината натрия на катализатор Fe-Cu (4 : 1).

Таблица 23

Влияние добавок щелочей на активность катализаторов

Катализатор	Условия приготовления катализатора	Выход в г/м ³ газа				
		метан	газоль	бензин	масло	бензин + масло
Fe-Cu (4 : 1)	Прокаливание нитратов	17,7	39,6	12,6	5,8	18,4
Fe-Cu (4 : 1) + +0,5% K_2CO_3	Прокаливание нитратов и пропитывание раствором K_2CO_3	—	31,2	12,0	13,0	25,0
Fe-Cu (4 : 1) + +0,5% K_2CO_3	Прокаливание нитратов и добавление K_2CO_3 в сухом виде	11,8	30,5	10,3	22,0	32,3
Fe-Cu (4 : 1) + +10% смеси $Al(OH)_3$ и $\frac{1}{3}$ $Al(ONa)_3$	Прокаливание нитратов и добавление $Al(ONa)_3$	14,8	47,9	14,1	26,0	40,1
Fe-Cu (4 : 1) + +10% $Al(OH)_3$	Прокаливание нитратов и добавление $Al(OH)_3$	—	—	Мало	Мало	Мало
Fe-Cu (4 : 1) + +10% стеклянного порошка	Прокаливание нитратов	14,0	40,5	13,3	21,6	34,9

Приведенные данные позволяют считать, что добавка солей калия и алюмината натрия оказывает положительное влияние на активность катализатора.

Позднее было установлено, что добавка алюминия также оказывает влияние на активность Fe-Cu катализатора, но только в том случае, если при осаждении алюминий введен в катализатор в виде Al_2O_3 . Максимальный выход продуктов при синтезе над таким катализатором составляет около 94 мл/м³ газа.

Изучение влияния различных количеств K_2CO_3 , добавленного к Fe-Cu катализатору, показало, что оптимальное влияние на

активность этого катализатора оказывает добавка 0,5% K_2CO_3 . Хотя добавка большого количества щелочи, по мнению Фишера и Тропша, и повышает активность катализатора, но при этом уменьшается его стойкость и он быстро теряет активность. В некоторых случаях для активации Fe-Cu катализатора применялись калиевые соли, например бихромат калия, ферроцианид, марганцево-кислый калий и др.

Добавка соды к Fe-Cu катализатору вместо поташа (0,02% от веса окислов) не увеличивает его активность, но при синтезе способствует образованию масла.

Добавка к катализатору Fe-Cu (4 : 1) карбонатов других металлов в сухом виде оказывает различное действие. Так, например, карбонат рубидия оказывает активирующее действие, а карбонаты кальция и бария являются слабыми активаторами.

Если пропитывать окислы металлов раствором K_2CO_3 так, чтобы количество K_2CO_3 в катализаторе составляло около 1%, то получаемый катализатор можно восстановить водяным газом при 290° С. Выход жидких углеводородов при синтезе над таким катализатором составляет 31 г/м³ газа.

Добавка стеклянного порошка к Fe-Cu катализатору оказывает положительное действие и увеличивает длительность его работы.

Добавка вместо K_2CO_3 смеси KOH и Rb_2CO_3 также оказывает активирующее действие на Fe-Cu катализатор, но активность его быстро падает. Над катализатором с добавкой только Rb_2CO_3 получается жидких продуктов около 90 мл/м³ газа.

Следовательно, добавка к Fe-Cu катализатору небольших количеств солей некоторых щелочных металлов, например K_2CO_3 , Rb_2CO_3 и т. д., оказывает положительное влияние, однако катализаторы быстро теряют активность. Повидимому, причина этого лежит в изменении структуры кристаллической решетки железо-медных катализаторов.

Дальнейшие исследования этого катализатора были направлены в сторону выяснения влияния на его активность добавок других металлов и возможности получения катализаторов, более стабильных в длительной работе.

В связи с этим были испытаны присадки к катализатору Fe-Cu (4 : 1) + 0,5% K_2CO_3 других металлов — Ni, Co, Mn, Mg и т. п.

Присадка 2% Mn или Mg к железо-медным катализаторам, содержащим K_2CO_3 , позволила получать катализаторы, над которыми максимальный выход жидких углеводородов составлял около 88 мл/м³ газа.

Эти катализаторы восстанавливались смесью окиси углерода и водорода при температурах, близких к температуре синтеза.

Некоторые данные испытания различных железо-медных катализаторов с присадкой окислов металлов, солей и т. п. приведены в табл. 24.

Как видно из этих данных, выходы, в зависимости от состава катализатора, колеблются от 80 до 120 мл/м³ газа при температуре синтеза около 230—250° С.

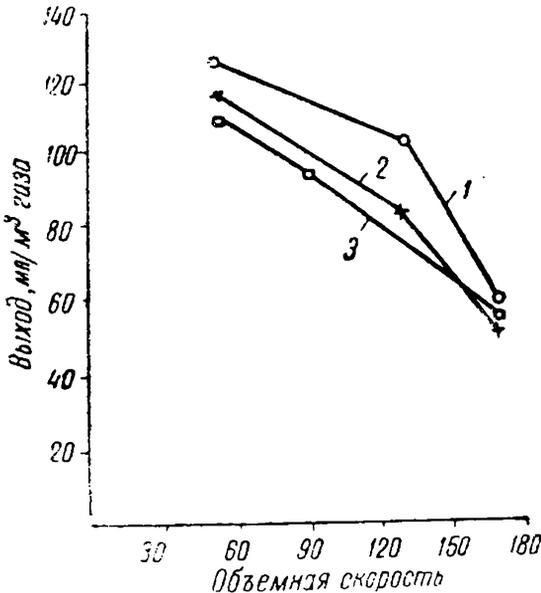
Результаты испытания некоторых железо-медных катализаторов при температурах синтеза 230—250° С

Катализатор	Выход углеводородов, мл/м ³ газа
Fe-Cu-кизельгур — K ₂ CO ₃ (4 : 1 : 5 : 0,08)	83
Fe-Cu-кизельгур — Mn-K ₂ CO ₃ (4 : 1 : 5 : 0,8 : 0,08)	88
Fe-Cu-кизельгур — Mn-Rb ₂ CO ₃ (4 : 1 : 5 : 0,08 : 0,08)	90
Fe-Cu-кизельгур — Mn-Al ₂ O ₃ — K ₂ CO ₃	94
Fe-Cu-кизельгур — H ₃ BO ₃ — K ₂ CO ₃ — КОН	110
Fe-Cu-ThO ₂ — K ₂ CO ₃ -кизельгур	80
Fe-Cu-Mn-кизельгур — H ₃ BO ₃ -K ₂ CO ₃ (100 : 25 : 2 : 125 : 15 : 2,8)	До 120

По патентным данным длительность работы железо-медных катализаторов для синтеза при среднем давлении может быть значительно увеличена, если добавить к катализатору при его осаждении от 2 до 30% жидкого стекла.

Так, над катализатором состава Fe-Cu-жидкое стекло выход углеводородов при 200—250° С доходит до 155 г/м³ газа.

Более детальные исследования, проведенные Б. П. Вайнштейн и нами, показали, что для получения активного Fe-Cu катализатора целесообразнее добавлять к нему не Mg, а Mn, так как выходы при синтезе над катализатором Fe-Cu-Mn-K₂CO₃ несколько больше, чем при синтезе над катализатором Fe-Cu-Mg-K₂CO₃. Выяснение влияния различных количеств Mn и Mg показало, что более активный и стабильный в длительной работе катализатор получается при добавке



Фиг. 25. Влияние объемной скорости на выход масла + бензин над железо-медным катализатором.

1 — синтез при 228° С; 2 — синтез при 235° С; 3 — синтез при 240° С.

около 4% Mn. Кроме того, для пропитки этого катализатора вместо K₂CO₃ должны быть применены другие калиевые соли. В результате получается катализатор, над которым выход продуктов составляет около 160 мл/м³ газа.

В качестве носителя для Fe-Cu-Mn катализатора лучше всего применять каолин, а осаждение вести поташом с избытком его в 20% против теоретического количества.

При этих условиях приготовления синтез над катализатором Fe-Cu-Mn-активатор при температурах около 220—245° С, давлении 10 ат и объемной скорости 80 дает выход масла + бензин + газоль приблизительно 160 мл/м³ газа, а выход масла + бензин — около 135 мл/м³ газа.

Повышение объемной скорости при работе на Fe-Cu-Mn катализаторе снижает выход жидких продуктов (масло + бензин). Кривые выхода масла + бензин при разных температурах синтеза, приведенные на фиг. 26, наглядно показывают, что во всех случаях повышение объемной скорости (синтез при атмосферном давлении) снижает выход жидких продуктов. Так, например, при повышении объемной скорости в 1,7 раза выход масла + бензин снижается на 14%; повышение объемной скорости в 2,5 раза приводит к понижению выхода на 18—28%. Наиболее резкое снижение выходов наблюдается при повышении объемной скорости в 3,3 раза: в этом случае выход жидких продуктов падает приблизительно на 50%.

Аналогичная зависимость сохраняется в случае синтеза под средним давлением.

Железо-медные катализаторы с различными добавками Mn и Mg, промотированные небольшими количествами K₂CO₃, Na₂CO₃, соединениями бора и другими соединениями, восстановленные синтез-газом или водородом при температурах, близких к температуре синтеза (220—260° С), являются активными и по выходам жидких продуктов приближаются к кобальтовым и никелевым катализаторам; вместе с тем срок службы железо-медных катализаторов значительно превышает срок службы кобальтовых катализаторов. В отличие от синтеза над последними синтез над железными и железо-медными катализаторами может протекать при соотношении CO : H₂ = 1 : 1. Поэтому для синтеза над ними вполне пригоден обычный водяной газ.

В литературе пока нет надежных данных, позволяющих судить о целесообразности проведения синтеза над железо-медными катализаторами при атмосферном давлении.

Имеющиеся отрывочные данные убеждают в том, что применение давления около 10 ат при синтезе над железо-медными катализаторами значительно удлиняет срок службы этих катализаторов.

Восстановление железо-медных катализаторов водородом или смесью окиси углерода и водорода производится при низких температурах (200—250° С). Восстановление водородом при более высоких температурах (до 450° С) приводит к получению мало или совсем не активных катализаторов. В этих катализаторах рентгенографически показано присутствие α -Fe.

Отмечено, что в случае восстановления железо-медных катализаторов водородом при температуре около 250° С в дальнейшем при синтезе наблюдается их довосстановление при пропускании над ними окиси углерода или смеси окиси углерода и водорода.

Исследованиями установлено, что все активные катализаторы содержат $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . При наличии одного лишь из этих окислов в катализаторе активность его мала. Это дает основание предполагать, что синтез происходит на межфазовых границах $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Исследованиями железных катализаторов установлено соответствие между рентгеноструктурой, магнитной восприимчивостью и активностью катализаторов в процессе синтеза.

Сравнение рентгенограмм свежеприготовленных активных и неактивных катализаторов с рентгенограммами гидратов окиси железа и гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) показывает, что активный катализатор содержит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а неактивный катализатор содержит $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Катализаторы, приготовленные из хлористого железа, все были неактивны. Вероятно, при их приготовлении образуется $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Добавка меди катализирует процесс восстановления окиси железа и снижает температуру восстановления.

Добавка щелочи не оказывает влияния на процесс восстановления, поэтому можно полагать, что ее участие сводится к образованию определенных групп активных центров, на которых протекают отдельные стадии процесса.

Я. Т. Эйбус указывает при исследовании $\text{Fe-Cu-ThO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$ -кизельгур (100 : 25 : 2 : 2 : 125) катализатора, что щелочь, несмотря на ее малое содержание, занимает 30—40% площади активной поверхности.

Молекулы K_2CO_3 распределяются на поверхности катализатора:

- 1) по центрам, на которых протекают процессы с участием CO , и
- 2) по центрам, обуславливающим взаимодействие поверхности катализатора с CO_2 .

Катализаторы, активированные K_2CO_3 , имеют большую магнитную восприимчивость и являются ферромагнитными, повидимому, благодаря присутствию ферромагнитных щелочных ферритов в активном катализаторе.

По литературным данным, магнитная восприимчивость активного катализатора в 7,5 раза больше, чем неактивного.

Термомагнитные исследования катализаторов, активированных 1,0% K_2CO_3 , выявило наличие двух точек Кюри¹: одной магнитной окиси железа при 575° С и другой при 250° С, соответствующей твердому раствору феррита калия (KFeO_2) в окиси железа.

Адсорбционные измерения показали, что хемосорбция водорода начинается выше 60° С и достигает максимума при 160—200° С. Активированная адсорбция окиси углерода начинается выше 190° С, а воды — выше 200° С.

¹ Для каждого ферромагнетика существует температура, при которой пропадает остаточное намагничивание. Эта температура называется точкой Кюри.

Таким образом, рассмотренные данные позволяют считать, что при атмосферном и среднем давлениях синтез над Fe и Fe-Cu катализаторами протекает с различными выходами продуктов.

Железные катализаторы с добавками Zn, Al_2O_3 , щелочей и других веществ получаются мало активными. Активность их несколько повышается в случае восстановления водородом при температурах около 300—400° С. Однако как чисто железные катализаторы, промотированные K_2CO_3 , так и железные катализаторы с добавкой Zn и Al_2O_3 мало активны в случае синтеза при атмосферном давлении. При температурах около 250° С синтез над этими катализаторами дает выход жидких продуктов около 20 мл/м³ газа.

Из литературных источников известно, что железные катализаторы, не содержащие меди, но с добавками различных окислов металлов, приготовленные путем осаждения с дальнейшим восстановлением водородом около 700—850° С, значительно активнее обычных железных катализаторов, восстановленных при менее высокой температуре. При восстановлении одновременно происходит частичное спекание катализатора.

Например, железный порошок, полученный разложением карбонила железа и обработанный 1,0—1,5% бората натрия, был таблетирован и обработан водородом при 850° С в течение 4 часов. Над полученным сплавленным катализатором синтез при 330° С, давлении 15 ат и соотношении в газовой смеси $CO : H_2 = 1 : 1,2$ дал выход жидких и твердых углеводородов 130 г/м³ газа.

Наблюдалось также, что предварительная обработка железных катализаторов окисью углерода повышает их активность и длительность работы. Так, например, осажденный поташом железный катализатор с добавкой к нему 0,125% K_2CO_3 обрабатывали в течение 25 часов при 325° С окисью углерода (пропускалось 0,4 л CO на 1 г железа в час.). После такой обработки синтез над этим катализатором при газовой смеси $CO : H_2 = 1,8 : 1$, температуре 235° С и давлении 15 ат дал выход углеводородов от C_3 и выше 150 г/м³ газа.

Эти данные позволяют считать установленным, что синтез над железными катализаторами, не содержащими меди, протекает при температурах от 230° С и выше и давлениях от 15 ат и выше.

Железный катализатор должен быть обязательно восстановлен водородом; не исключено, повидимому, в отдельных случаях применение для восстановления и окиси углерода, а также смеси окиси углерода и водорода.

Восстановление железных катализаторов может проводиться водородом при температурах от 400 до 850° С.

Отличительной особенностью железных катализаторов является возможность проведения синтеза при больших объемных скоростях и с большими выходами продукта.

В табл. 25 приводятся данные о выходах продуктов при различных объемных скоростях и давлениях 10 и 20 ат. Как видно из этих данных, повышение давления до 20 ат улучшает ход про-

Показатели работы железных сплавленных катализаторов (типа аммиачных) при различных объемных скоростях и давлениях (по данным Холла)

Состав исходного газа для синтеза $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2,03$ над стационарным и $1:2,31$ над псевдожидким катализаторами

Показатели	Стационарный катализатор				Псевдо-жидкий катализатор	
	10	20	20	20	20	20
Давление, ат	285	280	308	318	300	300
Температура, °С	418	416	530	1050	793	1019
Объемная скорость	—	—	2,26	1,33	7,1	5,1
Кэффициент возврата газа (число объемов остаточного газа на объем свежего)	48,2	55,4	79,6	72,6	83,0	82,7
Контракция газа, %	—	—	—	—	—	—
Выход:						
высшие углеводороды, г/м ³	103,9	121,2	162,9	152,1	137,7	138,4
жидкие углеводороды г/м ³	47,3	44,9	91,5	67,1	33,3	37,7
C ₂ —C ₄ , г/м ³ (алкенов до 70%)	56,6	76,3	71,4	85,0	104,4	100,7
C ₁ , г/м ³	36,7	30,9	27,4	28,0	42,4	32,8
Конверсия CO, %	95,8	96,2	96,0	94,4	99,1	99,5
Конверсия CO в CO ₂ , % от общей конверсии	29,2	23,2	5,2	9,2	—	—

Таблица 26

Показатели работы железо-медных и железных катализаторов (по лабораторным данным)

Показатели	Железо-медные катализаторы	Железные катализаторы
Тип катализатора	Осажденный	Осажденный или сплавленный
Восстановление	Смесью CO и H ₂ или водородом при 200—300° С	Водородом при 450—850° С
Условия синтеза		
Давление, ат	10	15—30
Температура, °С	210—250	250—340
Кэффициент возврата газа	—	2—7
Производительность на м ³ катализатора, т/сутки	0,25—0,30	3,8
Объемная скорость	60—100	1000 и выше

цесса. Для полного использования окиси углерода при больших объемных скоростях требуется вести процесс с возвратом части газа. В этих условиях общая глубина превращения окиси углерода большая, а превращение окиси углерода в углекислоту весьма мало.

Так же эффективно этот процесс протекает с железным катализатором, находящимся в псевдожидком состоянии.

Заканчивая рассмотрение железных катализаторов, следует отметить, что между железными катализаторами, не содержащими меди, но с различными присадками, и железо-медными (также с различными присадками) существует принципиальное отличие как в условиях их формирования, так и в условиях их работы, что видно из сопоставления данных, приведенных в табл. 26.

Для сопоставления стационарных железных катализаторов с кобальтовыми в табл. 27 приводятся результаты испытания этих катализаторов. Приведенные в этой таблице данные показывают, что железные катализаторы высокопроизводительны, и это дает основание считать, что в будущем более совершенные процессы синтеза, конечно, будут базироваться на железных катализаторах.

Таблица 27

Показатели работы железного (типа аммиачного) и кобальтового стационарных катализаторов (по данным Холла)

Показатели	Железный катализатор	Кобальтовый катализатор
Давление, ат	20	10
Температура, °С	318	190
Объемная скорость	1000	80
Конверсия СО, %	95	94
Конверсия СО в СО ₂ , % от общей конверсии	10	0,5
Конверсия СО в СН ₄ , % от общей конверсии	13	8,9
Конверсия СО в высшие углеводороды, % от общей конверсии	77	90,6
Выходы на газ, не содержащий инертных примесей, г/м ³ :		
С ₂ — С ₄	90	16
жидкие углеводороды	70	147
общий	160	163
Выход углеводородов С ₂ и выше на 1 м ³ катализатора, т/сутки	3,8	0,25
Фракционный состав, % вес.:		
С ₂ — С ₄	56	10
Бензин 30—200° С	34	37
" 200—300° С	6	26
" 300° С	4	27

5. Сплавные или скелетные катализаторы

Активные катализаторы с сильно развитой поверхностью могут быть получены на основе Ni, Co и Fe путем осаждения нитратов на носителе углекислыми щелочами, а на основе Co — путем прокаливания нитрата, высаженного на носителе. К недостаткам этих катализаторов относятся плохая теплопроводность и большой объем на единицу веса металла. Можно уменьшить объем

этих катализаторов почти в три раза путем прессования их под давлением 200—400 ат, но улучшить теплопроводность осажденных катализаторов нельзя. Значительно большей теплопроводностью и меньшим объемом обладают сплавные катализаторы. Их готовят путем сплавления Ni, Co, Fe в отдельности или вместе с алюминием или кремнием или с обоими вместе.

Впервые в 1924 г. были приготовлены сплавы никеля с алюминием или кремнием. Алюминий или кремний затем удаляются из сплава щелочью. Такие катализаторы нашли применение для гидрирования жиров. В 1937 г. сплавные катализаторы были применены для синтеза жидких углеводородов из CO и H₂.

Металлы для таких катализаторов сплавляют в высокочастотных тигельных печах.

Для приготовления сплавов применяются металлы 98—99% чистоты. Так как при сплавлении, например, Ni и Al выделяется довольно значительное количество тепла, то целесообразно сначала расплавить алюминий, а затем уже вносить в него никель.

В случае приготовления сплавов, в состав которых входит кремний, необходимо сначала расплавить никель или кобальт, а затем добавлять кремний.

Полученный сплав после охлаждения измельчают до кусков размером 3—5 мм и обрабатывают 25%-ной щелочью.

При обработке щелочью происходит образование алюмината натрия и выделение водорода.

По количеству выделенного водорода можно судить о глубине выщелачивания.

Выщелачивание считается оконченным, когда прекращается выделение водорода. Этому моменту соответствует удаление из сплава около 85—90% всего алюминия или кремния.

Выщелачивание алюминия из сплава происходит значительно быстрее, чем кремния. Крайне важно не допускать при выщелачивании образования гидроокиси алюминия, так как выпадение Al(OH)₃ приводит к обволакиванию катализатора осадком и его цементированию в плотный конгломерат.

После выщелачивания раствор алюмината вместе со щелочью сливают и остаток многократно промывают горячей водой до нейтральной реакции. Катализатор после промывания обладает пиррофорными свойствами, поэтому его необходимо хранить под водой, спиртом или синтином.

Весьма большое влияние на активность сплавных катализаторов оказывают: чистота исходных металлов, крупность зерна катализатора, условия выщелачивания и полнота удаления из сплава Al или Si, промывание катализатора и предварительная обработка его водородом перед синтезом.

Влияние примеси Fe на сплавной катализатор Ni-Co-Si (1 : 1 : 2) видно из данных табл. 28. Добавка Cu или применение металлов, загрязненных медью, так же как и наличие железа в технических металлах, приводит к получению Ni-Co-Si катализатора пониженной активности. § Отсюда не следует делать вывод,

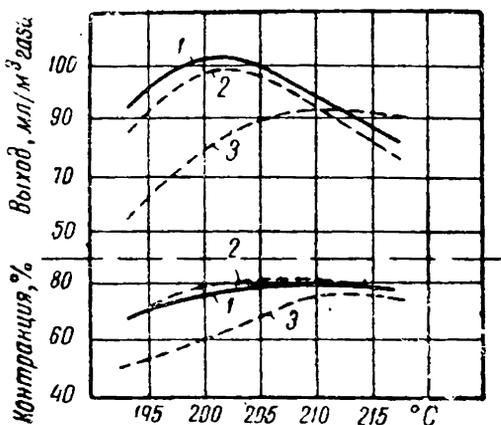
что нельзя приготовить сплавной железный катализатор. Проведенные нами исследования показали, что может быть приготовлен и железный сплавной катализатор, но для этого требуются соответствующее соотношение металлов и добавка активатора.

Таблица 28

Влияние добавок Fe на активность сплавного катализатора

Добавка железа, %	Температура синтеза, °C	Контракция, %	Выход, масла + бензин, мл/м ³ газа
0	198	55	96
2	195	52	82
4	195	37	63
8	195	19	31
16	195	7	8

Влияние величины зерна на активность катализатора проверялось многими исследователями. По мнению одних активность катализатора уменьшается по мере перехода от крупности 3—5 мм до порошка, как это видно из кривых фиг. 27, по мнению других активность практически не меняется. Наши исследования показали, что порошкообразные сплавные катализаторы не только обладают меньшей активностью (активность может снижаться до 40%), но, кроме того, работа по их приготовлению сопровождается большими потерями, так как при выщелачивании такого катализатора процесс протекает очень бурно, катализатор превращается в пыль, значительная часть которой теряется при промывке.



Фиг. 27. Влияние крупности зерна катализатора Ni-Co-Si на его активность (выход жидких продуктов и контракция).

1 — зерно 4 мм; 2 — зерно 0,25—1,2 мм; 3 — зерно меньше 0,25 мм.

При выщелачивании зерен катализатора размером более 5 мм не удастся достаточно полно извлечь Al или Si. Процесс выщелачивания проходит с поверхности, сердцевина зерна остается невыщелоченной и активность таких катализаторов значительно снижается.

Поэтому наилучший размер зерен сплавного катализатора около 3—5 мм.

Для выщелачивания Al или Si из сплава можно применять 25%-ный раствор NaOH. В случае применения для этой цели KOH активность катализатора не повышается.

Из многочисленных методов выщелачивания Al или Si лучшие

результаты дает проведение этого процесса сначала при комнатной температуре (с охлаждением водой), а под конец выщелачивания — при повышенной до 90—95° С температуре. Избыток щелочи должен не менее чем на 10—15% превышать теоретическое количество ее, потребное для выщелачивания.

При выщелачивании должно быть удалено около 85—90% Al или Si.

Для промывки необходимо применять дистиллированную воду. Промывка водопроводной водой недопустима, так как приводит к снижению активности катализатора. Щелочь должна быть почти полностью отмыта: наличие даже небольших количеств щелочи в катализаторе снижает его активность. Поэтому рекомендуется отмывать катализатор от щелочи до нейтральной реакции промывной воды (проба фенолфталеином).

Предварительная обработка катализатора водородом перед синтезом должна проводиться при температуре синтеза, т. е. при 200° С. Повышение температуры восстановления до 300—350° С вызывает снижение активности катализатора на 25—28%. Этим сплавные катализаторы отличаются от осажденных, предварительное восстановление которых при 350—400° С является обязательным. Обработка водородом выщелоченных сплавных катализаторов при 200—220° С преследует только одну цель, а именно снять с поверхности катализатора пленку окислов, образующуюся при промывании катализатора и хранении его под водой (вследствие содержания в воде некоторого количества кислорода из воздуха). Длительность обработки водородом — около 6—8 часов при высокой объемной скорости.

Простейшим сплавным катализатором является сплав никеля с алюминием. Известно, что эти металлы при сплавлении образуют три химических соединения: Ni—Al, Ni—Al₂, Ni—Al₃. По данным Ф. Фишера, наибольшей активностью обладает сплав, полученный при сплавлении никеля и алюминия в весовых отношениях 1 : 1, по исследованиям нашим и Е. Н. Положенцевой, высокой активностью обладают сплавы с содержанием Ni от 27 до 42%.

Активность сплавных катализаторов, содержащих более 50% Ni, понижена, а при содержании в сплаве около 67% Ni получают совсем не активные катализаторы.

Влияние содержания Al в сплаве Ni—Al видно из данных табл. 29. Присутствие в сплаве Cu, P и некоторых других элементов оказывает вредное влияние на активность Ni и Co катализаторов.

Таблица 29

Влияние содержания Al в сплавном Ni—Al катализаторе на его активность

Соотношение Ni : Al	Температура синтеза, °С	Выход масла + бензин, мл/м ³
1 : 0,5	206	0
1 : 1	195	75
1 : 2	206	43
1 : 4	206	33

Из большого числа сплавных катализаторов наиболее подробно изучены катализаторы, состоящие из двух или трех металлов. Многокомпонентные сплавы, состоящие из четырех металлов, наиболее подробно изучены в СССР.

Результаты испытания различных сплавных катализаторов сведены в табл. 30. Из двухкомпонентных сплавов наибольшей активностью обладает, по данным Фишера, никель-алюминиевый. Замена никеля кобальтом вызывает снижение выхода продуктов на 42,5% (порядковые номера 1 и 5). Замена алюминия в кобальт-алюминиевом сплаве кремнием позволяет увеличить выход продуктов на 110% (порядковые номера 5 и 7). Причина более низкой активности Co-Al катализатора, чем Co-Si катализатора, по мнению Ф. Фишера, объясняется присутствием в этом сплаве алюминия. Подтверждение этому Фишер видит в том, что присадка к осажденному кобальтовому катализатору алюминия снижает его активность. Однако нами и Е. Н. Положенцевой показано, что при соответствующем приготовлении сплавного Co-Al катализатора при синтезе над ним можно получить выходы значительно большие, чем над Ni-Al катализатором. Наибольшей активностью обладает тройной катализатор Ni-Co-Si, над которым выход жидких углеводородов составляет около 96—100 мл/м³ (порядковый номер 18, табл. 30).

Снижение в активном катализаторе Ni-Co-Si содержания кремния и замена его алюминием вызывает снижение выхода жидких продуктов. Так, при замене алюминием только 5% Si выход жидких продуктов снижается на 14%, при замене 10% Si выход снижается на 44%, а при замене 25% Si, т. е. при составе катализатора Ni-Co-Si-Al (1 : 1 : 1 : 1), активность его приближается к нулю.

Испытанные Ф. Фишером трех- и четырехкомпонентные сплавы были мало активны. Детальные и более глубокие исследования, проведенные нами, А. П. Блюдовым и Е. Н. Положенцевой, А. Н. Башкировым, В. И. Каржевым, Е. А. Плохинской и др., позволили разработать высокоактивные сплавные катализаторы, которые по активности и по длительности работы почти не уступают осажденным катализаторам. В газе для синтеза жидких углеводородов над сплавными катализаторами соотношение CO : H₂ должно быть около 1 : 2; изменение соотношения Co : H₂ до 1 : 1 вызывает уменьшение выхода углеводородов на 28—35%.

Влияние объемной скорости на выход жидких углеводородов видно из кривых фиг. 28. Увеличение объемной скорости почти в четыре раза уменьшает выход жидких продуктов приблизительно на 74%; при этом содержание непредельных соединений в продукте возрастает.

Точно такая же картина наблюдается при синтезе над другими сплавными катализаторами. Таким образом, объемная скорость при синтезе над сплавными катализаторами должна быть около 80—100.

Так как кажущийся удельный вес готового сплавного катализатора равен ~ 4, а осажденного катализатора ~ 0,3—0,4, то

Сравнительная активность различных сплавных катализаторов

Катализаторы	Температура синтеза, °C	Контракция, %	Выход, мл/м ³ газа				вода	Иодное число углеродов
			масло	бензин	газоль	масло + бензин		
1. Двухкомпонентные сплавы:								
1) Ni-Al (1:1)	187	44,0	19	32	—	51	—	21,8
2) Ni-Al (1:0,46)	195	—	20	55	—	75	—	—
3) Ni-Al	—	—	—	—	—	140	—	—
4) Ni-Si (1:1)	204	76,5	26	34	—	60	188	18,0
5) Co-Al (1:1)	—	—	—	—	—	43	—	—
6) Co-Al	200	—	—	—	—	175 ¹	—	—
7) Co-Si	200	51,0	38	52	—	90	—	—
8) Fe-Al (1:1)	—	—	Не активный		—	—	—	—
9) Fe-Si (1:1)	—	—	Не активный		—	—	—	—
2) Трехкомпонентные сплавы:								
10) Ni-Al-Cu (9:10:1)	—	—	Мало активный			65	—	—
11) Ni-Al-Mn	—	—	—	—	—	53	—	—
12) Ni-Si-Mn (4,55:4,55:0,9)	210	61,9	28	25	—	53	138	38,5
13) Ni-Si-Al (5:4:1)	—	—	—	—	—	28	—	—
14) Ni-Si-Al (1:1:1)	—	—	Мало активный			—	—	—
15) Co-Al-Cu (4:4:1)	—	—	Не активный			—	—	—
16) Co-Si-Cu (9:9:1)	—	—	—	—	—	32	—	—
17) Ni-Fe-Al (1:1:2)	230	54,4	20	27	—	47	—	51,8
18) Ni-Co-Si (1:1:2)	198	55,0	40	56	—	96	—	—
3) Многокомпонентные сплавы								
19) Ni-Co-Si (1:1:2) + 10% Mn	—	—	—	—	—	88	—	—
20) Ni-Co-Mn-Si (24,5:24,5:2,0:49,0) ²	205	77,1	57	40	—	97	185	25,9
21) Ni-Co-Si (1:1:2) + 0,5% Cu	—	—	—	—	—	~95	—	—
22) Ni-Co-Si (1:1:2) + 1% Cu	—	—	—	—	—	86	—	—
23) Ni-Co-Si (1:1:2) + 10% Cu	—	—	—	—	—	74	—	—
24) Ni-Co-Si (1:1:2) + 2% Fe	—	—	—	—	—	82	—	—
25) Ni-Co-Si (1:1:2) + 4% Fe	—	—	—	—	—	63	—	—
26) Ni-Co-Si (1:1:2) + 8% Fe	—	—	—	—	—	31	—	—
27) Ni-Co-Si (1:1:2) + 16% Fe	—	—	—	—	—	8	—	—
28) «AC»	200	75,0	—	—	—	205 ¹	—	—
29) 14	190	86,0	106	44	78	150	224	—
30) 7349	180	86,0	76	50	90	126	218	—
31) 6277	185	72,0	60	40	90	100	206	—
32) 29	190	75,0	80	40	80	120	212	—

¹ С газолем.² Восстановлен при 200° С.

в одинаковых объемах этих катализаторов, очевидно, будет содержаться различное количество металла.

Это позволяет при применении сплавных катализаторов уменьшать объем контактного пространства.

По литературным данным при применении в лаборатории реакционной трубки для синтеза диаметром 14 мм и при объемной скорости около 100 предполагаемое уменьшение контактного пространства при применении сплавных катализаторов, возможно, составит около $\frac{1}{5}$ объема.

По устойчивости в длительной работе и по активности сплавные Ni и Co катализаторы почти не отличаются от аналогичных осажденных катализаторов.

Ф. Фишеру не удалось получить активный сплавной железный катализатор, однако исследования в этом направлении, проведенные в СССР, позволили разработать такой катализатор.

Некоторой отличительной особенностью сплавных катализаторов является их несколько большая устойчивость к действию сернистых соединений, чем устойчивость осажденных катализаторов.

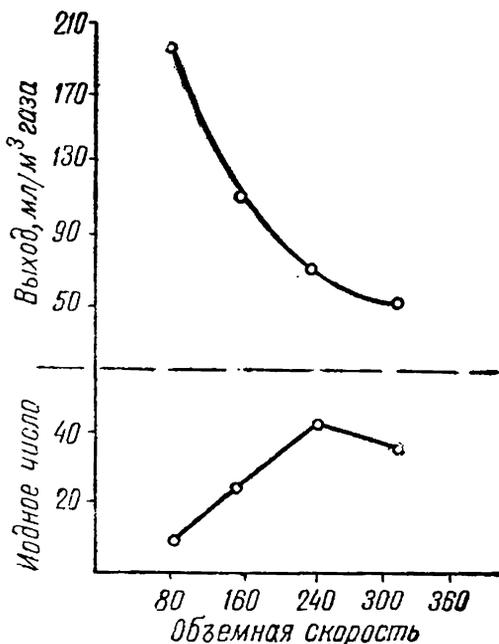
Несмотря на ряд преимуществ перед осажденными катализаторами (большая теплопроводность, возможность применения больших скоростей в связи с малым объемом и т. п.), сплавные катализаторы все же пока не нашли промышленного применения. До настоящего времени для этих катализаторов еще не разработаны дешевые методы регенерации Al при его выщелачивании.

Итак, рассмотренные материалы о катализаторах синтеза жидких углеводородов приводят к следующим основным выводам:

1. Для синтеза могут быть применены как осажденные, так и сплавные катализаторы, в состав которых входит несколько металлов или металлы с добавкой соответствующих окислов металлов.

2. Чистые Fe, Co и Ni не пригодны в качестве катализаторов синтеза жидких углеводородов, независимо от способа их приготовления.

3. Добавка к Co и Ni трудно восстанавливаемых окислов металлов, осаждение их из азотнокислых солей карбонатами, добавка носителя и последующее восстановление водородом при



Фиг. 28. Влияние объемной скорости на выходы продуктов и содержание в них непредельных соединений при синтезе на сплавном катализаторе.

350—450° С позволяют получать активные осажденные катализаторы: Co-ThO₂-MgO-кизельгур, Ni-Mn-Al₂O₃-кизельгур и т. п.

4. Сплавление Ni, Co, Fe с Al или Si и с другими металлами позволяет после выщелачивания получать активные катализаторы.

5. Добавка меди к осажденным железным и кобальтовым катализаторам позволяет снизить температуру их восстановления, а добавка к осажденному Fe-Cu катализатору других окисей и некоторых щелочей или солей щелочных металлов дает возможность получать активные катализаторы, восстанавливающиеся смесью CO и H₂ при температурах около 250° С.

6. Железные катализаторы с добавкой различных окислов металлов, восстанавливаемые при температуре до 840° С, активны только при синтезе под давлением. Эти катализаторы позволяют осуществлять синтез с значительно большей объемной скоростью и производительностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайнштейн Б. П. и Рапопорт И. Б., Труды ВНИГИ, вып. 1, 1948.
2. Каржавин В. А., Успехи химии, т. XVI, 3, 327, 1947.
3. Ключевин Н. А., Вольнов Ю. Н., ХТТ 4, 355, 1933.
4. Рапопорт И. Б., Блюдов А. П., Шевякова Л. С., Француз Е. М., ХТТ, 6, 221, 1935.
5. Рапопорт И. Б. и Положенцева Е. Н., ХТТ, 1, 64, 1938.
6. Рапопорт И. Б. и Положенцева Е. Н. Труды ВНИГИ, вып. 1, 1948.
7. Рубинштейн А. М., Прибыткова Н. А., Казанский Б. А. и Зелинский Н. Д. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 41, 1941.
8. Синтез жидкого топлива из окиси углерода и водорода, под редакцией Б. А. Казанского, с предисловием Н. Д. Зелинского, ГНТИ, 1940.
9. Сабастьян, Катализ в органической химии. Госхимиздат, 1932.
10. Татиевская Е. П., Журавлев М. Г. и Чуфарев Г. И., Известия АН СССР, № 8, 1235, 1949.
11. Юрьев С. Ф., см. Смителлс, Газы и металлы, Metallurgizdat, 1940.
12. Эйбус Я. Т., Успехи химии, 11, 1714; 12, 1801, 1938; ЖОХ, 16, 871, 1946, Успехи химии, № 1, 1950.
13. Эйбус Я. Т., Казанский Б. А. и Зелинский Н. Д. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 27, 1941.
14. Эйбус Я. Т., Федичкина Г. Л., Казанский Б. А. и Зелинский Н. Д., Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 34, 1941.
15. Anderson R., Krieger A., Seligman B., O'Neill N., Ind. Eng. Chem., 12, 1548, 1947.
16. Audibert E. a Raineu A., Ann. Comb. ligudies, 3, 267, 1928; 8, 757, 1933.
17. Eckell, Zt. Elektrochem., 39, 433, 1933.
18. Lane I. C. и Well B. H., Petroleum Ref., № 9, 97, 1946.
19. Lefebure H. и Le Clere G., Compt. rend. Acad. Sci., 203, 1378, 1936; 207, 1099, 1938.
20. Riesz, C., Lister F., Smith L., Komarewsky V., Ind. Eng. Chem. 718, 1948.
21. Storch. H. H., Chemical Ing. Progress, 44, № 6, 469, 1948.
22. Hall C., Ind. Chemist. and Chemie Manufacture 163, 1949.
23. Fischer F., Koch H., Br. Chemie, 13, 61, 1932.
24. Fischer F., Br. Chemie, 11, 489, 1930.
25. Fischer F., Meyer K., Br. Chemie, 67, 253, 1937.

Глава V

РАЗЛИЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗА

То или иное направление процесса синтеза из окиси углерода и водорода, т. е. получение при синтезе либо смеси алканов и алкенов, либо преобладающего количества твердых алканов, либо изоалканов, либо цикланов, либо спиртов, альдегидов и других кислородсодержащих соединений, зависит от катализатора и условий процесса (температуры, давления и т. п.).

Рассмотрение каждого из условий ведения синтеза в отдельности дает возможность установить только некоторые принципиальные положения процесса.

Поэтому после краткого изложения основных положений, характеризующих роль температуры и давления, в дальнейшем при изложении каждого из направлений синтеза все эти факторы рассматриваются в совокупности.

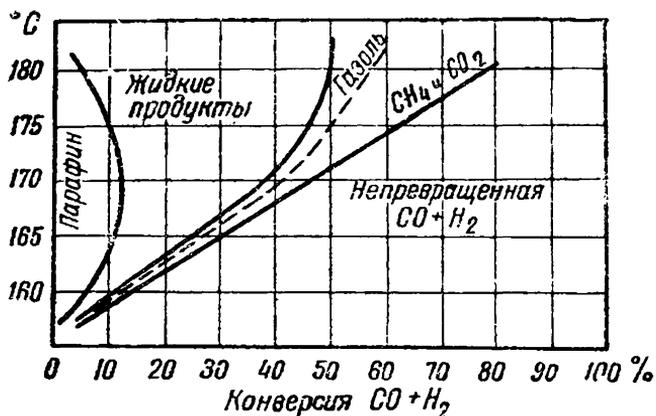
1. Влияние температуры и давления

В зависимости от применяемых катализаторов температура синтеза колеблется в пределах 160—340° С. Над кобальтовыми и никелевыми катализаторами синтез протекает при температуре 160—200° С, над железо-медными при 190—250° С, а над железными катализаторами, не содержащими меди, при 260—340° С.

При повышении температуры синтеза выход жидких углеводородов над катализаторами каждой из этих групп (в пределах указанных температур) повышается. Для примера на фиг. 29 приводятся данные о влиянии температуры на синтез углеводородов при атмосферном давлении над катализатором Co-ThO₂-кизельгур. Как видно из этих данных, с повышением температуры увеличивается глубина превращения СО, возрастает выход жидких продуктов, газа и газообразных углеводородов и уменьшается количество непревращенной СО + Н₂.

Для получения максимальных выходов каждого продукта требуется соответствующая температура. Так, например, для получения максимальных выходов парафина температура синтеза должна быть около 170° С, а для получения максимального выхода жидкого продукта температура должна быть повышена до 180—185° С.

Повышение температуры выше предела, указанного для каждой группы катализаторов, влечет уменьшение выходов жидких продуктов и увеличение выходов метана и углекислоты. Например, при Co-ThO₂-кисельгур катализаторах повышение температуры до 300° С влечет изменение направления синтеза в сторону образования метана и углекислоты.

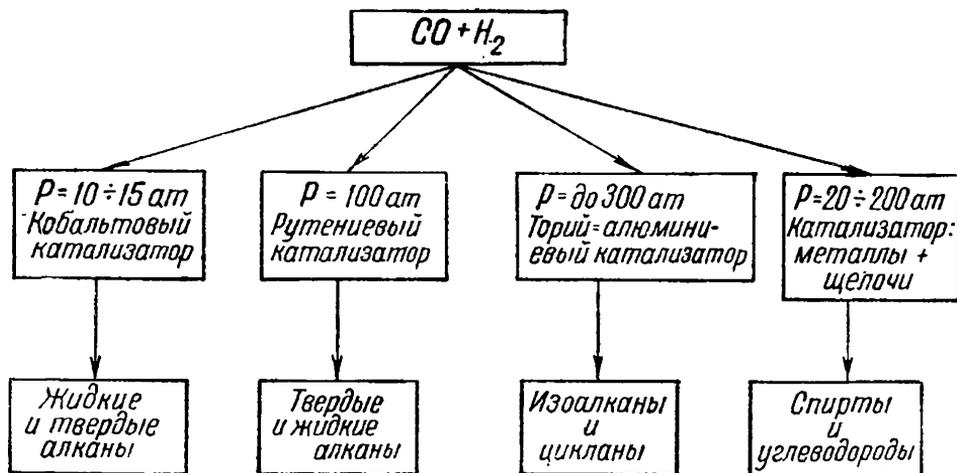


Фиг. 29. Влияние температуры на синтез углеводородов над Co-ThO₂ катализатором при атмосферном давлении.

При синтезе с железными катализаторами повышение температуры выше указанного предела приводит к образованию CO₂ с одновременным отложением углерода по уравнению



Тот или иной химический состав продуктов синтеза в большой степени зависит от катализатора и условий ведения процесса, т. е. температуры и давления. Однако можно полагать, что для получения углеводородов с прямой цепью



Фиг. 30. Возможные направления синтеза в зависимости от применяемых давлений и катализаторов.

(алканов, алкенов) необходимая температура синтеза при атмосферном давлении находится в интервале 170—220° С.

Повышение давления меняет направление реакции синтеза. В зависимости от давления и применяемых катализаторов синтез может быть направлен в сторону получения различных продуктов либо с преобладанием твердых углеводородов нормального

строения, либо с получением смеси алканов и алкенов с кислородсодержащими веществами, либо в сторону получения углеводородов с разветвленной цепью (изоалканов), либо в сторону получения спиртов и т. д. Температуры для синтеза различны. Например, синтез изоалканов протекает при $400\text{--}450^\circ\text{C}$, спиртов — при $300\text{--}400^\circ\text{C}$, ароматических углеводородов — при $450\text{--}480^\circ\text{C}$ и т. д.

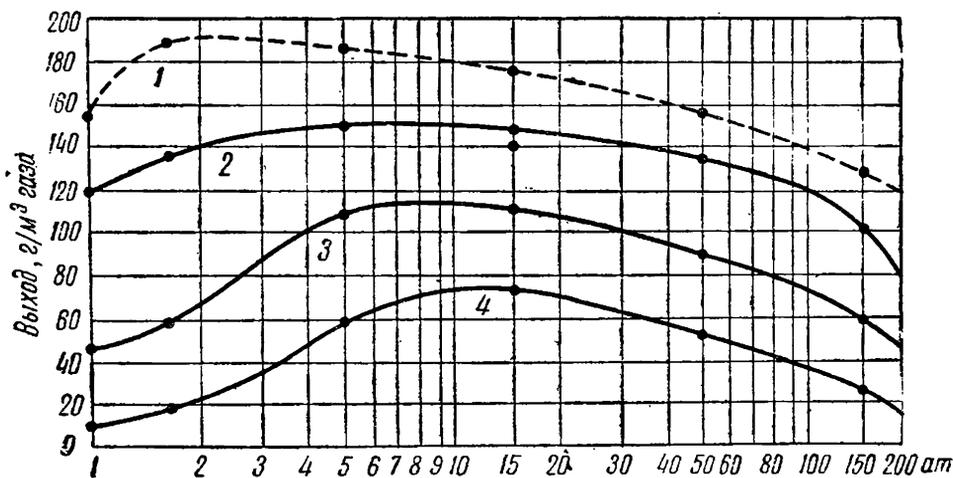
На фиг. 30 приведены общие возможные направления синтеза. Некоторые из них уже осуществлены в промышленности, как, например, синтез жидких и твердых алканов и алкенов, другие еще только разрабатываются в лабораториях.

К рассмотрению каждого из этих направлений мы и переходим

2. Синтез алканов и алкенов

Синтез смеси алканов и алкенов может быть осуществлен как при атмосферном, так и под повышенным давлением.

Здесь рассматривается главным образом влияние давления на процесс синтеза алканов над кобальтовым катализатором и для сопоставления даются новые данные о синтезе над железо-медным катализатором.



Фиг. 31. Выходы продуктов синтеза над катализатором Co-ThO_2 -кизельгур в зависимости от давления.

1 — газообразные углеводороды; 2 — бензин; 3 — масло; 4 — парафин.

Еще в 1936 г. было показано, что применение невысокого давления — порядка $5\text{--}15\text{ ат}$ — при синтезе над катализатором Co-ThO_2 -кизельгур увеличивает выход жидких и твердых продуктов и удлиняет срок службы катализатора.

В табл. 31 и на фиг. 31 приведены выходы углеводородов при давлениях от $1,5$ до 150 ат . Эти данные, характеризующие четырехмедельную непрерывную работу катализатора, показывают, что общий выход жидких углеводородов возрастает с увеличением давления до 5 ат , а выход твердых алканов увеличивается при

повышении давления до 15 ат. Дальнейшее увеличение давления сверх 15 ат приводит к падению общего выхода продуктов, уменьшению выхода парафина и увеличению в продуктах реакции количества кислородсодержащих соединений.

Таблица 31

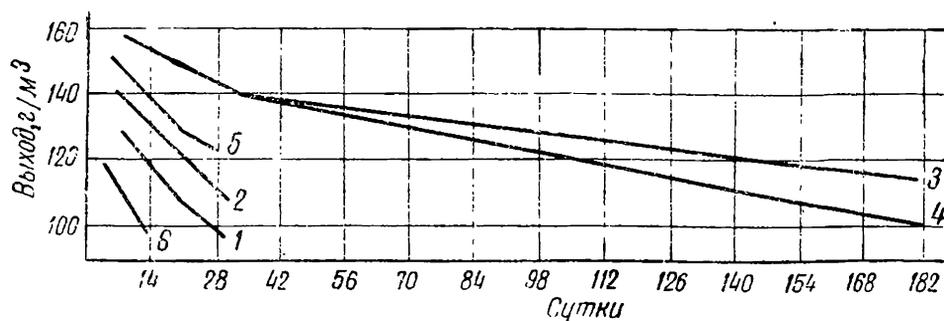
Выходы углеводородов при различных давлениях над катализатором Co-ThO₂-кнзельгур при длительности пробега 28 суток

Давление, ат	Общий выход твердых и жидких углеводородов, г/м ³	Парафин, г/м ³	Масло, кипящее выше 200° С, г/м ³	Бензин, кипящий ниже 200° С, г/м ³	Газообразные углеводороды, г/м ³
0	117	10	38	69	39
1,5	131	15	43	73	50
5	150	60	51	39	33
15	145	70	36	39	33
50	138	54	37	47	21
150	104	27	34	43	31

Результаты длительного испытания этого катализатора, приведенные на фиг. 32, показывают, что при давлениях 5 и 15 ат через 182 суток непрерывной работы суммарный выход продуктов составлял соответственно 118 и 102 г/м³ газа, в то время как уже через 28 суток непрерывной работы при 150 ат и атмосферном давлении выход составил только ~ 100 г/м³ газа.

При давлениях 1,5 и 50 ат выходы продуктов через 28 суток были выше 100 г.

Падение выходов продуктов в случае осуществления синтеза при атмосферном давлении или под давлением 1,5 и 50 ат за 28 суток непрерывной работы составляет около 20—24%, в то время как при давлениях 5 и 15 ат за тот же период времени это падение составляет 12%.



Фиг. 32. Влияние давления на активность и длительность работы катализатора Co-ThO₂-кнзельгур.

1 — атмосферное давление; 2 — давление 1,5 ат; 3 — давление 5 ат; 4 — давление 15 ат; 5 — давление 50 ат; 6 — давление 150 ат.

Синтез под средним давлением ведется при объемной скорости около 80—100. Увеличение объемной скорости приводит к снижению выходов продукта и изменению его фракционного состава. На это было указано еще в одной из первых работ по синтезу над катализатором Co-ThO_2 -кизельгур под давлением 10,5 ат.

Некоторые данные из этой работы, подтверждающие сделанные выше выводы, приведены в табл. 32.

Таблица 32

Влияние объемной скорости на процесс синтеза над катализатором Co-ThO_2 -кизельгур

Давление, ат	Скорость газа, л/г Со в час	Кон-тракция, %	Выход продукта, г/м ³ газа	Содержание в продуктах, %		
				C_3-C_4	жидких углеводов	твердых парафинов
10,5	0,20	—	190	8	44	48
10,5	2,00	—	144	13	73	14
15,4	1,15	74	101*	—	—	—
15,4	2,25	60	85*	—	—	—
15,4	3,60	48	60*	—	—	—
15,4	10,00	16	16,5*	—	—	—

* Без бензина.

Применение повышенных температур при больших объемных скоростях не оказывает положительного влияния и приводит к повышенному образованию метана.

С возрастанием объемной скорости при одинаковых температурах выходы падают, а в продуктах реакции увеличивается содержание алкенов. При низких объемных скоростях активность катализатора снижается и может быть восстановлена только путем повторной обработки водородом при 400° С.

При невысоких объемных скоростях и при осуществлении синтеза в две ступени выходы продуктов могут составить около 82—90% теоретических.

Более поздние исследования условий синтеза над катализатором Co-ThO_2 - MgO -кизельгур при 10 ат показали, что в случае применения синтез-газа состава $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ глубина превращения CO в жидкие и твердые углеводороды на 10% выше, а скорость «разрушения» катализатора на 30—50% ниже, чем в случае синтеза при атмосферном давлении.

Длительность работы катализатора Co-ThO_2 - MgO -кизельгур при среднем давлении возрастает до 8 мес. вместо 4—5 мес. при атмосферном давлении. При одноступенчатом синтезе и при давлении около 10,5 ат общий выход продуктов составляет около 150 г/м³ газа, из них жидких и твердых ~86%.

Попытка увеличить длительность работы катализатора путем периодической обработки его водородом при температуре синтеза не дала положительного результата.

Существенное влияние на выходы продуктов, их фракционный состав и содержание алкенов во фракции, кипящей до 150° С, оказывает соотношение СО и Н₂ в исходном газе. С уменьшением содержания водорода в газе уменьшаются выходы продуктов синтеза и увеличивается содержание алкенов во фракциях, кипящих до 150° С (табл. 33) и содержание твердых алканов (парафинов).

Таблица 33

Влияние состава газа на выходы и фракционный состав продукта

Катализатор Со-ThO₂-MgO-кизельгур. Давление — 10 ат. Температура 192—194° С

Соотношение СО : Н ₂	Общий выход углеводородов, г/м ³	Распределение основных фракций, %				Содержание алкенов во фракции, кипящей до 150° С, %
		бензин, кипящий до 150° С	фракция, кипящая при 150—200° С	фракция, кипящая при 250—310° С	парафин	
1 : 2	158,6	23,6	14,7	27,5	34,2	7,6
1 : 1,65	157,2	20,6	15,4	26,0	38,0	25,9
1 : 1,42	146,8	20,5	11,5	26,4	41,6	37,6
1 : 1,10	136,9	12,8	11,8	22,4	53,0	53,6

Следовательно, и при синтезе под давлением 10 ат применение газа, близкого по составу к водяному газу, позволяет получать продукт с высоким содержанием алкенов, пригодный для дальнейших синтезов альдегидов, спиртов и т. п.

Наиболее высокая степень превращения окиси углерода в жидкие и твердые продукты достигается при применении синтез-газа, содержащего СО и Н₂ в соотношении 1 : 1,5. Выход продукта в течение первых нескольких недель работы составляет 145—150 г/м³ газа.

В промышленных условиях при применении синтез-газа, содержащего СО и Н₂ в соотношениях от 1 : 1,5 до 1 : 1,8, выход продуктов от С₃ и выше составляет около 150 г/м³.

Средний состав продуктов синтеза, получаемый при соотношении СО : Н₂ = 1 : 2, над катализатором Со-ThO₂-кизельгур, приведенный в табл. 34, показывает, что при среднем давлении продукты синтеза содержат меньше алкенов и больше твердых алканов.

Состав продуктов синтеза при различном давлении

Давление	Состав продуктов синтеза, %				
	C ₁	C ₃ + C ₄	Углево- дороды, кипящие до 200° С	Углево- дороды, кпящие от 200 до 300° С	Твердые парафины
Атмосферное .	18	11	43 (алкенов 35)	20 (алкенов 11)	8
10 ат	14	6	33 (алкенов 18)	26 (алкенов 9)	21

Образование метана, пропана и бутана при синтезе под давлением примерно на 30—31% меньше, чем при атмосферном давлении.

Кроме кобальтовых катализаторов для синтеза под средним давлением, как уже указывалось, пригодны также железные и железо-медные катализаторы с различными добавками окислов металлов и щелочей.

Никелевые катализаторы не пригодны для синтеза под давлением, так как СО с Ni образует летучий карбонил никеля.

Результаты испытания различных железо-медных катализаторов, разработанных в Германии, в сопоставлении с катализаторами Со-ThO₂-MgO-кизельгур приведены в табл. 35. Только три катализатора выдержали девяностосуточное испытание, а остальные приходилось перегружать через различные промежутки времени вследствие образования кокса, отложения углерода и т. п.

Длительное испытание образцов различных катализаторов позволило установить, что при синтезе над железо-медными катализаторами средние выходы продуктов на 18% ниже, чем над кобальтовым катализатором.

Над железо-медным катализатором, разработанным в СССР, средние выходы на 7—10% ниже, чем над кобальтовым катализатором.

В продуктах синтеза над железо-медным катализатором содержится больше алкенов, чем в продуктах, полученных при синтезе над кобальтовым катализатором.

Содержание твердого парафина в трех образцах продуктов, полученных при синтезе над железо-медными катализаторами, на 22—100% выше, чем в продуктах синтеза над кобальтовыми катализаторами. Синтез над остальными катализаторами дает выходы парафина, меньшие или близкие к выходу над катализатором Со-ThO₂-MgO-кизельгур.

Результаты испытания железных и кобальтовых

Для железо-медных катализаторов длительность испытания — 90 суток.
с содержанием $\sim 12\%$

Катализатор	Условия восстановления	Кажущ. плотность, $г/см^3$	Объемная скорость	Превращение CO, %
Co-ThO ₂ -MgO-кизельгур	При 450° С водородом	—	80—100	80—88
Fe-Cu (100 : 1) + 1% K ₂ CO ₃ . . .	При 325° С смесью CO : H ₂ в соотношении 1 : 2	1,02	109	85
Fe-Cu (100 : 10) + K ₂ CO ₃ + + SiO ₂ + носитель	Водородом	0,79	107	88
Fe-Cu-Zn (100 : 10 : 10) + + 1% K ₂ CO ₃	При 245° С водяным газом или при 225° С водородом или смесью CO : H ₂ 1 : 2	1,37	111	77
Сплавной Fe-Cu-Al	При 500° С водородом	2,27	115	81
Fe-Cu (100 : 5) + 0,25% K ₂ CO ₃ + + SiO ₂ + носитель кизельгур (катализатор : носитель = 1 : 1)	Водородом	0,44	104	70
Fe-Cu (100 : 5) + 1% K ₂ CO ₃ + + носитель доломит	При 300—400° С водородом или при 245° С водяным газом	0,68	104	62

* Цифры, приведенные в скобках, характеризуют содержание акленов

катализаторов при 200—225° С и давлении 10 ат

Объемные скорости 105—110. Состав синтез-газа CO:H₂—1:1,25
инертных примесей (испытание проводилось на пилотных установках)

Выходы, г/м ³			Состав продуктов в % вес.							Выход C ₅ и выше с 1 м ³ катализатора, кг/час
максимальный	средний	парафин	дизельное топли- во C ₁₁ —C ₁₈	бензин C ₅ —C ₁₀	C ₃ + C ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₄	спирты C ₁ —C ₃	
150	—	21,00	26,0 (9)*	28,0 (18)	8,0	12,0			~5,0	~ 10
143	125	18,1 (2)	14,2 (15)	25,0 (48)	19,8 (53)	0,09	7,8	8,0	6,1	10,9
142	124	35,2 (13)	13,2 (39)	19,4 (51)	12,2 (66)	2,7	2,6	5,6	9,1	11,6
141	108	43 (11)	16,3 (47)	17,6 (67)	10,6 (76)	2,2	2,3	3,8	4,2	10,8
144	117	21 (12)	11,2 (45)	25,4 (59)	18,6 (71)	2,8	4,9	9,0	7,1	10,9
147	103	25,6 (8)	12,8 (23)	22,2 (44)	14,5 (62)	2,2	4,4	7,0	11,3	8,8
168	104	13 (2)	13,5 (19)	29,6 (48)	21,5 (53)	0,7	8,1	8,1	5,4	8,5

в этой фракции.

В воде, получаемой при синтезе над железо-медными катализаторами, содержатся спирты, кислоты, альдегиды и другие кислородсодержащие вещества. Содержание кислородных соединений составляет 5—11%.

С повышением объемной скорости при синтезе над железо-медными катализаторами выходы продуктов синтеза снижаются. Так, например, повышение объемных скоростей на 50—55% вызывает снижение выходов продуктов на 20—24%.

Температура синтеза над железо-медными катализаторами 200—240° С, причем реакция идет с образованием воды и CO_2 .

Количество воды, образующейся при синтезе, составляет около 40—50% количества жидких продуктов (масло + бензин), т. е. почти в два раза меньше, чем при синтезе над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур. Уменьшение выхода воды при синтезе над железо-медными катализаторами является результатом взаимодействия образующихся водяных паров с окисью углерода, т. е. протеканием реакции конверсии.

Нужно отметить, что железо-медные катализаторы еще нигде не нашли практического применения, а между тем применение их для процессов, идущих со стационарными катализаторами, представляет известный интерес. Например, весьма интересным может оказаться сочетание работы двух катализаторов — железо-медного и кобальтового, загруженных в самостоятельные реакторы, работающие последовательно.

При такой работе, как отмечается в одном из патентов, температура синтеза над железо-медными катализаторами должна быть снижена. Реакция конверсии будет протекать менее глубоко, но достаточно эффективно для того, чтобы вести синтез с железо-медными катализаторами на водяном газе. Соотношение $\text{CO} : \text{H}_2$ в газе, получающемся после синтеза над этими катализаторами, будет близко к соотношению, необходимому для синтеза над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур, что позволит, дополнительно пропуская этот газ над кобальтовым катализатором, увеличить глубину переработки окиси углерода.

3. Синтез твердых алканов

Синтез, направленный в сторону получения продуктов с преобладающим содержанием высокомолекулярных алканов, осуществляется при температуре $\sim 195^\circ \text{C}$ и под давлением 100 ат над рутениевым катализатором.

Рутениевый катализатор готовится путем смешения порошкообразного рутения с KOH и KNO_3 в соотношении 1 : 10 : 1. Азотнокислый калий рекомендуется вводить постепенно, маленькими порциями. Реакцию необходимо вести в серебряном тигле при постоянном перемешивании.

После окончания реакции рутенат калия растворяют в воде и переводят в двуокись рутения путем восстановления метиловым спиртом. Осадок двуокиси рутения промывают водой и высуши-

вают при 110° С. Получаемый таким образом катализатор является весьма активным.

Влияние давления в пределах от 15 до 1000 *ат* при синтезе над рутениевым катализатором видно из данных, приведенных в табл. 36. Эти данные показывают, что контракция и выход жидких и твердых углеводородов растут с повышением давления; одновременно при этом снижается температура синтеза.

Наибольшие выходы жидких и твердых углеводородов при различных давлениях получаются при температуре 200—220° С. Так, например, при давлении 30 *ат* выход жидких продуктов составляет 61 *г/м³* газа и 36% всего СО превращается в жидкие и твердые продукты; при 50 *ат* выход жидких продуктов составляет 83 *г/м³* и уже 47% всего СО переходит в жидкие и твердые продукты. В получаемых продуктах содержится твердых алканов 57%.

При давлении 100 *ат* выход составляет 106 *г/м³* и 66% всей СО переходит в жидкие и твердые продукты, а в полученных продуктах содержится уже до 68% твердых алканов.

При длительном синтезе над этим катализатором при оптимальных условиях получается жидких и твердых углеводородов около 140—160 *г/м³* в пересчете на идеальный газ и газоля от 5 до 10 *г/м³*.

Около 65% от суммы жидких и твердых углеводородов приходится на долю твердых алканов с температурой плавления 118—119° С, из которых экстракцией может быть выделен парафин с температурой плавления 132° С. Парафины с температурой плавления 117—132° С имеют средний молекулярный вес от 7000 до 9000.

Изучение влияния повышения давления от 100 до 1000 *ат* на синтез углеводородов над рутениевым катализатором показывает, что с повышением давления температура синтеза снижается — при давлении 1000 *ат* синтез протекает уже при 140° С.

С повышением температуры при этом давлении выходы жидких и твердых продуктов возрастают и при 200° С достигают 133 *г/м³* газа, что в пересчете на идеальный газ составляет около 164 *г/м³*. Содержание твердых алканов в продуктах синтеза составляет около 75%.

В случае синтеза при 100 *ат* уже при температуре 220° С выход составляет 132 *г/м³*, с повышением температуры до 280° С выход жидких продуктов равен ~ 100 *г/м³* и контракция ~ 77%; дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выходов продуктов и небольшому снижению контракции. При температуре выше 360° С происходит образование метана, контракция остается постоянной и близкой к 64%.

Для наглядности на фиг. 33 приводятся данные по изменению состава продуктов синтеза в зависимости от давления. На фигуре с одной стороны оси ординат отложен баланс по углероду, с другой выходы в *г/м³* газа, а по оси абсцисс давление в *ат* (последнее дается в логарифмической сетке).

Выход твердых алканов при синтезе под давлением 1000 атм в 1,6 раза больше, чем выход их при давлении 100 атм. Кроме того, алканы, получаемые при экстракции катализатора фракцией синтина, имеют температуру плавления 132—133° и молекулярный вес около 23 000.

При уменьшении объемной скорости вдвое под давлением 100 атм и при температуре 200° С выход жидких и твердых продуктов в пересчете на идеальный газ составляет 177 г/м³, а с учетом газового бензина — около 192 г/м³, что составляет ~92% теоретического выхода. Твердых алканов при этих условиях синтеза получается около 64% от общего выхода продукта, т. е. 123 г/м³ газа.

Катализатор при этих условиях синтеза весьма активен; в течение шести месяцев заметного снижения активности катализатора не наблюдается. Получаемые при синтезе алканы имеют различную точку плавления и различный молекулярный вес.

Алканы со столь высокой температурой плавления являются церезинами и благодаря своим высоким диэлектрическим свойствам представляют значительную ценность для ряда отраслей промышленности.

До настоящего времени в промышленности синтез таких алканов с применением высоких давлений и рутениевого катализатора не осуществлен.

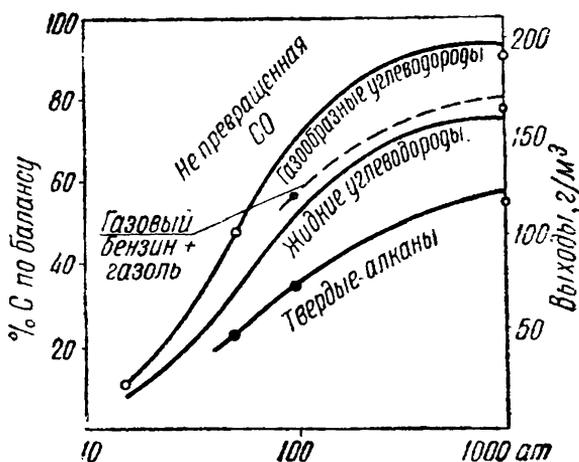
4. Синтез изоалканов и циклических углеводородов

При повышении давления до 30—300 атм и применении катализаторов, состоящих из окиси тория или окиси тория и окиси алюминия, синтез может быть направлен в сторону получения изоалканов или циклических углеводородов.

а) Синтез изоалканов

Никелевые катализаторы непригодны для синтеза изоалканов. При синтезе над кобальтовыми катализаторами во фракции С₄ получается около 10%, а над железными около 15% изобутана и изобутена.

Во фракциях С₅, С₆, С₇ и С₈, полученных над кобальтовым катализатором при атмосферном давлении, содержатся изоалканы.



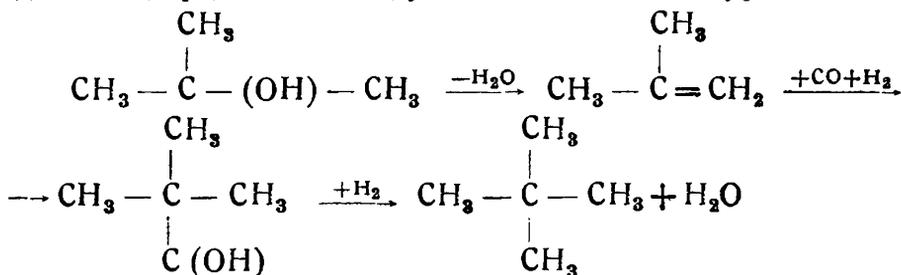
Фиг. 33. Выходы продуктов при температуре 180° С и давлении от 15 до 1000 атм.

В этих же фракциях, полученных при синтезе над кобальтовым или железным катализатором под давлением, по данным некоторых исследователей, также содержатся изоалканы.

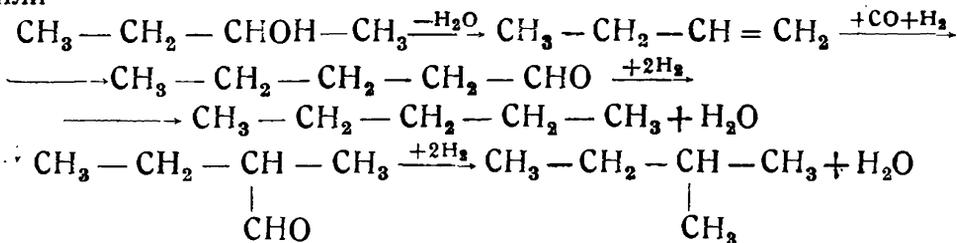
Применение высоких температур и высоких давлений при синтезе в присутствии железных катализаторов, по данным отдельных исследователей, не увеличивает содержание изоалканов.

По мнению других, тот или иной выход изо соединений зависит от состава железного катализатора и условий синтеза.

Предварительные исследования позволяют предполагать, что для синтеза изоалканов наиболее пригодны катализаторы, в состав которых входят вещества, способные дегидратировать спирты, так как синтез, по видимому, идет через промежуточное образование спиртов, с последующим их дегидратированием и взаимодействием образующихся непредельных углеводородов с окисью углерода и водородом по следующим возможным уравнениям:



или



Наличие спиртов в продуктах синтеза доказано в случае применения для синтеза железо-медных катализаторов, активированных различными щелочными добавками, а также в случае применения железных смешанных катализаторов, в состав которых входят, например окись цинка, окись алюминия и т. п. Наличие спиртов также доказано и в случае применения для синтеза окиси тория, или окиси тория и окиси алюминия, или окиси цинка и окиси алюминия и др.

На фиг. 34 и 35 показано влияние давления и температуры на характер продуктов, получаемых при синтезе над однокомпонентным катализатором, состоящим из ThO_2 .

Наиболее активным из перечисленных катализаторов является $\text{ThO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1 : 4). Увеличение содержания Al_2O_3 в смеси от 20 до 40% вызывает увеличение выхода метана. Добавка к катализатору $\text{ThO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1 : 4) от 1,0 до 1,5% поташа повышает общий выход продуктов.

Обычно рекомендуется готовить смешанный $\text{ThO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

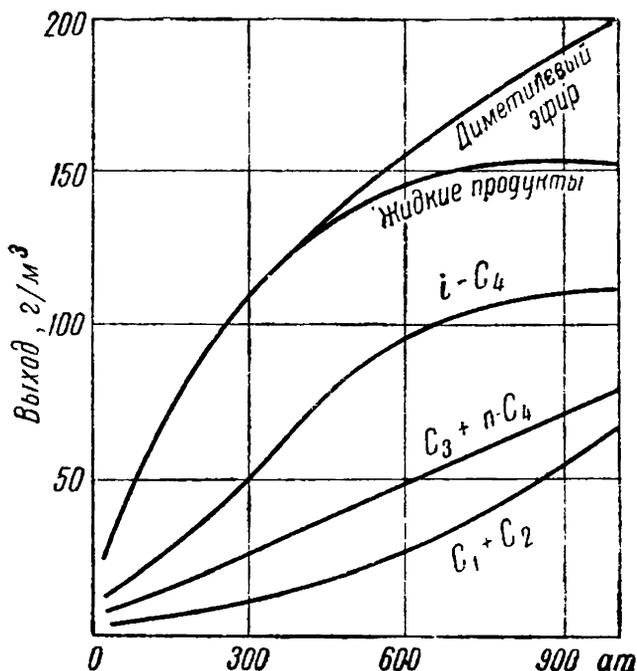
катализатор осаждением кипящих растворов нитратов кипящим раствором карбоната натрия такой концентрации, которая обеспечивает их осаждение в стехиометрических соотношениях (одна часть ThO_2 и четыре части Al_2O_3).

После промывания и сушки катализатор дробят до величины частиц 2—4 мм.

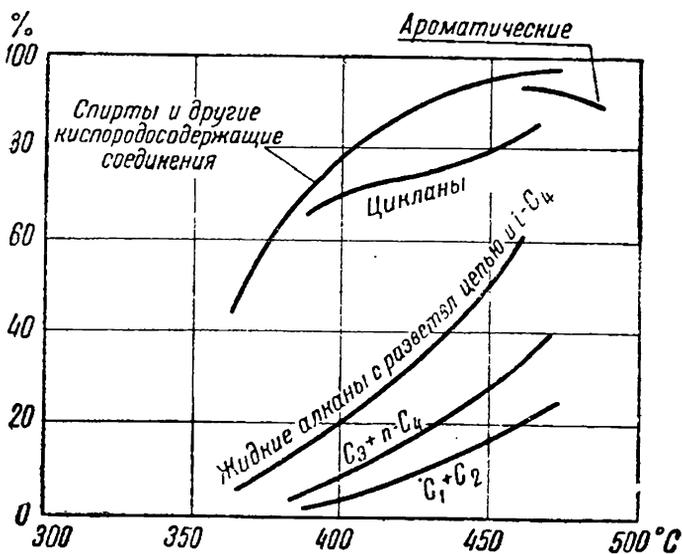
Торий - алюминиевый катализатор можно также готовить путем отдельного высаживания азотнокислого тория поташем, а азотнокислого алюминия, предварительно переведенного в алюминат натрия, серной кислотой. При действии серной кислоты на алюминат натрия осаждается гидрат окиси алюминия. Оба осадка раздельно промывают, смешивают в мокром виде, высушивают при 100°C и измельчают до той же крупности зерна.

Катализатор, состоящий из окиси цинка и окиси алюминия, готовят таким же образом, с той лишь разницей, что смешанный в эквимолекулярных количествах раствор нитратов добавляют к раствору карбонатов. Осадок промывают, сушат и дробят.

В литературе имеются указания также и на осаждение смеси нитратов цинка и алюминия, нагретых до кипения, раствором карбоната натрия.



Фиг. 34. Влияние давления на процесс синтеза над катализатором ThO_2 .



Фиг. 35. Влияние температуры на процесс синтеза над катализатором ThO_2 .

Осадок отмывают и высушивают 12 часов при 110° С, а затем нагревают при 300° С в течение 2—3 часов. Можно осаждают отдельно нитраты и после промывания смешивать. В этом случае рекомендуется гидроокись алюминия получать осаждением алюмината натрия серной кислотой или углекислым газом.

При работе с $\text{ThO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатором на его поверхности отлагается углерод, что снижает активность катализатора.

На катализаторе, состоящем из окиси цинка и окиси алюминия, отлагается значительно меньше углерода, и он в связи с этим более пригоден для синтеза, хотя выход продуктов при синтезе над этим катализатором меньше; в жидких продуктах реакции содержится около 10% спиртов.

Наиболее целесообразно вести синтез изоуглеводородов над $\text{ThO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатором при давлении 300 ат и температуре от 420 до 450° С. С уменьшением давления выход продуктов уменьшается. При давлении 30 ат синтез идет, но с меньшими выходами продуктов; при атмосферном давлении синтез не протекает. Повышение давления сверх 300 ат вызывает повышение выхода кислородсодержащих веществ, при 1000 ат основным продуктом является диметиловый эфир.

При температуре ниже 450° С увеличивается выход спиртов и ненасыщенных углеводородов, но при этом уменьшается отложение углерода на поверхности катализатора. Повышение температуры (выше 450° С) приводит к образованию цикланов с одновременным значительным отложением углерода на поверхности катализатора.

В газе для синтеза должно быть соотношение $\text{CO} : \text{H}_2 = 1,2 : 1$. Повышение содержания водорода вызывает увеличение количества образующегося метана. Понижение содержания водорода влечет уменьшение общего выхода жидких продуктов.

Объемная скорость при синтезе колеблется от 500 до 1000. По данным отдельных исследователей, увеличение объемной скорости выше 1000 приводит к снижению выходов продукта, но при этом увеличивается содержание спиртов.

Заслуживает внимания факт малого влияния содержащейся в газе серы на активность катализатора, хотя максимально допустимое количество серы в газе не установлено.

При синтезе над $\text{ThO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1 : 4) катализатором с добавкой K_2CO_3 , при температуре 450° С и давлении 300 ат (соотношение $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$) общий выход продуктов от C_3 и выше составляет 120—130 г/м³ газа. Продукт содержит алкены.

Фракционный состав продуктов синтеза:

C_3	15,4 — 16,6%
C_4 (до 90% <i>i</i> - C_4H_{10})	38,5 — 67,5%
C_5 (до 97% <i>i</i> - C_5H_{12})	23,0 — 50,0%
$\text{C}_6 + \text{C}_7 + \text{C}_8$	незначительное количество

Во фракции C_6 после гидрирования содержатся: 2,2-диметилбутан—3%, 2,3-диметилбутан—47%, 2-метилпентан—31%, 3-метилпентан—16% и метилциклопентан—3%; *n*-гексан отсутствует.

Получаемые углеводороды с четырьмя углеродными атомами пригодны для процесса алкилирования, а с пятью атомами углерода могут быть непосредственно использованы как высокооктановые компоненты моторных топлив.

Кроме углеводородов при синтезе получают также спирты, количество которых доходит до 10% от общего содержания углеводородов. В спиртах установлено наличие метанола и изобутанола.

Отходящий газ синтеза содержит CO_2 до 30%, CH_4 до 10%, CO и H_2 до 50% и остаток N_2 до 10%.

б) Синтез циклических углеводородов

Для синтеза ароматических углеводородов из CO и H_2 были применены катализаторы, в состав которых входили окиси хрома, молибдена и тория с добавками 5—10% поташа. Добавка поташа имеет целью уменьшение отложения углерода, хотя при этом наблюдается некоторое снижение активности катализатора.

Синтез над этими катализаторами при давлении 30 ат и температуре около 500° С в случае соотношения в газе $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ дает выход жидкого продукта около 8—10 г/м³ газа. Около 50% этих продуктов составляют ароматические углеводороды, состоящие из алкилбензолов, среди которых установлено наличие толуола и ксилола; остальные 50% состоят из цикланов, которые детально не исследовались. Обратный газ синтеза содержит значительное количество метана.

Эти синтезы пока еще не вышли из стадии лабораторных исследований. В некоторой степени эти реакции протекают при синтезе над псевдожидкими железными катализаторами, так как в получаемом продукте не только содержится значительное количество алкенов, но также содержатся изоалканы и ароматические углеводороды.

5. Синтез кислородсодержащих продуктов и углеводородов

Первые попытки синтеза в этом направлении из окиси углерода и водорода под высоким давлением относятся к 1913 г., когда было показано, что при гидрировании окиси углерода водородом под высоким давлением в присутствии церия, хрома, кобальта, марганца, молибдена, цинка, осмия, палладия и других веществ или в присутствии их окислов или соединений образуются продукты, состоящие из кислородных соединений и углеводородов.

Процесс протекает при температурах 360—420° С под давлением 120—150 ат. Положительную роль в этом процессе оказывают также карбиды металлов. Действие катализаторов усиливается при добавке к ним щелочей (KOH , K_2CO_3 и т. п.).

Продуктами реакции при пропускании CO и H_2 над этими катализаторами являются жидкие и газообразные углеводороды. Жидкий продукт реакции состоит из двух слоев: верхний почти исключительно состоит из углеводородов, а нижний — из кисло-

родсодержащих продуктов. В верхнем слое содержится около 66% насыщенных и 33% ненасыщенных углеводов. В состав кислородсодержащих веществ нижнего слоя входят спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и т. д.

В настоящее время эти данные имеют в основном историческое значение, но они впервые показали, что окись углерода может служить сырьем для синтеза различных органических продуктов.

Более поздние работы, проведенные в 1923—1925 гг., показали, что при применении высокого давления из смеси окиси углерода и водорода в присутствии катализаторов получают главным образом кислородсодержащие продукты; углеводороды получают в небольших количествах. Так, например, из смеси CO и H_2 в соотношении до 1 : 2 в присутствии железных стружек, обработанных поташем при 100—150 *at* и температуре 400—450° С, получается продукт, состоящий главным образом из кислородсодержащих соединений, с очень небольшим содержанием углеводов (около 2%).

Щелочи оказывают весьма существенное влияние на активность железных стружек. Поэтому специально изучался вопрос влияния различных щелочей на выход жидких продуктов. Опыты показали, что при обработке железных стружек эквивалентными количествами KOH , LiOH , NaOH , RbOH , CsOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Sr}(\text{OH})_2$ наибольшей активностью обладает катализатор, обработанный CsOH . Над этим катализатором получается более высокий выход жидких продуктов с большим процентным содержанием в них спиртов.

Снижение давления вызывает уменьшение выхода кислородсодержащих продуктов и увеличение выхода углеводов. Повышение давления приводит к обратному: выход кислородсодержащих продуктов увеличивается, а выход углеводов уменьшается. Например, при 150 *at* и 250° С выход бензина равен 4—5 cm^3 , при 50 *at* ~14,5 cm^3 , при 10 *at* ~24 cm^3 , а при атмосферном давлении ~33 cm^3 . На выход углеводов и кислородсодержащих продуктов в процессе синтеза оказывает существенное влияние температура.

С повышением температуры синтеза выход жидких углеводов снижается. Следовательно, повышение температуры до 400—450° С с одновременным повышением давления до 150 *at* приводит к образованию главным образом кислородсодержащих продуктов.

Получаемый при этих условиях синтеза масляный слой, представляющий смесь кислородсодержащих продуктов с небольшим содержанием углеводов, назван синтолом. Специально проведенное исследование показало, что синтол — сложная смесь веществ, довольно приятного запаха, уд. вес его 0,829, температура застывания его —87° С. Он содержит около 2,5% углеводов, 25% альдегидов, 4% сложных эфиров и 29% спиртов. Кроме того, в нем содержатся кетоны, кислоты и т. п. Примерный состав синтола приведен в табл. 37.

Состав синтола

Группы соединений	Содержание в синтоле, %
Кислоты	10,0
Муравьиная	0,1
Уксусная	2,3
Пропионовая	2,1
Изомасляная	1,0
Высшие (до C ₈)	4,5
Спирты, альдегиды и кетоны	40,0
а) Растворимые в воде	29,0
Метилловый спирт	1,5
Этиловый спирт	14,5
Пропиловый спирт	Не определено
б) Частично смешивающиеся с водой	11,0
Ацетон	5,2
Метилэтилкетон	
Масло летучее с паром	48,0
Пропионовый альдегид	
Изомасляный альдегид	
Диэтилкетон	
Метил- <i>n</i> -пропилкетон	
Высшие спирты до C ₉	
Эфиры	
Углеводороды	2

Синтол можно превратить в углеводороды путем обработки его под давлением при 420° С; при этом наблюдается отщепление воды, а оставшееся масло представляет смесь предельных и непредельных углеводородов.

В чистом виде, т. е. после удаления органических кислот, 85—87% синтола выкипает в интервале 62—200° С и имеет теплотворную способность Q_6^B до 8200 кал, а Q_6^H — 7540 кал. Выход синтола над активными катализаторами составляет при 400—420° С и давлении 100—150 ат около 100 мл/м³ газа.

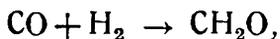
В промышленном масштабе синтез синтола не осуществлялся ввиду малых выходов продукта и высокой его стоимости.

Работы в области синтола явились основой для новых направлений синтеза—синтеза метанола и высших спиртов.

Механизм образования синтола до сего времени невыяснен. Существующие взгляды на процесс образования синтола, который, как установлено, в основной массе состоит из спиртов, альдегидов и кетонов, можно разбить на три основные группы, а именно:

- 1) через промежуточную стадию образования кислот,
- 2) через промежуточную стадию образования альдолей и, наконец,
- 3) по теории межмолекулярного отщепления воды.

Рассматривая как промежуточную стадию стадию образования кислот, можно предположить, что вначале при взаимодействии окиси углерода и водорода образуется CH_2O по уравнению



который конденсируется с образованием метанола и окиси углерода по уравнению



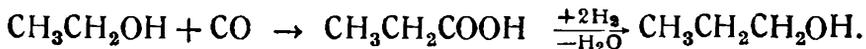
Метанол, взаимодействуя с окисью углерода, образует уксусную кислоту по уравнению



Последняя восстанавливается в этиловый спирт через промежуточную стадию альдегида



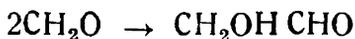
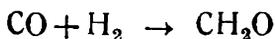
Этиловый спирт, присоединяя окись углерода, образует пропионовую кислоту, которая при дальнейшем восстановлении переходит в пропионовый спирт и т. д.



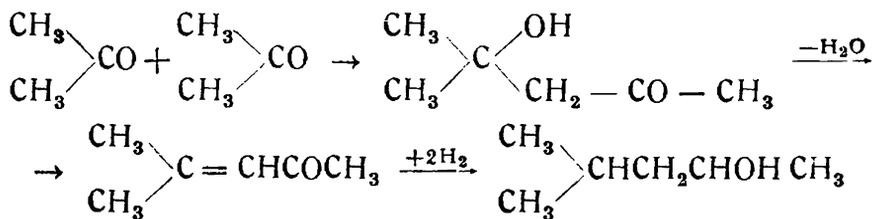
Таким образом из низших спиртов происходит образование смеси, состоящей из кетонов, кислот, альдегидов высших спиртов и эфиров.

Изложенное представление Фишера о механизме образования синтола не является совершенным и имеет ряд существенных недостатков. Например, метанол с окисью углерода над щелочными катализаторами образует не уксусную кислоту, а ее изомер метилформиат, низшие кислоты не восстанавливаются в спирты, и, наконец, изложенный механизм не объясняет образование первичных спиртов с CH_3 группой у α -углеродного атома.

Теория альдольных уплотнений предусматривает альдолизацию спиртов и последующее их гидрирование. По этой теории вначале происходит образование муравьиного альдегида, который путем альдолизации превращается в гликолевый альдегид; последний восстанавливается водородом в уксусный альдегид, а затем в этиловый спирт. Ацетальдегид также превращается в альдоль, гидрирование которого приводит к образованию *n*-бутилового спирта



Образование вторичных спиртов, повидимому, протекает через альдольное уплотнение кетонов по уравнениям

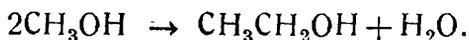


Эта реакция протекает медленно, чем и объясняется невысокое содержание вторичных спиртов в продуктах реакции.

Последняя теория является более вероятной, хотя и она имеет отдельные сомнительные места.

Теория межмолекулярного отщепления воды предусматривает образование высших спиртов из низших. По этой теории две молекулы спирта конденсируются с отщеплением воды.

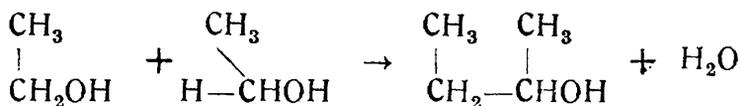
Процесс начинается с конденсации метанола, из которого образуется этиловый спирт по реакции



Пока все попытки осуществить таким путем эту реакцию не увенчались успехом; может быть, это объясняется тем, что не найдены необходимые условия для этого синтеза.

Дальнейшее превращение в другие спирты облегчается наличием α -углеродного атома.

Получение вторичных спиртов может быть объяснено только трудно идущей реакцией конденсации по уравнению



Теории альдольных уплотнений и межмолекулярного отщепления воды объединяются одним общим принципом, а именно: конденсацией через водород α -углеродного атома. Этих теорий придерживается большинство исследователей, так как они позволяют достаточно удовлетворительно объяснять структуру получающихся спиртов.

Наибольший интерес среди этих продуктов синтеза представляют спирты. Было установлено, что при синтезе над железными катализаторами под давлением около 14 ат уже получается 10—30% кислородсодержащих соединений, а при 190—225° С, но с применением специально сплавленного железного катализатора, содержащего некоторое количество окиси алюминия и окиси калия, получается до 50% спиртов. Эти данные легли в основу разработки процесса получения спиртов непосредственно синтезом из СО и Н₂ (синоль-процесс).

Для получения спиртов этим способом требуются низкая температура, повышенное давление, высокое содержание водорода

в газе, короткое время контактирования и обязательное содержание щелочи в катализаторе. В этом процессе получают спирты главным образом с прямой цепью.

Для получения первичных спиртов с разветвленной цепью синтез ведут при 150—160° С под давлением 200 ат в присутствии Co-ThO₂-MgO катализатора. Сырьем для синтеза служат окись углерода и водород в смеси с чистыми алкенами или углеводородами с высоким содержанием алкенов.

В результате синтеза получают альдегиды и спирты. Альдегиды подвергаются дальнейшему гидрированию до спиртов, после чего удается получать почти чистые спирты.

Таким образом, имеется возможность получения первичных спиртов с нормальной и разветвленной цепью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгов Б. Н., Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1949.
 2. Эйдуc Я. Т. и Пузицкий К. В., ДАН, 54, № 1, 1946.
 3. Эйдуc Я. Т., Зелинский Н. Д. и Пузицкий К. В., Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 110, 1949.
 4. Clark A., Andrews A., Fleming H., Ind. Eng. Chem., т. 41, № 7, 1527, 1949.
 5. Pichler H. и Bufler B., Br. Chemie, 21, 257, 273, 1940.
 6. Storch H., Chem. Eng. Progress, т. 44, № 6, 469, 1948.
 7. Fischer F. и Pichler H., Br. Chem., № 3, 41, 1939.
-

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКЕНОВ СО СМЕСЬЮ ОКСИ
УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

При изучении механизма синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода наблюдалось, что при добавлении к водяному газу до 35% этена увеличивается выход жидких продуктов. Опыты проводились над катализатором Co-Cu-MnO, высаженным на носителе, при температурах от 204 до 245° С и атмосферном давлении.

Такое же наблюдение было сделано позднее при синтезе над катализатором Co-ThO₂-кизельгур при 280° С. При этой температуре из окиси углерода и водорода над катализатором Co-ThO₂-кизельгур образуется только метан; добавка к исходному газу этена способствует одновременно образованию и жидких углеводородов.

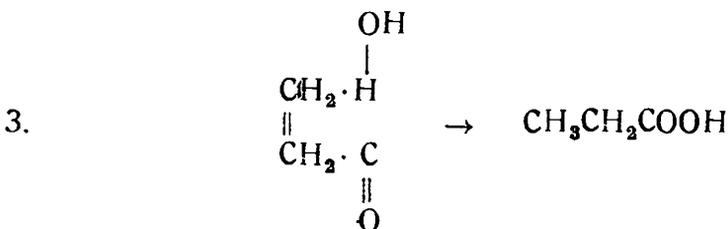
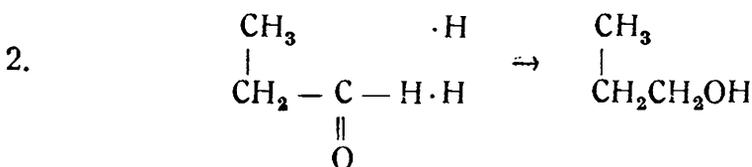
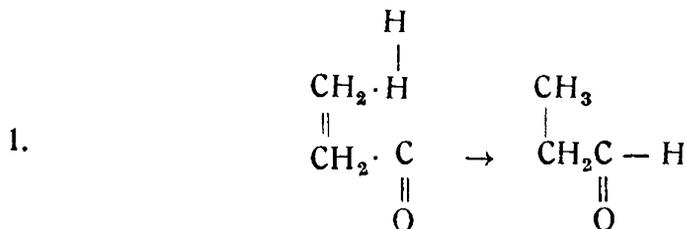
В 1946 г. эта реакция была подробно изучена Я. Т. Эйдусом, Н. Д. Зелинским и К. В. Пузицким, которые показали, что при взаимодействии этена или пропена с окисью углерода и водородом происходит каталитическая гидроконденсация. Процесс гидроконденсации протекает при соотношении в газовой смеси CO : H₂ : C₂H₄ = 1 : 2 : 3 и температуре около 190° С над кобальтовым катализатором. При этом выход жидких продуктов составляет около 300—400 мл/м³.

В этой реакции реагирует 80—90% этена. Около 15—20% этена гидрируется в этан, а остальной этен превращается в жидкие углеводороды. Основными продуктами реакции являются углеводороды с очень небольшой примесью кислородных соединений. Углеводородная часть состоит главным образом из алканов и алкенов, кипящих в широком температурном интервале 25—420° С. Содержание алкенов в более высококипящих фракциях понижается.

Исследование жидких продуктов показало, что в них содержится углеводородов C₅ ~ 6,5%, C₆ ~ 10%, C₇ ~ 9%, C₈ ~ 6% и C₉ ~ 9% (по объему). Содержание кислородных соединений в продуктах реакции весьма невелико, — в углеводородной части содержится около 2—3% кислородных соединений, а в водной части около 10% (по объему).

Основную массу кислородных соединений составляет пропиловый спирт, которого в масляной части конденсата содержится ~ 2%, а в воде реакции ~ 7%. Пропионового альдегида соответственно содержится ~ 0,9% в масле и ~ 1,9% в воде реакции. Кроме того, в воде реакции установлено наличие около 1,5% по объему органических кислот, из которых 70% падает на долю пропионовой кислоты.

Эти данные позволяют предполагать, что образование кислородных соединений является результатом взаимодействия этена с водородом (или водой) и окисью углерода по уравнениям:

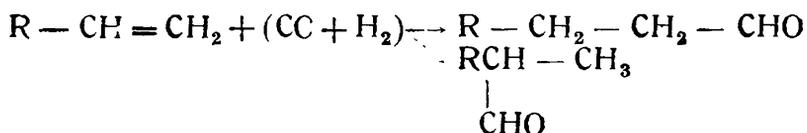


При взаимодействии смеси окиси углерода и водорода с пропеном выход жидких продуктов составляет около 500—600 мл/м³ газа. Содержание пропена в газовой смеси невысокое — около 7%.

Исследование масляной части, полученной при реакции синтеза из смеси пропена и $\text{CO} + \text{H}_2$, показало, что масло представляет смесь алканов и алкенов. Содержание алкенов около 35%. Наибольшее содержание алкенов наблюдается в низкокипящих фракциях; во фракциях, кипящих при более высокой температуре, содержание алкенов уменьшается. Наряду с образованием углеводородов, так же как и в случае синтеза в присутствии этена, наблюдается образование кислородных соединений. Содержание последних невысокое.

Направление этой реакции резко меняется в случае применения давления. Еще в 1930 г. было отмечено, что при пропускании смеси этена, окиси углерода и водорода над катализатором Co-Si-MnO при 204—245° С и повышенном давлении образуется значительное количество кислородсодержащих соединений.

Позднее, в 1939 г., было установлено, что при взаимодействии алкенов с водяным газом под давлением в присутствии катализаторов при 200° С образуются альдегиды по уравнению



Эта реакция (оксо-синтез) протекает с различными алкенами, начиная от этена. При этом в каждом случае наблюдается образование альдегидов с прямой цепью и α -метилальдегидов. В получаемом продукте в среднем содержится 60% альдегидов с разветвленной цепью и 40% альдегидов с прямой цепью. Дальнейшее гидрирование альдегидов приводит к образованию спиртов, гидрирование которых в свою очередь может привести к образованию углеводов.

Реакция взаимодействия алкенов с окисью углерода и водорода протекает под давлением от 100 до 200 *ат* в присутствии восстановленного катализатора, состоящего из кобальта, окиси тория, окиси магния и кизельгура. При этом образуются главным образом альдегиды и некоторое количество спиртов. Данные об образовании кислородсодержащих продуктов в зависимости от давления (при продолжительности реакции 1 час) приведены в табл. 38.

Таблица 38

Влияние давления на выход альдегидов и спиртов при синтезе из алкенов и $CO + H_2$

Давление, <i>ат</i>	Выход альдегидов и спиртов, %
50	10
100	50
150	70—80
225	95

В лабораторных условиях при проведении реакции в автоклавах крайне важно хорошее механическое перемешивание. В непрерывных системах контакт между реагирующими веществами достигается специальной конструкцией реактора, обеспечивающей тесное соприкосновение реагирующих веществ при движении.

При газовой смеси, содержащей алкен и $CO + H_2$ в соотношении 1 : 1, синтез протекает при 110—160° С и давлении около 200 *ат* в присутствии 3—5% $Co-ThO_2-MgO$ катализатора; выход альдегидов доходит до 90%. Катализатор применяется в виде

суспензии (шлама). Однако в литературе имеются указания о применении стационарного катализатора¹.

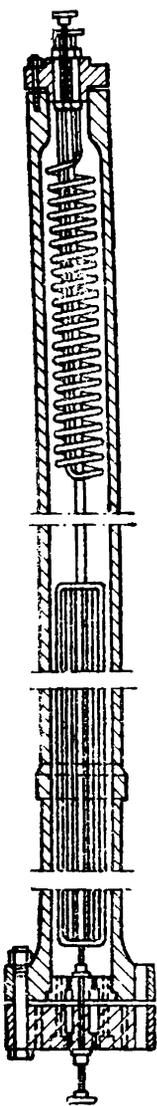
Только низшие альдегиды могут быть получены в чистом виде, так как при переработке высших алкенов образуются многочисленные изомерные альдегиды. Протекание реакции изомеризации в этих условиях объясняется главным образом сильным изомерирующим действием карбонила кобальта. При низких температурах реакция изомеризации имеет подчиненное значение, так как скорость реакции синтеза альдегида значительно превышает скорость реакции изомеризации. Все же получающиеся альдегиды представляют сложную смесь, состоящую из различных изомеров. Поэтому рекомендуется применять в качестве исходного сырья чистые алкены. Конечный продукт необходимо тщательно фракционировать, однако альдегиды более чем с пятью углеродными атомами при дистилляции превращаются в сложные эфиры (диспропорционирование), альдоли (конденсация) и другие продукты, получение которых при синтезе нежелательно. Поэтому стремятся вести реакцию так, чтобы конечным продуктом являлись спирты, а не альдегиды. Спирты отличаются более высокой термической и химической устойчивостью, чем альдегиды, и легче могут быть подвергнуты соответствующей очистке. Превращение же спиртов в альдегиды легко может быть осуществлено путем окисления в мягких условиях. Для производства высших спиртов применяются алкены от C_{12} до C_{18} . Они получались дегидрированием фракций синтина над Al-Cr-Co катализатором, а позднее над Co-ThO₂ катализатором, высаженном на карборунде. Процесс производства спиртов осуществляется в две фазы. В первой фазе протекает синтез альдегидов, а затем альдегиды подвергаются гидрированию.

Все вышеизложенное относится главным образом к высококипящим альдегидам. Из низкокипящих альдегидов первым является пропионовый альдегид, который получается при взаимодействии этена и водяного газа. Пропионовый альдегид может быть выделен из реакционной смеси простой дистилляцией. Следующий альдегид, масляный, образует уже два изомера, которые также могут быть очищены и выделены без значительных потерь, а альдегиды из пентена или высших алкенов уже получают в очень ограниченных количествах.

В условиях синтеза образуется также карбонил кобальта, который частично удаляется вместе с отходящими газами и должен быть затем выделен из продуктов реакции. В зависимости от состава получаемых альдегидов кобальт может быть выделен из них различными способами.

Для того чтобы избежать при синтезе образования спиртов, по литературным данным, рекомендуется добавлять к сырью небольшие количества органических сернистых соединений, при

¹ Для синтеза альдегидов, кроме кобальтового катализатора, может применяться также железо-медный катализатор, например Fe-Cu-известь-кизельгур (100 : 2 ÷ 4 : 10 : 15).



Фиг. 37. Общий вид реактора для оксо-синтеза.

толуоле, подается в верхнюю часть реактора. Газы, выходящие из реактора, охлаждаются и промываются для выделения альдегида. Освобожденный от жидких продуктов остаточный газ смешивается со свежим водяным газом и возвращается обратно в цикл. Остатки из реактора время от времени выводятся и подвергаются соответствующей обработке. Установка снабжена дистилляционными агрегатами.

Общий вид реактора для оксо-синтеза приведен на фиг. 37. Для снятия тепла, выделяющегося во время реакции, внутри реактора имеются специальные охлаждающие змеевики. Каждый килограмм образующегося пропионового альдегида выделяет около 58 ккал тепла.

Для получения пропионового альдегида процесс может быть также осуществлен и в водной среде, при 200°C и давлении 200 ат. В этом случае тепло реакции удаляется путем испарения воды.

Применение водной среды для получения высших альдегидов не рекомендуется, так как наличие даже небольших количеств воды затрудняет очистку альдегида вследствие образования различных азеотропов.

При необходимости гидрирования альдегидов в спирты этот процесс проводится во второй ступени синтеза при $170\text{--}195^{\circ}\text{C}$ и давлении водорода 200 ат над катализаторами — никелевым, $\text{Co-ThO}_2\text{-MgC}$ -кизельгур или медной солью метакромистой кислоты.

При наличии в газе или продуктах гидрирования сернистых соединений необходимо применять для гидрирования сульфидные катализаторы, например, катализатор, состоящий из сернистых вольфрама и никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйбус Я. Т. и Пузицкий К. В., ДАН, 54, № 1, 1946.
2. Эйбус Я. Т., Зелинский Н. Д. и Пузицкий К. В., Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 110, 1949.
3. Schroeder W, Chem. Eng. Progress, т. 44, № 1, 15, 1948.
4. Sherwood P., Pet. Processing, т. 4, № 7, 794, 1949.
5. Smith и др., J. Am. Chem. Soc., 52, 3221, 1930.

Г л а в а VII

ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕЗ-ГАЗА

Синтез-газ требуемого состава, полученный любым методом из различного сырья (дерево, торф, уголь, нефтяные остатки, природный газ), освобождается от пыли, смол, минеральных и органических серосодержащих веществ и подается газодувками в реакторные цехи, где протекает синтез.

В результате синтеза получают углеводороды, преимущественно алканы и алкены различного молекулярного веса, вода реакции и обратный газ.

Процесс синтеза описывается нами применительно к действующим промышленным заводам, т. е. к заводам, на которых синтез ведется при атмосферном и среднем давлениях над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур.

Технологическая схема завода включает следующие основные узлы.

1. Производство синтез-газа.
2. Очистка синтез-газа от пыли, смол, минеральных и органических серосодержащих веществ.
3. Синтез при атмосферном или среднем давлениях в одну или несколько ступеней с конденсацией и улавливанием продуктов синтеза.
4. Переработка продуктов синтеза и получение из них товарных продуктов.

Средняя мощность завода синтеза около 30 000—50 000 *т* всех продуктов в год. Отдельные заводы имели и ббльшую мощность, например около 150 000 *т* продукта в год.

1. Требования, предъявляемые к синтез-газу, и способы его получения

Основные требования, предъявляемые к синтез-газу, сводятся к следующим.

1. Соотношение между CO и H_2 в газе должно равняться 1 : 2 в случае синтеза над кобальтовым катализатором (допустимые пределы колебаний от 1 : 1,95 до 1 : 2,05) и 1 : 1 (допустимые колебания до 1 : 1,3) в случае применения железо-медных или железных катализаторов. В отдельных случаях здесь также

возможно применение газовой смеси при соотношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$.

2. Сумма компонентов CO и H_2 в газе должна составлять 80—85%.

3. В газе не должно содержаться механических примесей, смолистых продуктов и сернистых соединений.

В большинстве случаев основой для получения синтез-газа является водяной газ. Синтез-газ отличается от водяного газа лишь определенным соотношением между количествами основных составляющих, т. е. H_2 и CO . В обычном водяном газе это соотношение близко к 1,25, в синтез-газе оно должно быть равно почти 2 (исходя из распространенного синтеза на кобальтовом катализаторе). Стало быть, для того чтобы водяной газ превратился в синтез-газ, требуется повысить в нем содержание водорода.

Такое обогащение водяного газа водородом достигается путем конверсии части окиси углерода в водород, путем поддува коксового газа в генераторы водяного газа или добавкой к водяному газу богатых водородом газов, получаемых при глубоком охлаждении коксовых и других газов.

*Соответственно этому вначале для производства синтез-газа был применен давно известный периодический способ получения водяного газа из кокса и антрацита на попеременном воздушном и паровом дутье. Наряду с широким применением этого способа стали появляться другие способы, вызванные главным образом стремлением:

1) заменить периодический процесс более производительным непрерывным процессом,

2) заменить кокс и антрацит более доступным топливом,

3) непосредственно получать из углей синтез-газ нужного состава,

4) использовать для этой цели природные и другие метан-содержащие газы.

Таким образом, возник ряд различных способов производства синтез-газа.

Если при производстве синтез-газа исходить из твердого топлива, то следует прежде всего заметить, что процесс образования этого газа, так же как и водяного газа, является эндотермическим. По тому, каким путем подводится к реакционной зоне необходимое для процесса тепло, существующие способы производства синтез-газа можно подразделить на следующие три группы.

А. Способы газификации топлива, при которых тепловой баланс процесса сводится за счет экзотермической реакции полного (до углекислоты) сгорания части углерода топлива. Сюда относится получение водяного газа в генераторах.

По технологическому осуществлению эта группа подразделяется на вышеупомянутый периодический способ с чередующимися циклами подачи в газогенератор воздушного и парового дутья и на способы непрерывные с применением парокислородного дутья.

При применении парокислородного дутья можно осуществлять газификацию угля в «спокойном» слое, в «кипящем» слое, во взвешенном состоянии, с выпуском жидких шлаков и под давлением.

Б. Способы производства синтез-газа в печах с внешним обогревом, при которых необходимое для процесса тепло подводится через стенку аппарата горячими продуктами сгорания обычного генераторного газа.

В. Способы производства синтез-газа в печах с внутренним обогревом, при которых необходимое тепло подводится предварительно нагретым газообразным теплоносителем, совершающим циркуляцию.

Исходным сырьем для производства синтез-газа служит высококачественное топливо — кокс, полукокс, антрацит, а наряду с ними — каменные и бурые угли, а также углеводородные газы.

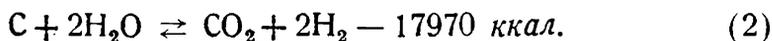
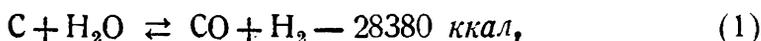
В настоящем разделе рассматриваются сущность и основные показатели тех способов этого производства, которые нашли практическое распространение на заводах синтеза бензина, а также некоторых способов, которые могут при известных условиях получить распространение.

2. Получение синтез-газа на базе водяного газа и газа типа водяного

а) Получение водяного газа в газогенераторах периодического действия

Периодический процесс получения водяного газа основан на попеременном пропускании воздуха и водяного пара через слой топлива, находящегося в газогенераторе.

Образование водяного газа является результатом химического взаимодействия водяного пара с раскаленным углеродом по уравнениям¹:



Обе указанные реакции протекают одновременно, причем реакция (2) сопровождается реакцией восстановления CO_2 по уравнению



Влияние температуры на константы равновесия реакций водяного газа по уравнениям (1) и (2)

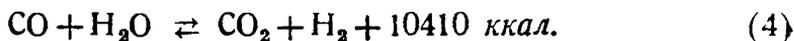
$$K_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{и} \quad K_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

представлено графически на фиг. 38. Как видно из кривых, при температуре до 700°C $K_{\text{CO}_2} > K_{\text{CO}}$, при дальнейшем же повышении

¹ Тепловые расчеты в данном разделе приведены на кг-моль.

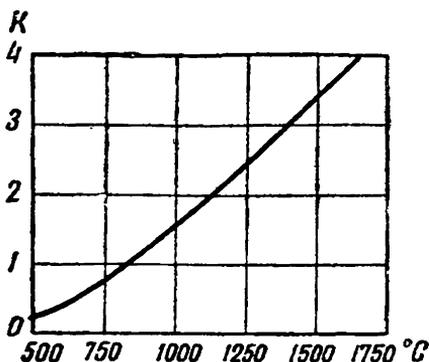
температуры значение K_{CO} все более резко превышает значение K_{CO_2} , т. е. все более превалирует реакция (1).

Если из уравнения (2) вычесть почленно уравнение (1), то получится уравнение, связывающее реакции образования водяного газа и называющееся уравнением равновесия водяного газа

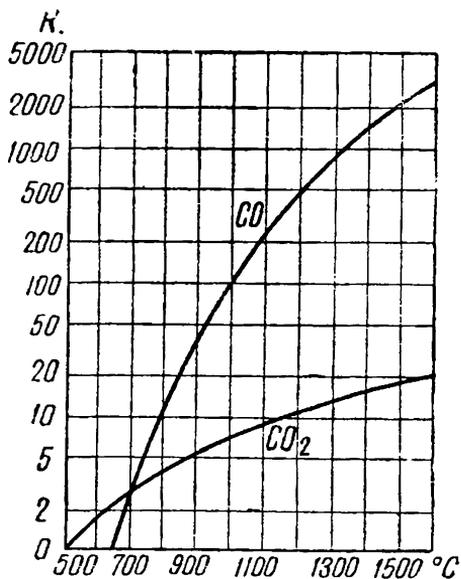


Зависимость константы равновесия реакции (4) от температуры графически изображена на фиг. 39. Вычисленные отсюда равновесные составы водяного газа при разных температурах, с учетом протекающей также реакции (3), изображены в виде кривых на фиг. 40.

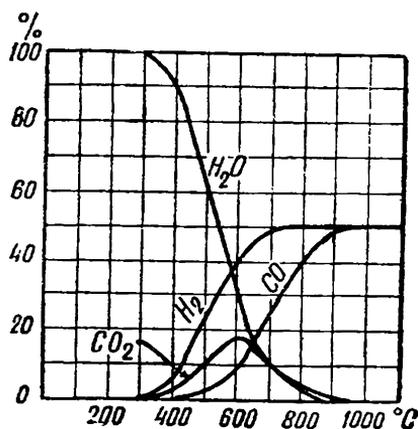
В пределе получается, как видно из фиг. 40, так называемый



Фиг. 39. Зависимость константы равновесия водяного газа от температуры.



Фиг. 38. Константы равновесия реакций взаимодействия углерода с водяным паром при разных температурах.



Фиг. 40. Равновесные составы водяного газа при атмосферном давлении и разных температурах.

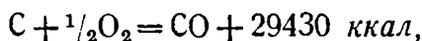
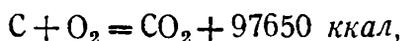
идеальный водяной газ, содержащий 50% CO и 50% H_2 , при полном разложении введенного водяного пара.

В практических условиях газификации такое состояние не достигается — в получаемом водяном газе, помимо значительного количества неразложившихся водяных паров и при преимущественном содержании целевых компонентов CO и H_2 , всегда присутствует еще некоторое количество CO_2 , а также азот, метан и сернистые соединения.

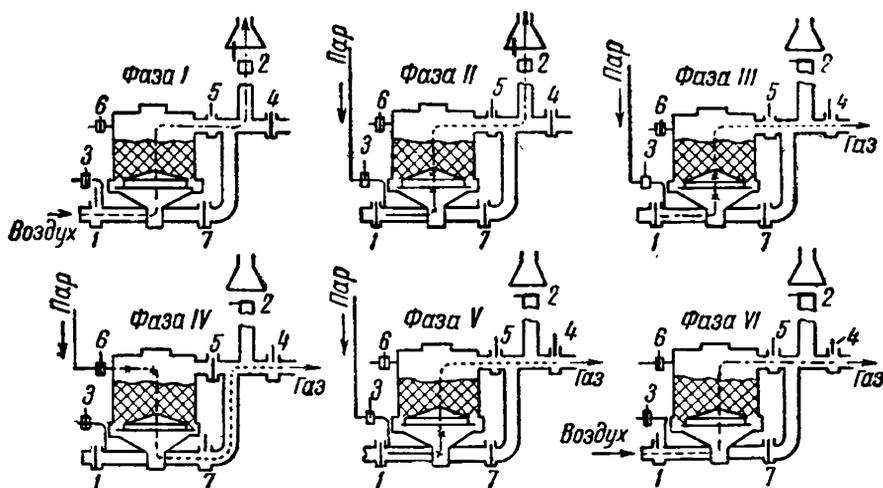
Поскольку реакции образования водяного газа протекают со значительным поглощением тепла, температура в реакционной зоне быстро снижается. По мере снижения температуры меняются направление и скорость реакций.

В связи с этим при получении водяного газа периодическим способом в соответствующий момент прекращают впуск водяного пара в газогенератор и период парового дутья заменяется периодом воздушного дутья.

Назначением периода воздушного дутья является разогрев слоя топлива в газогенераторе за счет экзотермических реакций окисления углерода:



Таким образом, создается источник возмещения тепла, затрачиваемого на разложение водяного пара в период парового дутья.



Фиг. 41. Схема работы генератора водяного газа по шестифазному циклу.

1 — задвижка воздушного дутья; 2 — клапан дымовой трубы; 3 — задвижка нижней подачи пара; 4 — задвижка на линии водяного газа; 5 — задвижка верхнего газоотвода; 6 — задвижка верхней подачи пара; 7 — задвижка нижнего газоотвода.

В практике работы современных газогенераторов водяного газа обычно принят шестифазный цикл ведения процесса, схематически изображенный на фиг. 41. В нем первая фаза — это разогрев слоя при воздушном дутье снизу, с отводом продувочных газов в атмосферу сверху, через теплоутилизационное устройство. Продолжительность этой фазы 65 сек. Назначение второй фазы — вытеснение из генератора оставшихся в нем газов воздушного дутья для предотвращения загрязнения ими водяного газа при последующей фазе газования. Продолжительность второй фазы

5 сек., в течение которых в низ генератора подается водяной пар с отводом получающегося загрязненного водяного газа по линии продувочных газов.

В третьей фазе пуск пара снизу вверх продолжается, но получающийся водяной газ отводится уже в коллектор газа. Эта стадия газификации (так называемое газование) продолжается около 80 сек.

Четвертая фаза — это газование сверху вниз. Она длится 70 сек. при подаче пара в верхнюю часть генератора и отводе газа из нижней части в тот же коллектор.

Пятая фаза продолжительностью 15 сек. повторяет третью; основное назначение ее — очистка нижней части генератора от водяного газа во избежание образования взрывчатой смеси при последующей подаче воздушного дутья.

Последняя, шестая, фаза заключается в подаче воздушного дутья в низ генератора для вытеснения продувочным газом остатков водяного газа в газовый коллектор. Как и фаза вторая, фаза шестая весьма кратковременна; она длится несколько секунд.

Продолжительность полного цикла составляет 4 мин. Из них на непосредственное получение водяного газа используется примерно 75%.

Указанные цифры и схема несколько изменяются в зависимости от характера топлива, системы газогенератора и предъявляемых требований к газу.

Лучшим топливом для производства водяного газа в рассматриваемом периодическом процессе является кокс в кусках размером около 50 мм. Наряду с коксом применяются антрацит, тощие каменные угли, полукокс. Применение жирных каменных углей, бурых углей и т. п. топлив снижает к. п. д. газификации. Наряду с этим повышается содержание в водяном газе балластных CO_2 и CH_4 , усложняется конденсационная система.

Примерные показатели процесса производства водяного газа из разных топлив приведены в табл. 39.

На фиг. 42 изображена одна из существующих технологических схем получения водяного газа в периодическом процессе. Основными агрегатами установки являются газогенератор, котел-утилизатор с регенеративной топкой и пароперегревателями низкого и высокого давления, скруббер с гидравлическим затвором, воздуходувка и автоматически действующее устройство, осуществляющее переключение задвижек и клапанов в соответствии с заданным многофазным рабочим циклом.

Газогенератор в основном представляет цилиндрическую шахту, снабженную сверху механическим непрерывно действующим питателем для подачи топлива, снизу — вращающейся колосниковой решеткой с золоудаляющим устройством и по боковой поверхности — пароводяной рубашкой. Последняя соединена двумя циркуляционными трубами с котлом-паросборником. По одной трубе в рубашку поступает вода, по другой из рубашки поднимается пароводяная смесь. Образующийся пар отводится по паропроводу и

Показатели производства водяного газа из различных топлив

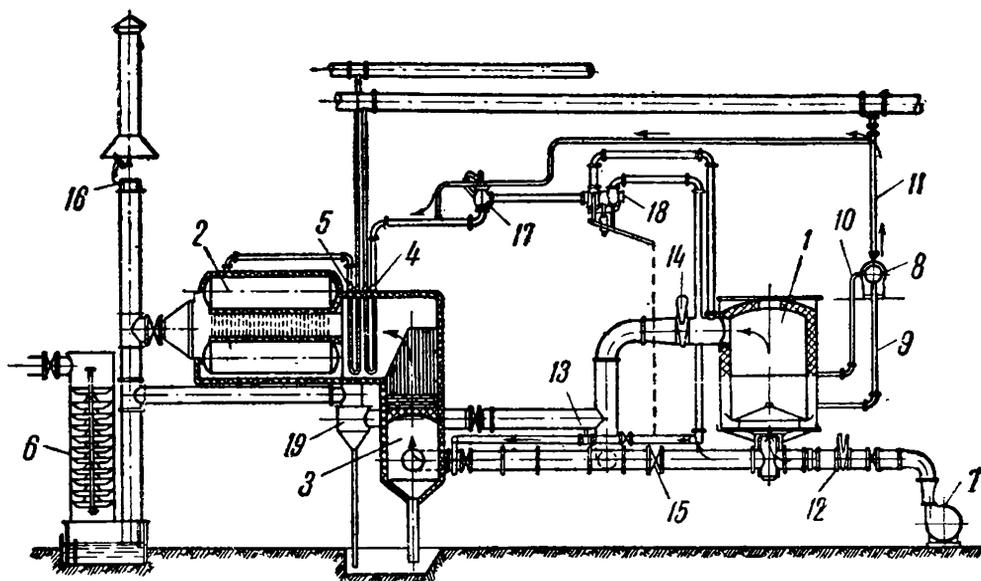
(по Н. В. Шишакову)

Показатели	Топливо			
	кокс	антрацит	камен- ный уголь марки Д	бурый уголь
I. Топливо				
(данные анализа на рабочее топливо)				
Влажность, %	4,5	5,0	8,0	25,4
Зольность, %	11,0	6,0	10,5	7,3
Содержание углерода, %	81,0	83,0	63,0	49,1
Высшая теплотворность, ккал/кг	6700	7200	6455	4810
Выход легучих веществ (на горючую массу), %	2	4	45	47
II. Расходные коэффици- енты и удельные выходы				
Расход воздуха, $\text{нм}^3/\text{кг}$	2,6	2,86	1,60	1,02
Расход пара, $\text{кг}/\text{кг}$	1,2	1,7	0,68	0,40
Степень разложения пара, %	50	40	51	68
Выход водяного газа, $\text{нм}^3/\text{кг}$	1,50	1,65	1,05	0,62
Выход продувочного газа, $\text{нм}^3/\text{кг}$	2,70	2,9	1,81	1,33
III. Состав, теплотворность и температура газов				
Состав сухого водяного газа, % объемн.:				
CO_2	6,5	6,0	7,5	14,5
H_2S	0,3	0,4	0,3	0,2
O_2	0,2	0,2	0,2	0,2
C_mH_{2m}	—	—	0,9	0,6
CO	37,0	38,5	32,0	23,8
H_2	50,0	48,0	49,6	50,0
CH_4	0,5	0,5	4,7	6,9
N_2	5,5	6,4	4,8	3,8
Высшая теплотворная способность водяного газа, ккал/ нм^3				
То же, продувочного газа	2730	2700	3110	2945
Температура водяного газа, °C	200	365	694	1045
IV. К. п. д. газификации, %	550	675	525	270
	60	61	51	38

после перегрева в регенеративной топке котла-утилизатора не посредственно используется для целей газификации.

Назначение паровой рубашки заключается не только в производстве пара, но и в защите нижней части шахты газогенератора от налипания шлаков.

В период воздушного дутья воздухоудвка нагнетает воздух под колосниковую решетку газогенератора и одновременно в топку котла-утилизатора. Получающийся воздушный газ выходит через верхний штуцер газогенератора и поступает в топку



Фиг. 42. Схема установки водяного газа.

1 — генератор; 2 — котел-утилизатор; 3 — регенеративная топка; 4 — пароперегреватель низкого давления; 5 — пароперегреватель высокого давления; 6 — скруббер; 7 — воздухоудвка; 8 — котел-паросборник; 9 — подвод воды в рубашку генератора; 10 — отвод паровой смеси из рубашки генератора; 11 — паропровод; 12 — задвижка первичного воздуха; 13 — задвижка вторичного воздуха; 14 — задвижка верхнего газа; 15 — задвижка нижнего газа; 16 — клапан дымовой трубы; 17 — отключающий паровой клапан; 18 — трехходовой паровой клапан; 19 — пылеотделитель.

котла, где дожигается вторичным воздухом, подаваемым той же воздухоудвкой. Температура газа в топке достигает $\sim 1100^{\circ}\text{C}$.

Тепло воздушного газа и продуктов сгорания его отдается последовательно регенеративной насадке, пароперегревателям низкого и высокого давления и котлу. Из котла дымовые газы при температуре около 350°C отводятся в атмосферу.

Для парового дутья применяется пар низкого давления ($\sim 0,5 \text{ атм}$), получаемый в паровых рубашках газогенераторов и перегреваемый в пароперегревателях низкого давления до $400\text{—}420^{\circ}\text{C}$.

Водяной газ, образующийся во время фазы парового дутья снизу, отводится сверху газогенератора при температуре $600\text{—}650^{\circ}\text{C}$. Далее он направляется в топку котла, где, проходя через

более высоконагретую регенеративную насадку, дополнительно нагревается до $800\text{--}850^\circ\text{C}$.

Тепло водяного газа передается пароперегревателям и котлу-утилизатору. После этого водяной газ проходит через скруббер и, охладившись с $200\text{--}250^\circ\text{C}$ до $25\text{--}35^\circ\text{C}$, поступает в коллектор.

Аналогично этому водяной газ движется по выходе из газогенератора при фазе парового дутья сверху.

Из котла-утилизатора получается пар высокого давления — порядка 20 ат , перегретый примерно до 350°C . Он используется в других цехах завода.

Диаметр шахты современных генераторов водяного газа достигает $3,6\text{ м}$. Напряжение поперечного сечения шахты колеблется в пределах:

по коксу	400 — 450 $\text{кг/м}^3\text{час}$
» газу	600 — 800 $\text{нм}^3/\text{м}^3\text{час}$
» теплу	1 500 000 — 1 700 000 $\text{ккал/м}^3\text{час}$

Производительность газогенератора — $6000\text{--}8000\text{ нм}^3$ газа в час.

Расход кокса — $0,55\text{--}0,6\text{ кг/м}^3$ газа. Расход пара — $0,65\text{--}0,8\text{ кг/м}^3$ газа.

Для получения из водяного газа синтез-газа с соотношением $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ соответствующую часть водяного газа подвергают конверсии с последующим смешением конвертированного газа с остальной массой газа.

Чтобы избежать конверсии или количественно сократить ее, при наличии коксового газа применяют поддув его в генераторы водяного газа или при наличии других, богатых водородом газов добавляют их к водяному газу. В первом случае обогащение водяного газа водородом происходит не только за счет водорода коксового газа, но и в результате термического превращения в газогенераторе углеводородов коксового газа. Термическое превращение метана и высших его гомологов преимущественно в водород и конверсия водяного газа уже описывались ранее.

Рассматриваемый способ получения синтез-газа занимает до сих пор ведущее место. Этот способ имеет существенные недостатки, к которым относятся: периодичность газификационного процесса, качественная и количественная неравномерность его, применение качественных видов топлива, сложность управления и т. п.

б) Получение газа типа водяного из кускового топлива на парокислородном дутье

Отмеченных существенных недостатков способа получения водяного газа из кускового топлива на чередующемся воздушном и паровом дутье лишен способ ведения процесса газификации на непрерывном парокислородном дутье. В этом случае затраты тепла на эндотермические реакции взаимодействия углерода с водяным паром (так же, как и другие теплопотери) компенсиру-

ются теплом одновременно протекающих экзотермических реакций взаимодействия углерода с кислородом дутья.

Газ парокислородного дутья является смесью продуктов газификации углерода водяным паром и кислородом, обогащенной летучими продуктами разложения топлива, если они содержатся в этом топливе.

В результате замены отдельного воздушнопарового дутья совмещенным парокислородным дутьем достигается ряд преимуществ:

1) выработка газа переходит из области периодического процесса в область гораздо более производительного непрерывного процесса;

2) неравномерное по количеству и качеству газа течение процесса становится вполне равномерным;

3) взамен высокоценных видов топлива — кокса и антрацита — могут быть применены каменные угли, бурые угли и др.;

4) вследствие отсутствия потерь времени и топлива, неизбежных в периоде воздушного дутья при периодическом процессе, существенно повышается производительность газогенератора;

5) повышается к. п. д. газификации;

6) значительно упрощается процесс эксплуатации.

С другой стороны, для этого способа требуется наличие кислородной установки, а также (в применении к целям синтеза бензина) дополнительной установки по очистке газа от углекислоты. Это является недостатком, присущим всем способам получения газа типа водяного на парокислородном дутье.

Газификация топлива на непрерывном парокислородном дутье производится в газогенераторах, принципиально не отличающихся от газогенераторов, эксплуатируемых на обычных станциях так называемого смешанного генераторного газа.

Состав получаемого газа и другие показатели процесса колеблются в зависимости от рода газифицируемого топлива, а при одном и том же топливе — в зависимости от технологических условий ведения процесса. Для примера в табл. 40 приведены данные по газификации на парокислородном дутье двух довольно резко отличающихся видов топлива — каменноугольного полукокса и сырого бурого угля.

Из табл. 40 видно, что соотношение между окисью углерода и водородом в одном случае (газ из каменноугольного полукокса) близко подходит к соотношению, требующемуся для синтез-газа, а в другом случае (газ из бурого угля) приближается к соотношению, характерному для водяного газа. В значительной степени это определяется режимом ведения процесса, характером газифицируемого топлива и другими причинами.

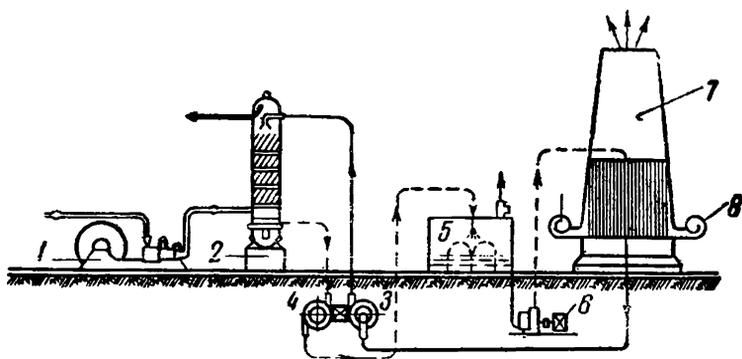
Характерной особенностью газов парокислородного дутья является высокое содержание в них CO_2 . Для их использования в качестве синтез-газа необходимо удалить углекислоту или снизить ее концентрацию так, чтобы сумма компонентов $\text{CO} + \text{H}_2$ в газе составила 80—85%. Это может быть достигнуто путем про-

**Основные показатели процесса газификации кускового топлива
на парокислородном дутье**

Показатели	Топливо	
	каменноуголь- ный полукокс	подмосковный бурый уголь
Характеристика исходного топлива:		
влажность, % на рабочую массу . . .	2,0	32,6
зольность, % на рабочую массу . . .	9,0	24,5
выход летучих, % на горючую массу	3,5	45,0
Характеристика дутья:		
концентрация O ₂ в сухом дутье, %	98,0	94,0
температура парокислородной смеси, °C	—	91,3
Состав неочищенного газа, %:		
CO ₂	23,0	25,7
H ₂ S	—	2,6
C _m H _{2m}	—	0,5
O ₂	—	0,3
CO	26,0	26,3
H ₂	50,0	37,7
CH ₄	—	2,6
N ₂	1,0	4,3
Состав газа после очистки от CO ₂ и H ₂ S. %:		
CO ₂	2,0	2,0
C _m H _{2m}	—	0,8
CO	33,1	36,0
H ₂	63,6	51,4
CH ₄	—	3,5
N ₂	1,3	5,9
O ₂	—	0,4
Расходные коэффициенты на 1 м ³ очищен- ного газа:		
топливо, кг	0,58	1,5
кислород, м ³	0,22	0,23
пар, кг	0,90	0,52
К. п. д. газификации	81,4	72,1

мывки газа водой под давлением или химической очисткой. Один из способов химической очистки будет описан дальше; здесь же кратко осветим способ очистки газа водой под давлением, который особенно прост и удобен в том случае, когда синтез ведется также под давлением.

Способ основан на сравнительно большой растворимости CO_2 в воде под давлением. Растворимость газа зависит от температуры и парциального давления растворяющегося компонента. С повышением температуры она сильно снижается, а повышение давления влечет за собой почти пропорциональный рост растворимости. Например, при наличии в газе 25% CO_2 , общем давлении 10 ат. температуре воды 15° С и степени насыщения ее 65% расход оборотной воды ориентировочно составит 0,16 м³/м³ газа.



Фиг. 43. Схема установки по очистке газа от углекислоты водой под давлением.

1 — компрессор; 2 — скруббер; 3 — насос; 4 — водяная турбина; 5 — расширительная емкость; 6 — насос; 7 — дегазатор; 8 — вентилятор. Обозначения: — сырой газ; —•— очищенный газ; - - - вода, насыщенная CO_2 ; —•— чистая вода.

Понятно, что при более низкой температуре воды и большем давлении этот расход соответственно снизится, и наоборот.

Наряду с CO_2 в воде будут одновременно растворяться и другие компоненты газа, соответственно их растворимости и парциальному давлению. Однако, поскольку растворимость таких газов, как CO , H_2 и CH_4 , весьма мала, извлечение этих компонентов водой из промываемого газа мало заметно. Вместе с этим в связи со сравнительно высокой растворимостью в воде H_2S и малым по сравнению с CO_2 содержанием его в газе он удаляется из газа почти полностью.

Очистка газа водой под давлением производится в скрубберах с насадкой из колец.

Примерная технологическая схема очистной установки показана на фиг. 43.

Компрессор подает газ в нижнюю часть скруббера. Сверху в этот скруббер насос нагнетает воду. Соприкасаясь на большой поверхности насадки с газовым потоком, вода поглощает из газа основную массу CO_2 и H_2S , а также относительно небольшое коли-

чество других компонентов газа в соответствии с их парциальными давлениями и растворимостью в воде.

Вытекающая из скруббера отработанная вода поступает в водяную турбину, которая, используя напор воды, регенерирует 30—40% энергии, расходуемой насосом.

Турбина, насос и вспомогательный к насосу мотор смонтированы на общем валу и общей плите и образуют один агрегат.

Из водяной турбины вода выбрасывается в расширительную емкость. Здесь при спаде давления из воды выделяются поглощенные газы. Однако нужная полнота десорбции не достигается. Поэтому во избежание существенного снижения растворяющей способности воды, совершающей кругооборот, вода из расширительной емкости нагнетается центробежным насосом в дегазатор типа насадочного скруббера или градирни. Снизу вентилятор подает в дегазатор воздух. В результате продувки воздухом промывная вода освобождается от остатка растворенных газов, после чего насосом агрегата мотор-насос-турбина нагнетается обратно на верх скруббера.

Очищенный газ по выходе из скруббера направляется в водоотделитель и далее на установку очистки от оставшихся в нем небольших количеств H_2S и других сернистых соединений.

Если по ходу дальнейшего технологического процесса повышенное давление газа не требуется, оно может быть использовано в аппарате типа газовой турбины (без камеры сгорания) для возмещения части энергии, расходуемой на сжатие газа.

в) Получение газа типа водяного из мелкозернистого топлива на парокислородном дутье в „кипящем“ слое

Синтез-газ может быть получен также на базе газификации мелкозернистого топлива на парокислородном дутье в так называемом «кипящем» слое.

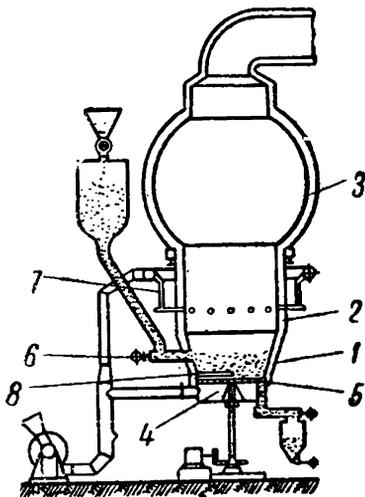
Высокая производительность агрегата выгодно отличает этот процесс газификации от других процессов.

Процесс газификации в «кипящем» слое протекает в газогенераторе, одна из двух основных конструкций которого схематически изображена на фиг. 44. Это — футерованная шахта, состоящая из нижней части в виде усеченного конуса с обращенным вниз меньшим основанием, средней цилиндрической части и верхней шаровой. Последняя на многих установках позднейшего времени исключена за счет соответствующего увеличения высоты цилиндрической части.

В нижней части шахты находятся дутьевая камера и неподвижная колосниковая решетка с золоудаляющим механизмом непрерывного действия. Сюда же, несколько повыше, поступает предназначенное для газификации мелкозернистое топливо. Оно непрерывно подается из питательного бункера тремя параллельными шнеками примерно к середине высоты «кипящего» слоя, быстро «растекается» в нем и вовлекается в «кипение».

Дутье, обеспечивающее такое состояние слоя, проходит в слой из дутьевой камеры через узкие прозоры (шириной 2—3 мм) колосниковой решетки в количестве, соответствующем скорости потока 2—3 м/сек, считая на полное сечение шахты. Давление под колосниковой решеткой примерно 120—170 мм рт. столба.

Сочетание сильно развитой реакционной поверхности мелкозернистого топлива с большими скоростями дутья обуславливает весьма высокую интенсивность процесса газификации.



Фиг. 44. Схема газогенератора с «кипящим» слоем.

1 — коническая часть; 2 — цилиндрическая часть; 3 — шаровая часть; 4 — дутьевая камера; 5 — колосниковая решетка; 6 — шнек; 7 — подвод вторичного дутья; 8 — золоудаляющий скребок.

Протекающий в «кипящем» слое процесс в основном химически описывается известными уравнениями реакций газификации. Вместе с тем он в значительной мере своеобразен. В «кипящем» слое нет зон подсушки, полукоксования и коксования, характерных для газогенератора, работающего на кусковом топливе. Здесь все зоны пространственно совмещены. Каждая частица свежего топлива непосредственно попадает в среду раскаленной подвижной шихты и подвергается тут всем термохимическим воздействиям газогенераторного процесса.

В этих условиях, во-первых, неприемлема высокая влажность топлива — оно должно быть заранее подсушено до содержания влаги не более 10—15%.

Во-вторых, непосредственный ввод свежего топлива в область, в которой температура достигает 1000° С, приводит к быстрому и полному крекингу выделяющихся из него летучих веществ.

Помимо этого, когда в водовороте «кипения» некоторые только что введенные частицы топлива, спускаясь вниз, оказываются вблизи колосниковой решетки, часть выделяющихся летучих может сгорать за счет свободного кислорода дутья. В результате получающийся газ не содержит смол и тяжелых углеводородов; большей частью мало в нем и метана.

В-третьих, при отсутствии специальной зоны топливподготовки, поглощающей обычно часть физического тепла газов, и в условиях интенсивного перемешивания частиц топлива во всем «кипящем» слое (с выбросом их кверху и обратным падением вниз) происходит значительное выравнивание температур. В результате температура газа на выходе из газогенератора составляет 850—950° С. В связи с этим при газогенераторе всегда предусмотрено дополнительное теплоиспользующее устройство — котел-утилизатор.

Высокой температуре газа на выходе из газогенератора способствует вторичное дутье. Последнее обусловлено большим выно-

сом угольной пыли и имеет целью дополнительную газификацию (догазовку) ее во взвешенном состоянии в надслойном пространстве. Количество вторичного парокислородного дутья равно приблизительно 20% от общего количества дутья. Вторичное дутье подается в газогенератор через ряд фурм на высоте 5 м от колосниковой решетки, при средней высоте слоя в состоянии кипения ~ 1,5 м (высота слоя в спокойном состоянии ~ 0,5 м). Поскольку газификация в объеме протекает медленнее, размер надслойного пространства в газогенераторе значительно превышает размер реакционной зоны.

Несмотря на подачу вторичного дутья и значительный объем надслойного пространства, с выходящим газом уносится около 20—25% пыли. По этой причине при газогенераторе с «кипящим» слоем наряду с теплоиспользующим устройством предусмотрено развитое пылеулавливающее устройство в виде циклонов, мультициклонов, дезинтеграторов и т. п.

С уносимой газом пылью из газогенератора уходит большая часть — до 70—90% — всей золы газифицируемого топлива. Образование такого количества летучей золы обуславливается истиранием озоленных с поверхности частиц угля при их интенсивном движении в слое. Получающаяся в результате такого истирания мелкая зола подхватывается потоком движущегося с большой скоростью газа, выносится из слоя в надслойное пространство и вместе с золой от догазовки мелких частиц топлива вторичным дутьем увлекается газом далее к газоотводу.

Меньшая часть золы удаляется снизу газогенератора непрерывно действующим золоудаляющим устройством в виде охлаждаемого водою вращающегося скребка, сгребающего золу с колосниковой решетки через два больших отверстия в решетке в специальные зольные рукава, откуда зола передается шнеками в периодически опоражниваемые зольные бункера. Содержание горючих в золе и шлаках 50—55%.

В некоторых конструкциях колосниковая решетка удалена и заменена значительным сужением низа шахты, которая заканчивается шнеком, непосредственно удаляющим зольный остаток.

Топливом для газификации в «кипящем» слое обычно служит мелкозернистый бурый уголь, предварительно подсушенный до влажности 10—15%, или буроугольный полукокс с частицами размером 0—5 мм.

Под действием азота при давлении порядка 2500 мм вод. столба это топливо передается по пневмотрубам из подготовительного отделения к газогенераторной станции. Трубы для предохранения от сильной эрозии футерованы слоем базальта толщиной около 20 мм.

Топливо отделяется от азота в циклонах и мешочных фильтрах, после чего азот отводится в атмосферу, а топливо распределяется по индивидуальным бункерам газогенераторов, откуда шнеками подается в шахты газогенераторов.

Выходящий из газогенератора горячий, загрязненный пылью газ поступает в циклон для отделения увлеченной пыли, затем в котел-утилизатор для использования физического тепла газа, далее в экономайзер, мультициклон, скруббер, дезинтегратор и каплеуловитель.

Температура газа после экономайзера — около 200° С. Содержание пыли в холодном газе после дезинтегратора — около 0,5 г в 100 м³.

Основные размеры крупных газогенераторов с «кипящим» слоем: диаметр шахты в плоскости колосниковой решетки 3,6 м, диаметр цилиндрической части шахты 5,5 м, диаметр шарообразного расширения (если оно имеется) — 9 м, высота от решетки до уровня газоотвода — 18,5 м, полная высота — более 25 м.

Основные показатели процесса газификации в «кипящем» слое на парокислородном дутье бурогоугольного полукокса и бурого угля приведены в табл. 41.

Таблица 41

Основные показатели процесса газификации в «кипящем» слое на парокислородном дутье

Показатели	Бурогоугольный полукокс	Подсушенный бурый уголь
Топливо:		
влажность, % на рабочую массу . . .	2—4	10,0
зольность, % на рабочую массу . . .	22—30	13
размер частиц, мм	0—5	0—4
Расход топлива, кг/м ³ газа	0,6—0,7	0,7
Расход кислорода, м ³ /м ³ газа	0,24—0,25	0,26
Расход пара, кг/м ³ газа	0,5—0,6	0,38
Напряжение сечения шахты по рабочему топливу, кг/м ² час	2200—2500	2400
Производительность агрегата по газу, тыс. м ³ /час	20—80	80
Состав газа, %:		
CO ₂	23,0—24,0	24,8
H ₂ S	0,7—1,3	1,2
CO	29,0—33,0	28,0
H ₂	40,0—44,0	42,5
CH ₄	0,7—1,0	2,0
N ₂	1—0,5	1,5

После очистки сырого газа от CO₂ и H₂S, а также частичной конверсии CO может быть получен газ, соответствующий синтез-газу.

Дополнительными преимуществами процесса газификации в «кипящем» слое по сравнению с процессом газификации кускового топлива на том же непрерывном парокислородном дутье являются высокая производительность агрегата и применение менее ценного мелкозернистого топлива.

г) Получение синтезгаза газификацией топлива на парокислородном дутье под давлением

Процесс безостаточной газификации твердых топлив на парокислородном дутье под давлением был разработан и промышленно осуществлен как высокопроизводительный метод производства бытового газа из мелкозернистого местного топлива. Вместе с тем сравнительно легко поддающийся регулированию и позволяющий путем тех или иных изменений в давлении, температуре и составе дутья довольно широко менять состав газа в нужном направлении, этот процесс может представить интерес и как один из возможных методов производства синтез-газа. И хотя до настоящего времени на действующих заводах синтеза синтез-газ этим путем практически еще не получают, однако имеется полная возможность его получения. Дополнительными преимуществами, которые создаются при ведении процесса газификации на парокислородном дутье под давлением, являются:

1) компактность аппаратуры и коммуникаций в результате меньшего объема компримированных потоков и большей скорости химических реакций под давлением;

2) пониженный расход кислорода благодаря развитию реакций метанообразования, протекающих с выделением тепла и компенсирующих часть теплотерь газогенераторного процесса;

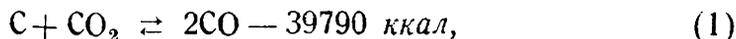
3) простота очистки газа от CO_2 и H_2S , которые в основной своей массе легко отмываются водой в скрубберах;

4) непосредственное получение газа нужного состава.

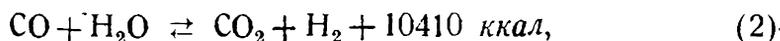
В газогенераторе высокого давления протекает ряд реакций. Для того чтобы химически характеризовать процесс в целом, нет необходимости анализировать все протекающие реакции, — достаточно выбрать из них некоторые основные, которые по существу определяют процесс, и по ним судить об условиях и результатах этого процесса.

Для данного случая основными являются следующие три уравнения:

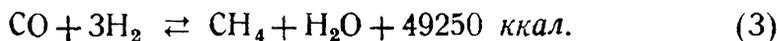
уравнение равновесия генераторного газа



уравнение равновесия водяного газа



уравнение равновесия реакции метанообразования

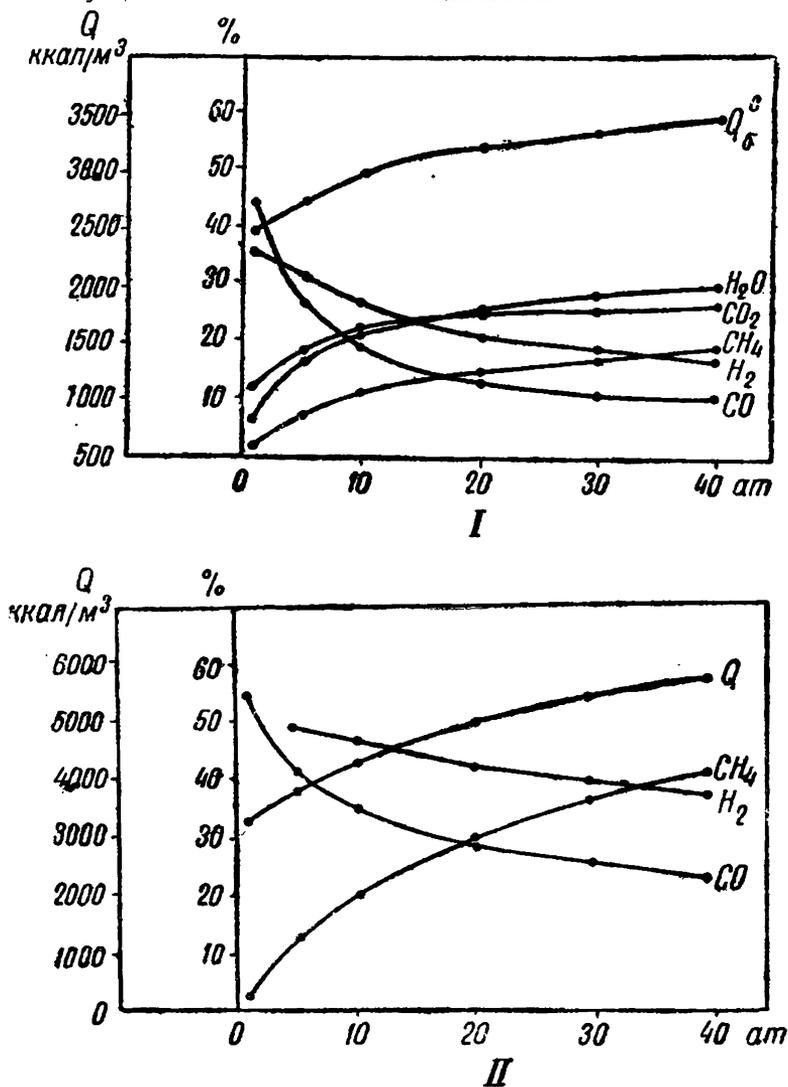


Известно, что во всякой равновесной системе при изменении одного из условий существования равновесия протекает реакция в направлении частичного восстановления прежних условий.

Прилагая это правило к приведенным реакциям, можно вывести следующее.

Реакция (3) идет в направлении слева направо с уменьшением числа молекул, а потому повышение давления стимулирует ее

протекание. В реакции (1), наоборот, увеличивается число молекул тогда, когда она направлена слева направо, и уменьшается число молекул в смеси при протекании реакции в обратном направлении. Стало быть, рост давления в данном случае сдвигает систему в сторону обратной стрелки. Реакция (2) идет без изменения числа молекул, т. е. не зависит от давления.



Фиг. 45. Изменение состава и теплотворности газа в зависимости от давления (по термодинамическим расчетам).
I — сырой газ; II — очищенный сухой газ.

Следовательно, рост давления ведет к повышенному содержанию в газе CH₄, CO₂ и H₂O при одновременном значительном снижении содержания CO и некотором снижении содержания H₂.

Количественное выражение происходящих изменений показано на фиг. 45. График построен по результатам термодинамических расчетов и иллюстрирует влияние давления на состав газа при не-

изменной температуре равновесной смеси. Но изменение температуры в свою очередь оказывает существенное влияние на ход процесса.

Реакция (1) при протекании слева направо сопровождается поглощением тепла, а реакции (2) и (3) — выделением тепла. Это значит, что повышение температуры сдвигает равновесное состояние по реакции (1) в правую сторону, а по реакциям (2) и (3) в левую сторону с обогащением смеси окисью углерода и водородом, за счет обеднения ее метаном и углекислотой. Снижение температуры оказывает противоположное действие.

Повышение и понижение температуры в реакционной зоне газогенератора в значительной степени зависят от уменьшения и увеличения количества водяного пара в дутье. Последнее тоже оказывает влияние на ход реакций (2) и (3).

Таким образом, регулируя давление, температуру и количество пара в дутье, можно значительно менять состав получаемого газа и доводить его до состава, необходимого для синтез-газа.

На фиг. 46 изображена схема газогенератора высокого давления. По высоте он делится на три части: верхняя часть — загрузочная коробка (или угольный шлюз), средняя часть — шахта газогенератора, где протекает собственно газификация, и нижняя часть — зольный карман (или зольный шлюз).

Корпус газогенератора представляет собой вертикальный толстостенный стальной цилиндр с наружной изоляцией. Внутри этого цилиндра находится второй цилиндр, сваренный из листового железа, — так называемый внутренний кожух. Он в основной своей части футерован и образует рабочую шахту газогенератора. Кольцевое пространство между наружным и внутренним цилиндрами заполнено водой. Таким образом, получается водяная рубашка почти по всей высоте шахты. Эта рубашка сообщается с газовым пространством шахты при помощи трубы, проходящей из газоотводящего патрубка в пароводяной сборник, питающий рубашку.

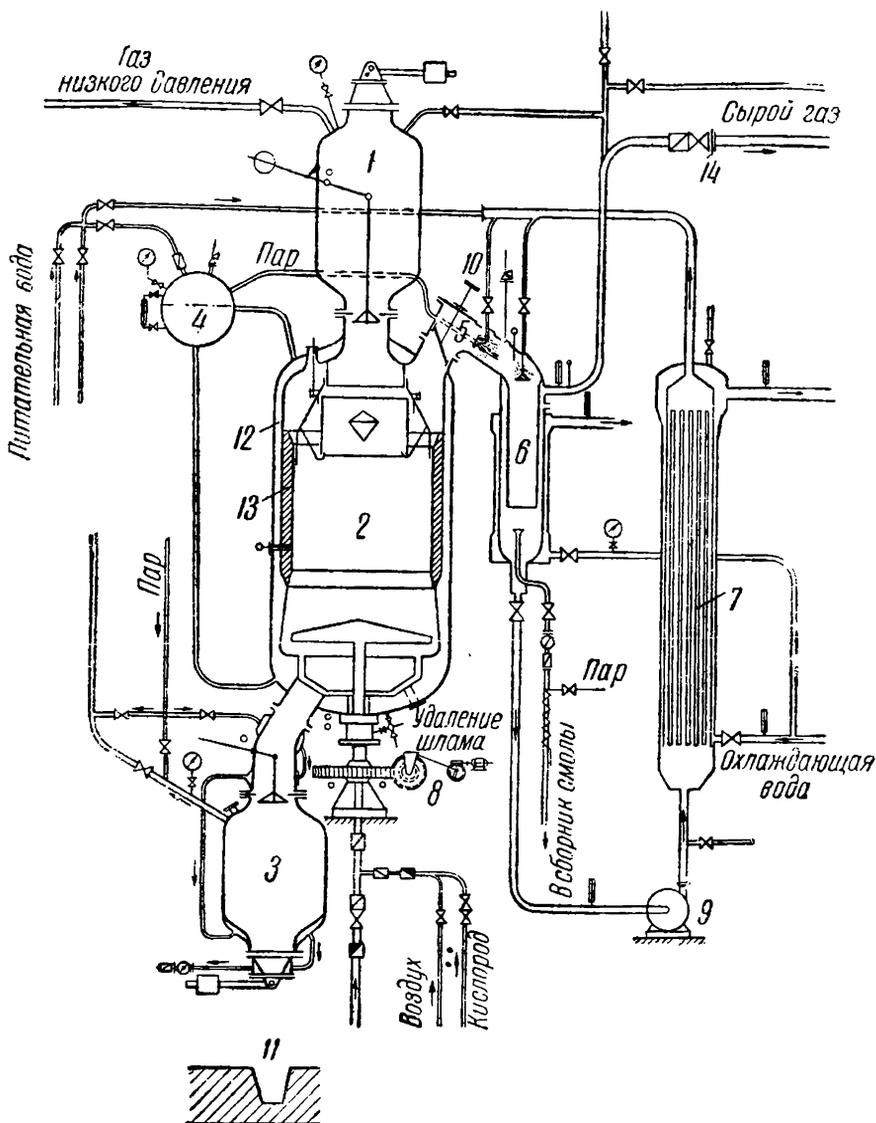
В результате такого устройства внешний корпус газогенератора не соприкасается непосредственно с газифицируемым топливом и предохраняется от воздействия высоких температур. Внутренний же кожух газогенератора не подвергается действию высокого давления, так как с обеих его сторон давление одинаково.

В нижней части шахты имеется вращающаяся колосниковая решетка для распределения дутья и золоудаления. В верхней части шахты находится углераспределительный конус.

Диаметр шахты газогенератора 2,5 м, высота шахты 6 м. Напряжение поперечного сечения шахты 800—1000 кг/м² час на рабочее топливо влажностью 20—25%.

В процессе нормальной работы шахта газогенератора, загрузочная коробка и зольный карман непосредственно сообщаются, давление во всем агрегате примерно одинаково; колосниковая решетка непрерывно сбрасывает золу и шлаки в зольный карман;

топливо постепенно опускается из загрузочной коробки, выполняя убыль в шахте. В это время нижний клапан опущен, а верхний клапан зольного кармана приподнят.



Фиг. 46. Схема газогенератора высокого давления.

7 — загрузочная коробка (угольный шлюз); 2 — газогенератор; 3 — зольный карман (шлюз); 4 — паросборник; 5 — газоотводящий патрубок; 6 — оросительный холодильник; 7 — теплообменник циркуляционной воды; 8 — привод решетки; 9 — насос циркуляционной воды; 10 — скребок с рукояткой; 11 — канал для гидротранспорта золы; 12 — водяная рубашка; 13 — огнеупорная обмуровка; 14 — измерительная шайба.

Перед внесением в газогенератор очередной порции свежего угля прежде всего поднимается (закрывается) клапан верхней загрузочной коробки (шлюза). Затем эта коробка соединяется с газгольдером низкого давления, в который перепускается «шлюзовый газ». Далее газопровод низкого давления перекрывается

и открывается верхняя крышка загрузочной коробки. В открывающуюся горловину опускается телескопическая труба бункерного рукава, и свежее топливо спускается из бункера в загрузочную коробку.

По заполнении загрузочной коробки крышка ее вновь закрывается, и загрузочная коробка соединяется с газопроводом высокого давления. Когда давление в загрузочной коробке поднимется и достигнет общего рабочего давления в системе, опускается (открывается) нижний шлюзовый затвор, и топливо начинает постепенно опускаться в шахту газогенератора. Подвод обратного газа высокого давления прекращается.

По аналогичному принципу производится удаление золы из зольного кармана. Для продувки его перед открытием нижнего днища, а также для уравнивания давления перед тем, как вновь поднять клапан кармана, к этому карману подведен перегретый пар высокого давления.

Уголь загружается в газогенератор по мере опустошения угольной коробки, примерно через каждые 40—50 мин., зола выгружается по мере наполнения зольного кармана, примерно один раз в 2—3 часа.

Топливом для газификации под давлением обычно служит бурый уголь, подсушенный до влажности 20—25%, с частицами размером 2—20 мм. Для газификации можно применять также торф, неспекающиеся каменные угли и полукокс.

В шахте газогенератора топливо взаимодействует с парокислородной смесью, поступающей через полый вал под связанную с ним колосниковую решетку. До смешения с кислородом пар перегревается до 450—500° С.

Полученный сырой газ отводится из газогенератора через верхний патрубок шахты при температуре порядка 250° С. Далее он подвергается ступенчатому охлаждению, обессмоливанию, отбензиниванию, очистке от углекислоты и сероочистке. Технологическая схема установки изображена в упрощенном виде на фиг. 47.

В табл. 42 приведены основные показатели процесса газификации на парокислородном дутье под давлением. Приведенные в первой колонке этой таблицы цифры характеризуют процесс выработки бытового газа. В остальных колонках приведены данные по получению газа, пригодного для синтеза бензина.

Из этих данных видно, что при соответствующих режимах ведения процесса газификации получается газ, который как по соотношению, так и по сумме $\text{CO} + \text{H}_2$ отвечает требованиям, предъявляемым к синтез-газу.

Максимальный расход кислорода выражается цифрой 0,2 нм^3 на 1 нм^3 очищенного газа, что в пересчете на целевые компоненты газа CO и H_2 меньше, чем при газификации на парокислородном дутье под обычным давлением. С ростом давления расход кислорода заметно снижается.

Давление в большинстве рассматриваемых случаев — 5 ат. Это облегчает аппаратурное оформление процесса по сравнению

с тем, которое требуется при обычном для данного процесса давлении в 20 ат. Но так как синтез обычно проводится под давлением 10 ат, то представляется рациональным поднять до такого же уровня давление в процессе газификации.

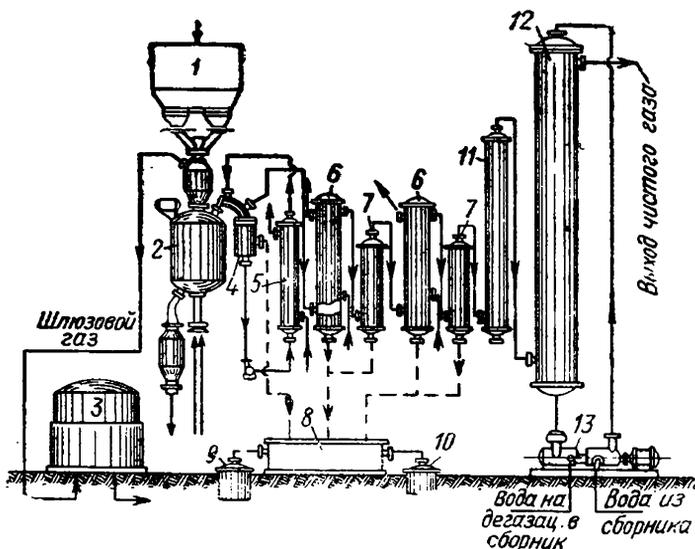
Таблица 42

Основные показатели процесса газификации топлив на парокислородном дутье под давлением

Показатели	Бурый уголь	Каменный уголь		Каменно-угольный полукокс		Буроугольный увлажненный полукокс	Бурый уголь
		I	II	I	II		
Исходное топливо:							
зольность, % на рабочее топливо	14,0	6,4	13,1	10,5	5,7	14,6	5,0
влага, % на рабочее топливо	20,0	7,2	10,2	17,6	6,5	14,2	22,0
теплотворность высшая, ккал/кг	4550	6620	5780	5600	—	—	—
размер частиц, мм	3—10	2—7	1—15	2—7	3—10	2—15	4—10
Режим							
Концентрация кислорода в техническом кислороде, %	94	84	78,4	77,1	88,6	92	86,4
Отношение пара к кислороду в дутье, кг/нм ³	9,7	5,25	6,0	5,4	5,8	4,95	7,1
Температура пара, °С	470	465	470	475	470	450	—
Давление в газогенераторе, атм	20	5,0	5,0	5,0	5,0	12	10
Удельные расходы на 1 нм³ очищенного газа:							
кислород, нм ³	0,145	0,186	0,176	0,194	0,20	0,20	0,16
водяной пар, кг	1,55	0,975	1,06	1,05	1,16	1,11	1,16
рабочее топливо, кг	1,6	0,68	0,73	0,70	0,50	0,90	0,78
Состав очищенного газа¹, %:							
CO ₂	6,5	1,2	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0
C _m H _{2m}	0,8	0,5	0,1	0,3	0,0	0,4	1,2
O ₂	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0
CO	19,3	28,9	27,4	28,6	30,4	29,0	25,9
H ₂	50,2	56,4	57,0	55,4	60,0	56,8	52,9
CH ₄	22,1	8,8	6,2	8,7	3,8	10,9	17,2
N ₂	0,9	4,1	7,2	5,9	4,7	1,7	1,8
CO+H ₂	69,5	85,3	84,4	84,0	90,4	85,8	78,2
CO:H ₂	1:2,6	1:1,95	1:2,08	1:1,95	1:1,98	1:1,95	1:2,04

¹ Содержание CO₂+H₂S в сыром газе 25—35%.

Преимуществом этого метода получения синтез-газа является то, что при сочетании синтеза под давлением с газификацией под таким же давлением сжимать приходится не газ, идущий для синтеза, а технический кислород, поступающий в газогенератор. Поскольку объем кислорода составляет только около 20% от объема газа, расход энергии на компрессию сокращается в несколько раз.



Фиг. 47. Схема установки для газификации топлива под высоким давлением.

1 — угольный бункер; 2 — газогенератор высокого давления; 3 — газгольдер для шлюзового газа; 4 — оросительный холодильник; 5 — холодильник циркуляционной воды; 6 — газовые холодильники; 7 — смолоотделители; 8 — сборник смолы, масла и конденсата; 9 — сборник смолы; 10 — сборник легкого масла; 11 — колонка для улавливания газового бензина; 12 — башня очистки газа от углекислоты водой под давлением; 13 — агрегат мотор-насос-турбина.

Наряду с газом газогенераторная установка высокого давления дает смолу и газовый бензин, не уступая по выходу и качеству последних специальным полукоксовым печам. Так, например, при газификации бурого угля с содержанием первичной смолы 14,0% выход смолы составляет 10,8%, считая на горючую массу, а выход газового бензина — 4,2%. Общий выход смолы и газового бензина 73% от выхода в алюминиевой реторте.

3. Получение синтез-газа в печах с внешним обогревом

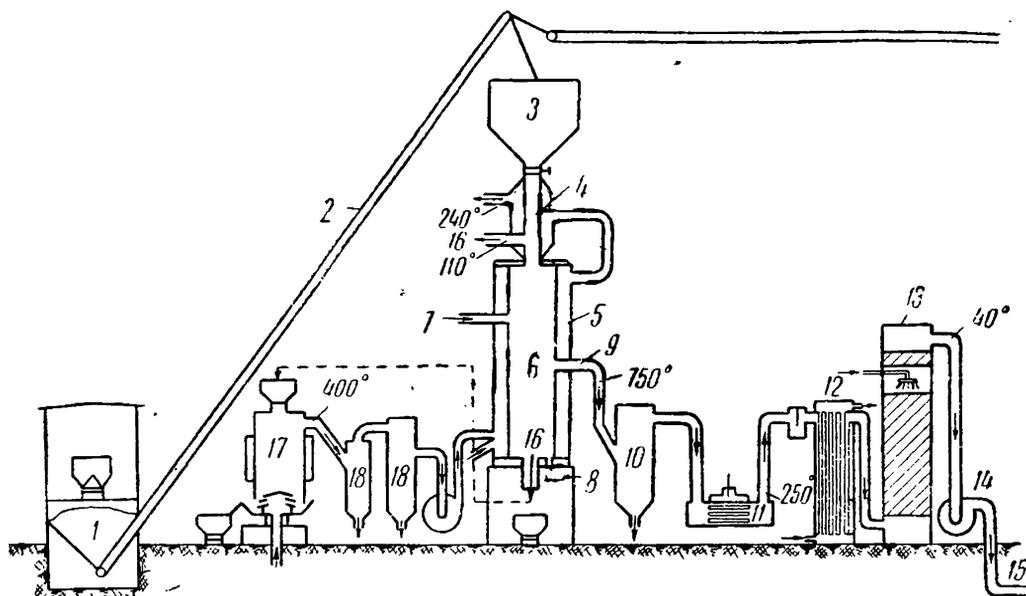
Этот способ получения синтез-газа представляет сочетание процесса сухой перегонки топлива с реакциями образования водяного газа при подводе необходимого тепла через стенку аппарата.

В отличие от вышерассмотренной группы способов, отличающихся безостаточным превращением органической массы топлива в газ, в данном случае часть перерабатываемого топлива уходит из реакционной печи в виде кокса. Однако, поскольку этот кокс

далее преобразуется в отдельных газогенераторах в генераторный газ, всецело расходуемый на отопление печи, мы и здесь в конечном счете имеем дело с безостаточной газификацией топлива, но двухступенчатой.

В качестве исходного топлива используются преимущественно буроугольные брикеты, иногда кусковой бурый уголь или неспекающиеся каменные угли. Размер кусков топлива — от 6 до 30 мм.

Основным агрегатом установки является система вертикальных камерных печей, обогреваемых извне продуктами горения генераторного газа из собственного кокса.



Фиг. 48. Схема установки для получения синтез-газа в печах с внешним обогревом.

1 — приемный бункер; 2 — транспортер; 3 — загрузочный бункер; 4 — сушильное устройство; 5 — отопительные каналы (вертикалы); 6 — камера печи; 7, 8 — паропроводы; 9, 16 — газоотводящие патрубки; 10, 18 — пылеотделители; 11 — котел-утилизатор; 12 — холодильник; 13 — скруббер; 14 — эксгаузер; 15 — трубопровод; 17 — газогенератор.

Технологическая схема установки изображена на фиг. 48. Она заключается в следующем.

Из приемного бункера топливо периодически подается ленточным транспортером в загрузочные бункера. Отсюда оно поступает в сушильные устройства поверхностного типа, работающие за счет тепла отработанных дымовых газов, прошедших вертикалы печи и рекуператоры отопительного газа.

Высушенное и нагретое до температуры 300°C топливо переходит далее из сушильного устройства в реакционную камеру печи, где оно подвергается интенсивной термической обработке за счет тепла горячих дымовых газов, проходящих через вертикалы.

Летучие продукты разложения топлива — смола, газ и водяные пары — опускаются вниз в прямотоке с топливом и проходят зоны высоких температур. В этих условиях происходят пиролиз жидких углеводородов, конверсия метана и его гомологов и образование водяного газа при химическом взаимодействии между водяным паром и раскаленным коксом.

С целью усиления реакций образования водяного газа в камеру печи сверху и снизу из паропроводов подается дополнительный водяной пар. При этом водяной пар, подаваемый снизу, служит одновременно для охлаждения остаточного кокса.

Изменение количества пара, подаваемого в камеру, позволяет регулировать состав газа.

Получающаяся газовая смесь отводится из камеры по газоотводящему патрубку примерно посередине ее высоты при температуре порядка 750°C .

Далее газовый поток пропускается через пылеотделитель, котел-утилизатор, трубчатый холодильник и скруббер, после чего эксгаустером нагнетается по трубопроводу на установку газоочистки.

При переработке топлива с большим количеством смолы часть газа отбирается через газоотвод сверху камеры. Этот газ пропускается через электрофильтр для отделения смолы, в результате чего, помимо синтез-газа, получается некоторое количество смолы. Газ, прошедший через электрофильтр, примешивается к отопительному газу.

Остаточный кокс удаляется из камер печи через разгрузочную коробку, снабженную заслонкой и водяным затвором. Отсюда он транспортируется к генератору отопительного газа.

Полученный в газогенераторе при газификации кокса отопительный генераторный газ, пройдя пылеуловители, поступает так же, как и воздух, необходимый для сжигания газа, в не показанный на схеме рекуператор из тонкостенных пустотелых кирпичей. Здесь происходит подогрев газа и воздуха. Эти последние отсюда по специальным ходам поступают в обогревательные каналы печи — вертикалы, где происходит сжигание газа с повышением температуры до 1350°C .

Продукты горения, проходя по вертикалам печи, передают топливу определенное количество тепла через две продольные стенки каждой камеры: По выходе из вертикалов с температурой свыше 1000°C они используются далее в рекуператорах для подогрева отопительного газа и воздуха. Отсюда с температурой порядка 550°C они поступают в сушильное устройство. Пройдя последнее и охладившись до $\sim 250^{\circ}\text{C}$, отработанные газы отводятся через дымовую трубу в атмосферу.

Размер, производительность и основные показатели работы рассматриваемых печей характеризуются следующими данными.

Высота каждой камеры ~ 11 м, длина 4,5 м, ширина внизу 365 мм, вверху 320 мм. Общий габарит блока из 40 камер 42×12 м².

Каждые четыре камеры блока скомпонованы так, что могут быть остановлены независимо от работы остальных камер.

Топливо — буроголистый брикет — содержит в %:

влаги	15	водорода	4
зола	5	серы	1
углерода	54	O + N	21

Теплотворность топлива — 4900 ккал/кг.

Размер кусков — 6—30 мм.

Выход синтез-газа — 1300—1350 $\text{нм}^3/\text{т}$ брикета.

Выход кокса — 240 кг/т брикета.

Расход тепла на обогрев печи ~ 1250 ккал/ нм^3 синтез-газа, что примерно соответствует количеству тепла, получаемого из кокса.

Часовая производительность каждой камеры 500—600 нм^3 синтез-газа; средняя производительность одной печи с 40 камерами ~ 20 тыс. нм^3 синтез-газа в час.

Средний состав газа в %:

CO_2	12	N_2	2
CO	28	$\text{CO} + \text{H}_2$	84
H_2	56	$\text{CO} : \text{H}_2$	1 : 2
CH_4	2		

Этот способ нашел практическое применение в производстве синтез-газа для синтеза бензина.

Положительными сторонами способа являются его непрерывность и непосредственное получение газа нужного состава.

Недостатки способа обусловлены характерной для процессов с внешним обогревом пониженной удельной производительностью, что при больших масштабах производства влечет за собой громоздкость сооружений, трудоемкость обслуживания, большой расход огнеупорных материалов, значительный расход металла.

4. Получение синтез-газа в печах с внутренним обогревом

а) Получение синтез-газа из кускового подсушенного топлива

Принципиальным отличием рассматриваемого способа получения синтез-газа от способа, описанного выше, является подвод тепла, необходимого для протекания процесса, непосредственно в слой перерабатываемого топлива. Это осуществляется при помощи циркулирующего газообразного теплоносителя, содержащего высокоперегретый водяной пар.

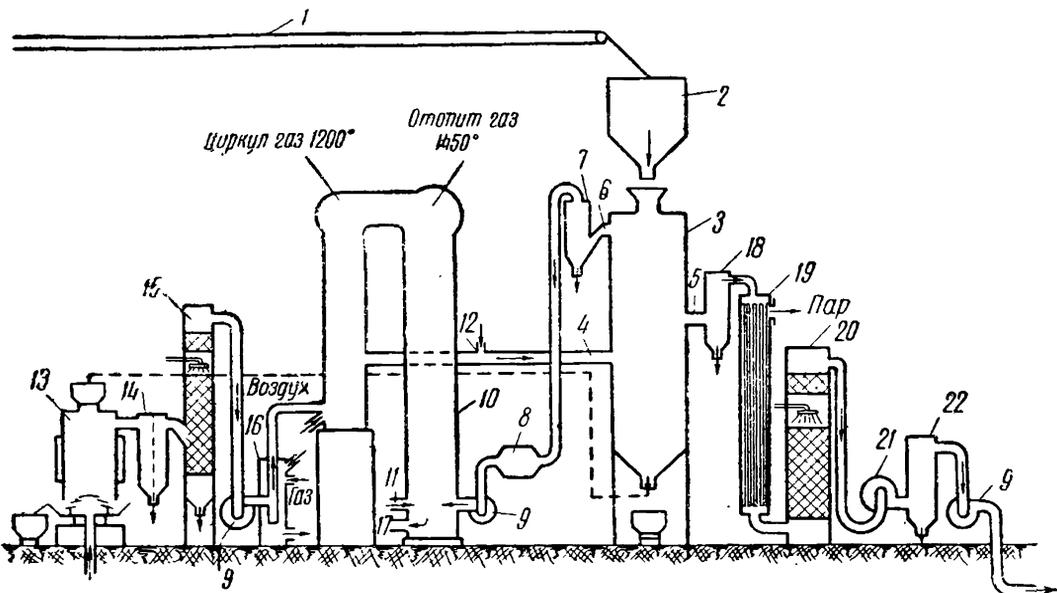
В этом способе, как и в предыдущем, сочетаются процесс сухой перегонки топлива и процесс образования водяного газа с получением в конечном результате синтез-газа как продукта и кокса, используемого на нагрев теплоносителя. Кроме того, получается еще значительное количество смолы.

Топливом служит буроголистый брикет размером $40 \times 40 \times 60$ мм, весом 70 г, отсеянный от мелочи. Насыпной вес его 0,7 $\text{т}/\text{м}^3$, сопротивление сжатию 160 кг/см². Влажность топлива не выше 15—20%.

• Процесс переработки осуществляется согласно технологической схеме, приведенной на фиг. 49.

Топливо подается транспортером в бункер, из которого через специальное загрузочное устройство поступает в печь, состоящую из четырех прямоугольного сечения камер.

По мере опускания вниз брикеты проходят в камере последовательно зону досушки, зону полукоксования, реакционную зону и зону охлаждения, непосредственно соприкасаясь в первых трех



Фиг. 49. Схема установки для получения синтез-газа в печах с внутренним оборотом.

1 — транспортер; 2 — бункер; 3 — камера печи; 4 — трубопровод газа-теплоносителя; 5 — отвод сырого синтез-газа; 6 — отвод циркуляционного газа; 7, 14, 18 — пылеотделители; 8 — электрофильтр; 9 — газодувки; 10 — регенератор; 11, 12 — паропроводы; 13 — газогенератор; 15, 20 — скрубберы; 16 — подогреватель; 17 — отвод дымовых газов; 19 — котел-утилизатор; 21 — дезинтегратор; 22 — водоотделитель.

зонах с горячим парогазовым потоком теплоносителя. Последний вводится в печь несколько ниже середины ее высоты по специальному трубопроводу.

В камере имеются два газоотвода. По одному из них отводится синтез-газ, представляющий смесь водяного газа и части летучих продуктов разложения топлива, подвергшихся пиролизу и конверсии.

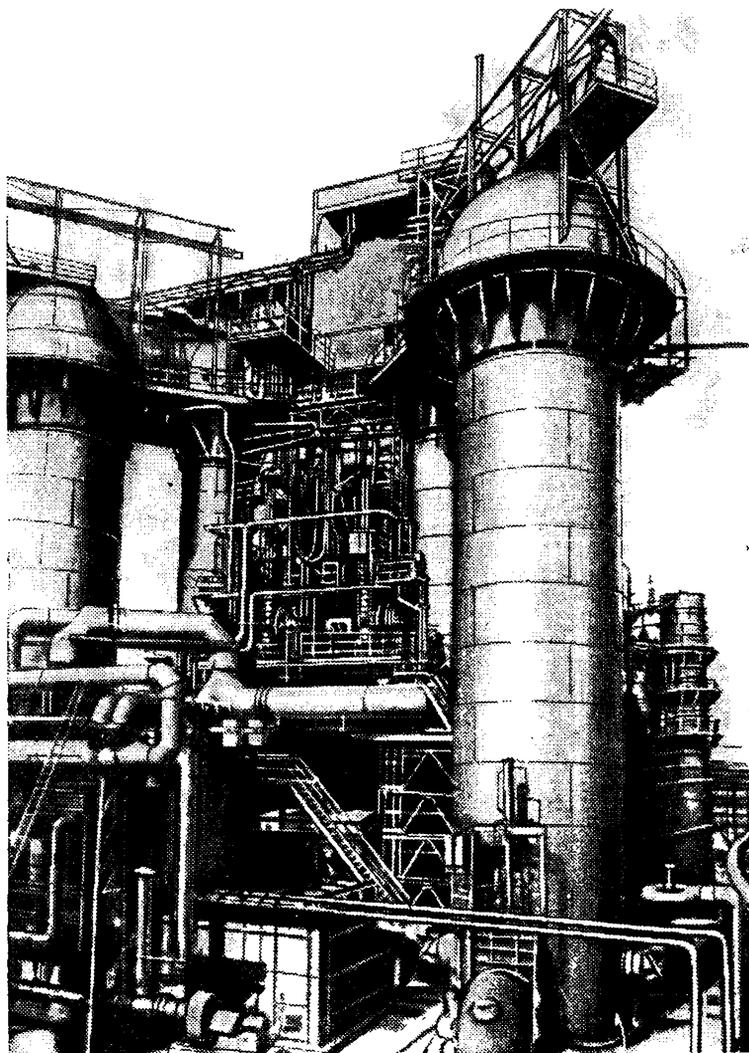
По второму газоотводу, расположенному вверху, из камеры выходит вся остальная масса выделившихся летучих в смеси с непрореагировавшим водяным паром. Это — циркуляционный газ.

Этот циркуляционный газ, пройдя пылеотделитель и электрофильтр, нагнетается газодувкой в предварительно разогретый регенератор. Сюда же по паровой линии вводится дополнительно водяной пар.

Нагретая в регенераторе до 1100—1200° С парогазовая смесь возвращается по газоходу в реакционную зону камеры печи, замы-

кая цикл своего кругооборота. По пути к ней иногда прибавляется еще некоторое количество водяного пара из паропровода.

Каждая печь снабжена четырьмя регенераторами. В то время как в двух из них происходит нагрев парогазовой смеси, идущей в печь, в двух других накапливается тепло.



Фиг. 50. Общий вид установки для получения синтез-газа в печах с внутренним обогревом.

Источником этого тепла является остаточный кокс выдаваемый из камер печи через специальные разгрузочные устройства шлюзового типа.

В газогенераторе кокс газифицируется. Генераторный газ, освобожденный от пыли в пылеотделителе и от влаги в скруббере, подогретый в подогревателе (работающем за счет сжигания части

газа). подводится к горелкам регенератора, где сжигается. Горячие дымовые газы проходят насадку регенератора, нагревают ее и выводятся в дымовую трубу по дымовому каналу.

Направление движения дымовых газов в регенераторе в периоде их обогрева противоположно направлению протекания через регенератор циркуляционных газов в периоде их нагрева.

Регенераторы переключаются с цикла обогрева продуктами горения генераторного газа на цикл нагрева циркуляционных газов попарно через каждые 20 мин.

Синтез-газ по выходе из реакционной зоны камеры печи проходит пылеуловитель, котел-утилизатор, скруббер, дезинтегратор и водоотделитель, после чего эксгаустером нагнетается в систему очистки от сероводорода.

Общий вид установки изображен на фиг. 50.

Каждая печь состоит из четырех камер сечением $4,3 \times 2 \text{ м}^2$ каждая. Общая высота камеры $\sim 15 \text{ м}$, в том числе высота реакционной зоны $\sim 2 \text{ м}$.

Внутренний диаметр регенератора $4,5 \text{ м}$, высота насадки в нем 22 м .

Температурный режим характеризуется следующими примерными цифрами:

циркуляционный газ при входе в печь $\sim 1200^\circ \text{С}$, а на выходе из печи $\sim 100^\circ \text{С}$,

синтез-газ на выходе из печи $\sim 750^\circ \text{С}$, а после котла-утилизатора $\sim 250^\circ \text{С}$,

генераторный газ у входа в регенератор $\sim 230^\circ \text{С}$;

в топке регенератора $\sim 1500^\circ \text{С}$;

дымовые газы после регенератора $\sim 350^\circ \text{С}$.

Давление циркуляционного газа перед регенератором $750\text{—}1000 \text{ мм вод. столба}$, при входе в печь $350\text{—}450 \text{ мм}$, вверху печи $0\text{—}20 \text{ мм}$. Давление синтез-газа на выходе из печи $80\text{—}130 \text{ мм вод. столба}$.

Средний состав циркуляционного газа в %:

CO_2	17,4	H_2	46,7
C_mH_{2m}	0,5	CH_4	7,6
CO	26,4	N_2	1,4

Средний состав синтез-газа в %:

CO_2	13,4	N_2	1,0
CO	27,9	$\text{CO} + \text{H}_2$	84,0
H_{2p}	56,1	$\text{CO} : \text{H}_2$	$\sim 1 : 2$
CH_4	1,6		

Выход:

синтез-газа $1150\text{—}1200 \text{ нм}^3/\text{т}$ брикетов;

кокса $200\text{—}230 \text{ кг}/\text{т}$ брикетов, из них $65\text{—}80\%$ крупного и $35\text{—}20\%$ мелкого;

смолы $4,5\text{—}5\%$ от веса брикетов.

Расход:

тепла 1150—1200 ккал/м³ синтез-газа (покрывается коксом, получающимся во время ведения процесса);

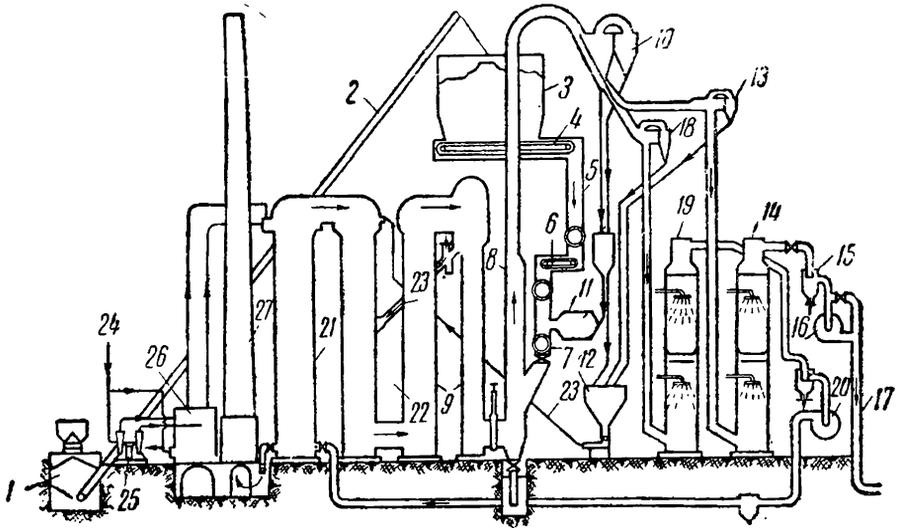
пара 0,66 кг/м³ синтез-газа (частично покрывается получением пара в котлах-утилизаторах).

Производительность печи ~ 25 тыс. нм³/час синтез-газа.

Способ эксплуатируется в значительном промышленном масштабе. Преимущество его перед предыдущим способом заключается в более высокой удельной производительности, характерной для печей с внутренним обогревом, и меньшей трудоемкости обслуживания в связи с меньшим количеством действующих камер. Имеет также значение одновременное получение смолы.

б) Получение синтезгаза из мелкозернистого высоковлажного топлива

В противоположность ранее рассмотренным способам, при которых переработке подвергается кусковое, предварительно подсушенное топливо в виде слоя, в данном процессе производство синтез-газа ведется из мелкозернистого влажного угля, находящегося во взвешенном состоянии.



Фиг. 51. Схема установки для получения синтез-газа из мелкозернистого влажного топлива в печах с внутренним обогревом.

1 — приемный бункер; 2, 4 — транспортеры; 3 — питательный бункер; 5 — течка; 6 — регулятор; 7 — шнек; 8 — сушильная труба; 9 — генератор; 10 — сепаратор; 11 — шаровая мельница; 12 — бункер мелкой пыли; 13, 18 — пылеотделители; 14, 19 — скрубберы; 15 — водоотделитель; 16, 20 — газодувки; 17 — трубопровод; 21 — регенератор; 22 — генератор; 23 — пылепровод; 24 — газопровод отопительного газа; 25 — дутьевой агрегат; 26 — рекуператор; 27 — дымовая труба.

Принципиальная схема установки изображена на фиг. 51. Исходный бурый уголь с содержанием влаги порядка 50%, пройдя стадию дробления в вальцевых и молотковых дробилках и измельченный при этом до частиц размером 6 мм и ниже, подается наклонным транспортером 2 из приемного бункера 1 в пи-

тательный бункер 3. Из него топливо забирается горизонтальным транспортером 4 и через вертикальную течку 5 направляемое регулятором 6 подводится к подающему шнеку 7, который направляет топливо в сушильную трубу 8.

Здесь угольная мелочь подхватывается током синтез-газа, поступающего при температуре 700—800° С в нижнюю часть сушильной трубы из генератора 9.

Поднимаясь в потоке горячего синтез-газа вверх по сушильной трубе, уголь высушивается во взвешенном состоянии до содержания в нем около 5% влаги. При этом в условиях резкого повышения температуры уголь дополнительно измельчается под разрывным действием водяного пара, образующегося внутри его частиц при интенсивном испарении влаги.

По выходе из сушильной трубы пылегазовая смесь направляется в сепаратор, где осаждаются основное количество угольной пыли, разделяющейся на две фракции. Крупная пыль поступает на шаровую мельницу 11, откуда после дополнительного измельчения возвращается в смеси со свежим углем в сушильную трубку. Мелкая, более озоленная пыль отводится в бункер 12, куда также поступает мелкая озоленная пыль из пылеотделителей 13 и 18.

Синтез-газ по выходе из сепаратора 10 разделяется на два потока: поток целевого и поток циркуляционного газа. Первый из них проходит через дополнительный пылеотделитель 13, скруббер 14 и водоотделитель 15, после чего газодувкой нагнетается по трубопроводу 17 в систему газоочистки. Поток циркуляционного газа направляется в пылеотделитель 18, а затем в скруббер 19, где он насыщается водяными парами до точки росы, соответствующей 80° С. Далее он нагнетается газодувкой 20 в один из двух регенераторов 21, предварительно разогретый.

В регенераторе циркуляционный газ нагревается до 1200—1300° С, после чего поступает в генератор 22. Сюда же по пылепроводу 23 передается из бункера 12 сухая угольная пыль.

В генераторе происходят газификация пыли во взвешенном состоянии перегретым водяным паром, содержащимся в циркуляционном газе, термическая обработка ее за счет физического тепла циркуляционного газа и термохимические превращения выделившихся летучих примерно так же, как и при других способах рассматриваемой группы.

Процесс заканчивается в последовательно включенном генераторе 9. Последний разделен на две части, через которые поток протекает сперва в нисходящем направлении, а затем в восходящем. Часть непрогазифицированной пыли возвращается из генератора 9 в генератор 22 по пылепроводу 23.

Для полноты и интенсивности процесса в генераторы дополнительно подается парокислородная смесь с точкой росы, соответствующей 80° С.

Из генератора 9 газ направляется в сушильную трубу 8. Увлекаемая потоком газа летучая зола отделяется в циклоне, вмонтированном в нижнюю часть сушильной трубы.

В то время как в одном регенераторе нагревается циркуляционный газ, второй регенератор разогревается продуктами горения «бедного» генераторного газа, получаемого на отдельной установке.

Этот отопительный газ, поступающий по газопроводу 24, также как и воздух для его сжигания, нагнетается дутьевым агрегатом 25 сперва в чугунный рекуператор 26, а далее нагретый до 350—400° С в систему горелок, расположенных в куполе регенератора. Продукты горения, пройдя регенератор, удаляются по дымовой трубе 27 вместе с продуктами горения той части генераторного газа, которая сжигается для отопления рекуператора.

Регенераторы переключаются через каждые 10 мин.

Следует отметить отсутствие специального разобщающего устройства между генератором и находящимся на разогреве регенератором. Вместо этого применяется паровая завеса в переходном штуцере и несколько повышенное (на 10—15 мм вод. столба) давление в регенераторе по сравнению с давлением в генераторе.

Отопительный генераторный газ получается путем газификации угольной пыли, отводимой для этой цели в необходимом количестве из бункера 12. Газификация ведется во взвешенном состоянии с применением обычного для газогенераторного процесса паровоздушного дутья.

Основные показатели промышленной эксплуатации этого способа производства синтез-газа таковы.

Топливо — бурый уголь, содержит в процентах на рабочую массу:

влаги	54,2	кислорода	7,6
зола	5,4	азота	0,6
углерода	28,4	серы	1,6
водорода	2,2		

Ситовой анализ в %:

меньше 1 мм	16	4—6 мм	15
1—2 мм	23	больше 6 мм	26
2—4 мм	20		

Насыпной вес — 610 кг/м³

Состав синтез-газа в %:

CO ₂	15,4—19,5	CH ₄	2,2—3,8
O ₂	0,0—0,4	N ₂	2,4—3,8
CO	24,5—26,2	CO + H ₂	74—80
H ₂	49,0—53,8	CO : H ₂	~ 1 : 2

Примерные расходные коэффициенты на 1 нм³ синтез-газа: по топливу 2—3 кг, в том числе около половины на получение отопительного газа;

по пару (со стороны) — 0,25 кг,

по кислороду — 0,09 нм³.

Распределение температур (в °С):

у купола регенератора	1450 — 1500
при входе в первый генератор	1300 — 1350
на выходе из второго генератора	700 — 900
на выходе из сушильной трубы	200 — 220
после скруббера синтез-газа	25 — 30
после скрубберов циркуляционного газа	82
на входе в боров дымовой трубы	300 — 350

Производительность агрегата ~ 20 тыс. $\text{нм}^3/\text{час}$ синтез-газа. Соответствующее этому количеству синтез-газа количество циркуляционного газа ~ 30 тыс. $\text{нм}^3/\text{час}$ и отопительного газа ~ 20 тыс. $\text{нм}^3/\text{час}$.

Из сопоставления обрйх рассмотренных способов получения синтез-газа в печах с внутренним обогревом видно, что преимущество данного способа заключается в применении сырого мелкозернистого топлива вместо подсушенного крупнокускового. Недостатком его является меньшая величина суммы компонентов $\text{CO} + \text{H}_2$ и ббльшая сложность управления процессом. Смола при этом способе не получается.

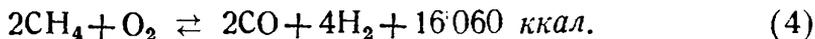
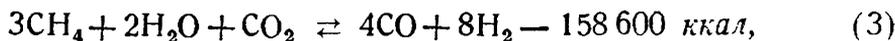
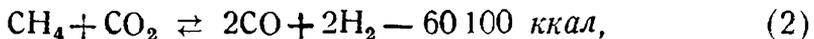
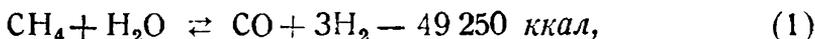
5. Получение синтез-газа из природных и других метансодержащих газов

Сырьем для получения синтез-газа могут служить наряду с твердым топливом также природные и другие метансодержащие газы.

В 1-й части книги «Искусственное жидкое топливо» рассматривались процессы получения из таких газов водорода для деструктивной гидрогенизации.

По вопросу получения из них смеси CO и H_2 , избегая повторений, отметим здесь лишь вкратце следующее.

Превращение метана в смесь CO и H_2 достигается путем конверсии с водяным паром, конверсии с углекислотой и конверсии со смесью водяного пара и углекислоты, а также неполным окислением по реакциям:



Продуктом реакций (1) и (2) является, как видно, газовая смесь с отношением окиси углерода к водороду, равным соответственно 1 : 3 и 1 : 1. По реакциям же (3) и (4) получается нужное для синтеза отношение $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$. Поэтому преимущественно исходят из этих реакций.

Схема получения синтез-газа конверсией природного газа в присутствии водяного пара и углекислоты в упрощенном виде такова.

Исходный газ предварительно очищается от сернистых соединений в адсорберах с активированным углем. Эта операция, производимая во избежание некоторой дезактивизации сернистыми соединениями никелевых катализаторов, применяемых при конверсии, оказалась целесообразной даже для природного газа, практически почти не содержащего сернистых соединений.

Очищенный от сернистых соединений природный газ смешивается с соответствующими количествами водяного пара и углекислоты и направляется в конвертор, причем по пути реакционная парогазовая смесь подогревается теплом отходящих из конвертора отопительных газов.

В конверторе реакционная смесь проходит сверху вниз через систему труб, в которых расположен катализатор. Трубы обогреваются снаружи с расчетом поддержания температуры реакции на уровне порядка 800—900°.

По выходе из конвертора газовая смесь охлаждается водой до нормальной температуры, обрабатывается моноэтаноламиновым раствором — для удаления углекислоты и направляется в газгольдер.

В результате получается синтез-газ с примерным содержанием (в %):

H ₂	65 — 66
CO	32 — 33
CH ₄	0,2 — 0,4
N ₂	1,2 — 1,8

Путем изменения состава компонентов в исходной реакционной смеси может быть при надобности получен газ с соотношением CO : H₂ ≅ 1 : 1, например (в %):

H ₂	47 — 51
CO	48 — 50
CO ₂	0,4
CH ₄	0,2
N ₂	0,4

Отходящие из конвертора продукты сгорания отопительного газа поступают в теплообменник, где отдают часть своего тепла реакционной смеси, поступающей в конвертор, и направляются в котел-утилизатор для производства водяного пара. Далее они охлаждаются, и из них раствором этаноламина извлекается углекислота, которая после выделения из раствора используется для реакции конверсии.

Согласно отдельным литературным данным более экономичным процессом получения синтез-газа из природных газов является процесс неполного сжигания метана по реакции (4).

В противоположность реакции конверсии метана с водяным паром и углекислотой, требующей подвода тепла извне, реакция (4) экзотермична. Она протекает с большей скоростью. Технологическое и конструктивное оформление установки несколько проще.

Процесс ведется при температуре около 1150°C в присутствии катализатора или без него, при атмосферном давлении или под давлением 10—20 ат. Последнее целесообразно в том случае, если под таким же давлением проводится последующий синтез.

Расход кислорода в данном процессе согласно стехиометрическим соотношениям в уравнении реакции весьма значителен. Поэтому стоимость кислорода играет в экономике процесса существеннейшую роль.

Сколько-нибудь подробных данных по промышленному получению этим путем синтез-газа из природных газов в опубликованных материалах не имеется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшуллер В. С., Вестник инженеров и техников, I, 1947.
 2. Гинзбург Д. Б., Газификация топлива и газогенераторные установки, Гослегиздат, 1939.
 3. Нусинов Г. О., Обработка горючих газов, Госхимиздат, 1942.
 4. Общая химическая технология топлива, под редакцией С. В. Кафтanova, Госхимиздат, 1948.
 5. Гау А., Химическая техника, спец. выпуск журнала «Германская техника», 1, 1940.
 6. Шишаков Н. В., Основы производства горючих газов, Госэнергоиздат, 1948.
-

Глава VIII

ОЧИСТКА СИНТЕЗ-ГАЗА

1. Очистка от механических примесей и смол

Уже отмечалось, что одним из требований, предъявляемых к синтез-газу, является отсутствие в нем механических примесей и смол, равно как сероводорода и органических сернистых соединений. Выполнение этого требования обеспечивается соответствующей системой очистки газа.

На большинстве действующих заводов необходимая тонкая очистка синтез-газа от механических примесей и смол производится с помощью дезинтеграторов и электрофильтров.

Дезинтегратор — высокопроизводительный динамический газопромыватель, в котором сочетается действие центробежной силы с мокрым осаждением и создается дополнительный напор для дальнейшего транспорта газа.

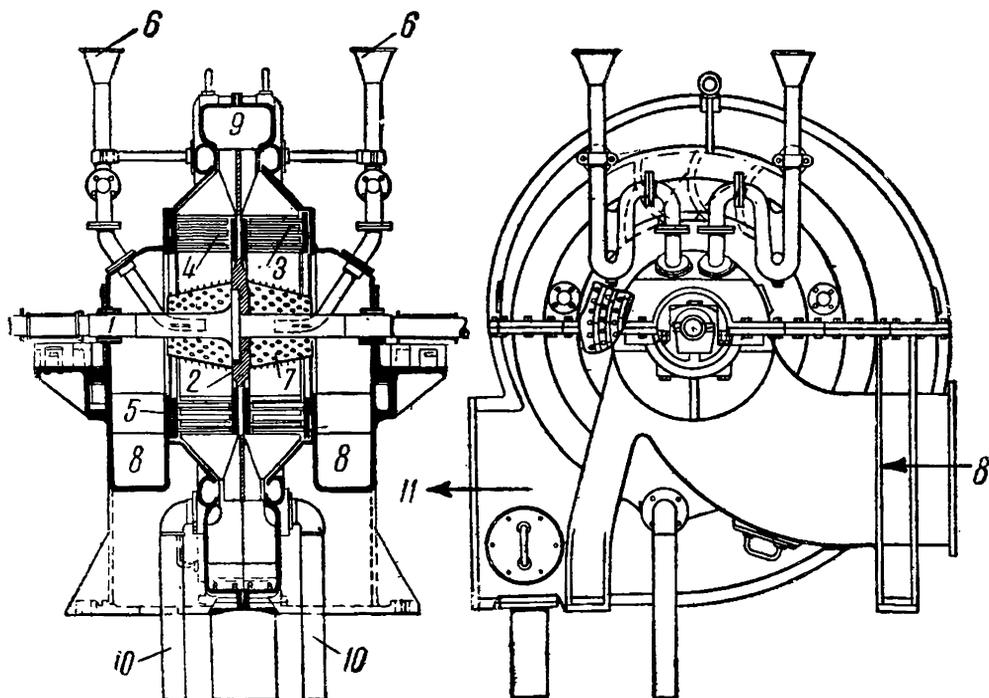
Одна из распространенных конструкций дезинтеграторов изображена на фиг. 52.

Через неподвижно установленный вентилятороподобный корпус аппарата проходит горизонтальный вал 1, вращающийся на шарикоподшипниках со скоростью 550—650 об/мин. На середине вала насажен стальной диск 2 с малыми кольцами с обеих сторон. На последних через известные промежутки закреплены горизонтальные бичи 3 из круглого или углового железа, соединенные на концах кольцами из полосового железа и образующие как бы решетчатые цилиндры. Таких цилиндров имеется три-четыре. Они вместе с валом 1 являются ротором дезинтегратора. В промежутки между концентрическими окружностями бичей ротора входят концентрические окружности таких же бичей 4 статора. Они укреплены на литых кольцах 5 по бокам ротора, у стенок корпуса.

Внутрь аппарата с двух сторон через сифонообразные трубы 6 подается промывная жидкость — обычно вода, иногда смола. Она попадает в дырчатый конус 7, снабженный снаружи особыми лопастями, распыливающими и отбрасывающими ее к системе бичей.

Газ подводится к водораспределительному конусу 7 дезинтегратора тоже с двух сторон, через прямоугольные патрубки 8.

Образующаяся здесь смесь газа и воды устремляется к первому (считая изнутри) кольцевому набору вращающихся бичей. Действуя подобно вентиляторным лопастям, они с определенной силой отбрасывают эту смесь на кольцевую систему неподвижных бичей, выполняющих роль отражательных поверхностей. Результатом является распыление воды до туманообразного состояния, весьма



Фиг. 52. Схема и боковой вид дезинтегратора.

1 — вал; 2 — диск; 3 — вращающиеся бичи; 4 — неподвижные бичи; 5 — кольца; 6 — подвод промывной воды; 7 — водораспределительный конус; 8 — подвод газа; 9 — лопатки; 10 — трубы для отвода жидкости; 11 — отвод газа.

тесный контакт ее с газом и интенсивная промывка его. Следующими концентрическими рядами вращающихся и неподвижных бичей этот процесс повторяется, и в конечном счете все содержащиеся в газе взвешенные частицы оказываются хорошо смоченными.

Лопатками 9 смесь газа и воды отбрасывается на внутреннюю поверхность корпуса. При ударе об эту поверхность происходит отделение от газа промывной воды вместе с осажденными ею механическими примесями.

По соответствующим желобам и трубам 10 отработанная жидкость выводится из аппарата и направляется в отстойники.

Очищенный газ выводится через патрубок 11. Поскольку он обильно насыщен водяным туманом, он направляется в водоотделитель.

Производительность описанного дезинтегратора — 40—60 тыс. m^3 /час газа; развиваемый напор 150—200 мм вод. столба, расход промывочной воды 0,5—0,75 л/ m^3 газа, расход энергии 5—6 квт·ч на 1000 m^3 газа.

Содержание механических примесей в газе после дезинтегратора 0,02—0,04 г/м³.

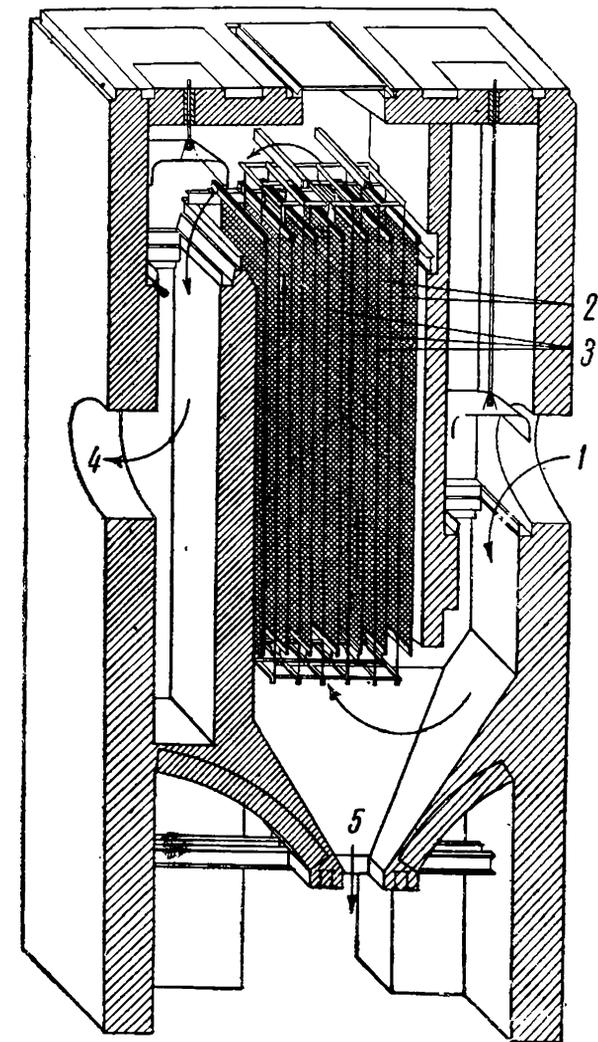
Окончательная очистка газа от механических примесей производится в электрофильтрах.

Принцип действия электрофильтров основан на ионизации молекул газа и заключается в следующем.

Газ пропускается через неподвижное электрическое поле постоянного тока и высокой напряженности, создаваемое двумя

разноименно заряженными электродами разных размеров с большой разностью потенциалов. В зоне, прилегающей к электроду с малой поверхностью, напряженность поля максимальна, и здесь при определенной величине приложенного напряжения она превышает пробивное сопротивление газа. Однако вследствие неоднородности поля область пробоя не распространяется на все межэлектродное пространство. В результате вместо короткого искрового разряда получается явление неполного пробоя — коронный разряд.

В зоне короны происходит ионизация газа и образуется огромное количество ионов и электронов. Двигаясь в электрическом поле, а также участвуя в беспорядочном тепловом движении газовых молекул, они сталкиваются со взвешенными в газе пылинками и капельками и сообщают им электрический заряд, после чего



Фиг. 53. Схема вертикального пластинчатого электрофильтра.

1 — вход газа; 2 — коронирующий провод; 3 — осадительные пластины; 4 — выход газа; 5 — отвод пыли.

эти пылинки и капельки устремляются к электродам, на которых осаждаются, выходя, таким образом, из потока газа.

подавляющее количество взвешенных частиц осаждается на электроде с большей поверхностью, — он называется осадитель-

ным. Второй электрод, вокруг которого происходит свечение кроны, называется коронирующим электродом.

В зависимости от формы осадительного электрода — труба или плоскость — различают трубчатые и пластинчатые электрофилтры. На действующих заводах синтеза бензина преимущественное распространение получили пластинчатые электрофилтры с вертикальным или с горизонтальным движением газа через электрическое поле. Схема вертикального пластинчатого электрофилтра изображена на фиг. 53. Газ входит в электрофилтр через патрубок 1, проходит снизу вверх через электрическое поле и выходит через патрубок 4. Коронирующие электроды 2 — это проволоки обычно из хромомолибденовой стали диаметром 6 мм, соединенные с источником постоянного тока высокого напряжения. Осадительные электроды — сетчатые, гладкие или волнистые металлические пластины 3, находящиеся на расстоянии 250 мм одна от другой. Осевшие на электродах частицы обычно удаляются путем промывки водой примерно раз в сутки.

Производительность электрофилтра в среднем 12—15 тыс. м³/час газа. Соответствующие этой производительности размеры электрофилтра: сечение в активной части камеры 3 × 2,25 м², протяженность электрического поля около 3 м. Напряжение электрического поля 50—60 кв. Сила тока 70 ма.

Скорость газа в электрическом поле 0,5—0,7 м/сек.

Содержание взвешенных частиц в газе после электрофилтра 0,001 г/м³ и ниже.

Очищенный от механических примесей и смол синтез-газ направляется на очистку от минеральной и органической серы.

2. Очистка от минеральных сернистых соединений

В зависимости от агрегатного состояния применяемого поглотителя способы очистки газа от минеральной серы подразделяются на две основные группы. К одной из них относятся способы сухой очистки, при которых сероводород извлекается путем пропуска газа через слои твердых поглотительных масс. Другая группа объединяет способы мокрой газоочистки, осуществляемые путем промывки газа теми или иными поглотительными растворами.

Способы сухой газоочистки более эффективны по достигаемым результатам и остаются почти незаменимыми в тех случаях, когда требуется практически полное извлечение сероводорода. Вместе с тем они характеризуются периодичностью процесса, сравнительной громоздкостью аппаратуры, повышенным размером капиталовложений.

Способы мокрой газоочистки отличаются непрерывностью процесса. Установки более производительны и компактны. Меньше размеры капитальных, а также эксплуатационных затрат. Но качество газоочистки при мокром процессе обычно ниже, чем при сухом, и требуемая полнота извлечения практически не достигается.

Поэтому при высоких требованиях к конечной чистоте газа, как, например, при синтезе бензина, применяется сухая газоочистка. Однако если первоначальное содержание сероводорода в газе значительно, рационально комбинировать сухую очистку с мокрой, чтобы путем мокрой очистки извлечь основную массу сероводорода из газа, а доочистку его произвести сухим способом.

Из способов сухой газоочистки наибольшее распространение получила очистка газа массой, содержащей окись железа в активной форме. Представляет также интерес способ очистки газа активированным углем.

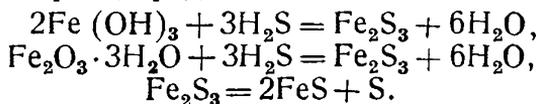
Способы мокрой газоочистки подразделяются в основном на три группы. К первой относится процесс очистки газа от сероводорода без утилизации серы. Этот процесс характеризуется регенерацией отработанного раствора воздухом низкого давления с выбросом в атмосферу разбавленного сероводорода. Из-за существенных недостатков этого процесса он интереса не представляет.

Вторую группу составляют способы мокрой очистки с выделением в концентрированном виде сероводорода, поглощенного из очищенного газа. Объединяющим признаком в технологическом осуществлении этих способов является регенерация отработанного раствора путем его нагревания, причем выделяющийся концентрированный сероводород дополнительно перерабатывается на элементарную серу, на серную кислоту или на сероуглерод. Из числа способов, относящихся к этой группе, наибольший интерес представляют алкацидный и этаноламиновый.

К третьей группе относятся способы мокрой очистки газа с непосредственным получением элементарной серы. В этом случае отработанный раствор регенерируется преимущественно воздухом под повышенным давлением, причем происходит прямое превращение поглощенного H_2S в S . К данной группе относится мышьяково-содовый способ газоочистки.

а) Сухая очистка при помощи твердых газоочистных масс, содержащих гидрат окиси железа

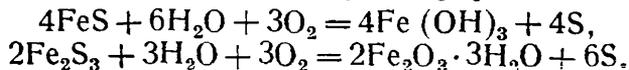
Способ основан на взаимодействии сероводорода, содержащегося в очищаемом газе, с гидратом окиси железа, являющимся активным началом в поглотительной массе. В результате этого взаимодействия сероводород связывается массой по реакциям:



По мере пропускания газа через массу содержание в ней активной окиси железа убывает, содержание продуктов реакции — сернистого железа и серы — возрастает, реакционная способность массы снижается до начинающегося проскока непрореагировавшего сероводорода. Тогда массу необходимо регенерировать.

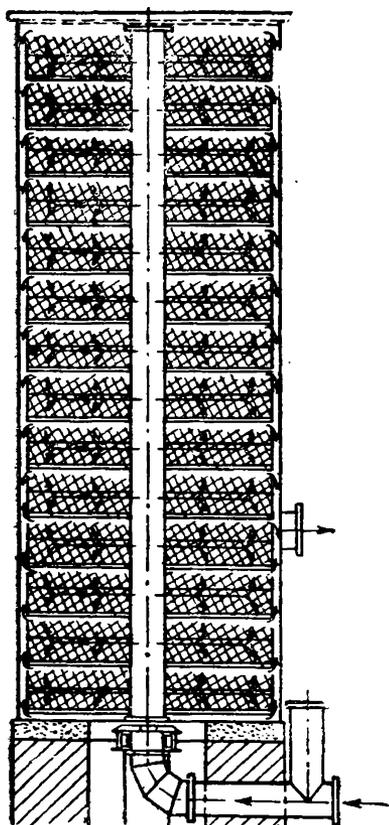
Сущность регенерации отработанной массы заключается во взаимодействии ее с кислородом воздуха в присутствии достаточных количеств влаги. В результате сернистое железо вновь пре-

вращается в гидрат окиси железа, причем выделяется элементарная сера, остающаяся в смеси с регенерированной массой:

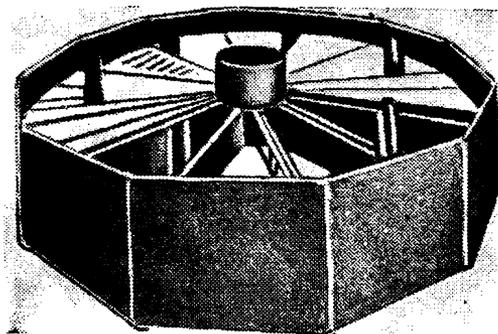


Поглощая из газа сероводород и подвергаясь регенерации, газоочистная масса постепенно все более обогащается элементарной серой. Масса считается полностью отработанной, когда содержание серы в ней достигает 35—45%. Реакционная способность такой массы уже низка, и ее заменяют свежей.

В качестве газоочистной массы используются либо отходы производства алюминия из бокситов, остающиеся после разложения боксита щелочью, либо естественная болотная руда. В том и в другом случае масса содержит в основном гидрат окиси железа с тем или иным количеством соединений кремнезема, алюминия, магния и т. п. Масса из отходов алю-



Фиг. 54. Схема газоочистной башни.



Фиг. 55. Коробка газоочистной башни.

миниевого производства по своей физической структуре и химической активности несколько более реакционноспособна, чем масса, приготовленная из естественной болотной руды, и на заводах синтеза бензина применяют преимущественно первую.

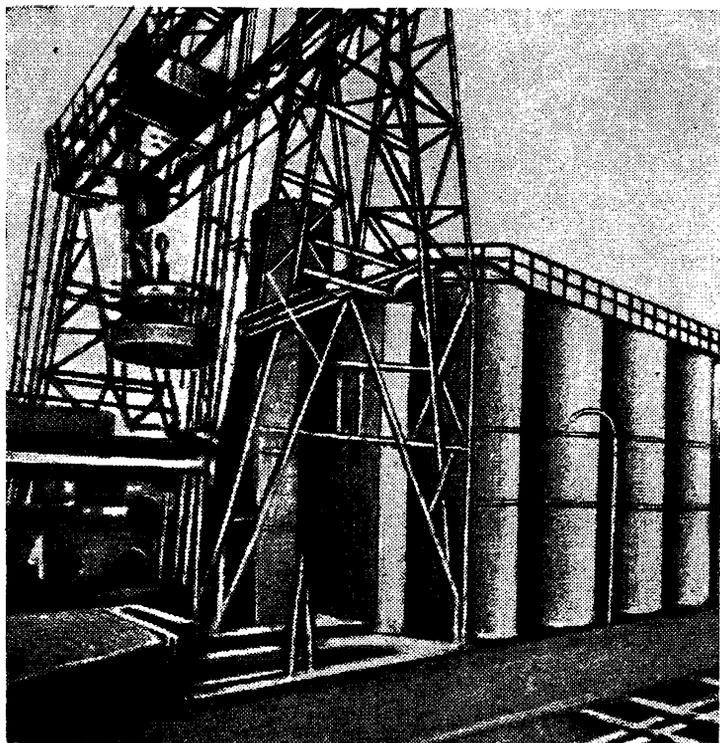
Состав этой массы, по данным одного из действующих заводов, таков: Fe_2O_3 — 50%; SiO_2 — 4,5%; Al_2O_3 — 11,2%; TiO_2 — 7,8%; CaO — 8,9%; MgO — 1,2%; Na_2O — 3,4%; MnO — 0,2%; SO_3 — 0,8%; P_2O_5 — 0,8%; прочие — 11,2%.

Влажность массы перед загрузкой в газоочистные башни ~50%.

Существуют газоочистные башни нескольких типов, различающиеся по конструктивному выполнению деталей. Одна из таких башен схематически изображена на фиг. 54. Это — вертикальный цилиндр, заполненный рядом железных коробок (фиг. 55). В каж-

дой коробке на деревянных решетках располагается двумя слоями газоочистная масса. В центре коробки имеется цилиндрический канал.

Наложенные в башне одна на другую коробки образуют вдоль всей высоты башни центральную трубу. К последней через ниж-



Фиг. 56. Общий вид башенной газоочистной установки.

ний патрубок подводится подлежащий очистке газ. Отсюда через соответствующие отверстия он распределяется параллельными потоками по всем коробкам.

Внутри каждой коробки газ вновь делится на два потока: один из них пронизывает верхний слой газоочистной массы, а другой — нижний слой. Скорость протекания газового потока через массу — 8 мм/сек , считая на полное сечение.

По выходе из коробок газ собирается в круговом пространстве между их внешними стенками и корпусом башни и выводится через боковой патрубок.

Для осуществления одновременно с очисткой газа регенерации очистной массы к очищаемому газу добавляется небольшое количество воздуха. Количество воздуха должно быть таким, чтобы содержание кислорода в очищенном газе не превышало $0,3\%$.

Газоочистный блок состоит обычно из четырех последовательно соединенных башен (фиг. 56). Параллельно башням идут газопроводы, подводящие и отводящие газ. При помощи специальной

системы гидравлических затворов башни подключены к газопроводам так, что имеется возможность последовательного соединения их по ходу газа в различном порядке. Благодаря этому башня, занимавшая четвертое (по ходу газа) место в четырехбашенной системе, переключается через некоторое время на третье место, затем на второе, далее на первое и, наконец, после перегрузки ее свежей массой — вновь на четвертое место. Таким образом, наиболее очищенный газ всегда реагирует с наиболее активной массой. Этим достигается лучший эффект очистки при более полном использовании массы.

Сопротивление системы из четырех башен — около 800 мм вод. столба.

Производительность очистного блока из четырех башен диаметром 11 м и высотой 10 м составляет 50 тыс. м³ газа в час.

Загрузка башен коробками со свежей газоочистной массой и выгрузка из башен коробок с отработанной массой осуществляются при помощи передвижного крана. Количество очистной массы в каждой башне — 600 т.

Перед выгрузкой массы из башни производится так называемая отключенная регенерация ее, т. е. при отключенном газе через башню пропускают в течение некоторого времени циркулирующий воздух. Во избежание сильного разогрева и возможного воспламенения серы (под влиянием тепла экзотермической реакции окисления сернистого железа) сильно снижают концентрацию кислорода в циркулирующем воздухе, охлаждают его и увлажняют.

Для этого применяется циркуляционная газодувка и холодильник непосредственного смешения.

Отработанная газоочистная масса обычно поступает на сернокислотные заводы, где служит для производства серной кислоты.

По данным одной из действующих установок содержание сероводорода в газе перед очисткой достигает 1 г/м³, а после очистки — 0,001—0,004 г/м³.

Степень насыщения отработанной массы серой в среднем 40%.

Положительными сторонами этого способа являются почти полное извлечение сероводорода из газа и простота технологического процесса. К недостаткам этого способа относятся периодичность процесса и сравнительная громоздкость сооружений, большие размеры которых необходимы из-за малой скорости реакций в данных условиях. Это в свою очередь вызывает повышенные капитальные затраты и большой расход металла. К недостаткам способа относится также малоценное состояние извлеченной серы, остающейся в тесной смеси с отработанной газоочистной массой и используемой обычно в качестве заменителя серного колчедана.

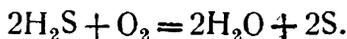
Этот способ обычно применяется для очистки газов, содержащих небольшое количество сероводорода (около 0,5%). Увеличенное содержание H₂S в газе усложняет процесс, так как вызывает значительный разогрев массы, частичное плавление ее и понижение ее активности. Кроме того, чем больше сероводорода в очи-

щаемом газе, тем больше должен быть объем газоочистной массы, более громоздка установка, чаще требуется перегрузка газоочистных башен, выше стоимость очистки. Поэтому при повышенном содержании сероводорода в исходном синтез-газе данный способ очистки целесообразно комбинировать с более производительным процессом мокрой очистки.

б) Очистка активированным углем

Способ основан на свойстве активированных углей адсорбировать сероводород и каталитически воздействовать на его окисление кислородом воздуха до элементарной серы.

Соответственно этому при пропускании подлежащего очистке газа в смеси с необходимым количеством воздуха через слой активированного угля содержащийся в газе сероводород поглощается развитой поверхностью угля и взаимодействует с кислородом воздуха согласно реакции



Отлагающаяся элементарная сера, забивая поры угля, постепенно снижает его активность и тем самым ограничивает срок непрерывного действия.

В зависимости от природы угля он до проскока сероводорода адсорбирует от 50 до 150% серы по отношению к собственному весу, после чего подлежит регенерации.

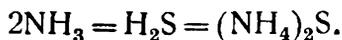
Регенерация угля производится обработкой его раствором сульфида аммония. Последний экстрагирует серу из пор угля, причем образуются полисульфиды



Образовавшийся раствор полисульфидов подвергается затем нагреванию. При этом полисульфиды распадаются по реакции



Выделившиеся аммиак и сероводород в смеси с получившимися при нагреве раствора парами воды охлаждаются в поверхностном холодильнике. В результате вновь образуется исходный раствор сернистого аммония



Сера, выпадающая при нагреве полисульфидного раствора, в зависимости от температурных условий нагрева либо плавится и выпускается в изложницы, либо выделяется в виде грубокристаллического осадка, подвергаемого в дальнейшем фильтрации и промывке.

Регенерированный уголь после извлечения адсорбированной серы и обработки паром (для удаления остатков растворителя) снова включается в цикл газоочистки.

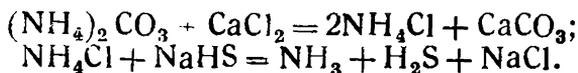
Регенерированный из полисульфидов раствор сернистого аммония снова употребляется для регенерации угля.

При наличии в газе углекислоты активированный уголь адсорбирует наряду с сероводородом и некоторое количество углекислоты, причем в присутствии аммиака частично образуется углекислый аммоний



Последний при регенерации угля переходит в полисульфидный раствор.

Чтобы ограничить увеличение содержания углекислого аммония в системе, небольшую часть раствора периодически выводят из цикла и обрабатывают при нагреве хлористым кальцием и сульфидратом натрия. При этом происходят реакции:



Выделяющиеся NH_3 и H_2S , проходя вместе с сопутствующим водяным паром через холодильник, образуют раствор сернистого аммония, который возвращается в циркуляционный цикл. Оставшийся шлак идет в отвал.

На практике процесс осуществляется согласно схеме, приведенной на фиг. 57, следующим образом. Тщательно очищенный от механических примесей газ параллельными потоками сверху вниз пропускается через ряд цилиндрических сосудов-адсорберов 7 с активированным углем.

Предварительно к газу примешивается необходимое для стехиометрического соотношения количество воздуха или чистого кислорода. Для более благоприятного течения процесса в газовый поток дополнительно вводят в качестве активатора около $0,3 \text{ г/м}^3$ аммиака.

Однократно пройдя через угольный адсорбер, газ оставляет в нем весь сероводород.

Очищенный газ отводится снизу и, соединившись с другими параллельными потоками очищенного газа, направляется по своему дальнейшему пути — на установку тонкой очистки для отделения органических сернистых соединений.

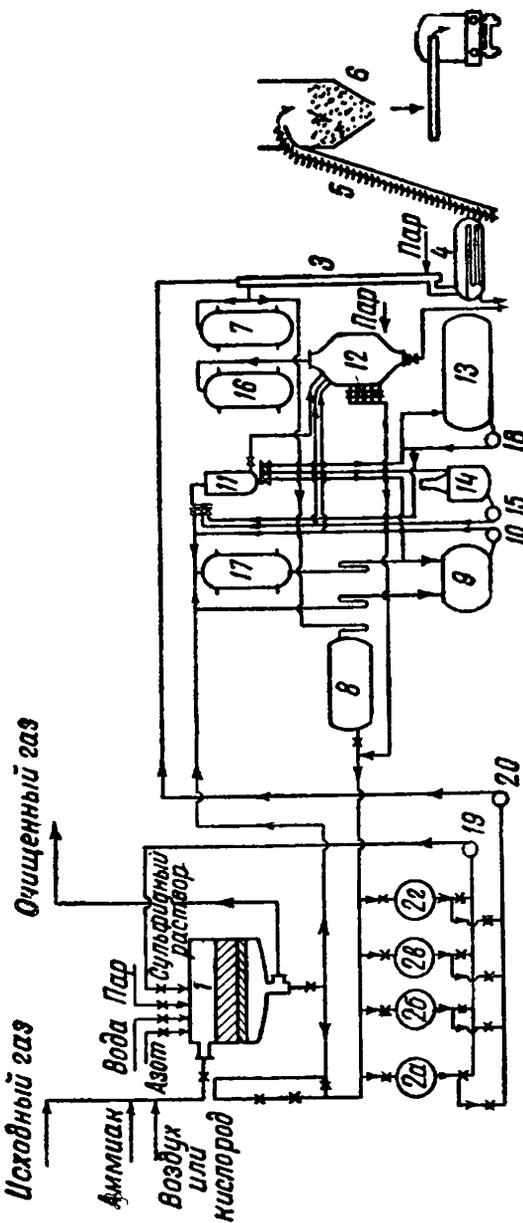
Когда в потоке газа, отходящем из какого-нибудь адсорбера, обнаруживаются следы сероводорода, переключением задвижек направляют этот поток на другой заранее подготовленный адсорбер, а адсорбер с отработанным углем отключают от газовой системы.

Для регенерации угля отключенный адсорбер прежде всего продувают азотом, а затем промывают горячей и холодной водой. После этого производится многоступенчатая противоточная экстракция серы сульфидом аммония.

Последний в виде 12—15%-ного раствора подается в адсорбер 7 из сборника 2а с помощью насоса 19 до тех пор, пока уголь полностью не покроется раствором.

В течение непродолжительного времени сера, находящаяся в порах угля, растворяется. Образовавшийся полисульфидный

раствор спускается обратно в сборник 2а. Эффект экстракции усиливается некоторой циркуляцией раствора. Ту же операцию проводят затем последовательно со все менее насыщенным серой раствором, находящимся в сборниках 2б, 2в и 2г. Раствор из пос-



Фиг. 57. Схема установки для очистки газа активированным углем.

1 — адсорбер; 2, 8, 9, 13 — сборники; 3 — варочная колонка; 4 — водоотделитель; 5 — транспортер; 6 — бункер; 7, 16, 17 — холодильники; 10, 15, 18, 19, 20 — насосы; 11 — мерник; 12 — варочный аппарат; 14 — мешалка.

ледного сборника попадает на уголь, почти не содержащий серы, и после спуска этого раствора обратно в сборник 2г в порах угля остаются только остатки раствора. От них уголь освобождается путем промывки горячей водой и последующей продувки фильтра паром. Регенерация угля этим заканчивается, и после кратковременного охлаждения азотом адсорбер вновь включается в газо-

очистительную систему. Вся операция длится в общей сложности 12—13 часов.

В результате регенерации угля полисульфидный раствор в сборнике 2а, а затем и в других постепенно обогащается серой. При содержании ее в 200—300 г/л раствора последний поступает на регенерацию. Для этого насосом 20 его перекачивают наверх варочной колонны 3, снабженной насадкой из хромоникелевых колец. Снизу в колонну поступает пар под давлением 2 *ати* при 120° С.

Под действием пара полисульфидный раствор разлагается и образуются элементарная сера, аммиак и сероводород.

Сера в расплавленном виде стекает в водоотделитель 4. Отсюда по серопроводу с паровой рубашкой она поступает на наклонный транспортер 5, где разливается по алюминиевым ковшам. Во время подъема транспортера сера застывает, после чего сбрасывается в виде блоков в бункер 6.

Отходящая из варочной колонны парогазовая смесь (H_2S , NH_3 , H_2O) направляется в трубчатый холодильник 7. Здесь при конденсации образуется сульфидный раствор. Он стекает в сборник 8, а из него в соответствующий сборник 2.

Отходящий из угольных адсорберов после паровой продувки водяной пар охлаждается в трубчатом холодильнике 17. Конденсат стекает в сборник 9. Отсюда периодически насосом 10 он через мерник 11 передается в варочный аппарат 12. Сюда же насосом 18 через тот же мерник 11 подается из сборника 13 раствор сульфгидрата натрия, а из мешалки 14 насосом 15 — раствор хлористого кальция.

При обработке смеси острым паром углекислый аммоний, содержащийся в конденсате, разлагается с образованием сульфидного раствора и известкового шлама.

После некоторого отстоя раствор спускают через гребенку в один из сборников при адсорберах. Снизу варочного аппарата отводится шлам. Таким образом, ограничивается накопление в системе углекислого аммония.

В результате очистки газа сероводород удаляется почти полностью, а органические сернистые соединения удаляются примерно на 30%. Выход элементарной серы при регенерации угля достигает 95%. Примерный расход угля на одну тонну серы составляет 10—12 кг.

Оценивая данный способ газоочистки, следует прежде всего отметить высокую степень извлечения сероводорода при одновременном извлечении некоторой части органических сернистых соединений. Вместе с тем, как и при предыдущем способе сухой очистки, процесс периодичен, отличается относительной громоздкостью установки и применим в основном для малосернистого газа.

К числу недостатков данного способа следует также отнести значительные первоначальные затраты на активированный уголь.

Преимуществами активированного угля по сравнению с обыч-

ной газоочистной массой являются попутное получение товарной серы высокого качества, а также возможность применения во много раз большей скорости пропускания газа при меньшем сопротивлении системы проходу газа. В свою очередь повышенная скорость газового потока приводит к существенному сокращению объема аппаратуры, а отсюда и к снижению размера металлоложений в установку.

в) Очистка алкацидом¹ и этаноламином

Алкацидный и этаноламиновый способы (так же как и им подобные — фенолятный, вакуум-поташный, фосфатный и др.) основаны на использовании обратимой реакции согласно схеме:



При низких температурах реакция идет слева направо. Этот процесс происходит в адсорбционной колонне и тут при промывке газа происходит поглощение раствором сероводорода, содержащегося в газе, т. е. очистка последнего.

При повышенной температуре реакция протекает в обратном направлении — справа налево. Такие условия создаются в десорбционной колонне и этим достигается регенерация раствора.

Весь процесс непрерывен; раствор находится в замкнутом цикле; из абсорбера выходит очищенный газ, из десорбера отводится поглощенный сероводород.

Степень очистки зависит от величины поверхности контакта реагирующих фаз, интенсивности орошения, начального содержания сероводорода в газе, затраты пара на нагрев раствора при его регенерации и в зависимости от этих условий колеблется в пределах от 85 до 99%.

При алкацидном способе газоочистки применяются растворы двойного рода: так называемый алкацидный раствор марки «Д» и алкацидный раствор марки «М». Первый является селективным поглотителем сероводорода, второй поглощает также и углекислоту. Благодаря этому представляется возможным осуществлять очистку газа либо только от сероводорода (раствором марки «Д»), либо совместно от сероводорода и углекислоты (раствором марки «М»), либо отдельным извлечением этих компонентов путем последовательной обработки газа обоими растворами.

При совместном поглощении сероводорода и углекислоты после десорбции получается углекислотно-сероводородная газовая смесь, которую трудно переработать. Поэтому такое совместное поглощение H_2S и CO_2 не практикуется в противоположность селективному поглощению H_2S или отдельному поглощению H_2S и CO_2 , нашедшим практическое распространение.

Рабочая концентрация растворов обеих марок 30—35%.

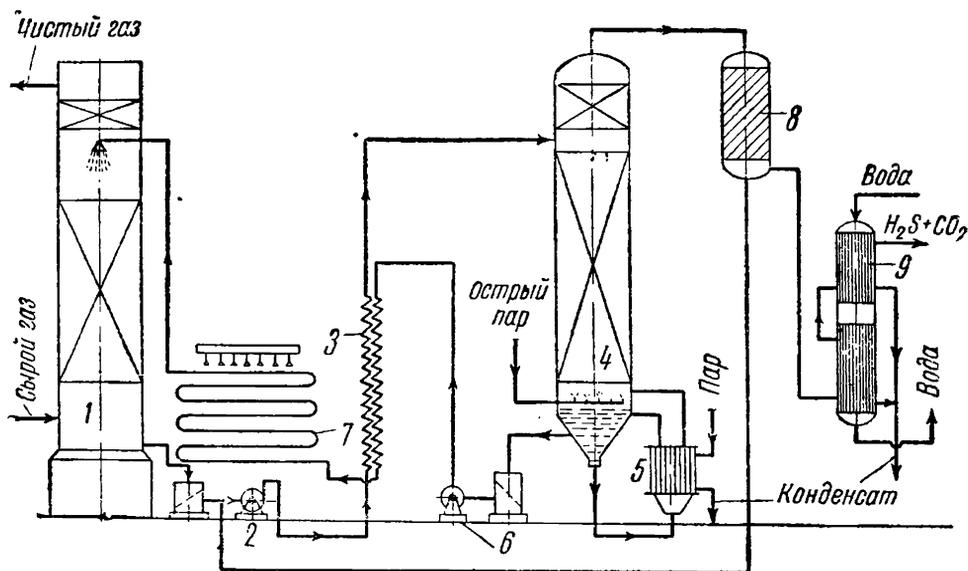
На алкацидные растворы оказывают весьма неблагоприятное действие следы цианистых соединений, могущие быть в очищае-

¹ Алкацид — замещенные аминокислоты типа гликоколя и аланина.

мом газе. Поэтому газ перед очисткой алкацидом пропускают через предварительный циановый промыватель. Это — скруббер, через который циркулирует 15%-ный раствор поташа. Расход поташа ничтожно мал и вызывается в основном механическими потерями.

На фиг. 58 изображена примерная технологическая схема установки для селективной очистки газа от сероводорода.

Пройдя циановый промыватель (а в некоторых случаях и без этого), газ поступает в абсорбер 1, представляющий собой кол-



Фиг. 58. Схема установки алкацидной очистки газа.

1 — абсорбер; 2 — насос; 3 — теплообменник; 4 — десорбер; 5 — кипятильник; 6 — насос;
7 — оросительный холодильник; 8 — каплеотделитель; 9 — конденсатор.

пачковую колонну или скруббер с насадкой из керамических колец.

В абсорбере в противоток поднимающемуся снизу вверх газу движется сверху вниз холодный поглотительный алкацидный раствор «Д», поглощающий сероводород из газа.

В самой верхней части абсорбера расположен слой неорошаемой насадки или 3—4 колпачковые тарелки, орошаемые небольшим количеством воды. Здесь улавливаются брызги и капельки раствора, увлекаемые газом.

Очищенный газ отводится из верхней части абсорбера и направляется далее либо во вторую ступень очистки от CO_2 раствором марки «М», либо непосредственно на установку сухой доочистки от остаточного количества H_2S .

Из нижней части абсорбера вытекает насыщенный сероводородом раствор. Он нагнетается насосом 2 в теплообменник 3, где воспринимает часть тепла горячего регенерированного раствора.

Подогретый до $75\text{--}80^\circ$ отработанный раствор поступает в десорбер 4. Последний в основном подобен абсорберу, но имеет

коническое днище и иногда расширенную верхнюю часть. В отличие от абсорбера он снабжен коррозионно-устойчивым покрытием.

Десорбер оборудован в своей нижней части выносным нагревательным устройством — вертикальным трубчатым кипятильником 5.

Двигаясь в десорбере сверху вниз, отработанный раствор постепенно все более нагревается встречным потоком паров и доходит внизу десорбера до состояния бурного кипения. Для усиления кипения сюда же вводится некоторое количество острого водяного пара. При этом завершаются десорбция поглощенных газов и регенерация раствора.

Горячий регенерированный раствор вытекает снизу аппарата и насосом 6 через теплообменник 3 и поверхностный водяной холодильник 7 возвращается охлажденный до температуры порядка 25° С обратно в абсорбер 1, замыкая цикл кругооборота.

Десорбированные газы, пройдя через каплеотделитель 8, поступают в трубчатый конденсатор 9, где они отделяются от сопутствующей массы паров.

В случае двухступенчатой системы очистки газа от H_2S и CO_2 , аналогично регенерации раствора марки «Д», вытекающего из скрубберов первой ступени, регенерируется раствор марки «М», вытекающий из скрубберов второй ступени. В некоторых случаях двухступенчатая система используется только для очистки газа от H_2S с орошением скрубберов обеих ступеней раствором марки «Д». Этим достигается увеличение степени газоочистки.

В табл. 43 приведены практические данные по очистке алкацидным способом значительно различающихся газов на нескольких эксплуатирующихся установках.

Таблица 43

Степень очистки газа алкацидным способом

Количество ступеней очистки и марка раствора	Содержание в исходном газе, %		Содержание в газе после первой ступени очистки, %		Содержание в газе после второй ступени очистки, %	
	H_2S	CO_2	H_2S	CO_2	H_2S	CO_2
Двухступенчатая очистка от H_2S раствором „Д“	1	25	0,15	24	0,01	23
Двухступенчатая очистка от H_2S и CO_2 последовательно растворами „Д“ и „М“ . .	10	22	3	20	0,01	0,1
Одноступенчатая очистка от H_2S раствором „Д“	5	10	0,25	9	—	—

Газы десорбции после первой ступени очистки содержат 50% и более H_2S и соответственно 50% и менее CO_2 . Их направляют в специальную контактную печь, где они перерабатываются на элементарную серу.

Газы десорбции, отходящие со второй ступени, содержат примерно 10% H_2S и около 90% CO_2 . Они вновь подвергаются очистке раствором «Д». В результате получается высококонцентрированная углекислота с малым содержанием сероводорода (1—5 г/м³), используемая как инертный газ.

Расходные коэффициенты применительно к установке двухступенчатой очистки газа от H_2S составляют на 1000 м³ исходного газа примерно (на обе ступени)

по пару	0,5 т
по электроэнергии	3,5 квт-ч
по рабочему раствору	0,1 л

Интенсивность орошения газа 2,5—3,5 л/м³ газа на каждой ступени.

По технологической схеме установки, аппаратному оформлению ее, температурному режиму и степени очистки газа рассмотренному алкацидному способу в значительной степени подобен этаноламиновый способ.

Рабочим поглотителем в данном случае служит 30—50%-ный водный раствор моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина или их смеси.

Наибольшей поглотительной способностью по отношению к H_2S (и к CO_2) обладает моноэтаноламин $NH_2CH_2CH_2OH$, наименьшей — триэтаноламин $N(CH_2CH_2OH)_3$. Но, с другой стороны, моноэтаноламин более летуч, легко проникает через малейшие неплотности аппаратуры, обладает повышенной склонностью уноситься с газом. Триэтаноламин имеет гораздо более низкую упругость паров, и его потери в процессе значительно меньше.

В промежуточном положении находится диэтаноламин $NH(CH_2CH_2OH)_2$. Он и получил преимущественное применение.

При наличии в газе углекислоты происходит также и ее связывание с образованием бикарбоната диэтаноламина. Таким образом, селективность извлечения H_2S не достигается.

Как и при алкацидном способе, более высокое давление повышает интенсивность процесса, но не является обязательным.

По сравнению с алкацидным способом этаноламиновый способ обладает следующими недостатками:

1) он не применим при наличии в газе даже небольших количеств свободного кислорода; последний, вызывая окисление и полимеризацию этаноламина, быстро приводит раствор в негодность;

2) он мало применим при наличии в газе значительных количеств углекислоты; последняя, поглощаясь в той или иной степени этаноламиновым раствором совместно с H_2S и десорбируясь вместе с ним, сильно разбавляет сероводород и затрудняет его последующую переработку.

По этим причинам этаноламиновый способ нашел применение почти только для очистки природных газов и газов нефтепереработки.

Общими недостатками обоих рассматриваемых способов являются: а) неполнота очистки газа; б) высокий расход пара; в) сложность приготовления поглотителей, особенно при алкацидном способе.

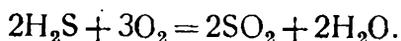
Достоинства их — непрерывность процесса, высокая производительность, относительная компактность установок, экономичность (с учетом реализации высококачественной серы).

В заключение следует еще вкратце остановиться на завершающем элементе технологической схемы установок данного типа — на переработке получающихся газов десорбции.

Из нескольких применяемых и возможных методов ниже описывается один.

Отходящий из десорберов сероводородо-углекислотный поток, пройдя конденсатор водяных паров, делится на две неравные части.

Меньшая часть, приблизительно одна треть общего количества, подвергается полному сжиганию. При этом образуется сернистый газ:

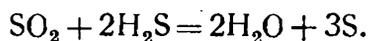


Продукты сгорания направляются в смеситель, где к ним присоединяются остальные две трети потока.

Полученная реакционная смесь сернистого газа и сероводорода, содержащая углекислоту, азот, водяные пары и небольшое количество избыточного кислорода, поступает в контактную печь, в которой слоями расположен боксит.

Температура реакционной смеси при входе в печь должна быть на уровне 350°C .

В печи протекает каталитический процесс образования элементарной серы по реакции



Вследствие высокой температуры в печи сера получается в парообразном состоянии.

Пары серы вместе с парами воды и непрореагировавшими газами направляются из печи в трубчатый или змеевиковый холодильник-конденсатор. В нем происходит частичное охлаждение парогазовой смеси — приблизительно с 300 до 140°C . При этой температуре сера конденсируется, но еще не застывает.

Сконденсировавшаяся сера вытекает из конденсатора и по обогреваемому серопроводу поступает на разливочную площадку. Здесь она застывает (в той или иной формовке) и образует готовый высококачественный товарный продукт.

Увлеченные газовым потоком из конденсатора частицы элементарной серы проходят далее вместе с ним через электрофильтр или простую ловушку в виде вертикального цилиндра со слоем насадочных колец.

Задержанные капельки серы присоединяются к сере, текущей из конденсатора на разливочную площадку.

Выход серы в этом процессе достигает 75—80%.

Чтобы повысить процент контактирования, отходящий из ловушки газовый поток направляется иногда на вторую ступень катализа.

г) Очистка мышьяково-содовым раствором

Когда содержание сероводорода в полученном синтез-газе превышает 0,5% по объему и непосредственное применение способов сухой очистки затруднено, можно предварительно очистить газ от основных количеств H_2S также и мышьяково-содовым способом.

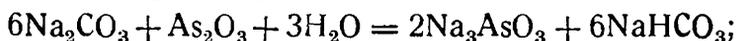
Существенным преимуществом данного способа по сравнению с вышерассмотренными способами мокрой газоочистки являются доступность и простота приготовления поглотительного рабочего раствора.

Исходным сырьем для этого служат белый мышьяк и кальцинированная сода. Поскольку расход мышьяка весьма незначителен, высокая стоимость его не имеет практического значения.

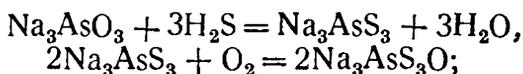
Весь процесс приготовления рабочего раствора сводится по существу к растворению мышьяка в растворе соды. Дальнейшее так называемое «созревание» раствора происходит само по себе непосредственно в процессе газоочистки, при контакте раствора с сероводородом очищаемого газа в скрубберах и с кислородом воздуха в регенераторах.

Химизм процесса характеризуется следующими реакциями:

а) этап растворения реагентов



б) этап «созревания» раствора



в) этап нормальной работы



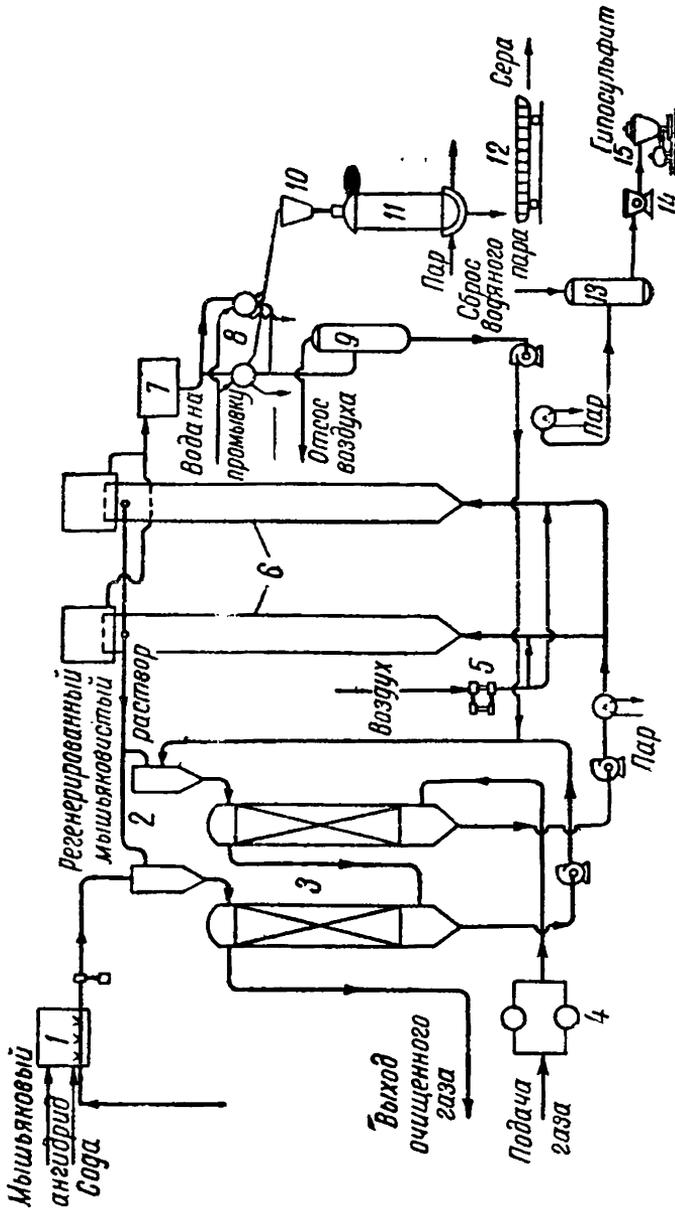
Примерная технологическая схема установки изображена на фиг. 59 и в общих чертах заключается в следующем.

В обычных, снабженных деревянной хордовой насадкой скрубберах 3, через которые снизу вверх пропускается газ, а противотоком раствор, происходит поглощение сероводорода, согласно уравнению (1).

Очищенный газ отводится сверху, снизу вытекает отработанный раствор.

Подогретый в паровом подогревателе до 35—40° С этот раствор поступает параллельными потоками в полые цилиндрические колонны-регенераторы 6, куда снизу же подается компрессором 5 воздух.

Раствор под напором насоса проходит снизу вверх всю колонну и контактирует с пузырьками воздуха, барботирующими сквозь слой жидкости. В результате этого происходит регенерация рас-



Фиг. 59. Схема установки мышьяково-содовой очистки газа.

1 — бак-растворитель; 2 — напорные баки; 3 — скрубберы; 4 — каплеотбойники; 5 — компрессор; 6 — регенератор; 7 — пеносборник; 8 — вакуум-фильтры; 9 — вакуум-сборник; 10 — бункер; 11 — автоклав; 12 — изложница для формовки серы; 13 — испаритель; 14 — центрифуга; 15 — центрифуга.

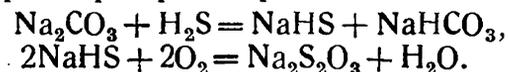
твора и выделяется в свободном состоянии сера, поглощенная из газа, согласно уравнению (2).

Регенерированный раствор возвращается в скруббер, а выделившаяся сера, флотируемая воздухом, собирается в виде пены в верхней части регенератора. Отсюда она сливается в пеносборник 7, из которого направляется на барабанные вакуум-фильтры 8.

Снятая с вакуум-фильтров серная паста подвергается плавке

в автоклаве 11 при 125—135° С. Из автоклава расплавленная сера сливается в изложницы 12, в которых она застывает, образуя ценный побочный продукт.

Другим побочным продуктом процесса является гипосульфит. Его образование вызвано наличием в рабочем растворе некоторого количества свободной щелочи, которая частично реагирует в скруббере и в регенераторе по реакциям



Чтобы ограничить накопление гипосульфита в циркулирующем растворе, часть раствора периодически выводят из системы, заменяя свежим. Выведенный же из системы раствор подается в испаритель 13, а из него в виде концентрата в шнековый кристаллизатор 14, где выкристаллизовывается технический гипосульфит. На центрифуге 15 от него отделяется маточный раствор, после чего гипосульфит отправляют на склад. Маточный раствор возвращается в циркуляционную систему.

Основные показатели процесса характеризуются следующими цифрами:

степень поглощения сероводорода из газа — 90—98%;
 состав поглотительного раствора: As_2O_3 — 8—10 г/л, Na_2CO_3 — 10—13 г/л;
 выход плавленной серы — 75—85% от поглощенной из газа;
 содержание в плавленном продукте: S — 99%; As_2O_3 — 0,1%;
 выход кристаллического пятиводного гипосульфита — 0,75—0,85 т/т серы;

расход на 1 т плавленной серы:

сода кальцинированная	0,2—0,3 т
белого мышьяка	5—6 кг
пара	6—8 т
электроэнергии	1500 квт·ч

Основное преимущество данного способа перед алкацидным способом — доступность и простота приготовления рабочего раствора, о чем уже указывалось выше; дополнительное преимущество перед этаноламиновым — возможность очистки газа при значительном содержании в нем углекислоты.

Сравнительным недостатком мышьяково-содового способа является то, что основанный на применении слабоконцентрированного раствора он требует повышенной интенсивности орошения газа и менее компактен в аппаратном оформлении, чем алкацидный и этаноламиновый способы, при которых применяются высококонцентрированные растворы.

3. Тонкая очистка

По данным отдельных заводов, в синтез-газе, полученном непосредственно из угля в печах с внутренним или внешним обогревом, жидких углеводородов содержится от 0,14 до 0,25 г/нм³ газа. Главным образом это бензол, толуол, ксилол, нафталин, а также сернистые органические соединения — сероуглерод, тиофен и др.

Эти вещества отравляют катализатор синтеза и уменьшают срок его службы. Установлено, что при отсутствии их в газе выход жидких углеводородов при синтезе на 10% больше и длительность работы катализатора увеличивается почти в два раза. Кроме того, наличие этих веществ в газе (обычно в виде конденсата) ухудшает условия работы тонкой сероочистки, так как для очистки требуется более высокая температура. Для удаления ароматических углеводородов применяется установка очистки с активированным углем, размещаемая между установками грубой и тонкой очистки от сернистых соединений.

Для очистки газа от органических сернистых соединений в заводских условиях применяется масса, особым образом приготовленная. Удаление органических сернистых соединений наблюдается уже при очистке газа от сероводорода. Так, например, по исследованиям Л. Д. Зельвенского, при очистке газа от сероводорода моноэтаноламином удаляется до 27% органических сернистых соединений, а при очистке с помощью мышьяково-содового метода — до 12—14% органических сернистых соединений. Некоторое количество этих соединений удаляется и при применении в качестве очистной массы болотной руды.

Хотя некоторое количество органических сернистых соединений и удаляется при очистке газа от минеральных сернистых соединений, все же очистить его до требуемых норм, не применяя специальных методов очистки, не удается. Содержание органических сернистых соединений должно быть снижено до 0,2 г на 100 м³ газа. Для такой тонкой очистки газа применяется масса, состоящая из болотной руды, медных солей и соды или из болотной руды и соды.

Эта масса готовится путем обработки содой болотной руды, содержащей около 50% влаги. Соды добавляется до 30% по весу от сырой руды. Вся масса тщательно перемешивается в мешалке, продавливается через сито в виде колбасок и просушивается в сушилке до содержания влаги ~ 6%, после чего поступает на вибрационные сита, где отсеиваются колбаски размером от 15 до 5 мм. Все частицы крупнее 15 мм измельчаются и вновь просеиваются через отдельные сита; фракция 15—5 мм прибавляется к основной массе, а фракция мельче 5 мм поступает в сырье, идущее на приготовление свежей порции массы.

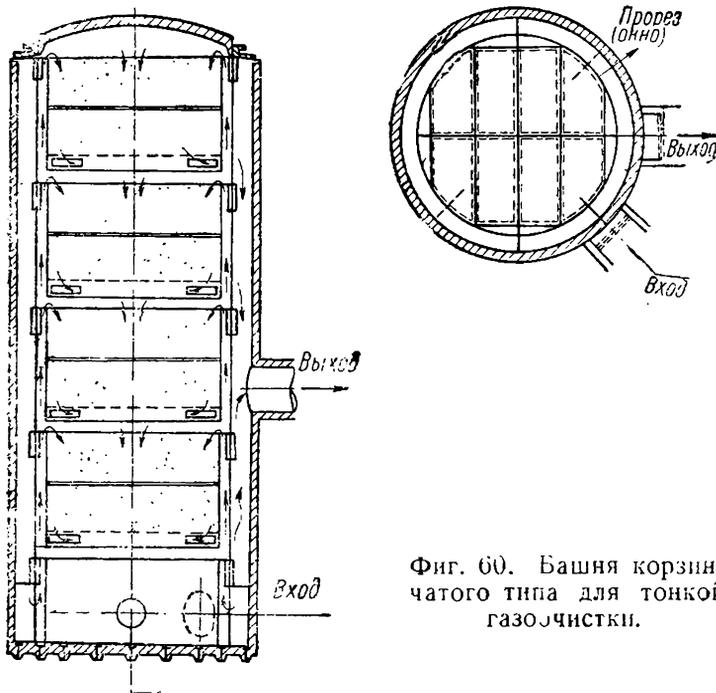
Обычно готовят массы различной пористости; масса меньшей пористости содержит до 30% соды, масса большей пористости содержит около 15% соды.

Более пористая масса имеет меньшую механическую прочность и меньшую степень насыщения серой, чем масса меньшей пористости.

Синтез-газ по выходе из башен очистки от минеральных сернистых соединений поступает на очистку активированным углем в случае очистки от конденсата, а затем в башенные очистители тонкой очистки, располагаемые блоками. В состав каждого блока входит газоподогреватель, теплообменник и две включенные после-

довательно башни. Газ последовательно проходит теплообменник, газоподогреватель, две очистные башни и далее вновь возвращается в теплообменник. Поток газа в очистных башнях может быть переключен в противоположном направлении. На некоторых заводах теплообменники отключены и не работают.

Применяются сероочистительные башни двух типов: а) корзинчатые и 2) из концентрических перфорированных цилиндров. В каждую корзину загружают около 10,5—11,5 *t* массы, а в башню около 40—45 *t* очистной массы обычно меньшей пористости. Объемная скорость по газу может достигать до 300 $\text{м}^3/\text{м}^3 \text{ час}$ массы, практически же она равна $\sim 200 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ час}$, а линейная ско-



Фиг. 60. Башня корзинчатого типа для тонкой газоочистки.

рость 0,1—0,2 *м/сек*. Пропускная способность блока из двух башен 15000—20000 $\text{нм}^3/\text{час}$ газа.

Очистка газа от органических сернистых соединений производится при 180—250° С. Вначале температура поддерживается около 180° С, затем постепенно на протяжении всего периода работы массы поднимается до 250° С.

В среднем температура газа после тонкой очистки в период всей работы близка к 200° С. Длительность работы массы малой пористости 5—6 мес., а массы с большой пористостью — 2—3 мес. В среднем степень насыщения массы серой определяется в 3—5%.

Отработанная масса выгружается и идет в отвал.

Высота корзинчатой башни 10,6 *м*, диаметр 4,2 *м*. В башне (фиг. 60) имеются четыре насаженные одна на другую корзины, наполненные очистной массой. Дно корзин перфорировано. Каждая корзина делится на две части, верхнюю и нижнюю, отгороженные

одна от другой перфорированными клапанами, вращающимися на шарнирах. Несколько ниже клапанов на высоте 0,9 м от дна корзины, в промежутках между хордовыми перегородками, имеются четыре окна для входа или выхода газа в зазор между стенками корзины и наружной стенкой башни. Вверху корзина снабжена бортом, на который упирается вышележащая корзина. Место стыка двух корзин уплотняется асбестом и борт засыпается песком (песчаный затвор).

Корзины имеют высоту 3600 мм и диаметр 3500 мм. Высота слоя нижней загрузки 880 мм, а верхней 900 мм. Вначале загружается нижняя часть корзины, затем закрываются клапаны и поверх образовавшейся решетки засыпается верхний слой очистной массы. Загруженная корзина подвозится к башне и опускается в нее с помощью крана. Этим же путем происходит и выгрузка корзины из башни. Выгруженные корзины опрокидываются и масса из них высыпается.

Башни из концентрических перфорированных цилиндров имеют высоту около 11,6 м и диаметр 5,5 м. Пропускная способность блока из двух башен около 30 000 $\text{м}^3/\text{час}$ газа.

Эти башни представляют собой три концентрических цилиндра, из которых два внутренних имеют перфорированные стенки. Очистительная масса засыпается сверху в пространство между двумя внутренними цилиндрами. Газ поступает в цилиндр, помещающийся в центре башни, и по радиусам растекается по массе, выходя через отверстия второго внутреннего цилиндра.

Эти башни особых преимуществ перед башнями корзинчатого типа не имеют, а в части выгрузки отработанной массы работа с ними значительно сложнее, так как масса при доступе воздуха легко самовозгорается. Разогрев массы, находящейся в башне, производится синтез-газом, подогреваемым в газоподогревателе. После того как масса отработала, башню отключают и охлаждают. Для ускорения охлаждения через башню можно пропускать холодный синтез-газ.

Разгрузку башни можно начинать, когда температура в ней достигает 50—60° С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авдеева А. В., Ж. Х. П., № 9, 266, 1949.
2. Зарембо К. С. и Нусинов Г. О., Очистка, осушка и одоризация природных газов, Гостоптехиздат, 1947.
3. Общая химическая технология топлива, под редакцией С. В. Кафтanova, Госхимиздат, 1948.
4. Cotton E., Nat. Pet. News, № 23, 425, 1946.

Глава IX

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Тепло реакции и некоторые кинетические данные по синтезу

Процесс синтеза углеводородов протекает с большим выделением тепла. Количество выделяющегося тепла возрастает с увеличением молекулярного веса углеводородов, как это видно из данных, приведенных в табл. 44.

Суммарная теплота процесса может достигать до 600 ккал/м^3 газа или 33500 ккал/м^3 контактного объема.

Таблица 44

Теплота образования алканов

Углеводороды	Теплота образования, ккал/г-мол	Углеводороды	Теплота образования, ккал/г-мол
CH_4	59,8	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	751,1
C_2H_6	105,5	C_2H_4	63,0
C_3H_8	152,5	C_3H_6	113,9
C_5H_{12}	249,5	C_5H_{10}	212,0
C_8H_{18}	384,3		

Приведенные данные показывают, что при осуществлении синтеза необходим быстрый и совершенный отвод тепла из каждой точки катализатора, находящегося в контактном аппарате.

Замедление в отводе тепла, независимо от причин, которые вызвали его, приведет к повышению температуры в слое катализатора, изменению направления синтеза в сторону образования метана и снижению выходов конечных полезных продуктов. Поэтому реакцию синтеза необходимо проводить в узком температурном интервале и температура во всем катализаторном слое должна быть равномерной, без значительных местных перегревов.

Катализаторы, применяемые для синтеза углеводородов, работают в узком температурном интервале $\pm 2^\circ \text{C}$. Значительное повышение или понижение температуры уменьшает выход целевых продуктов и меняет направление синтеза.

Для отвода тепла и регулирования температурного режима катализаторного слоя в процессе синтеза требуется достаточно развитая теплоотводящая поверхность.

Обычно в существующих контактных аппаратах синтеза при атмосферном и среднем давлениях отвод тепла осуществляется путем охлаждения водой, находящейся под давлением. Охлаждающая вода циркулирует либо по трубам, проходящим через ряд плоских пластин, между которыми находится слой катализатора (пластинчатые аппараты), либо в межтрубном пространстве, в случае, если катализатор находится в трубках реактора (трубчатые аппараты).

Существуют также реакторы с двойными трубчатыми элементами.

В виде опытных применялись трубчатые реакторы с внутренней перегородкой.

Применяющиеся трубчатые аппараты для синтеза углеводов имеют поверхность теплообмена 1500—2100 м².

Как показали исследования, в первый период работы пластинчатых реакторов со свежим катализатором внутри катализаторного слоя наблюдается значительное повышение температуры, так как поверхность теплообмена в этих реакторах не обеспечивает достаточно быстрый отвод тепла реакции.

Чтобы избежать перегрева катализатора, применяют различные меры. Например, при пуске установки на свежем катализаторе можно разбавить синтез-газ инертными газами. Однако это не устраняет существенных недостатков, присущих реакторам перечисленных выше типов.

Рассматривая конструкции существующих реакторов синтеза, В. А. Каржавин также считает, что основным недостатком их является несовершенный отвод тепла.

Более совершенный путь отвода тепла и повышения интенсивности процесса — это применение при синтезе орошения маслом, циркуляции газа или интенсивного перемешивания проходящей струей газа, применение катализатора в виде кусочков соответствующего размера при наличии поверхности, воспринимающей тепло и обеспечивающей надлежащую среднюю температуру всего катализаторного слоя.

В существующих реакционных аппаратах для синтеза углеводов пластинчатых и трубчатых линейная скорость газа колеблется в зависимости от конструкции реактора от 0,04 до 0,22 м/сек а иногда и выше.

Порядок реакции синтеза углеводов не является до настоящего времени точно установленным.

Теоретические представления приводят к предположению, что скорость процесса синтеза определяется стадией сорбции и деформации молекулы окиси углерода на поверхности катализатора. Поэтому можно ожидать, что скорость реакции должна быть пропорциональна суммарному давлению реагирующих газов, т. е. окиси углерода и водорода, и быть близкой к первому порядку.

По исследованию синтеза над $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ катализатором, проведенному В. А. Каржавиным, и синтеза над $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ катализатором, проведенному Д. И. Орочко и К. А. Королевой, скорость реакции синтеза углеводородов описывается уравнением первого порядка.

Весьма обстоятельные исследования, проведенные К. И. Макаровым, привели его к выводу, что реакция синтеза на поверхности катализатора, занятой продуктами синтеза, описывается уравнением нулевого порядка, а на свободной поверхности — реакцией второго порядка.

По данным Д. И. Орочко и К. И. Королевой синтез углеводородов над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ имеет температурный коэффициент (k_t), в среднем равный 1,4 на 10°C , а кажущаяся энергия активации равна около 14000 кал.

Эти исследователи отмечают, что с повышением температуры синтеза температурный коэффициент и энергия активации падают. Причина этого не установлена, но предполагается, что это является результатом изменения адсорбционных условий при синтезе. Несколько иные цифры приводят Веллер и Я. Т. Эйдус. По данным Веллера для катализатора состава $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур энергия активации синтеза определена в 26000—27000 кал/мол, а по данным Я. Т. Эйдуса для катализатора $\text{Fe-Cu-ThO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$ -кизельгур энергия активации определяется в 29000 кал/мол.

2. Схемы синтеза в одну, две и три ступени над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур

Изучение условий превращения синтез-газа при прохождении его через лабораторные трубки, заполненные на различную высоту катализатором, или через промышленный реактор, наполненный катализатором, показывает, что вначале вследствие высокой концентрации в исходном газе окиси углерода и водорода реакция синтеза в верхних слоях катализатора происходит весьма энергично. При этом наблюдается значительная глубина превращения окиси углерода. На последующих слоях катализатора реакция синтеза замедляется.

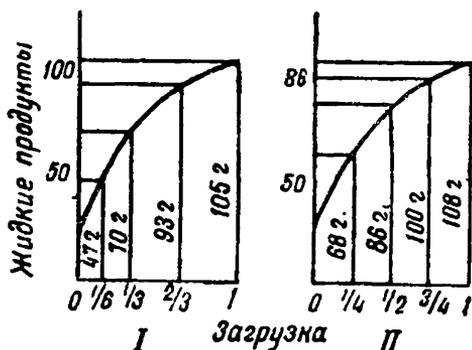
Таким образом на долю небольшого начального участка слоя катализатора падает большая работа, чем на последующие участки слоя.

Одновременно вследствие протекания реакции синтеза в верхних катализаторных слоях последующие слои остаются недогруженными по газу.

На фиг. 61 приведены выходы жидких продуктов при различной загрузке катализатора и одинаковой удельной нагрузке реакторов по газу. Проведенные исследования показывают, что 50% выхода жидких топлив может быть достигнуто в лабораторных условиях при $1/3$ загрузки катализатора, а при $2/3$ загрузки выход увеличивается до 66%. Дальнейшее увеличение загрузки катализатора дает повышение выхода жидких топлив только на 9%,

т. е. выход составляет 75% среднего выхода (за средний выход принято 140 г/м^3 идеального газа). Аналогичная картина получается в опытах, проведенных с промышленными реакторами при различной загрузке катализатора и одинаковой удельной нагрузке по газу.

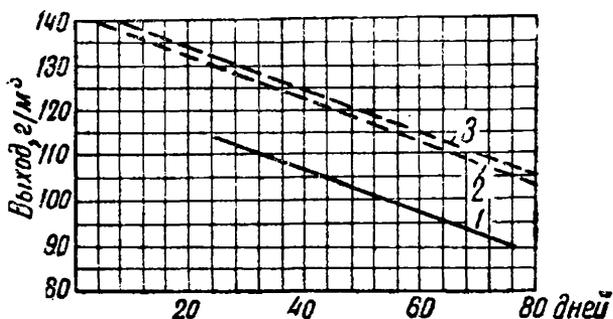
140 г/м³ идеального газа



Фиг. 61. Сравнительные выходы продуктов синтеза при различной загрузке по газу (по данным Мартина). I — четыре опытные трубки; II — четыре реактора.

сами осуществлять процесс в первом, не слишком высоком реакторе, затем удалять образовавшиеся продукты реакции и синтез продолжать во второй или даже в третьей ступени процесса. При этом естественно, что во второй и третьей ступени превращение будет меньше вследствие обогащения газа метаном и углекислотой первой ступени синтеза. Вместе с тем в этом случае достигается значительная экономия в объеме реактора и увеличение длительности работы катализатора.

Результаты сравнительного испытания синтеза в одну, две и три ступени приводятся на фиг. 62. Эти опыты продолжительностью от 60 до 90 суток, проведенные в лабораторных условиях, показывают, что понижение выходов при одно- и многоступенчатых синтезах характеризуется примерно параллельными прямыми линиями; при синтезе в две и три ступени выходы на 15—18% выше, чем при одноступенчатом синтезе. В многоступенчатых синтезах это увеличение выходов происходит главным образом за счет второй ступени.



Фиг. 62. Выходы жидких углеводородов в г/м^3 при одно-, двух- и трехступенчатых синтезах (по Ф. Фишеру).

1 — одноступенчатый синтез; 2 — двухступенчатый синтез; 3 — трехступенчатый синтез.

Выходы, которые наблюдаются при одноступенчатом синтезе

через 60 суток работы, при двухступенчатом синтезе сохраняются еще и по истечении 90 суток.

При применении многоступенчатого синтеза свойства продуктов меняются мало.

В настоящее время процессы синтеза при атмосферном или среднем давлении (10 ат) проводятся в две или даже три ступени.

Катализатором является Co-ThO₂-MgO-кизельгур. Выходы колеблются в пределах 120—160 г/м³ идеального газа. Средний выход продуктов составляет около 140 г/м³ идеального газа, считая от газа и до твердых алканов включительно.

Объемная скорость составляет от 80 до 100 объемов газа на объем катализатора в час.

Соотношение в газе CO : H₂ в случае синтеза при атмосферном и среднем давлении обычно равно ~ 1 : 2.

На некоторых заводах при осуществлении синтеза под давлением 10 ат применялись различные соотношения CO и H₂ в газах для каждой из ступеней процесса. Так, для первой ступени применялся газ при соотношении CO : H₂ = 1 : 1,4, для второй 1 : 1,6 и для третьей 1 : 1,8. Для этого было предусмотрено введение дополнительного количества водорода перед каждой ступенью.

Преимущество подачи в первую ступень газа, бедного водородом, с увеличением содержания водорода в последующих ступенях заключается в том, что продукт синтеза получается более богатый алканами и уменьшается переработка CO на метан, вследствие чего окись углерода используется более эффективно.

Выходы продуктов в случае синтеза при атмосферном давлении, в сопоставлении с выходами при синтезе под средним давлением с возрастающим содержанием водорода в ступенях, приводятся в табл. 45. В этой же таблице приводятся данные, полученные

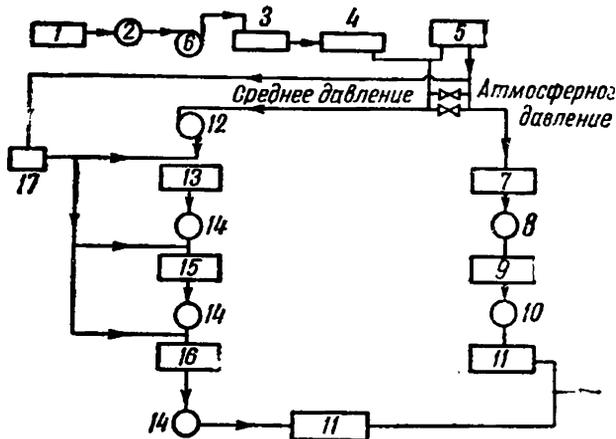
Таблица 45

Выходы продуктов при различных условиях синтеза
(по данным Сторча)

Обозначения	Условия синтеза				
	Атмосферное давление	Давление 10 ат (три ступени с повышающимся содержанием водорода в газе от ступени к ступени)		Давление 7 ат в одну ступень	
		выход, %	выход, %	содержание алканов, %	выход, %
C ₃ + C ₄	4	10	40	10	—
Бензин (до C ₁₀)	50,0 (окт. число 52)	25	24 (окт. число ~45)	35 (окт. число 28—32)	20
Дизельное масло	26,5	30	9	31	10
Мягкий парафин	7,0	20	—	24	—
Твердый парафин	2,5	15	—		—

ные при синтезе в одну ступень под давлением 7 ат с газом, в котором $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$. Эти данные показывают, что в случае синтеза при атмосферном давлении октановое число бензина 52, затем по октановому числу бензина следует синтез с возрастающим содержанием водорода от ступени к ступени и на последнем месте находится бензин, полученный при синтезе под давлением 7 ат.

Принципиальная технологическая схема синтеза при атмосферном и среднем давлении в две и три ступени приводится на фиг. 63. Водород подводится к каждой ступени синтеза при среднем давлении, так что в каждую последующую ступень синтеза подается газовая смесь с увеличивающимся относительным содержанием водорода.



Фиг. 63. Принципиальная схема синтеза из окиси углерода и водорода при нормальном и среднем давлениях.

7—производство водяного газа; 2—газгольдер; 3—очистка от сероводорода; 4—очистка от органических сернистых соединений; 5—конверсия (части водяного газа); 6—газодувка; 7—первая ступень синтеза при атмосферном давлении; 8—конденсация; 9—вторая ступень синтеза; 10—конденсация; 11—сорбция бензина; 12—турбокомпрессор; 13—первая ступень синтеза при среднем давлении; 14—конденсация; 15—вторая ступень синтеза; 16—третья ступень синтеза; 17—компрессор.

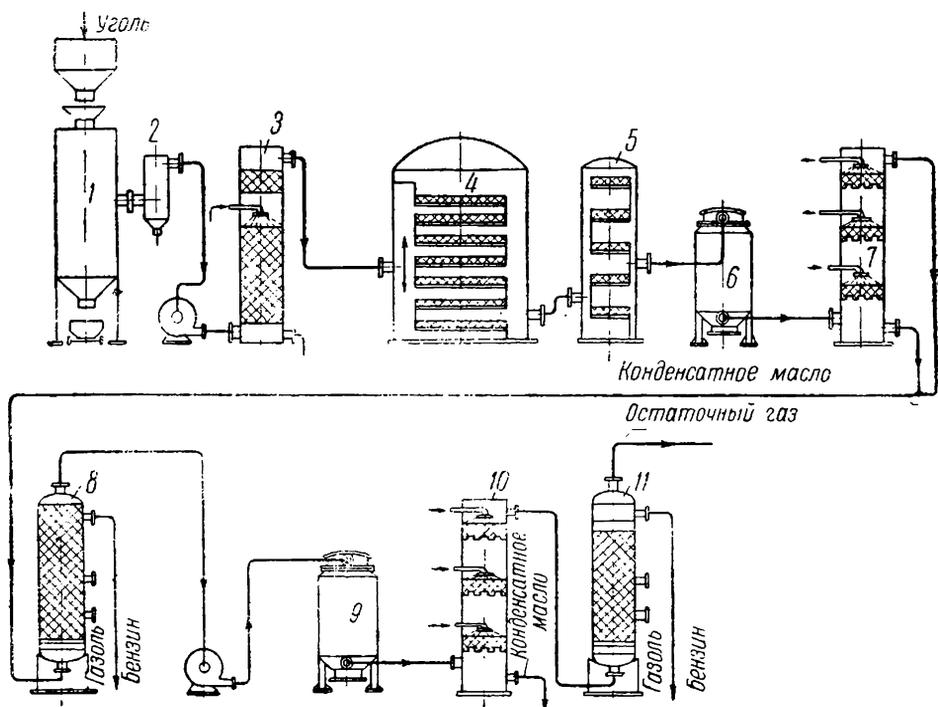
атмосферном давлении в одну или две ступени (фиг. 64), при среднем давлении в две или три ступени (фиг. 65) и, наконец, может быть совмещен синтез при атмосферном и среднем давлении. В этом случае синтез в первой ступени осуществляется при атмосферном давлении, а остальные ступени синтеза осуществляются при среднем давлении.

Каждая ступень синтеза при атмосферном давлении или при атмосферном и среднем давлении имеет самостоятельные агрегаты конденсации и улавливания.

На заводах, работающих под средним давлением в несколько ступеней, между отдельными ступенями процесса предусмотрена только нейтрализация и конденсация продуктов синтеза. Улавливание газового бензина и газоля производится только в последней ступени синтеза после нейтрализации и конденсации продуктов синтеза этой ступени.

Обычно вначале путем охлаждения газопродуктовой смеси из нее выделяются конденсируемые продукты синтеза. При этом

получается так называемое конденсатное масло. После выделения масла газовая смесь проходит установку сорбции активированным углем или маслом, где происходит извлечение газового бензина и газоль, состоящего главным образом из смеси C_3-C_4 .



Фиг. 64. Принципиальная схема завода синтеза в две ступени при атмосферном давлении.

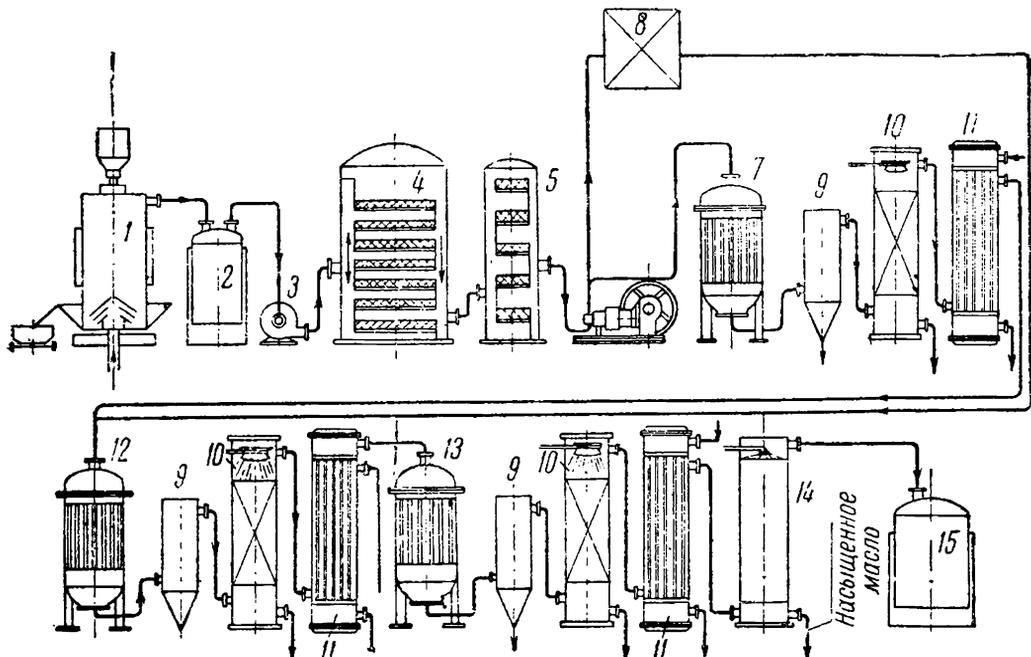
1 — печь для получения синтез-газа из угля; 2 — электрофильтр для очистки газа от пыли и смолы; 3 — оросительный холодильник; 4 — башня для очистки от минеральных сернистых соединений; 5 — башня для очистки от органических сернистых соединений; 6 — реактор первой ступени; 7 — оросительный холодильник; 8 — угольный адсорбер; 9 — реактор второй ступени; 10 — оросительный холодильник; 11 — угольный адсорбер.

Продукты сорбции удаляются из масла или из активированного угля отгонкой и направляются в цехи переработки, где производится дистилляция, стабилизация и газофракционировка газоль.

В процессе синтеза на стационарном катализаторе происходит отложение высокоплавких алканов, которые постепенно снижают активность катализатора. Периодически алканы удаляются с катализатора путем экстракции их фракцией синтина, кипящей в пределах $170-240^{\circ}C$, с последующей продувкой водородом.

Конечными продуктами синтеза после переработки являются газоль C_3-C_4 , бензин, дизельное топливо, парафиновый гач и твердые алканы.

В случае синтеза при среднем давлении к перечисленным продуктам добавляются еще спирты, которые выделяются при переработке воды реакции.



Фиг. 65. Принципиальная схема завода синтеза в три ступени при среднем давлении.

1 — генератор; 2 — газгольдер; 3 — турбогазодувка; 4 — башня для очистки от минеральной серы; 5 — башня для очистки от органической серы; 6 — компрессор; 7 — реактор первой ступени; 8 — конверсионная установка; 9 — парафиноотделитель; 10 — нейтрализаторы; 11 — холодильники; 12 — реактор второй ступени; 13 — реактор третьей ступени; 14 — установка масляной абсорбции; 15 — газгольдер. На фигуре не показана очистка синтез-газа от пыли и смолы.

3. Синтез при атмосферном и среднем давлении

Данные о работе отдельных заводов по различным схемам, приведенные для сравнения в табл. 46, позволяют считать, что в случае синтеза при атмосферном давлении средний выход жидких продуктов на 1,5—4,5% больше, чем в случае синтеза под средним давлением, и на 6,5% больше, чем при работе по комбинированной схеме.

Выход бензина также выше в случае синтеза при атмосферном давлении, чем при синтезе под средним давлением. Основное отличие синтеза под средним давлением заключается в пониженном выходе бензина и повышенном выходе парафина. Объем катализатора, загружаемого в реактор, — 10 м³. Нагрузка синтез-газа на реактор в случае синтеза при атмосферном давлении приближается к 1000 м³/час, снижаясь в отдельных случаях до 650 м³/час. В среднем нагрузка газа на реактор составляет около 870 м³/час.

Нагрузка синтез-газа на реакторы, работающие под средним давлением, составляет для первой и второй ступеней синтеза около 1000 м³/час. Для третьей ступени, куда обычно загружают свежий катализатор, нагрузка синтез-газа приближается к 1900—2000 м³/час. Средняя нагрузка газа, считая на суммарный реакционный объем, составляет около 570 м³/час на реактор.

Данные о работе отдельных заводов синтеза

Условия синтеза	Примерное соотношение между количеством реакторов первой, второй и третьей ступени	Выход продукта, г/м ³ идеального газа	Выходы, %							Средняя нагрузка на реактор*, м ³ /час	Контракция газа, % после			Содержание идеального газа в газе, поступающем для синтеза, %			Остаточный газ
			бензин	дизельное топливо	фракция 200—320° С	парафиновый гач	твердый парафин	газоль	первой ступени		второй ступени	третьей ступени	первой ступени	второй ступени	третьей ступени		
Атмосферное давление (две ступени)	100:38—100:67	155—165	43—55	15—20	10—18	8	2—3	9—14	До 870	55—58	До 33	—	80—87	48	—	15	
	Среднее давление (две ступени)	100:50	150—155	28	16	27	8	12	9	780	—	—	—	—	—	—	
Среднее давление (три ступени)	100:50:17	158	28	18	18	12	13	11	570	57	31	14	81	54	30	18—20	
	Комбинированная схема (первая ступень — атмосферное давление, вторая ступень — среднее давление)	—	150	—	—	—	—	—	—	650	50	25	—	—	—	—	

* Исходный газ на суммарный реакционный объем.

Следовательно, в случае синтеза при атмосферном давлении средняя нагрузка на реактор по газу также выше.

В дальнейшем целесообразно синтез при атмосферном и среднем давлении рассматривать отдельно.

а) Синтез при атмосферном давлении

Заводы синтеза при атмосферном давлении рабстают обычно в две ступени при температуре от 170 до 210° С и давлении 0,3 *атм.* Средние данные о работе завода синтеза в две ступени приведены в табл. 47. Как видно из этих данных, превращение окиси углерода в обеих ступенях синтеза около 91—94%, при выходе продуктов за обе ступени 160,0 г/м³ идеального газа.

Исходный газ, поступающий на синтез, содержит балласта ~ 18,9%, а восстановительных газов 81,1% (табл. 48).

Таблица 47

Характеристика работы завода в две ступени при атмосферном давлении

Показатели	Первая ступень	Вторая ступень	Обе ступени
Содержание CO + H ₂ в синтез-газе, %	79—81	48—50	—
Соотношение CO : H ₂	1 : 2,05	1 : 2,01	1 : 2,03
Температура синтеза, °С:			
средняя	185—190	190—195	185—195
максимальная	196	207	—
Объемная скорость, м ³ /м ³ катализатора в час	110—120	90—100	—
Контракция, %	56—59	25—30	75
Превращение CO, %	73—79	15—18	91—94
Выход жидких продуктов, г/м ³ идеального газа	107,5	25,0	132,5
Выход газа, г/м ³ идеального газа	12,5	15,0	27,5
Общий выход, г/м ³ идеального газа	120,0	40,0	160,0
Нагрузка реактора по газу, м ³ /час	900—1500	800—980	—

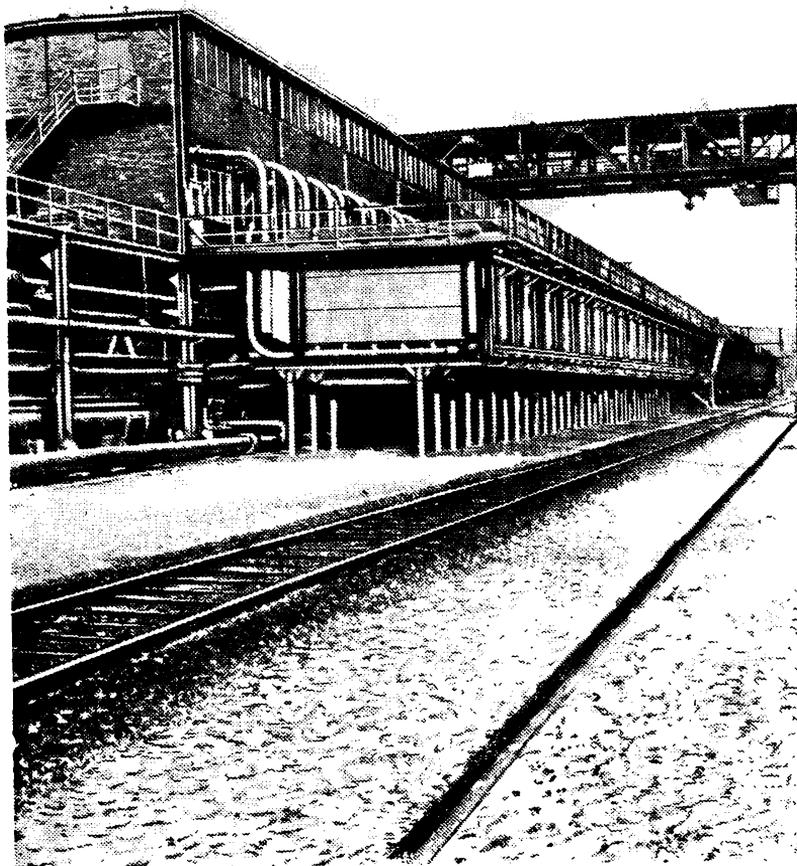
Остаточный газ после синтеза в первой ступени содержит балласта 51,1%, а отношение H₂ : CO = 2,01; остаточный газ после

Таблица 48

Состав исходного и остаточного газов

Компоненты	Газ, % объемн.		
	исходный	после первой ступени синтеза	после второй ступени синтеза
CO ₂	14,3	35,5	55,7
CO	26,5	16,1	5,3
H ₂	54,6	32,4	13,3
C _m H _{2m}	—	0,4	0,2
C _n H _{2n+2}	1,7	9,5	17,2
N ₂	2,9	6,1	8,3
CO + H ₂	81,1	48,5	8,6

синтеза во второй ступени содержит балласта 81,2%, а отношение $H_2 : CO = 2,51$.

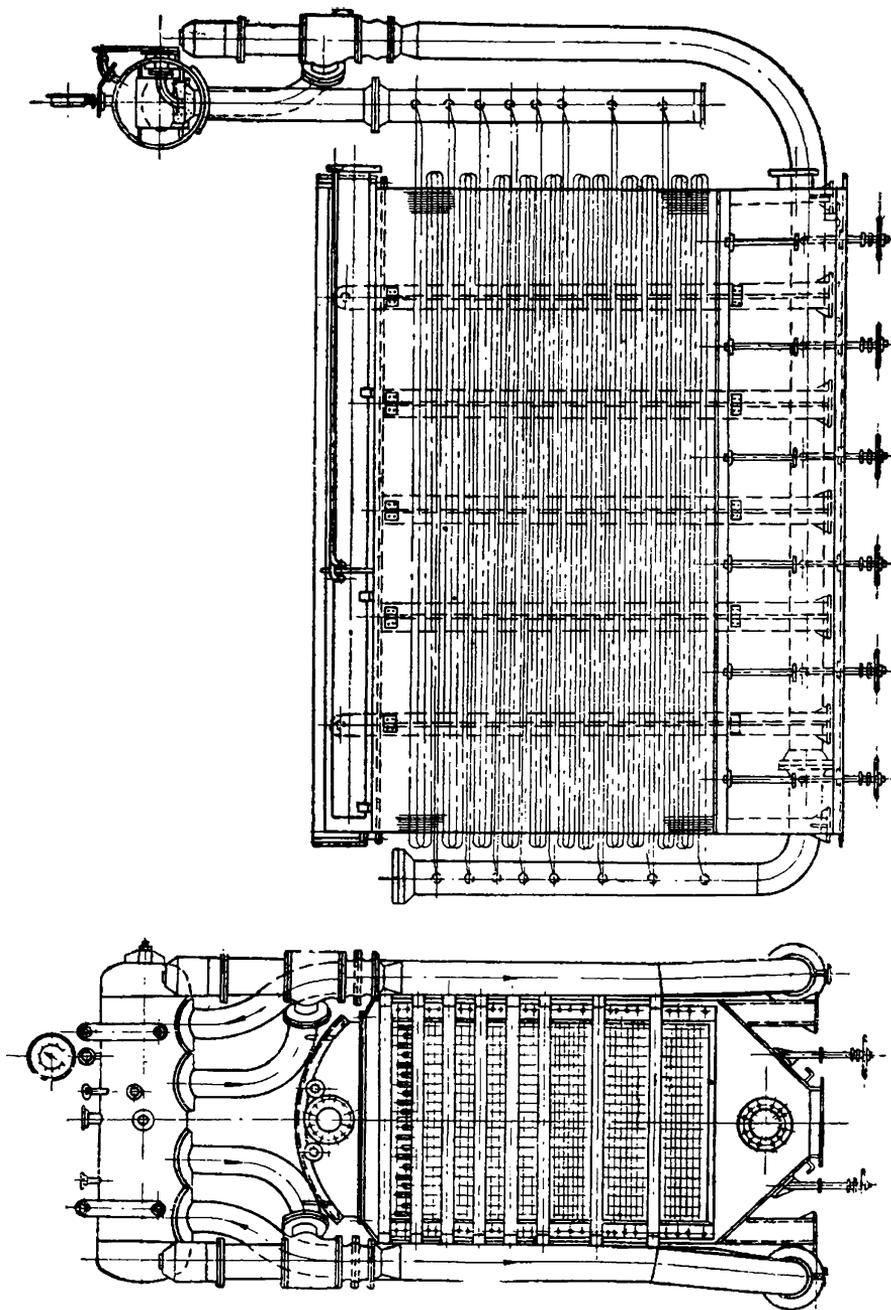


Фиг. 66. Общий вид части реакторного цеха.

Производительность реактора в среднем около 1,9 т в сутки. На каждую тонну образующихся жидких углеводородов получается около 550—600 кг пара.

Общий вид заводских реакторов синтеза изображен на фиг. 66. Корпус реактора для синтеза при атмосферном давлении имеет форму прямоугольной коробки длиной около 5 м, высотой около 3,0—3,5 м и шириной около 2 м. Габариты пластинчатого аппарата вместе с системой паро- и водосборных труб примерно следующие: длина и высота около 6,0—6,5 м и ширина около 2,5 м.

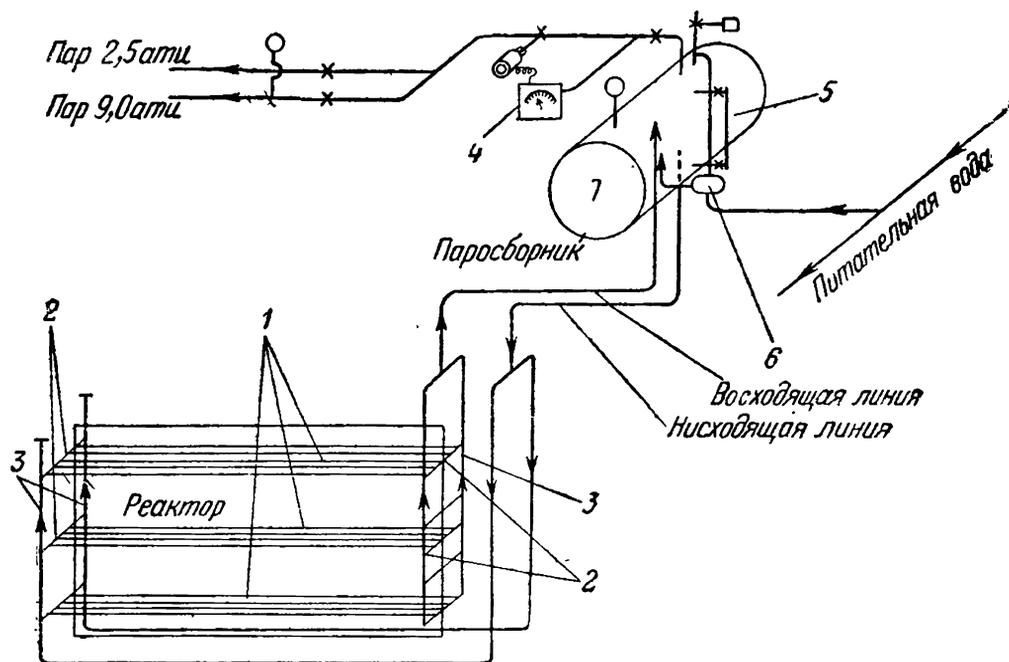
Внутри реактора (фиг. 67) расположены пластины размером $2,5 \times 1,5$ м и толщиной 1,6 мм. Расстояние между осями пластин около 9 мм, а толщина слоя катализатора, загружаемого между пластинами, около 7,4 мм. Катализатор загружают между пласти-



Фиг. 67. Пластинчатый реактор для синтеза при атмосферном давлении.

нами на решетку, которая состоит из двух откидных створок, поддерживаемых специальными болтами. Общее количество катализатора, загруженного в реактор, составляет около 3 т, объем катализатора 10,0—10,7 м³. Сквозь пластины проходят трубы

размером 28/34 мм, расположенные рядами, по 21 трубе в ряду. Всего в реакторе 30 горизонтальных рядов, а общее количество труб — 630. По трубам циркулирует охлаждающая вода. Ряды труб, выходящих из реактора, собраны в горизонтальные коллекторы, соединяющиеся с обеих сторон двумя вертикальными стояками, которые связаны с паросборником (фиг. 68). Водяная система устроена по термосифонному принципу — вода из реактора в



Фиг. 68. Принципиальная схема циркуляции воды в реакторах, работающих при нормальном давлении.

1 — трубки; 2 — горизонтальные коллекторы; 3 — вертикальные коллекторы; 4 — регулятор давления; 5 — водомерное стекло; 6 — регулятор уровня.

восходящей линии вместе с пузырьками пара идет в паросборник, где происходит сепарация воды от пара.

Паросборник заполнен на $\frac{2}{3}$ водой. Поверхность воды, являющаяся зеркалом испарения, поддерживается на постоянном уровне специальным автоматическим приспособлением, снабженным поплавком, связанным с питательным клапаном. При опускании поплавка клапан открывается и вода входит в паросборник; при подъеме поплавка клапан закрывается и доступ воды в паросборник прекращается.

Система питается конденсатом, прошедшим предварительно специальную очистку.

Так как каждой температуре соответствует определенное давление паров воды, то изменение давления в водяной циркуляционной системе дает возможность регулировать температуру в реакторе. Непосредственных замеров температуры в реакторе не производится, за исключением отдельных специальных случаев.

Давление регулируется с помощью регулятора давления и исполнительного механизма, установленного в виде дроссельного вентиля на линии от паросборника к коллектору пара. Избыточный пар при температуре синтеза 185—187° С сбрасывается в сеть низкого давления (2,5 *ати*), а при температуре синтеза выше 187° — в сеть давления 9 *ати*.

Трубчатая система испытывается на давление до 30 *ат*.

Вся коммуникация цикла высокого давления покрыта изоляцией, однако, потери тепла поверхностью аппарата в окружающую среду значительны. Размеры этих потерь меняются вместе с изменением температуры в реакторе. Так, например, если потери тепла при 160° С принять за 100%, то при 180° С они составят 126%, а при 190° С — 148%.

Синтез-газ, пройдя диафрагму для замера входящего газа, поступает в реактор сверху, под крышку, проходит по трубе вдоль всего реактора и попадает на специальный распределитель в виде прямоугольной полосы шириной 700 *мм*, снабженной поперечными прорезами шириной 70 *мм* для прохода газа. Отсюда газ равномерно распределяется по всему сечению реактора.

Загрузка в реактор катализатора во избежание его самовозгорания требует соблюдения мер предосторожности. Сверху аппарата устанавливают прямоугольную раму высотой около 0,5 *м*, прикрываемую вдоль всей длины реактора двумя полстнами с вставленными в них поперечными железными прутьями. Снизу в реактор подается углекислота.

Катализатор загружают из специального кубеля, который подвозится краном к реактору. Кубель постепенно перевертывается и катализатор сыпается по всей длине контактного аппарата. Во избежание зависания катализатора в контактном аппарате и для равномерного его распределения во время загрузки постукивают по корпусу аппарата деревянными молотками. Процесс загрузки занимает около 40—60 *м*. Свежевосстановленный катализатор обладает большой активностью. Поэтому при запуске реактора на свежем катализаторе подача газа начинается при 100° С и количество подаваемого газа составляет около $\frac{1}{3}$ нормального. После постепенного повышения температуры до 155° С количество газа увеличивают до 40% нормы; при дальнейшем подъеме температуры до 160° С количество газа доводят до 50% нормы. При этой температуре контракция должна составлять уже 50—52%. Затем постепенно увеличивают количество подаваемого газа до нормы, не увеличивая температуру реакции и сохраняя контракцию в пределах 50%. Обычно эта операция занимает до 70 часов.

По мере работы катализатора активность его снижается и для ее поддержания постепенно повышают температуру до 188—190° С. После этого катализатор промывают для удаления с его поверхности твердого парафина. Промывка катализатора производится после пропуска 300 000—350 000 *нм³* газа. После каждой экстракции катализатор продувают водородом. Катализа-

тор из реактора первой ступени выгружают после доведения температуры синтеза до 196°C и снижения контракции. Обычно за этот период через катализатор проходит 2,6—3,1 млн. нм^3 синтез-газа. После промывания катализатора и продувки его водородом начальная температура синтеза в контактном аппарате повышается на 5°C и соответственно на 2°C повышается конечная температура синтеза. Так, например, если начальная температура синтеза 170°C , а конечная 188°C , то после промывания и продувки водородом начальная температура синтеза 175°C , а конечная 190°C и т. д.

Во второй ступени ввиду содержания в газе около 45% балласта период разработки катализатора обычно снижается до 10—15 часов. Пуск газа начинают также при 100°C с газовой нагрузки 300 $\text{м}^3/\text{час}$, но повышают ее значительно быстрее, — через 4—5 часов нагрузку по газу доводят до 500 $\text{м}^3/\text{час}$ и температуру повышают до 140°C , а через 8—10 часов нагрузка по газу доводится до 1000 $\text{м}^3/\text{час}$ и температура повышается до 155°C .

Катализатор второй ступени меняют после пропуска около 7,0—7,5 млн. нм^3 синтез-газа первой ступени.

При нормальной работе конечные температуры синтеза первой ступени обычно на 8 — 10°C ниже, чем во второй ступени. Максимальная конечная температура на второй ступени доходит до 208 — 210° . Режим работы реакторов устанавливают такой, чтобы контракция в первой ступени составляла бы около 57—59%, а во второй ступени около 25—33%. Общий процент превращения в обеих ступенях около 92—94%; при этом метанообразование должно быть наименьшим.

Температуру процесса можно регулировать по содержанию CO_2 в отходящем газе синтеза.

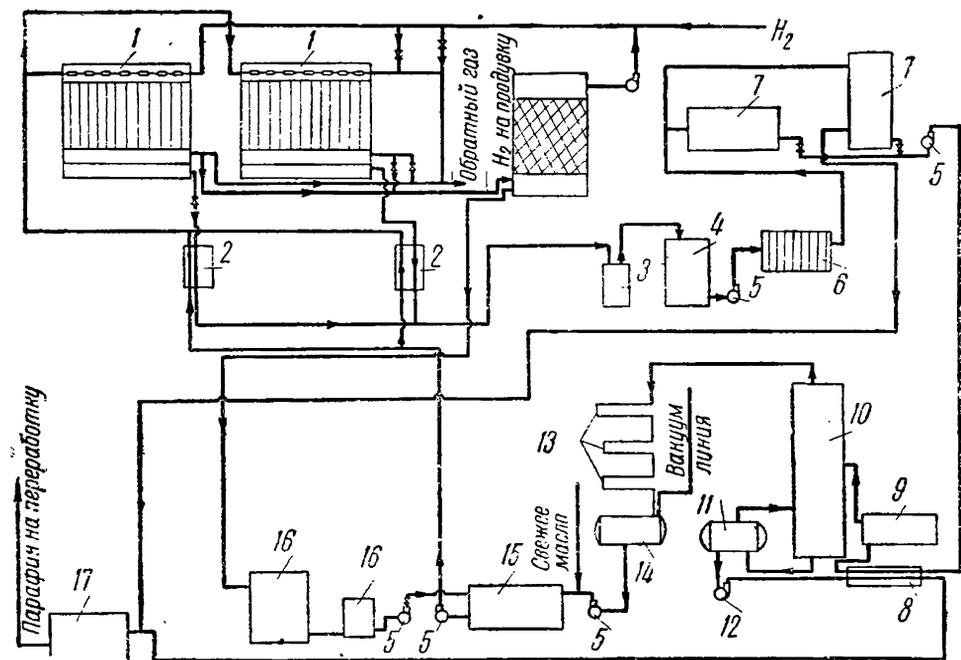
Интенсифицировать процесс можно не только путем введения второй и третьей ступени синтеза, но также и путем применения циркуляции обратного газа. Применение последней позволяет увеличить производительность реакторов на 25—30%.

Как уже отмечалось, на катализаторе во время работы отлагается твердый парафин, который снижает активность катализатора, вследствие чего падает выход продукта и снижается глубина переработки окиси углерода. Для частичного восстановления активности катализатора применяется промывание маслом¹, кипящим в пределах 170 — 240°C , получаемым из синтина (фиг. 69). Перед промыванием маслом температура в реакторе снижается до 170°C и масло, пройдя предварительно теплообменник, подается насосом в реактор. Для равномерного распределения масла по катализатору сверху вдоль всего аппарата протянуты две трубки с закрепленными на них дюзами. Дюзы представляют собой коробки, в дне

¹ На некоторых заводах катализатор каждые 14 дней обрабатывается вместо растворителя водородом при 200°C в течение 8 часов, пропускаемым со скоростью 1500 $\text{м}^3/\text{час}$. При такой весьма эффективной обработке твердый парафин разрушается, выход его понижается, а активность катализатора восстанавливается.

которых сделаны отверстия для стекания масла. На каждой трубе имеется по 11 дюз.

Экстракция при температуре 170°C подогретым маслом производится в течение 6 часов, причем масло прокачивается со скоростью около $3\text{ м}^3/\text{час}$. Для поддержания в реакторе температуры 170°C давление устанавливается около 18 ат . Раствор парафина в масле стекает по специальному трубопроводу, проходит противо-



Фиг. 69. Принципиальная схема экстракции парафина с катализатора.

1 — реакторы; 2 — теплообменники; 3 — гидравлический затвор; 4 — емкость для масла; 5 — насосы; 6 — фильтрпресс; 7 — емкости для масла; 8 — регенератор; 9 — подогреватель; 10 — дистилляционная колонна; 11 — испаритель; 12 — насос для парафина; 13 — конденсатор; 14 — сепаратор масла; 15 — емкость чистого масла; 16 — емкости масла, собираемого после продувки катализатора; 17 — емкость для парафина.

точный теплообменник, где охлаждается до 90°C , нагревая в то же время свежее масло, идущее на промывку до 75°C .

Пройдя теплообменник, экстракт собирается в промежуточные резервуары, откуда поступает на горячее фильтрование в фильтрпрессы для отделения катализаторной пыли. Фильтрпресс работает при давлении $3\text{--}4\text{ ат}$. Фильтрат поступает на дистилляционную колонну, предварительно пройдя теплообменник, в котором подогревается до $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$ отходящим парафином, и подогреватель, где нагревается до 180°C .

Дистилляция производится под вакуумом при остаточном давлении $10\text{--}20\text{ мм рт. столба}$. Масло с температурой кипения $170\text{--}240^{\circ}\text{C}$ отходит сверху колонны, проходит конденсаторы, сепаратор и поступает в емкость свежего масла.

Парафин стекает снизу колонны в кипятыльник, где масло дополнительно отпаривается от парафина при температуре 190°C .

Горячий парафин из кипятыльника, содержащий еще около 25% масла, перекачивается насосом в специальную емкость для парафина, пройдя предварительно регенератор.

Конец экстракции определяется специальной пробой. Если в пробе в 500 мл, отобранной после 6 часов экстракции, выпадает 1—2 мл парафина, то экстракция может считаться оконченной. Подачу масла в реактор прекращают, делают выдержку 1 час для стекания экстракта, после чего температуру в реакторе поднимают до 203—206° С и при этом подают водород. Водород циркулирует около 1000 м³/час при добавке от 300 до 600 м³/час свежего водорода. Продувка продолжается 6—9 часов, после чего температуру в течение 2—3 часов снижают до необходимой начальной температуры синтеза и вновь подают синтез-газ.

Водород, унося из реактора масло, поступает на охлаждение в скруббер, а затем снова возвращается в контактный аппарат. Масло стекает в сепаратор и насосом перекачивается в емкость масла.

На некоторых заводах для поддержания высокой температуры в реакторе при обработке катализатора водородом вместе с водородом подают около 100 м³/час синтез-газа. Водород, гидрируя окись углерода до метана, выделяет тепло, которое поддерживает температуру в реакторе около 203—206° С.

Водород, поступающий на обработку катализатора, содержит около 87—88% чистого водорода и около 12—13% метана и азота.

В зависимости от времени работы катализатора количество экстрагируемого парафина меняется. Так, после первых двух экстракций с одного реактора получается около 2 т парафина, а при последующих экстракциях получается около 1 т парафина.

После последней, заключительной экстракции катализатор просушивается водородом (процесс ведется с циркуляцией) и выгружается в кубель.

Для выгрузки катализатора с реактора снимают верхнюю крышку, опускают створки решетки, на которой лежит катализатор, и последний сыпается в нижнюю коробку аппарата. Из коробки катализатор перегружается в кубель скребковым транспортером. При выгрузке катализатора в реактор обязательно подается инертный газ и производится постукивание деревянным молотком по корпусу реактора.

Для удаления остатков катализаторной пыли из реактора его продувают воздухом, а затем окончательную продувку производят с помощью пароструйного насоса. Шлам выпускается в сточную яму, откуда его время от времени выгружают.

Операция экстракции, разгрузки и загрузки для одного аппарата занимает около двух дней.

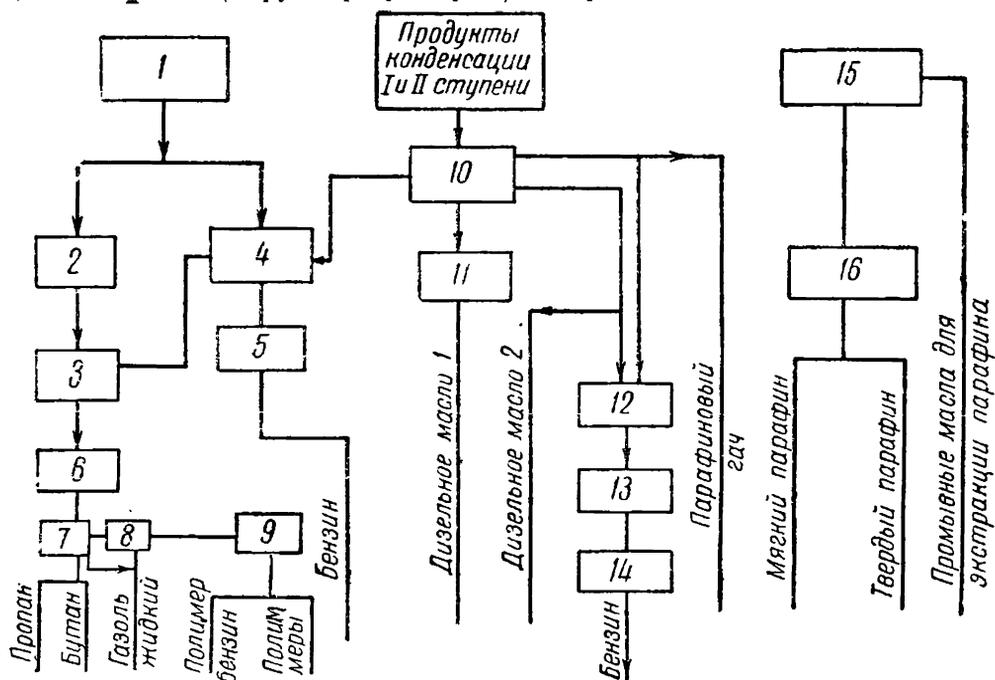
б) Конденсация и охлаждение продуктов синтеза

При двухступенчатом синтезе продукты, получаемые после каждой ступени, вместе с остаточным газом по отдельным коллекторам направляются в цех конденсации. Цех конденсации обо-

рудован оросительными скрубберами, заполненными насадочными кольцами. Для разделения и хранения продуктов имеются сепараторы, отстойники и емкости для хранения конденсатного масла.

Во избежание коррозии жирными кислотами сепараторы имеют кислотоупорную обмуровку, а продуктовые линии целесообразно делать из устойчивых к коррозии сталей.

Оросительный скруббер имеет три ряда насадок из колец. На орошение в первые две секции по ходу газа подается циркуляционная вода (скруббер-градирня), в третью секцию идет свежая



Фиг. 70. Схема переработки продуктов синтеза при нормальном давлении.

1 — улавливание бензина и газаля; 2 — компрессия газаля; 3 — фракционирующая установка; 4 — стабилизация бензина; 5 — очистка бензина; 6 — полимеризация (алкенов) $C_3 - C_4$; 7 — фракционирование; 8 — стабилизация; 9 — очистка и вторичная перегонка полимербензина; 10 — дистилляция; 11 — очистка дизельного масла I; 12 — крекинг; 13 — стабилизация бензина; 14 — очистка и вторичная перегонка; 15 — дистилляция масла; 16 — переработка парафина.

вода. В зависимости от производительности завода размеры скрубберов и их количество различны.

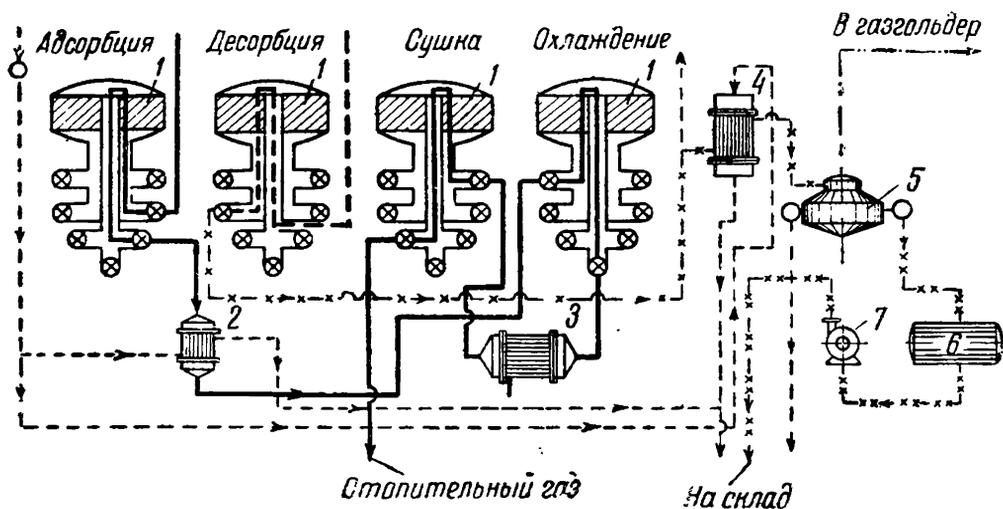
Газ поступает в скруббер снизу при температуре около $150^\circ C$ и охлаждается водой до $20-30^\circ C$. При этом выделяется масло, а остаточный газ вместе с бензином и газолем направляются на сорбцию.

Вода насосом подается на градирню, а оттуда вновь поступает на орошение скрубберов.

Продукты конденсации из скруббера поступают в сепаратор, где масло отделяется от воды. Масло поступает в емкости, а из них подается на дистилляцию. Схема переработки продуктов синтеза изображена на фиг. 70.

Адсорбция бензина и газоля на большинстве заводов производится активированным углем. Режим работы скрубберов в разных ступенях синтеза и на разных заводах различен. Какого-нибудь точно установленного режима работы адсорберов применительно ко всем случаям нет. Поэтому мы здесь ограничиваемся описанием работы адсорберов на одном из заводов, работающем при атмосферном давлении.

Весь процесс улавливания газового бензина и газоля разделен на четыре цикла: адсорбция, десорбция, сушка угля и охлаждение. Каждый из циклов, за исключением десорбции, длится от 24 (для второй ступени) до 40 мин. (для первой ступени). Процесс десорб-



Фиг. 71. Схема угольной адсорбции.

1 — адсорберы; 2 — холодильник газа; 3 — подогреватель газа; 4 — конденсатор бензина; 5 — газ-водоотделитель; 6 — сборник бензина; 7 — насос для бензина. Обозначения: — газ; — — — пар; — X — пары бензина, воды, газоля; - - - газоль; — X X — бензин; — — — вода и конденсат.

ции паром длится около 20 мин. Схема работы адсорберов изображена на фиг. 71.

Агрегат адсорбции первой ступени состоит из семи адсорберов, из которых в каждый данный момент два используются на сорбции, один на десорбции, два на сушке и два на охлаждении. Таких агрегатов на первой ступени несколько.

Процесс адсорбции является экзотермическим и вследствие этого газ, выходящий из адсорбера, нагревается до 40°C . По выходе из адсорбера он охлаждается в холодильнике до 20°C и поступает в другой адсорбер, находящийся на охлаждении. Температура угля в адсорбере снижается за счет этого с 80 до 40°C , а газ нагревается и выходит при температуре 40°C . Далее этот газ нагревается в газовом подогревателе до 150°C и направляется в адсорбер, находящийся на сушке после процесса десорбции. Сушка при этих условиях занимает около 40 мин.

Десорбция продуктов синтеза производится паром давлением $2,5\text{ ат}$ в течение 20 минут. Продукты десорбции вместе с паром

поступают в трубчатые конденсаторы, откуда направляются в сепаратор. Бензин после отделения от воды проходит дополнительное охлаждение (холодильник, не показан на фигуре) и поступает в сборник бензина и далее в хранилище.

Газоль, пройдя газовый счетчик, направляется на фракционировку. Надо отметить, что первые порции газоля, выделяющиеся в течение первых 3—4 минут десорбции, содержат много углекислоты. Эти порции газоля отбирают отдельно и направляют в газопровод неочищенного газа, а остальной газоль направляют на фракционировку.

Газоль, поступающий на фракционировку, содержит около 7,5—7,8% объемн. углекислоты и 0,5—0,6% объемн. окиси углерода. Показатели процесса угольной адсорбции для одного из заводов, работающих при атмосферном давлении в две ступени, приведены в табл. 49.

Таблица 49

Показатели процесса угольной адсорбции

Показатели	Первая ступень	Вторая ступень
Скорость газа в адсорберах на свободное сечение, <i>м/сек</i>	0,32—0,37	0,22
Время контакта с углем, сек.	6,5	10,0
Насыщение по бензину, % от веса угля	2	—
Насыщение по газолю, % от веса угля	1,6	—
Извлечение бензина, %	Полное	Полное
Извлечение газоля, %	До 70	До 90
Расход сорбента, <i>кг/т</i> улавливаемого продукта	~1,2	~1,2

На второй ступени для увеличения количества газа, необходимого для сушки и охлаждения адсорберов, иногда применяется рециркуляция газа. Примерные габариты и объемы адсорберов первой ступени: диаметр 3,8 м, высота слоя угля 2,1 м, объем угля около 23 м³. Встречаются адсорберы и большего диаметра, например ~ 5,2 м.

Адсорберы второй ступени имеют диаметр около 5,8 м. Агрегат адсорбции состоит из нескольких адсорберов, расположенных друг под другом в виде колонны. Схема работы несколько отлична от схемы работы адсорберов в первой ступени.

Все операции переключения адсорберов автоматизированы.

в) Синтез под средним давлением

Отличительной особенностью синтеза под средним давлением является меньший выход бензина, наличие кислородсодержащих веществ и высокое содержание парафина в продуктах синтеза. В кислородсодержащих веществах содержатся низшие жирные

кислоты, которые корродируют конденсационную аппаратуру. Поэтому в отличие от синтеза при атмосферном давлении продукты синтеза, пройдя парафиноотделитель, поступают на нейтрализацию и уже только после этого на конденсацию.

Синтез под средним давлением может быть осуществлен в две и три ступени. Принципиальная схема синтеза представляется в следующем виде.

Синтез-газ, полученный из топлива тем или иным способом, подается в газгольдер, откуда он забирается турбогазоводувкой и подается на очистку от минеральной и органической серы. После очистки газ охлаждается в скруббере и поступает на компрессию. Компрессия может быть осуществлена двухступенчатым компрессором с приводом от паровой турбины и электромотора. Если синтез проводится с добавкой к газам, после второй и третьей ступеней, водорода, то часть газа после компрессии направляется на конверсию, а основная часть поступает на синтез в первую ступень. Если синтез проводится без добавки водорода на вторую и третью ступени, то синтез-газ весь поступает на синтез в первую ступень.

Продукты синтеза, получаемые с первой ступени, проходят парафиноотделитель, установленный на газовом коллекторе для отделения основной массы парафина и части тяжелого масла, и направляются на нейтрализацию и конденсацию. Нейтрализация производится содой в насадочных или колпачковых колоннах высотой 11—12 м и диаметром 2,2—2,8 м. Трубчатые конденсаторы имеют диаметр 1,2—1,7 м и высоту около 10 м.

Остаточный газ вместе с газообразными продуктами поступает на вторую ступень синтеза. Продукты синтеза вновь проходят парафиноотделитель и направляются на нейтрализацию и конденсацию. Остаточный газ после второй ступени направляется на синтез в третью ступень. Продукты синтеза, пройдя парафиноотделитель и конденсацию, поступают на масляную абсорбцию или иногда адсорбцию активированным углем; остаточный газ поступает в газгольдер.

После конденсации жидких продуктов третьей ступени в газе содержится газового бензина 50—60 г/м³, а газоля 66—70 г/м³ газа. При абсорбции извлекается ~ 99% бензина и ~ 87% газоля.

Абсорбер представляет колонну высотой 15,0 м и диаметром 2,4 м, снабженный каплеотбойниками. Конденсация и абсорбция проводятся под давлением. В состав установки нейтрализации и конденсации входят также сепараторы, емкости и другая аппаратура. Характеристика работы отдельных ступеней синтеза приводится в табл. 50.

Рассмотрение приведенных данных показывает, что при работе без ввода дополнительного количества водорода отношение $H_2 : CO$ от ступени к ступени падает. Контракция газа уменьшается. Средняя нагрузка на реактор в третьей ступени увеличивается в два раза по сравнению с нагрузкой на реактор в первой и второй ступенях.

**Характеристика работы отдельных ступеней синтеза под средним давлением
(10 ат)**

Показатели	Первая ступень	Вторая ступень	Третья ступень	По всем ступеням
Средняя температура, °С	189—191	185—187	183—185	
Состав синтез газа:				Остаточный газ
CO ₂	7,6	15,1	23,0	24,4
C _m H _{2m}	0,3	0,9	1,1	0,8
O ₂	0,1	0,1	0,1	0,1
CO	29,2	23,6	19,7	19,7
H ₂	53,3	34,9	19,2	15,7
CH ₄	2,6	10,4	17,4	17,5
N ₂	6,9	15,0	19,5	21,8
CO + H ₂	82,5	58,5	38,9	35,4
H ₂ : CO	1,83	1,48	0,97	0,8
Уд. вес, г/нм ³	0,63	0,93	1,17	1,24
Калорийность, ккал/м ³	2810	3233	3530	
Контракция, %	57,0	31,2	13,9	73,9
Средняя нагрузка на реактор по газу, м ³ /час	950	970	1970	570*

* Исходный газ на суммарный реакционный объем.

Насыщенное поглотительное масло проходит десорбцию и вновь возвращается в цикл. В результате десорбции получают бензиновую фракцию и газоль. Газоль поступает на отдельную переработку, а бензиновая фракция смешивается с продуктами, полученными при конденсации в первой и второй ступенях и поступает на дистилляцию. Конечными продуктами после дистилляции и переработки являются газоль, легкий и тяжелый бензины и остаток (фиг. 72).

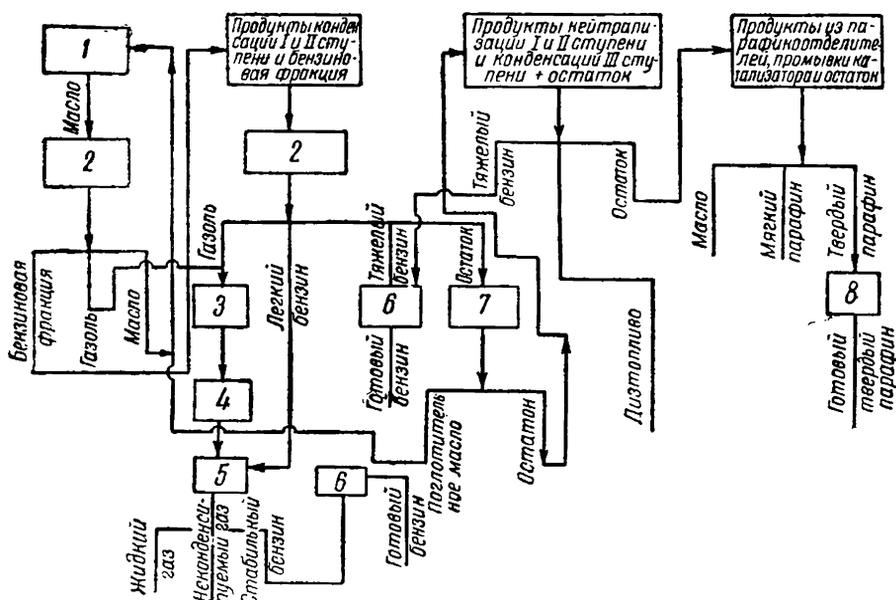
Весь газоль собирается в газгольдер и поступает на отмывку от CO₂, затем компримируется и поступает на стабилизацию. Отделившийся после компримирования неконденсируемый газ идет на сорбцию с газом, получаемым после третьей ступени конденсации. После стабилизации получают ожиженный газ и стабильный бензин. Ожиженный газ направляется в емкость, откуда разливается в баллоны, а стабильный бензин промывается щелочью и водой и поступает на склад готовой продукции.

Поглотительное масло, получаемое после дистилляции продуктов синтеза, применяется для улавливания бензина и газаля в абсорберах. Периодически масло после десорбции пропускается через вакуум-дистилляционную установку.

Тяжелое масло из нейтрализаторов первой и второй ступени и продукты конденсации третьей ступени поступают на дистилляцию так называемого тяжелого масла.

В результате дистилляции получается тяжелый бензин, дизельное масло и остаток. Тяжелый бензин после промывания щелочью и водой поступает на смешение с бензиновой фракцией десорбции,

дизельное масло идет на склад, а остаток смешивается с парафиновым гачем. Парафиновый гач, получаемый в результате смешения остатка тяжелого масла с продуктами, собранными в парафиноотделителях, и дестиллятами продуктов экстрагирования катализатора в реакторах, поступает на вакуум-дистилляцию. Конеч-



Фиг. 72. Примерная схема переработки продуктов синтеза при среднем давлении.

1 — адсорбция бензина; 2 — дистилляция; 3 — удаление углекислоты; 4 — компрессия; 5 — стабилизация; 6 — промывка бензина щелочью и водой; 7 — вакуум-перегонка; 8 — очистка.

ными продуктами являются масло, мягкий и твердый парафин. Твердый парафин после очистки выпускается как товарный продукт.

Реакционные воды после конденсаторов первой и второй ступени поступают на дистилляцию и из них выделяется спиртовый концентрат, который отправляется на дальнейшую переработку.

Таким образом товарными продуктами являются легкий бензин, тяжелый бензин, дизельное масло, мягкий парафин, твердый парафин, спиртовый концентрат и ожиженный газ.

Баланс первичных продуктов синтеза на 1 м³ идеального газа приводится на фиг. 73.

Для синтеза при среднем давлении применяются трубчатые реакторы с загрузкой около 3 т или около 10—11 м³ катализатора Co-ThO₂-MgO-кизельгур.

Первый трубчатый реактор был сконструирован в СССР проф. Н. И. Гальпериным еще в 1936 г. и работал на опытной установке.

Обычно применяемые на заводах трубчатые реакторы (фиг. 74) представляют вертикальные цилиндры высотой около 4,6 м и диаметром около 2,7 м, в которых размещено от 4800 до 6000 труб диаметром 22/26 мм. Число труб зависит от принятого типа размещения их в трубной решетке. Габаритные размеры

реакторов: суммарная высота около 8,3 м и диаметр около 3 м. Катализатор засыпается в трубы реактора, а охлаждающая вода находится в межтрубном пространстве (фиг. 75). Общий вид этих реакторов изображен на фиг. 76.

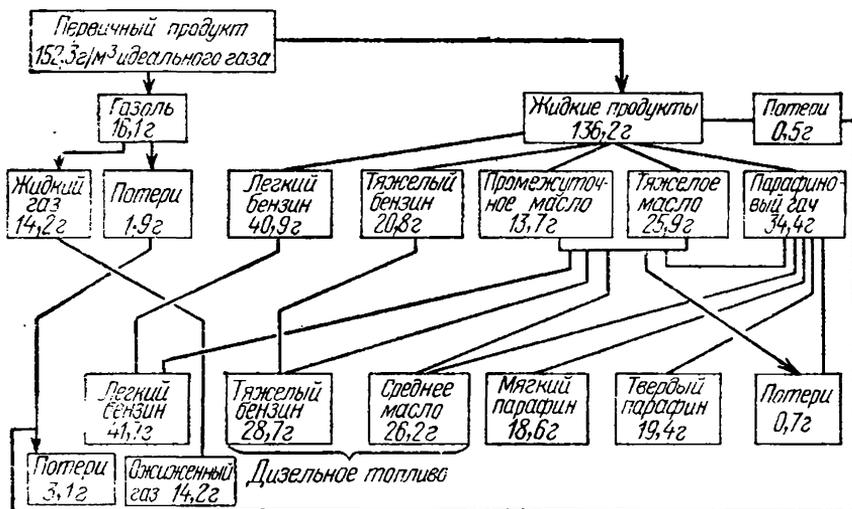
Данные, позволяющие сопоставить трубчатые реакторы с пластинчатыми, приведены в табл. 51.

Таблица 51

Характеристика реакторов

Показатели	Реактор, работающий при атмосферном давлении (пластинчатый)	Реактор, работающий под средним давлением (трубчатый)
Вес, т	45	45
Объем (общий), м ³	18,3	27,0
Объем катализатора, м ³	10,0	10,0
Ребристая поверхность, м ²	3500	—
Трубчатая поверхность, м ²	390	2000
Производительность, литры первичного продукта в сутки	2850	2850

Реакторы с двойными трубчатыми элементами (фиг. 77) отличаются тем, что трубчатая решетка заполнена вместо обычных

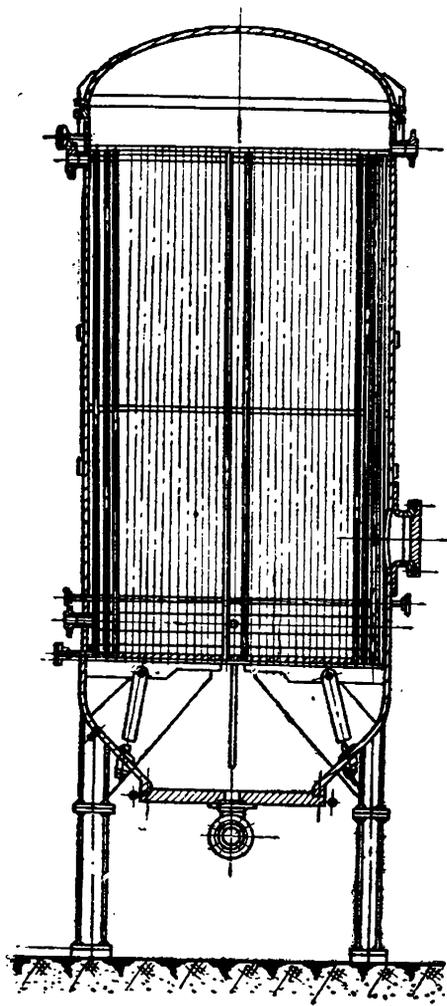


Фиг. 73. Примерный баланс продуктов синтеза на 1 м³ идеального газа.

одинарных труб специальными элементами, состоящими из концентрических труб диаметром 21/24 и 44/48 мм.

Катализатор засыпается в кольцевую щель между трубами. Внутренняя труба элемента сверху и снизу с помощью специальных патрубков соединяется с межтрубным пространством. Таким образом внутренняя и наружная поверхности, между которыми находится слой катализатора, омываются водой. По разме-

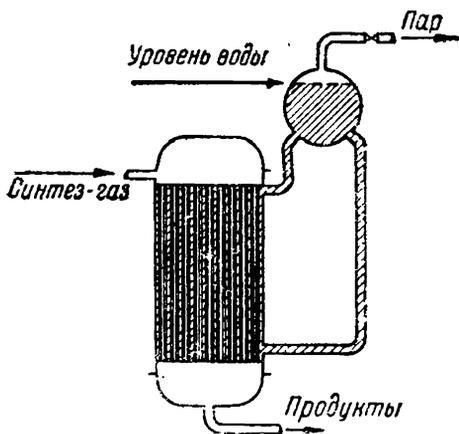
рам и по загрузке катализатора эти реакторы приближаются к трубчатым реакторам. Трубчатые реакторы с внутренней перегородкой имеют те же габариты и емкости, что и обычные трубчатые реакторы. Трубы, применяемые для этих реакторов, имеют диаметр 33/37 мм. Тепло реакции в этих реакторах отводится водой, которая циркулирует по системе. Водяная система рассчитывается на давление до 30 ат, а трубчатая часть, в которой протекает реакция синтеза, на давление до 15—18 ат.



Фиг. 74. Трубчатый реактор для синтеза под средним давлением.

*
x
*

Показатели расхода основных материалов и сырья по заводам синтина на 100 т первичных продуктов, сведенные в табл. 52, показы-



Фиг. 75. Принципиальная схема циркуляции воды в реакторах, работающих под средним давлением.

вают, что заводы синтеза из окиси углерода и водорода требуют расхода топлива на 100 т первичных продуктов синтеза около 500—700 т. Для осуществления синтеза требуется пар и вода. Одновременно при синтезе с одного реактора в час получается 500—600 кг пара.

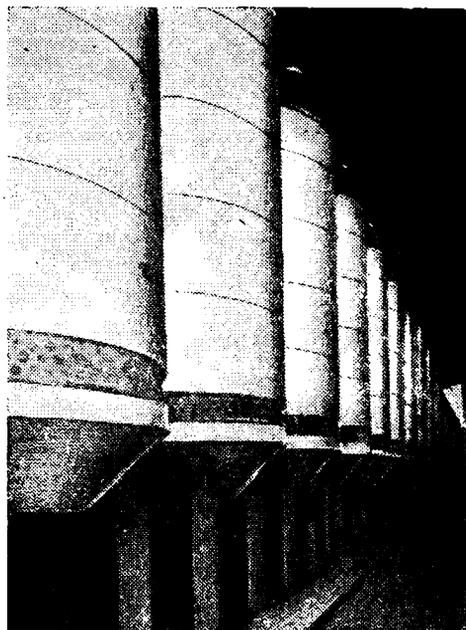
Расходы катализатора синтеза относительно невысоки, но учитывая, что в состав катализатора входят кобальт и торий, конечно, желательно их значительно снизить, что возможно сделать путем замены кобальтовых катализаторов железными (Fe или Fe-Cu).

Если путем дальнейшего технического усовершенствования процесса синтеза достигнуть получения высококачественного бензина и больших выходов его на 1 кг катализатора в единицу времени

Таблица 52

Расходные показатели по заводам синтина при $\text{CO-ThO}_2\text{-MgO}$ катализаторе (на 100 т первичных продуктов)

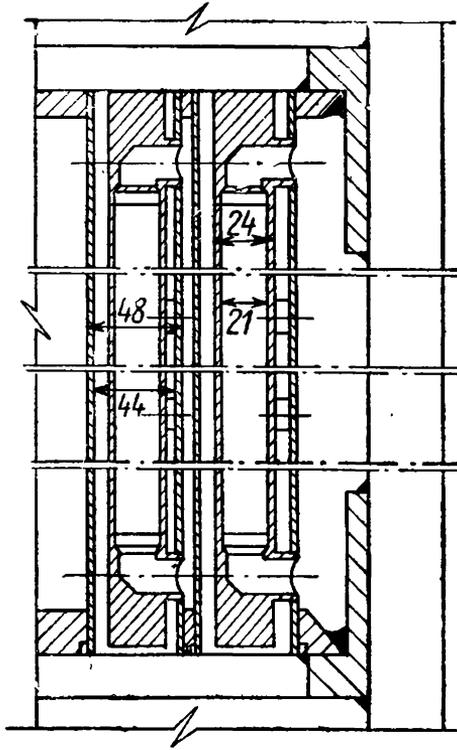
Топливо и материалы	Расходные показатели
Условное топливо (7000 ккал/кг) на синтез, т	500—700
Масса для очистки от минеральных сернистых соединений, кг	~6,0
Масса для тонкой очистки, кг . .	~2,5
Катализатор синтеза, кг	1,3—2,0
Катализатор конверсии, кг	0,06—0,07



Фиг. 76. Общий вид реакторов синтеза, работающих под средним давлением.

(например, в случае применения железного катализатора), то возможно, что он по технико-экономическим показателям не будет уступать процессу гидрогенизации.

Судя по приведенным данным, опубликованным в литературе, основное различие этих двух процессов заключается в разном расходе топлива на тонну бензина и в разном расходе металла (фиг. 53). Хотя на бензин, получаемый гидрогенизацией, тратится меньше топлива и больше металла, но повышенный расход металла



Фиг. 77. Разрез элемента реактора с двойными трубами.

объясняется только малой мощностью завода гидрогенизации. Увеличение мощности завода гидрогенизации в десять раз значительно снизит расход металла. Таким образом в конечном итоге основные расходные показатели по синтезу бензина из окиси углерода и водорода и гидрогенизации угля становятся близкими.

Таблица 53

Показатели процесса производства бензина гидрогенизацией и синтезом

Показатели	Гидрогенизация угля	Синтез из окиси углерода и водорода
Мощность по бензину, <i>т/сутки</i>	342	451
Расход угля, <i>т/т бензина</i>	3,99	5,42
Уд. вес (качество) бензина	0,7294	0,7165
Октановое число	70	68
Металловложения, <i>т/т бензина</i> в сутки	122	78

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгов В. Н., Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1949.
 2. Каржавин В. А., Ж. Х. П., № 5, 14, 1947, и № 1, 10, 1949.
 3. E. Cotton, Nat. Petr. News, т. 38, № 23; 425, 1946.
 4. Hall C., Journ. Inst of Fuel., т. XX, № 112, 65, 1947.
 5. Heringbon E., Woodward L., Frans. Fard. Soc., т. XXXV, 220, 958, 1939.
 6. Fischer F. и Pichler K., Br. Chemie, № 2, 27, 1936.
 7. Martin F., Chem. Fabrik, № 19/20, 233, 1939.
 8. Storch H., Anderson R. и др., United States. department of the Interior Techn. Paper, 709, 1948.
 9. Storch H., Chem. Eng. Progress., т. 44, 6, 469, 1948.
-

Глава X

ПРОДУКТЫ СИНТЕЗА И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

В зависимости от катализатора и условий синтеза получаемые жидкие продукты могут содержать различные группы соединений. Так, например, продукты синтеза, получаемые над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур, состоят почти исключительно из алканов и алкенов, а других углеводородов содержатся только следы. Количество в этих продуктах кислородсодержащих веществ, т. е. спиртов, альдегидов, кислот и т. п., может колебаться от долей до нескольких процентов, в зависимости от условий процесса.

Весьма существенным отличием продуктов синтеза при атмосферном и среднем (10 ат) давлениях над кобальтовым катализатором от нефтяных продуктов является отсутствие в продуктах синтеза циклических углеводородов и масляных фракций. Кроме того, продукты синтеза под давлением над кобальтовыми и железными катализаторами отличаются еще тем, что в них находится от 5 до 20% кислородсодержащих веществ.

В зависимости от условий синтеза и катализаторов выходы продуктов синтеза и содержание в них алканов, алкенов, других углеводородов и спиртов может значительно меняться. Так, например, увеличение давления и применение многоступенчатого синтеза уменьшает выходы жидких продуктов и увеличивает выход твердого парафина (табл. 54). Применение циркуляции при синтезе над кобальтовым катализатором под давлением увеличивает выход алкенов. При применении железных катализаторов в продуктах реакции содержатся спирты и другие кислородные соединения.

Во всех известных случаях синтеза жидкого топлива продуктами синтеза являются остаточный газ, газоль, бензин, дизельное топливо, парафин, церезин и спирты.

Применительно к этим продуктам, получаемым в заводских условиях, описывается аппаратура для отдельных процессов переработки.

Выходы и процентное содержание алкенов парафина и спиртов в продуктах,

Продукты	Кобальтовый					
	одноступенчатый синтез при атмосферном давлении		двухступенчатый синтез при атмосферном давлении		двухступенчатый синтез, первая ступень при атмосферном давлении, вторая ступень под давлением 10 ат	
	выход, % вс.	содержание алкенов, %	выход, % вс.	содержание алкенов, %	выход, % вс.	содержание алкенов, %
Фракция C ₃ —C ₄	8	55	11	42	9	44,5
Фракция, кипящая в пределах 35—148° С .	46	45	51,5 (до 160° С)	—	41,5	35,0
Фракция, кипящая в пределах 148—198° С	14	25	16 (160—230° С)	—	37,5	12,0
Фракция, кипящая в пределах 198—315° С .	22	10	12* (230—415° С)	—		
Парафин	7 (т. п. 48° С)	—	8,5	—	12	—
Церезин с катализатора	3 (т. п. 87° С)	—	—	—	—	—
Спирты	—	—	—	—	—	—

* Фракция содержит твердый парафин.

1. Остаточный газ

После удаления углеводородов C₃ и высших из газа остаточный газ синтеза состоит из метана, углекислоты, окиси углерода и водорода, небольших количеств этана, этена и азота. Содержание углекислоты в газах, полученных после синтеза, высокое. На одном из заводов остаточный газ двухступенчатого синтеза при атмосферном давлении содержал (в %):

CO 10,5	CO ₂ 20,3
H ₂ 18,0	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ 1,7
CH ₄ 30,9	N ₂ 18,6

Теплотворность этого газа составляет 3500—3800 ккал/м³.

Остаточный газ используется на заводах синтеза как топливный газ. Этот газ также с успехом может быть использован в смеси с другими газами, например коксовым, для снабжения городов. Повышение теплотворности остаточного газа может быть достигнуто за счет повышения содержания в нем метана.

полученных при различных условиях синтеза

катализатор		Железный катализатор					
трехступенчатый синтез под давлением 10 ат		синтез с циркуляцией возвратного газа		синтез с рециркуляцией горячего газа		синтез с циркуляцией масла	
выход, % вес.	содержание алкенов, %	выход, % вес.	содержание алкенов, %	выход, % вес.	содержание алкенов, %	выход, % вес.	содержание алкенов, %
10	40	8	60—65	30,0 (C ₂ — C ₄)	25,0	16,0	8,5
28 (до 170° С)	24	30	60—65	48,0**	—	40,0	50,0
30 (170—280° С)	9	28	40—65	13,7***	—	20,0	25,0
32 (280 и выше)	—	—	—	—	—	—	—
—	—	34	—	1,2	—	20,0	—
—	—	—	—	7,1	—	4,0	—

** Содержание спиртов 7^o/о.

*** Содержание спиртов 4^o/о.

Выход метана при синтезе зависит от условий процесса и может колебаться в широких пределах. В отдельных случаях, например, синтез может быть направлен в сторону получения газа, богатого метаном, с одновременным получением меньших выходов жидких продуктов. Это позволяет использовать высококалорийный газ для снабжения городов. В других случаях, когда потребность в газе для города уменьшается, газ может быть в значительной степени использован для синтеза жидкого топлива.

2. Газоль

Газоль, получаемый при синтезе под атмосферным давлением, содержит наряду с углеводородами также углекислоту, окись углерода, водород и азот.

Примерный состав газоля, получаемого при десорбции активированного угля и масла, приведен в табл. 55. Газоль является исходным сырьем для получения ожиженных газов. Во фракции C₃ и C₄ газоля наряду с алканами содержатся алкены, которые

Способ получения	CO ₂	CO	H ₂
а) Синтез при атмосферном давлении			
Сырой газоль	31,00	6,56	11,80
Газоль с первой ступени (после удаления части CO ₂)	7,18	0,46	0,94
Газоль со второй ступени (после удаления части CO ₂)	7,76	0,16	0,06
б) Синтез под средним давлением			
Газоль	1,85	1,70	0,70

могут служить исходным сырьем для различных синтезов, например, для получения полимербензинов, спиртов, кетонов и т. п. Бутан и бутен в случае отделения их от C₃ являются исходным сырьем для получения изооктана, бутадиена и т. д.

Здесь не представляется возможным дать описание всех направлений в переработке газаля, в том числе C₃ и C₄. Поэтому мы ограничиваемся только описанием производства сжиженных газов и переработкой алкенов, содержащихся во фракции C₃ и C₄ на полимербензины, спирты и кетоны.

а) Ожижение газаля

Ожижение газаля производится компримированием. Перед компримированием газоль предварительно проходит отделительные сосуды, где собираются жидкие продукты, захваченные газолем, и, если требуется, очистку. Компримирование газаля производится в две ступени. В первой ступени при давлении 4—5 ат ожижаются углеводороды с пятью и более углеродными атомами и частично бутан. Во второй ступени при давлении до 25 ат ожижаются углеводороды C₃ и C₄ и частично C₂.

Жидкие продукты (конденсат) с первой и второй ступеней направляются в отдельные емкости, рассчитанные соответственно на давление 5 и 30 ат.

Конденсат, полученный со второй ступени, освобождается от газов в колонне с восемью тарелками колпачкового типа, температура в колонне 100—110° С, давление 26 ат. С верха колонны отходит газ, с низа — жидкие продукты. Освобожденный от газов конденсат второй ступени смешивается с конденсатом первой ступени и поступает на фракционирующую колонну с пятьюдесятью тарелками колпачкового типа. Высота колонны 34 м, диаметр 1100 мм. Колонна работает при давлении 12—15 ат. Температура верха колонны 50—70° С и низа колонны 120—130° С. Сырье

в % объемн.

N_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_3H_8	C_4H_{10}	C_4H_{10}	C_5 и высшие
1,64	3,54	1,40	1,60	9,30	11,10	9,20	12,60
0,50	0,75	0,97	4,25	17,40	26,36	23,92	17,27
0,48	0,26	0,97	4,28	25,99	18,40	18,95	21,69
2,65	20,60	12,20	29,60		22,00		9,30

подается в среднюю часть колонны. В результате фракционирования получают газ, газоль и стабильный газолин. Газ отделяется с верха колонны и вновь возвращается на сжатие. Газоль, пройдя ряд холодильников-конденсаторов, поступает в емкость. Часть жидкого газа из емкости подается на орошение. Жидкий газоль может быть использован как моторное топливо или в случае необходимости он может быть разделен на фракции в колоннах с насадкой из керамических колец с получением пропана и бутана.

Стабильный газолин отделяется снизу колонны и, пройдя холодильник, поступает в емкость. Получаемые продукты характеризуются данными, сведенными в табл. 56.

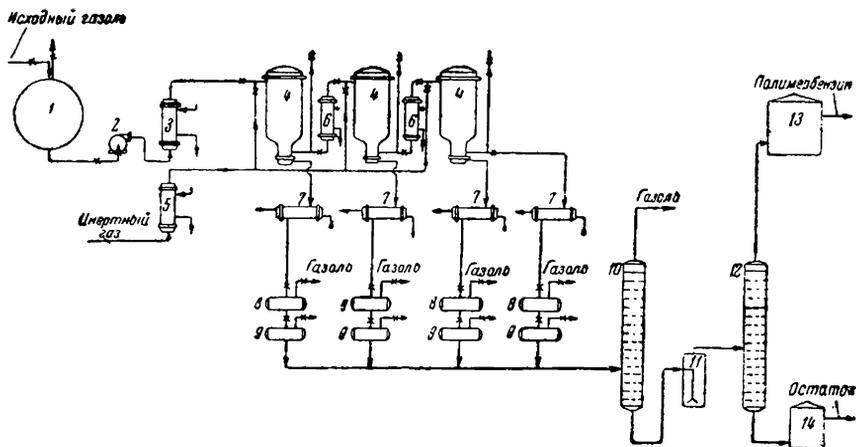
Таблица 56

Состав сжиженного газа, жидких газов, пропана и бутана в % объемн.

Компоненты	Газообразное моторное топливо	Жидкие газы		Пропан	Бутан
		зимний	летний		
CO_2	0,50	1,66	1,53	0,80	2,00
CH_4	—	0,14	0,06	—	—
C_2H_4	2,01	0,18	0,13	0,80	—
C_2H_6	—	1,94	1,18	4,18	—
C_3H_6	8,63	0,49	0,10	23,40	—
C_3H_8	25,90	50,43	27,48	66,40	4,94
C_4H_8	31,80	5,20	3,93	2,80	43,80
C_4H_{10}	30,90	39,82	55,34	1,62	47,90
C_5 и выше	0,26	0,14	0,25	—	1,36
Мол. вес	—	50,1	52,3	—	—
Q_B , ккал/кг (жидк.)	11 738	—	—	11 969	11 764
Q_H , ккал/кг (жидк.)	10 878	—	—	11 059	10 929

б) Полимеризация газозля

Жидкий газозль (C_3 и C_4) содержит до 95—96% углеводородов с тремя и четырьмя атомами углерода; содержание алкенов в нем около 45—50%.



Фиг. 78. Принципиальная поточная схема полимеризации газозля над фосфорной кислотой при давлении 30 ат.

1 — хранилище газозля; 2 — насос; 3 — подогреватель; 4 — реактор; 5 — подогреватель инертного газа; 6 — промежуточные подогреватели; 7 — холодильник; 8 — дросселирование I ступени; 9 — дросселирование II ступени; 10 — стабилизация; 11 — промывка щелочью; 12 — конечная перегонка; 13 — хранилище полимер-бензина; 14 — хранилище остатка.

Полимеризация непредельных соединений в полимер-бензины производилась на ползаводских агрегатах под давлением 30 и 200 ат при температуре 180—200° С над катализатором фосфорной кислотой, высаженной на активированном угле.

Полимеризация под давлением 30 ат проводится в контактных аппаратах, имеющих цилиндрическую форму. Внутри контактной печи вставлен цилиндр, суженный книзу в воронку. В цилиндре имеются две решетки, одна из которых расположена внизу, а другая в середине аппарата. На эти решетки засыпается катализатор. Высота слоя катализатора на решетке 800 мм; между слоями его имеются пустые промежутки.

Процесс полимеризации экзотермичен. Тепловой эффект реакции составляет 200—250 ккал/кг продукта полимеризации. Принципиальная схема полимеризации изображена на фиг. 78.

Газозль из емкости (хранилища) подается насосом в последовательно включенные реакторы. Предварительно газозль проходит подогреватели, где нагревается до 180—200° С. Обогрев подогревателей производится паром под давлением 18 ат. Реакторы наполнены катализатором и перед пуском газозля нагреваются в токе инертного газа до 160° С. Тепло из реакторов отводится с помощью включенных между реакторами масляных холодильников. Про-

дукты полимеризации из каждого реактора проходят масляный холодильник, поступают в сепаратор и подвергаются дросселированию. Давление сбрасывается в два приема — вначале до 15 ат для отделения от полимер-бензина газа, который, пройдя водяные холодильники, вторично подвергается дросселированию. Полимер-бензин после дополнительного охлаждения в водяных холодильниках дросселируется до атмосферного давления.

Такому же дробному сбросу давления подвергается и фракция C_3 и C_4 по выходе из последнего реактора.

Оставшиеся после полимеризации C_3 и C_4 вместе с увлеченным полимер-бензином поступают на фракционировку, где от них отбирается полимер-газолин, а C_3 и C_4 , представляющие смесь пропана и бутана, могут быть использованы как газообразное моторное топливо, или как сырье для получения пропана и бутана.

Таблица 57

Характеристика продуктов полимеризации

Показатели	Полимер-бензин	Полимер-остаток
Удельный вес	0,722	0,820
Иодное число	270	—
Упругость паров, мм рт. столба	365	—
Кислотное число	1,0	—
Содержание алкенов, %	73	—
Октановое число	93,5	—
Начало кипения, °С	36	220
Выкипает до 50° С, %	1,0	—
„ „ 70° С, %	12,0	—
„ „ 80° С, %	17,0	—
„ „ 100° С, %	28,5	—
„ „ 120° С, %	45,0	—
„ „ 130° С, %	57,0	—
„ „ 150° С, %	73,0	—
„ „ 170° С, %	83,0	—
„ „ 200° С, %	97,0	—
„ „ 250° С, %	—	69
„ „ 280° С, %	—	91
„ „ 310° С, %	—	98
Конец кипения, °С	204 (98%)	—
Остаток, %	1,0	} 2
Потери, %	1,0	

Полимер-бензин проходит стабилизацию, промывается щелочью, водой и подвергается дистилляции. Характеристики полимер-бензина с к. к. 200° С и полимер-остатка, кипящего в пределах 200—310° С, приведены в табл. 57.

Для повышения стабильности полимер-бензина к нему после дистилляции добавляют ингибитор.

Полимер-бензин имеет октановое число около 95. В случае применения давления 200 ат хотя и сокращается число аппаратов для полимеризации при практически одинаковой глубине процесса, но уменьшается срок службы катализатора.

Сопоставление результатов полимеризации под давлением 30 и 200 ат, приведенных в табл. 58, позволяет считать, что процесс под давлением 30 ат представляет значительный интерес.

Т а б л и ц а 58

Показатели процесса полимеризации под давлением 30 и 200 ат

Показатель	Полимеризация под давлением 30 ат	Полимеризация под давлением 200 ат
Температура, °С	200	210—225
Среднее превращение алкенов, %	90—93	90
Средний выход чистого полимер-бензина, % вес.	28—29	30—31
Средний выход всех остаточных газов, % вес.	68	68
Средний выход масел, % вес.	3—4	2—3
Октановое число полимер-бензина	95—97	99—100

Следует также отметить, что активность катализатора может снижаться либо за счет образования неактивных пиро- и метафосфорных кислот, либо за счет образования летучих эфиров фосфорной кислоты (что приводит к обеднению катализатора фосфорной кислоты), либо за счет загрязнения поверхности катализатора высококипящими продуктами полимеризации.

в) Спирты и кетоны

Алкены, содержащиеся во фракции С₃ и С₄ в количестве до 50%, обрабатываются серной кислотой и гидролизуются паром с получением спиртов.

В литературе отмечается, что на одном из заводов процесс этот осуществлялся следующим образом: фракция С₃ и С₄ предварительно компримировалась до 20 ат и в жидкой фазе поступала в мешалки с 75%-ной серной кислотой. Процесс протекает под давлением 12—15,5 ат в течение 30 мин. при температуре до 50° С.

Мешалки вертикальные, из хромоникелевой стали, футерованные свинцом и снабженные снаружи водяной рубашкой. Продукты реакции легко расслаиваются и алкилсерная кислота поступает на гидролиз, который производится острым паром при температуре 100—105° С. Процесс гидролиза проводится в освинцованных внутри аппаратах высотой 1,2 м и диаметром 1,5 м, расположенных каскадно. Температура в каждой ступени различна и постепенно повышается; например, в первой ступени 71—80° С, во второй 80—88° С, в третьей 88—95° и в последней 100—104° С.

Аппараты последовательно смещены в вертикальной плоскости на 0,3 м.

Продукт гидролиза содержит спирты 40—50-ной концентрации. Отработанная 35—25%-ная серная кислота регенерируется до нужной концентрации. Расход серной кислоты 1,5 моля на 1 моль спирта.

Продукт гидролиза поступает на колонну для ректификации.

Для разрушения азеотропных смесей в колонну подается бензол. В результате получают изопропиловый и изобутиловый спирты, содержащие около 99% целевого продукта и около 1% воды. Кроме спиртов, при этой реакции получается и некоторое количество полимеров, которое используется как моторное топливо.

Если имеется необходимость в выпуске альдегидов и кетонов, то спирты поступают на каталитическое дегидрирование в присутствии катализатора, состоящего из 8% окиси цинка, нанесенного на пемзу, или применяется Cu-Zn катализатор. Процесс протекает в реакторе трубчатого типа в присутствии водорода. Аппараты для дегидрирования имеют вид теплообменника; высота их около 1,2 м, диаметр труб 20 мм.

Процесс протекает при температуре около 400° С. Конверсия спиртов за проход составляет 95%. В результате дегидрирования получаются ацетон и метилэтилкетон.

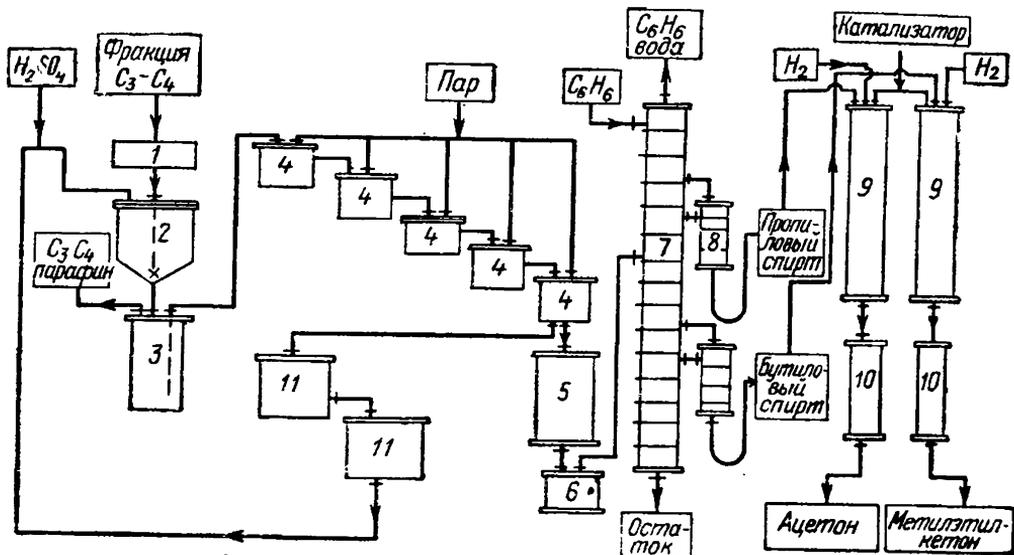
Принципиальная схема получения спиртов и кетонов изображена на фиг. 79.

Алканы, остающиеся во фракции C₃ и C₄, после переработки алкенов этой фракции могут быть разделены и самостоятельно переработаны: C₃ на ацетон и пропионовую кислоту, а C₄ — на изооктан и метилэтилкетон или на бутадиев, из которого в дальнейшем может быть получен синтетический каучук.

Мы ограничиваем изложение этих работ только кратким перечнем процессов окисления, так как процессы производства бутадиев и синтетического каучука, а также изооктана или алкилатов изложены весьма подробно в специальных монографиях и учебных пособиях.

При окислении пропана в присутствии катализатора бромистого водорода или бромпроизводного алкана, имеющего изостроение, при нормальном давлении получают ацетон и пропионовая кислота.

В литературе указывается, что из 100 молей пропана образуется 76 молей ацетона и 11,2 моля пропионовой кислоты. Отрицательным моментом в этом процессе является необходимость регенерировать большие количества брома.



Фиг. 79. Схема переработки в спирты и кетоны пропана и бутана газолья.

1 — компрессор; 2 — реактор; 3 — сепаратор; 4 — омылители; 5 — сепаратор; 6 — сборник; 7 — ректификационная колонна; 8 — отпарная колонна; 9 — реакторы дегидрогенизации; 10 — холодильники; 11 — аппараты для упарки серной кислоты.

Другой метод окисления пропана — термический — осуществлен под давлением в присутствии кислорода.

Конечными продуктами в этом процессе являются формальдегид, ацетальдегид и метанол. Использование пропана при таком методе окисления составляет около 80% от теории.

Из литературных источников известно, что в настоящее время работает завод по окислению смесей пропана и бутана при 300—350° С. Производительность завода по исходному сырью 180—190 тыс. *t* в год с выпуском до 150 тыс. *t* в год ацетона, ацетальдегида, метанола, формальдегида, пропилового и бутилового спиртов.

Окисление бутана в присутствии бромистого водорода или бромпроизводных алканов дает возможность получить метилэтилкетон с выходом до 56% от теоретического.

3. Жидкие продукты синтеза — бензин и дизельное топливо.

Получаемые в процессе синтеза над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ жидкие и твердые продукты содержат алканы и алкены. Содержание твердых алканов колеблется и зависит от состава применяемого катализатора и условий процесса синтеза, т. е. температуры, давления и состава газа. Исследование фракций, содержащих

от пяти до восьми углеродных атомов в молекуле, показывает наличие в них 84,5—95,0% углеводородов с нормальной цепью и 5,0—15,5% изоуглеводородов с метильной группой, находящейся у второго или третьего углеродного атома.

Продукты, получаемые при синтезе над железными катализаторами, содержат значительное количество алкенов, а кроме того, содержат изоалканы и цикланы.

В случае применения железо-медных катализаторов при атмосферном давлении получаемые продукты содержат значительное количество алкенов, имеющих двойную связь у второго углеродного атома и, повидимому, некоторое количество изоалканов.

Повышение давления синтеза до 10 ат и в этом случае снижает содержание алкенов в продуктах синтеза.

При синтезе над кобальтовым катализатором при атмосферном давлении выход бензиновых фракций значительно выше, чем при синтезе под средним давлением. Уменьшение выходов бензиновых углеводородов при синтезе под средним давлением сопровождается повышением выходов высококипящих продуктов и в том числе твердых алканов. С повышением температуры кипения фракций содержание в них алкенов уменьшается. Для сопоставления данные о содержании алкенов в различных фракциях при синтезе над этим катализатором при атмосферном и среднем давлении приведены в табл. 59

Таблица 59

Содержание алкенов в продуктах синтеза над промышленным Co-ThO₂-MgO катализатором

(по З. И. Возжинской)

Условия синтеза	Фракция от н. к. до 60° С		Фракция 60—100° С		Фракция 100—150° С		Фракция 150—200° С		Фракция 200—300° С	
	уд. вес	содержание алкенов, %	уд. вес	содержание алкенов, %	уд. вес	содержание алкенов, %	уд. вес	содержание алкенов, %	уд. вес	содержание алкенов, %
Синтез при атмосферном давлении	0,634	42	0,680	37	0,729	28	0,749	16,0	0,762	5
Синтез под средним давлением	0,632	36	0,684	27	0,723	22	0,740	12,5	0,755	6

Получаемые при переработке жидких продуктов конечные товарные продукты являются как моторным топливом, так и сырьем для производства различных ценных химических продуктов.

Основное количество бензина, получаемого при синтезе, сорбируется активированным углем или маслом. После десорбции бензин стабилизируется и промывается слабым раствором щелочи, после чего его можно выпускать как готовый бензин, либо можно смешивать с бензином, выделенным из конденсатного масла. Конденсатное масло поступает на разгонку для отбора от него бензина, выкипающего до 170°C , дизельной фракции I, выкипающей в пределах $170\text{—}230^{\circ}\text{C}$, дизельной фракции II, выкипающей в пределах $230\text{—}280^{\circ}\text{C}$ или $230\text{—}320^{\circ}\text{C}$, тяжелой фракции $280\text{—}330^{\circ}\text{C}$ и остатка парафинового гача, отбираемого снизу колонны.

Переработка продуктов синтеза при среднем давлении несколько отличается от процесса при атмосферном давлении (см. фиг. 72), но в конечном итоге получают почти те же самые продукты.

а) Бензин

Бензин, отогнанный из активированного угля, — светлая жидкость с приятным запахом. Он устойчив к свету, не осмоляется при длительном хранении, содержит значительное количество алкенов.

Наиболее высокое содержание алкенов в низкокипящих погонах; по мере повышения температуры кипения фракций содержание алкенов в них уменьшается. Исследование бензинов, полученных над различными катализаторами, показало, что в бензинах, полученных при синтезе над железомедными или железными катализаторами, содержание алкенов выше, чем в бензинах, полученных над кобальтовыми или никелевыми катализаторами.

Весьма подробное исследование бензинов, полученных при синтезе над кобальтовым катализатором, позволило установить и идентифицировать в них изобутан, 2-метилпентан, 3-метилпентан, 4-метилпентан, *n*-гексан, 2-метил- и 3-метилгексаны, *n*-гептан, *n*-октан, 3-метилоктан, *n*-нонан, пентен-1, пентен-2, гексен-1, гексен-2, 2,3-диметилпентен-1, гептен, октен, нонен. Углеводороды с четвертичным углеродным атомом найдены не были. Содержание алкенов понижается при синтезе под давлением над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур.

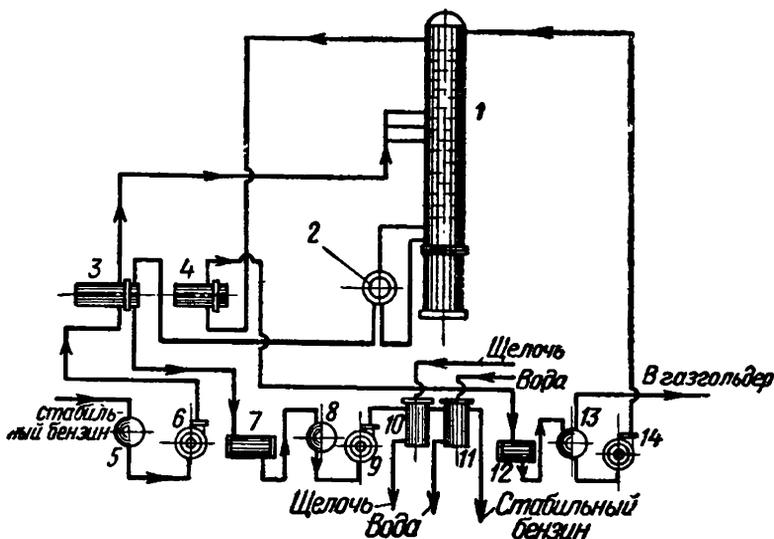
Получаемый при обычном процессе синтеза бензин имеет низкое октановое число, так как содержит в основном алканы. Погоны бензина, имеющие низкую температуру кипения, характеризуются более высокими октановыми числами.

Товарные синтетические бензины, выпускаемые заводами синтеза, являются смесью бензинов, улавливаемых активированным углем и получаемых при дистилляции синтетического масла. Бензин, полученный после десорбции активированного угля, вначале подвергается стабилизации. Стабилизация проводится под давлением $7\text{—}8\text{ ат}$ при температуре верха колонны $60\text{—}70^{\circ}\text{C}$ и температуре низа колонны $130\text{—}150^{\circ}\text{C}$. После стабилизации бензин поступает на промывку 10% раствором щелочи. Щелочь меняют тогда, когда концентрация ее падает до 2%, что обычно происходит

через 10—12 недель (для бензина, полученного при нормальном давлении). Выход стабильного бензина около 96—97%.

Схема стабилизации и очистки бензина приведена на фиг. 80.

Сырой газовый бензин подается насосом в теплообменник и далее в подогреватель (на фигуре не показан), где нагревается до 130° С. Отсюда газовый бензин поступает по трем трубопроводам в колпачковую колонну на уровне 10, 14 и 18 тарелок. Газообразные продукты отводятся сверху колонны, проходят холодильники и поступают в сборник для газоля. В последнем поддерживается



Фиг. 80. Схема стабилизации и очистки бензина.

1 — стабилизационная колонна; 2 — подогреватель; 3 — теплообменник; 4 — холодильник газоля; 5 — емкость; 6 — насос; 7 — холодильник бензина; 8 — емкость для бензина; 9 — насос; 10 — щелочной промыватель; 11 — водяной промыватель; 12 — холодильник газоля; 13 — емкость для газоля; 14 — насос.

температура 30—35° С и давление 6—7 ат. Часть газоля отводится в хранилище для газоля, а часть насосом подается вверх колонны в виде орошения.

Большая часть бензина с низа колонны отводится, проходит теплообменник, холодильник и поступает в емкость, а некоторая часть этого бензина по выходе из низа стабилизационной колонны вновь возвращается в колонну, предварительно пройдя подогреватель, где нагревается до 160—170° С.

Редукционные вентили, имеющиеся на линии, выходящей из верха сборника для газоля и на линии стабильного бензина, позволяют регулировать давление в сборнике и в колонне.

Очищенный бензин характеризуется показателями, приведенными в табл. 60. Для сопоставления в этой же таблице приводятся данные о бензине, полученном при синтезе под средним давлением. Как видно из этих данных, бензин имеет н. к. около 40° С и конец кипения 170° С. Октановое число бензина, полученного при нормальном давлении около 55, а при среднем давлении около 37.

При добавке 0,6 мл ТЭС на литр бензина октановое число бензина повышается с 55 до 71. Добавка 0,8 мл ТЭС на литр бензина повышает октановое число до 73,6. Смешение синтетического бензина с этиловым спиртом в соотношении 0,66 : 0,33 с добавкой при этом некоторого количества бутилового спирта повышает октановое число конечного продукта до 80. Смесь из 50% пиробензола и 50% синтетического бензина имеет октановое число около 62.

Таблица 60

Характеристика товарных бензинов, получаемых при синтезе над катализатором Co-ThO₂-MgO-кизельгур

Показатели	Синтез при атмосферном давлении	Синтез под средним давлением
Удельный вес	0,684	0,680
Иодное число	111	82
Кислотность, мг КОН на 100 мл	0,22	0,1
Упругость паров по Рейду (40° С), мм рт. столба	380	517
Фракционный состав:		
н. к., °С	41	36
до 100° С перегоняется, %	58	66
до 150° С перегоняется, %	91	96,5
к. к., °С	170 (98%)	170 (97,8%)
Остаток, %	1,0	1,2
Потери, %	1,0	1,0
Октановое число	52—55	32—37
Октановое число при добавке ТЭС, мл на литр:		
0,2	64,5	—
0,6	71,0	—
0,8	73,6	—
Содержание алкенов, %	42	—
Содержание алканов, %	58	—

Октановое число бензина можно повысить только путем понижения конца кипения его. Так, например, известно, что при синтезе в две ступени отбирались бензины, кипящие в пределах 30—140° С. Эти бензины имели октановое число 62, а бензины, кипящие в пределах 30—110° С, имели октановое число 67. Недостатком этих бензинов являлась низкая температура кипения и очень высокая летучесть.

Поэтому с целью получения более качественного бензина делались попытки как переработки бензинов, так и переработки высококипящих продуктов синтеза в бензины с тем, чтобы товарные бензины имели более высокое октановое число.

Сначала целесообразно кратко рассмотреть результаты непосредственного облагораживания бензина.

Попытки разработать процесс каталитического риформинга бензинов, направленный на изменение местоположения двойных

связей в алкенах и проведение одновременно в некоторой части изомеризации алканов, дали положительные результаты.

Из литературных источников известно, что при пропускании синтетического бензина в паровой фазе над катализатором получается конечный продукт с октановым числом 52, тогда как исходный бензин, содержащий 35% алкенов, имел октановое число около 44. В другом случае применялся бензин, имевший до обработки октановое число 41; после обработки в присутствии катализатора этот бензин имел октановое число 61. Таким образом, судя по литературным данным, можно предполагать, что путем каталитического риформинга бензинов октановое число последних может быть увеличено на 8—20 пунктов. Такая обработка, нам кажется, более применима к бензинам, полученным над железными или железо-медными катализаторами. Этот метод до настоящего времени нигде в промышленности не применяется. Точный состав катализатора для этого процесса также неизвестен.

Доказана возможность переработки фракции C_6 , C_7 и C_8 в ароматические углеводороды.

Работами Б. Л. Молдавского, В. И. Каржева, С. Н. Обрядчикова, Б. А. Казанского, Н. Д. Зелинского и других было показано, что при пропускании этих фракций над катализаторами, в состав которых входили окись хрома, окись хрома и окись алюминия, окись молибдена и др., при 470—525° С может быть получен катализат, содержащий до 50—60% ароматических углеводородов. Ароматизация в присутствии хромового катализатора широких фракций синтина, например фракции, кипящей в пределах 80—150° С и содержащей 36,3% алкенов, позволила после двукратного пропускания получить катализат, содержащий 43,4% ароматических углеводородов, 4,8% цикланов, 22,2% непредельных углеводородов и 29,6% алканов.

Таким образом, имеется возможность получения ароматических углеводородов из узких фракций бензина синтеза. Широкого промышленного осуществления этот процесс для узких фракций синтина пока не получил.

Теперь можно перейти к рассмотрению результатов переработки высококипящих фракций синтина.

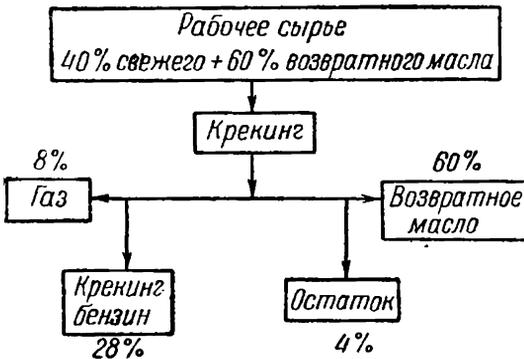
С целью повышения выходов бензина и улучшения его качества весьма подробные исследования были проведены в направлении изучения крекинга продуктов синтеза с предварительным отбором от сырья бензиновых фракций. Полученные результаты, сведенные в табл. 61, показывают, что выход бензина при крекинге в зависимости от конца кипения составляет 65—81% вес. Октановое число бензинов колеблется от 62 до 75. Смешение этого бензина с бензином, полученным в процессе синтеза, дает возможность получить бензин с октановым числом от 63 до 70. Повышение октанового числа конечного бензина объясняется главным образом соотношением между бензином синтеза и крекинг-бензином. Так, например, при соотношении их 1 : 1,1 октановое число равно 63, а при соотношении 1 : 1,7 октановое число равно 70.

Результаты крекинга отбензиненного синтетического масла (сырье — отбензиненный сиитии, полученный синтезом при атмосферном давлении)

Показатели	Конечная температура кипения бензина, °С		
	200	196	167
Выход, % вес.	81	75,5	65,2
Удельный вес	0,7079	—	0,6876
Октановое число	62	68	75
Количество добавляемой этиловой жидкости в мл на литр бензина для повышения октанового числа до 80	—	0,9	0,35

Процесс переработки высококипящих фракций синтеза путем крекинга был осуществлен на некоторых заводах синтеза. На крекинг-установке перерабатывалось конденсатное масло после отгонки от него бензина. Та-

Ориентировочный баланс крекинга



Фиг. 81. Ориентировочный баланс крекинга.

Ориентировочный баланс крекинга рабочего сырья (свежее сырье + возвратное масло) представлен на фиг. 81. При полной переработке сырья выход бензина после его очистки, стабилизации и ректификации составляет 53—55%.

Сырьем для крекинга, как уже указывалось, служит конденсатное масло уд. веса 0,760 и вязкостью $E_{20} = 1,7$. Получаемый крекинг-бензин после стабилизации, очистки и вторичной перегонки характеризуется данными, приведенными в табл. 62. Эти данные показывают, что при крекинге получается бензин с высоким содержанием алкенов.

Характеристика крекинг-газа приводится в табл. 63.

Тяжелый остаток, получаемый при крекинге, имеет удельный вес 0,957, н. к. 272° С, до 360° С выкипает около 20%.

Характеристика бензина крекинга

Показатели	Бензин с к. к.	Бензин с к. к.
	170° С	200° С
Удельный вес	0,720	0,740
Н. к., °С	40	39
Перегоняется до 70° С, %	18,0	12,0
” ” 100° С, %	51,0	26,5
” ” 140° С, %	86,0	48,0
” ” 170° С, %	97,5	70,0
” ” 200° С, %	—	92,0
К. к., °С	172	205 (97%)
Потери, %	1,5	1,5
Остаток, %	1,0	1,5
Содержание алкенов, %	70	—
Анилиновая точка	74,8	—
Октановое число	65,0	55,5

Таблица 63

Состав газа, получаемого при крекинге

Компоненты	% объемн.	Компоненты	% объемн.
CO ₂	0,29	C ₃ H ₆	14,12
CO	2,14	C ₃ H ₈	14,58
H ₂	3,20	C ₄ H ₈	8,56
CH ₄	15,92	C ₄ H ₁₀	4,70
C ₂ H ₄	12,37	C ₅ и выше	7,57
C ₂ H ₆	16,55		

Таблица 64

Выходы продуктов переработки конденсатного масла

Продукты	Выход, % объемн. от исходного сырья
Бензин дистилляции (фракция 36—116° С), октановое число 68	29,1
Бензин риформинга (из среднего масла)	26,8
Крекинг-бензин (из остатков)	22,6
Полимер-бензин (из крекинг-газов)	5,8
Всего	84,3

Были проведены работы по переработке конденсатного масла по следующей схеме: конденсатное масло подвергается дистилляции с отбором бензина, среднего масла и остатка. Среднее масло подвергается термическому риформингу, а остатки термическому крекингу. Получаемые в процессе газы подвергаются каталитической полимеризации. Выходы, получаемые при такой переработке, приведены в табл. 64. Получаемый бензин имеет октановое число 66.

Для получения качественного бензина были изучены также реакции каталитического крекинга. Алканы при каталитическом крекинге над алюмосиликатными катализаторами дают сравнительно невысокие выходы бензиновых фракций при большом газообразовании и незначительном выходе кокса. В табл. 65 сведены результаты каталитического крекинга алканов и цикланов

Таблица 65

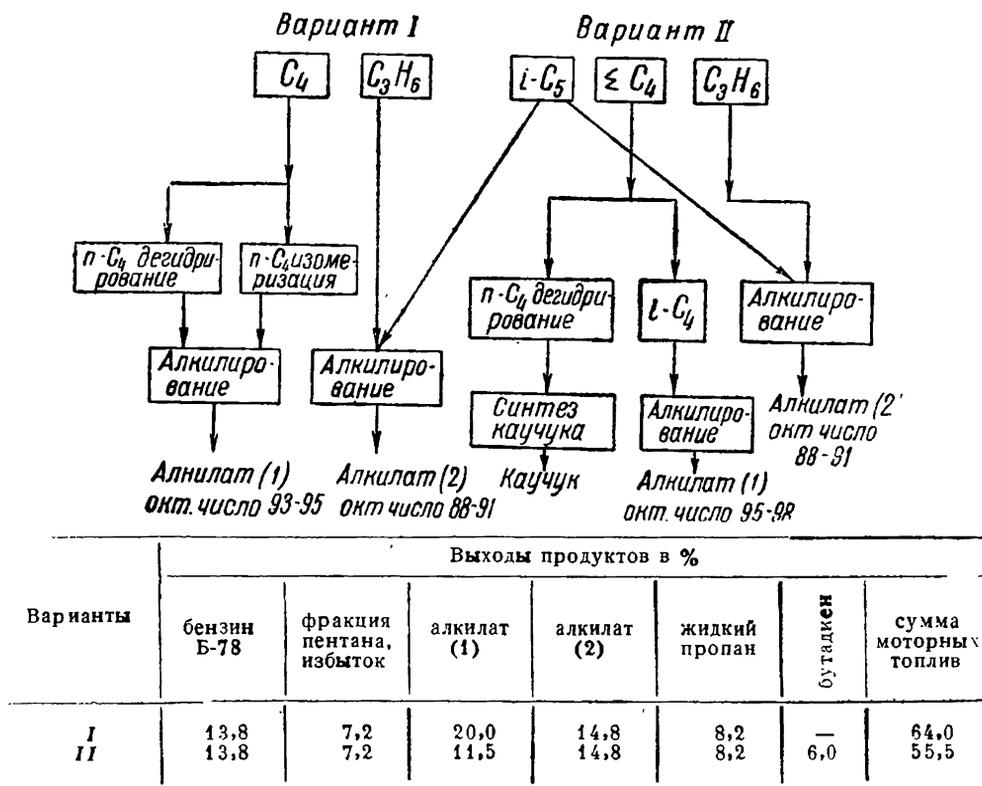
Результаты каталитического крекинга различных углеводородов

(По данным А. Я. Ларина, Д. И. Орочко и А. В. Фроста)

Показатели	Гептан	Синтиновая фракция, кипящая в пределах 200—320° С	Синтетический парафин, н. к. 320° С	Цетан	Декалин		
Температура, °С	550	425	450	500	450	500	
Объемная скорость	2,08	0,515	1,0	3,9	0,9	1,1	
Длительность цикла, мин.	—	30	30	60	—		
Катализатор	—	Алюмосиликатный		Алюмосиликатный с присадкой циркония			
Выходы, %/о вес.:							
бензина, выкипающего до 200° С	} 88,00	14,4	25,8	17,6	29,80*	33,0*	
остатка		60,9	32,5	56,4	52,80	39,1	
кокса		0,10	3,0	2,3	0,4	1,10	1,2
газа		8,50	21,0	39,4	22,2	12,10	20,4
В том числе:							
$C_3H_8 + C_3H_6$	3,47	7,4	11,0	8,2	1,14	—	
$C_4H_{10} + C_4H_8$	4,00	11,6	26,9	13,4	9,35	—	
потери	3,40	6,7	—	3,4	4,20	6,3	
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

* Указан выход бензина с к. к., равным началу кипения декалина.

над катализаторами, как чисто алюмосиликатными, так и над алюмосиликатными, с присадкой циркония. Сопоставление этих результатов показывает, что при каталитическом крекинге алканов выход газа почти в 2,0—2,5 раза больше, чем при крекинге цикланов. Результаты, близкие к лабораторным данным, получаются и на промышленных агрегатах.



Фиг. 82. Схемы переработки углеводородов C₃, C₄ и C₅.

По данным С. Н. Обрядчикова и Е. Я. Рабинович октановые числа бензинов с к. к. 150° С, получаемых при каталитическом крекинге синтина, равны 78—80. Эти бензины содержат значительное количество непредельных углеводородов.

Дополнительное облагораживание бензина каталитического крекинга позволяет при присадке этиловой жидкости получать авиакомпонент с октановым числом 97.

Выходы газа, получаемые при каталитическом крекинге алканов, больше, чем выходы бензина. Поэтому при переработке этого вида сырья необходимо учитывать также и дополнительную переработку фракции C₃, C₄ и i-C₅.

В отдельных случаях при переработке алканов переработка газов может занять доминирующее положение. В этом случае каталитический крекинг может рассматриваться как процесс подготовки ценного сырья для органического синтеза.

На фиг. 82 приводятся два варианта переработки C₅, C₄ и C₃ на моторное топливо по данным А. Я. Ларина, Д. И. Орочко и

А. В. Фроста; по первому варианту получают бензин, алкилаты, жидкий пропан и избыток пентановой фракции; по второму варианту, кроме того, получается бутадиев для производства каучука. Компонентов моторного топлива по первому варианту получается около 64,0%, а по второму — около 55,5%; могут быть и другие варианты переработки, предусматривающие получение большего количества сырья для органического синтеза.

Таким образом, каталитический крекинг синтина приводит к получению не только компонентов моторного топлива, но и ценных продуктов для органического синтеза.

Кроме рассмотренных выше путей использования углеводов, существуют и другие. Например, в бензиновых и лигроиновых фракциях содержатся алкены с 12—18 углеродными атомами. При обработке последних смесью окиси углерода и водорода под давлением 150—200 ат, при температуре 135—160° С, в присутствии кобальтового катализатора получают альдегиды, дальнейшее гидрирование которых приводит к получению спиртов. Содержание алкенов с таким числом углеродных атомов в продуктах синтеза невелико, а спирты представляют большую ценность. Поэтому были разработаны методы получения алкенов путем дегидрогенизации фракций синтина C_{14} — C_{18} над специальными катализаторами. Для получения спиртов использовались также алкены, получаемые при крекинге парафинов.

б) Дизельное топливо

Состав конденсатного масла, получаемого в условиях синтеза при атмосферном давлении, характеризуется следующими данными: уд. вес при 15° С — 0,762, н. к. 120° С, перегоняется до 160° С — 7,0%, до 200° С — 25,0%, до 250° С — 57,0%, до 280° С — 68,0%, до 300° С — 75,5%, до 320° С — 82,0%, до 360° С — 92,0%, остаток и потери 8,0%, температура вспышки 70° С, вязкость $E_{20} = 1,09$ и кислотное число ~ 15 мг КОН.

Дистилляционная установка для конденсатного масла состоит из трубчатой печи, двух тарельчатых колонн, отпарной колонны, теплообменников, холодильников, промежуточных емкостей, насосов и другого оборудования.

Принципиальная схема процесса такова.

Конденсатное масло, забираемое насосом из емкости, проходит теплообменники и поступает в трубчатую печь, где нагревается до 230° С. Из трубчатой печи масло поступает в среднюю часть первой колонны, с верха которой отбирается бензиновая фракция. Через отпарную колонну отбираются фракции, выкипающие в пределах 150—170° С и 170—230° С, а с низа колонны — остаток. Последний поступает в промежуточную емкость, откуда горячим насосом подается в среднюю часть второй колонны. С верха этой колонны отбирается дизельное масло, а через отпарную колонну — фракция, выкипающая в пределах 275—330° С, и парафиновый гач.

Средние выходы отдельных фракций при дистилляции таковы (в %):

Фракция	75—150° С	5
»	150—180° С	3
»	170—230° С	44
»	230—280° С	18
»	280—330° С	13
»	выше 330° С	16
Потери		1

Масло из нейтрализатора и конденсатора, получаемое при синтезе под средним давлением, по составу несколько отличается от конденсатного масла, рассмотренного выше. Масло, полученное из нейтрализатора, имеет уд. вес 0,800 при 20° С, кислотное число 0,3 мг КОН. Температура н. к. 180° С, 25% перегоняется до 256° С, 55% до 295° С и 75% до 320° С. Остаток кипит при температуре выше 320° С. Масло из конденсаторов имеет уд. вес 0,729 при 20° С, содержание алкенов в нем около 13%, кислотное число около 0,90 мг КОН. Температура н. к. 83° С, 16% перегоняется до 109° С, 45% до 156° С, 75% до 206° С, 95% до 264° С, 98% до 289° С, остаток и потери 2%.

Продукты синтеза под средним давлением подвергаются дистилляции в двух дистилляционных установках. В одной перегоняется тяжелое масло из парафинотделителей, нейтрализаторов первой и второй ступеней и конденсатора третьей ступени вместе с тяжелым остатком, получаемым при вакуум-дистилляции поглотительного масла. На другой дистилляционной установке перерабатываются масло из конденсаторов первой и второй ступеней синтеза, насыщенное поглотительное масло и тяжелый бензин, получаемый при дистилляции тяжелого масла. В результате получают бензин и остаток. Последний перегоняется под вакуумом.

Конечными продуктами являются бензин, дизельное масло, поглотительное масло, мягкий и твердый парафины.

Отдельные фракции синтетического топлива, кипящие в интервале 160—300° С и содержащие в основном алканы, могут явиться источником для получения дизельного топлива с высоким цетановым числом.

Вместе с тем необходимо отметить, что исключительно алкановый характер сырья, состоящего к тому же из углеводородов нормального строения, предопределяет и высокую температуру застывания (выше нуля для фракций, кипящих выше 250° С). Вязкость синтетических дизельных фракций колеблется от 1,02 до 1,22. Как видно из данных, приведенных в табл. 66, с повышением температуры кипения фракций возрастает их температура застывания. Поэтому возможность применения широкой фракции синтина как дизельного топлива исключена. Применявшиеся в качестве дизельного топлива фракции имели температуру кипения от 155 до 240° С. Такое топливо имело цетановое число 75—80 и состояло из углеводородов, получаемых при синтезе, с добавкой к ним небольшого количества присадки, понижающей температуру застывания топлива.

Характеристика отдельных фракций синтина

Температура кипения (разгонка по Гадаскину), °С	d_{4}^{20}	Вязкость, E_{37}	Температура помутнения, °С	Температура застывания, °С	Иодное число	Выход на жидкую часть синтина, %
180—200	0,741	1,02	Ниже -32	—	6,0	5,5
200—225	0,751	1,04	-21	-22,5	4,1	9,0
225—250	0,760	1,08	-4	-7,0	2,1	6,0
250—275	0,770	1,12	+8	+4,5	—	5,5
275—290	0,777	1,18	+16	+11,5	1,0	6,0
290—300	0,780	1,22	+22	+16,5	0,7	1,3
300		Застывает при комнатной температуре				

Известно, что выпускались два сорта дизельных топлив. Дизельное масло 1 перегонялось в пределах 150—230° С, а дизельное масло 2 — в пределах 150—280° С.

В основном эти топлива, как видно из данных, приведенных в табл. 67, различаются температурой кипения, температурой застывания и вязкости.

Таблица 67

Характеристика дизельных топлив

Показатели	Дизельное масло 1	Дизельное масло 2
Уд. вес при 15° С	0,744	0,750
Разгонка:		
н. к., °С	153	147
перегоняется до 180° С, %	30,0	—
" " 200° С, %	71,0	46,0
" " 230° С, %	96,0	—
к. к., °С	235	283
Кислотность, мг КОН на 100 мл	0,2	0,2
Вязкость, E_{20}	1,02	1,16
Температура вспышки, °С	40	—
Температура застывания, °С	-35	-22
Цетеновое число	70—80	—

Дизельное масло 1 имеет цетеновое число около 70—80. Причины, послужившие основанием для применения дизельных топлив с такой низкой температурой кипения, не совсем ясны. Однако можно предполагать, что для получения более качественного бензина с повышенным октановым числом целесообразно снизить конец его кипения. В этом случае хвостовые бензиновые фракции смешиваются с дизельными топливами. Такое смешение хотя,

как уже указывалось, снижает температуру кипения и цетановое число из-за значительного содержания алкенов, но при этом температура застывания снижается.

Для сравнения в табл. 68 приводятся данные, характеризующие различные дизельные топлива, полученные из угля, сланца, нефти, а также из смеси 55—60% угольных и 40—45% синтинных масел.

Таблица 68

Характеристика дизельных топлив, полученных из синтина, нефти и угля

Показатели	Исходное сырье				
	синтин	смола	смесь синтина и смолы		нефтяной газойль
			неочищенная	очищенная	
Уд. вес при 15° С	0,760	1,060	0,862	0,865	0,857
Цвет	Прозрачный	Черный	Непрозрачный коричневый	Прозрачный желтый	Желтый
Температура, °С:					
вспышки	48	112	70	70	90
застывания	-20	0	-20	-20	-30
кипения	215	260	260	260	273
Кокс, %	0,03	0,26	—	0,004	0,05
Се а, %	0	0,8	0,4	0,1	0,5
Q, ккал/кг	10 300	9800	—	10 200	10 200
Асфальтены, %	0	2,5	0,46	0,03	0,06
Вещества, не растворимые в бензоле, %	0	4,8	0,87	0,5	0,11
Цетановое число	96	20	60	60	50

Дизельные топлива из синтина с успехом могут быть применены в качестве добавок к различным дизельным топливам, имеющим низкое цетановое число. Типичные смешанные топлива содержат около 40—45% фракции синтина и 55—60% нефтяного газойля или соответственной фракции, полученной при гидрогенизации угля или смол. В случае применения фракций, выделенных из полукоксовых смол, желательна предварительная их обработка селективными растворителями, например, жидким сернистым ангидридом, с целью удаления смол и других легко осмоляющихся продуктов, которые забивают инжекторную систему двигателя.

Кроме рассмотренных выше дизельных топлив 1 и 2, может быть приготовлено также дизельное топливо с к. к. 320° С. Это топливо имеет уд. вес 0,772; температуру н. к. 240—241° С, перегоняется до 280° С — 62,0%, до 300° — 87,5% и до 320° С — 99,0%, температура застывания +2° С. Применение его как дизельного топлива весьма ограничено; поэтому обычно эта фракция служила

источником получения антисептических веществ. Для этих целей фракция 230—330° С вначале с целью удаления ненасыщенных углеводородов подвергалась гидрированию при 300—350° С под давлением 200 ат в присутствии катализатора вольфрамата никеля. Полученный после гидрирования продукт подвергался обработке сернистым ангидридом и хлором при 30—40° С с одновременным воздействием ультрафиолетовых лучей. Первичный продукт реакции имел формулу $C_nH_{2n+1}SO_2Cl$, в качестве побочных продуктов получались соединения с общей формулой $C_nH_{2n}(SO_2Cl)_2$.

Большая часть этого продукта перерабатывается в мыло.

При обработке этого продукта 10% раствором NaOH при 70° С получается алкилсульфонат натрия, который применяется для получения эмульсий хлористого поливинила.

Имеются и другие направления переработки отдельных фракций синтина.

4. Парафин

Некоторое представление о парафинах, входящих в состав гача, дает разгонка в вакууме фракций, кипящих при температуре выше 300° С (табл. 69). Температура плавления твердых парафинов, в зависимости от числа углеродных атомов в молекуле, колеблется от 18 до 56° С.

Таблица 69

**Характеристика продуктов синтеза над Ni-Co катализатором
(разгонка в вакууме)
(По З. И. Возжинской)**

Показатели	Температура кипения фракций, °С								Потери
	н. к. 330	330—347	347—360	360—378	378—388	388—399	399—413	Выше 413	
Выход на навеску, % . . .	13,3	11,0	11,6	9,6	10,5	10,5	11,4	18,0	4,1
Температура плавления, °С	18,5	24,0	25,5	34,0	38,0	40,0	45,3	52,0	—
Содержание парафина, % .	—	—	—	—	—	75,5	78,2	76,7	—
Температура плавления выделенного парафина, °С .	—	—	—	—	—	46	50	56	—

Парафиновый гач, полученный с промышленного Co-ThO₂-MgO катализатора в процессе синтеза при атмосферном давлении, по

данным З. И. Возжинской, характеризуется следующими показателями:

Уд. вес при 40° С	0,761		
Температура застывания	+ 25° С		
Начало кипения	323° С		
Выход фракции 323—330° С	4%	на	навеску
» » до 340° С	13%	»	»
» » » 350° С	30%	»	»
» » » 360° С	40%	»	»
» » выше 360° С	60%	»	»

Твердые парафины с температурой плавления 25—52° С легко могут быть выделены методом потения из парафинового гача. При этом полученные парафины не требуют очистки серной кислотой или отбеливающими землями, однородны и отличаются пластичностью. З. И. Возжинская сопоставила по свойствам синтетические парафины с нефтяными и показала, что синтетические парафины не уступают хорошо обессмоленным и расфракционированным нефтяным парафинам. Микроструктура синтетических парафинов тождественна микроструктуре нефтяных парафинов, для которых, как известно, характерны большие лентовидные кристаллы.

Потением из парафинового гача можно выделить парафин с высшей температурой плавления 55° С.

Более высокоплавкие парафины остаются на поверхности катализатора. Для их выделения необходимо промывать катализатор маслом и дальнейшей переработкой экстракта выделять из него парафин и церезин.

Уже ранее указывалось, что повышение давления при синтезе над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур увеличивает выходы твердых парафинов в несколько раз (см. табл. 54).

Применение рутениевого катализатора позволяет получать углеводороды с содержанием до 70% твердых парафинов.

Парафины, полученные при синтезе над этим катализатором, имеют температуры плавления 121—122, 128—130 и 132—133° С. Средний молекулярный вес их был соответственно определен в 1750, 6750 и 23000.

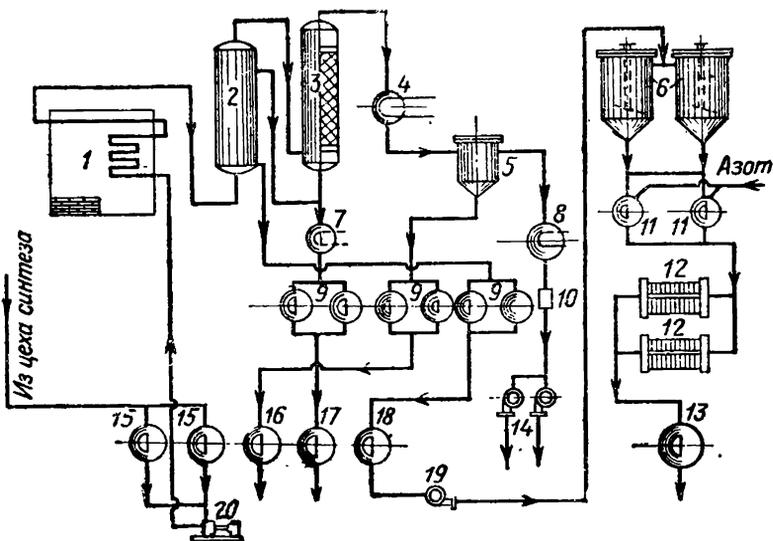
Парафины, получаемые при синтезе над никель-кобальтовыми катализаторами с температурой плавления 107 и 112° С, по исследованию З. И. Возжинской, имеют молекулярный вес соответственно 1226 и 1763.

Для получения парафина и церезина экстракт от промывки катализатора фракцией дизельного масла, кипящего в пределах 170—230° С, содержащий до 15% твердых парафинов, подвергается дистилляции в вакуумной колонне. Остаток после отгонки масла, отбираемый снизу колонны, содержит до 70—75% твердых парафинов. Температура плавления его около 65—70° С.

Характеристика продукта, поступающего на переработку, следующая:

Уд. вес при 15° С	0,814
Содержание парафина	около 72—75%
Температура плавления	82—84° С
Разгонка:	
н. к.	230° С
до 250° С перегоняется	5%
» 280° С »	13%
» 300° С »	16%
» 330° С »	21%
Остаток	79%

Этот продукт поступает в трубчатую печь, в которой поддерживается температура 280—340° С. Из печи продукт поступает в нижнюю часть испарителя с температурой 240—300° С. Испаритель представляет собой колонну высотой 3 м и диаметром 1,6 м.



Фиг. 83. Схема парафинового цеха.

1 — трубчатая печь; 2 — испаритель; 3 — колонна; 4 — холодильник; 5 — отбойник; 6 — мешалка; 7, 8 — холодильники; 9 — промежуточный вакуум-сборники; 10 — вакуум-сборник; 11 — монжусы; 12 — фильтр-прессы; 13 — сборник; 14 — вакуум-насосы; 15 — сборники сырого парафина; 16 — сборник для масла; 17 — сборник парафина; 18 — сборник твердого парафина; 19 — центробежный насос; 20 — паровой насос.

снабженную полками. Масло, отходящее сверху испарителя, поступает в низ колонны. В колонне высотой 6 м и диаметром 0,5 м, заполненной насадочными кольцами, сверху отбирается масло, а снизу — низкоплавкий парафин. Дистилляция масла ведется под вакуумом. Отбираемые продукты собираются в соответствующие емкости.

Высокоплавкий парафин — церезин — после отбора от него в испарителе масла спускается по обогреваемым паром трубопроводам в отдельную емкость. Все трубопроводы, насосы и емкости, по которым пропускаются парафин и церезин, должны обязательно обогреваться паром (фиг. 83).

Если церезин имеет темную окраску, он подвергается обработке отбеливающей землей (расход земли — 10 кг на тонну церезина) в мешалках периодического действия. После обработки в мешалках продукт фильтруется через горячие фильтрпрессы.

Высокоплавкие церезины после обработки отбеливающей землей и фильтрации получаются светлыми и чистыми и никакой дополнительной очистки не требуют. Церезины обладают мелкокристаллической структурой.

Характеристика церезина приведена в табл. 70.

Таблица 70

Характеристика церезинов

Показатели	Церезин с температурой плавления	
	89° С	93° С
Разгонка (в вакууме):		
выкипает до 350° С, %	3,3	0,8
„ 350—400° С, %	4,9	4,1
„ 400—450° С, %	12,0	9,3
„ выше 450° С, %	79,0 (т-ра плавл. 50° С)	85,2 (т-ра плавл. 54° С)
Потери, %	0,8 (т-ра плавл. 92° С)	0,6 (т-ра плавл. 96° С)

Легкоплавкий парафин имеет температуру плавления около 52° С. Высокоплавкие парафины дробной фракционировкой, путем применения органических растворителей можно разделить на более узкие фракции. Например, З. И. Возжинской удалось из церезина с температурой плавления 105° С выделить:

40% церезина с температурой плавления 70—80° С
 3% „ „ „ „ 80—100° С
 32% „ „ „ „ выше 100° С

Синтетические церезины чисты, стабильны, обладают хорошими диэлектрическими свойствами, не свойственными естественным церезинам. Поэтому они с успехом могут быть использованы в различных областях промышленности и, кроме того, они являются хорошей присадкой к природным церезинам для повышения температуры плавления последних. До настоящего времени церезины большого практического значения не приобрели, в то время как парафины имеют большое применение в качестве сырья для производства смазочных масел, мыл, пищевых жиров и т. п.

а) Переработка парафинов в смазочные масла

Лучшее сырье для производства синтетических смазочных масел получается путем крекинга первичных продуктов синтеза, кипящих в пределах 220—320° С, или парафина с температурой плавления около 30—40° С. Перед крекингом сырье необходимо

отфильтровать для удаления катализатора синтеза, так как незначительные количества кобальта в сырье вызывают нежелательные побочные реакции. Крекинг проводится при температурах около 500° С. Продукты крекинга, богатые алкенами, подвергаются полимеризации с AlCl₃; масла получают различной вязкости и с низкой температурой замерзания, порядка —30° С. Выход смазочных масел высокий.

Синтез смазочных масел был также осуществлен хлорированием при 80—100° С фракции синтина, кипящей в пределах 250—350° С. Хлорирование ведется до тех пор, пока содержание хлора не составит 20—25% вес. Полученный хлоропродукт реагирует с нафталином в разбавителе в присутствии металлического или хлористого алюминия.

Объемное соотношение между хлоропродуктом и нафталином равно 5 : 2. Разбавителем служит синтинное масло. Процесс ведется при 70—100° С.

После отделения шлама, нейтрализации, фильтрации и отгонки растворителя продукт перегоняется в вакууме. При этом получают веретенное, турбинное и дистиллатное цилиндрическое масла.

Характеристика масел приводится в табл. 71. Эти масла не обладают необходимой устойчивостью и легко окисляются.

Таблица 71

Характеристика смазочных масел

Показатели	Веретенное масло	Турбинное масло	Цилиндровое масло	Моторные масла	
				зимние	летние
Уд. вес	0,901	0,928	0,965	0,939	0,938
Вязкость при 38° С, сек. Сейболта	81,5	203,4	895,8	754,9	864,4
Вязкость при 98° С, сек. Сейболта	37,0	44,2	244,1	64,0	72,6
Индекс вязкости	54,6	50,0	61,0	41,1	67,0
Число нейтрализации менее	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Температура застывания, °С	—4	—26	—4	—23	—30
Температура вспышки, °С	171	201	273	201	226
Кокс, %	0,71	0,24	0,11	0,62	0,72

б) Переработка парафинов в жирные кислоты и спирты

Окисление высших парафинов может быть осуществлено в направлении получения либо жирных кислот, либо спиртов.

Окисление с получением жирных кислот применяется в промышленности в широких размерах. Жирные кислоты используются в производстве пластификаторов, моющих, смачивающих и эмульгирующих средств и других продуктов.

Сырьем для окисления в жирные кислоты служит мягкий парафин или парафиновый гач с температурой плавления 35—40° С, кипящий в пределах 320—450° С. Окисление производится воз-

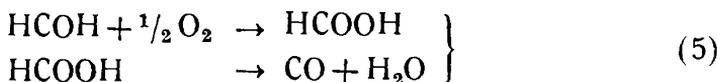
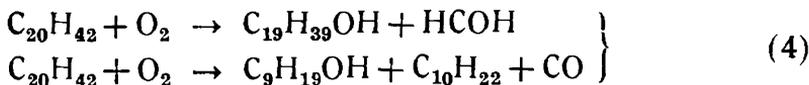
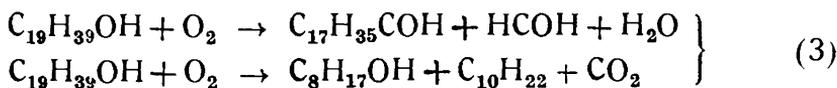
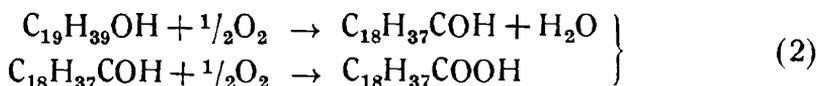
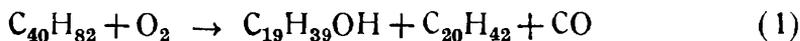
духом при 110—120° С, в присутствии 0,2% катализатора марганцево-кислого калия в водном растворе. Процесс обычно осуществляется периодически, с выходом за проход около 30—35% продуктов окисления. Воздуха подается около 500 м³/т парафина. Продукты окисления отделяются от двухосновных кислот промыванием водой и от неокисленного гача — обработкой щелочью и содой. Соли кислот отделяются от неокисленного парафина и дополнительно очищаются от гача, после чего разлагаются разведенной серной кислотой. Жирные кислоты подвергаются перегонке в вакууме. При этом выделяются фракции кислот с разным числом углеродных атомов. Характеристика кислот приводится в табл. 72.

Таблица 72

Характеристика жирных кислот

Показатели	Легкая фракция	Основная фракция	Тяжелая фракция	Остаток
Температура, °С	Ниже 120	120—270	270—315	—
Выход, %	15—20	55—60	7—12	7—13
Количество атомов углерода	C ₈ —C ₁₀	C ₁₆ —C ₂₀	C ₂₁ —C ₂₈	Выше C ₂₈
Кислотное число	450—460	255	175—180	110—120
Содержание неомыляемых веществ, %	—	1,5	10	—

Парафиновый гач, полученный после отделения жирных кислот, вновь поступает на окисление в смеси со свежим парафиновым гачем. Механизм процесса окисления может быть представлен следующей весьма приближенной схемой.



Этот механизм последовательного деления молекул исходного углеводорода подтверждается анализами суммы кислородсодержащих соединений в продуктах окисления.

Окисление проводится в реакторе, сделанном из алюминия (фиг. 84). Верхняя часть реактора должна быть изготовлена из специального сплава, так как алюминий корродируется летучими

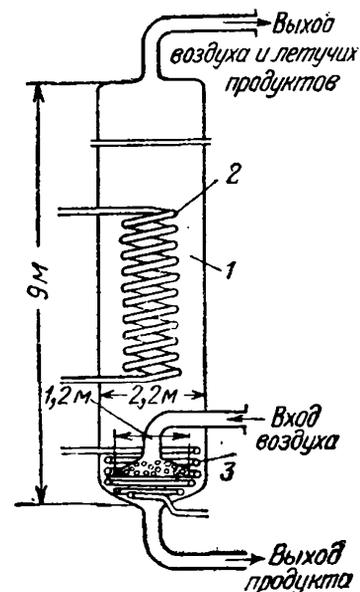
жирными кислотами. Кислоты от C_1 до C_4 выделяются из отходящих газов окисления путем охлаждения и извлечения их водой. Уксусная и масляная кислоты используются для этерификации целлюлозы, пропионовая кислота в виде пропионата кальция применяется для консервирования пищи.

Кислоты от C_5 до C_{10} , получающиеся при первой разгонке, вновь перегоняются для выделения более узких фракций, а именно: C_5-C_7 , C_7-C_9 , C_9-C_{11} . Фракции C_5-C_7 и C_7-C_9 гидрированием переводят в спирты; взаимодействием спиртов с фталевым ангидридом получают искусственные смолы. Кислоты C_9-C_{11} применяются для флотации некоторых минералов.

Фракция $C_{10}-C_{18}$ применяется для приготовления мыл и пищевых жиров.

Естественные жиры содержат кислоты с четным числом углеродных атомов, в то время как синтетические жирные кислоты, идущие на приготовление пищевых жиров, содержат кислоты с четным и нечетным числами углеродных атомов. По крайней мере 90% жиров, получаемых из синтетических жирных кислот, по литературным сообщениям, усваиваются человеческим организмом. Кислоты $C_{18}-C_{24}$ применяются для приготовления консистентных смазок и других продуктов.

Окисление твердых алканов с получением спиртов производится воздухом в присутствии борной кислоты, борного, мышьякового и других ангидридов кислот, т. е. веществ, которые связывают



Фиг. 84. Схема реактора для окисления парафина в жирные кислоты.

1 — алюминиевый корпус; 2 — охлаждающий змеевик; 3 — обогревающий змеевик.

образующиеся спирты. Окисление проводится как в присутствии катализаторов, так и без них.

По имеющимся патентным материалам процесс окисления протекает следующим образом. Через смесь, состоящую из 100 частей твердого парафина (т-ра пл. $54^{\circ}C$), 6 частей борной кислоты и 3 частей щавелевокислого натрия, в течение 2—3 часов при $150-200^{\circ}C$ продувают воздух. Продукты окисления отделяются от твердых солей и при охлаждении застывают в виде непрозрачной белой массы, характеризующейся следующими показателями:

Температура плавления	$54,5^{\circ}C$
Кислотное число	24
Эфирное число	14
Число омыления	38
Содержание золы	3,1%

Борные эфиры выделяются из этой массы при нагреве с 3—5-кратным количеством спирта. После охлаждения спиртового рас-

творя, для выделения растворенного в спирте парафина, спирт отгоняется и в остатке остаются борные эфиры, окрашенные в светлокоричневый цвет. Они разлагаются водой при кипячении с образованием смеси сырых спиртов, характеризующейся следующими показателями:

Температура плавления	340° С
Кислотное число	11
Эфирное число	27
Число омыления	38
Ацетильное число	198
Содержание золы	0,01%

Смесь чистых спиртов после дополнительной обработки (омыления, отгонки эфиров и т. п.) имеет низкие кислотное число, эфирное число и число омыления. Гидроксильное число этой смеси 165, уд. вес 0,860, а температура плавления 31,5° С.

В продуктах окисления твердых парафинов до спиртов содержатся спирты с числом углеродных атомов от одного до двадцати и выше.

5. Вода синтеза

Синтез жидких углеводородов при атмосферном давлении и под средним давлением над кобальтовым катализатором сопровождается образованием углеводородов и воды.

Соотношение между жидкими углеводородами (масло + бензин) и водой обычно от 1 : 1,8 до 1 : 2,6, а в отдельных случаях и более высокое. При синтезе над железо-медными и железными катализаторами под давлением 10—30 ат соотношение между жидкими углеводородами и водой колеблется от 1 : 0,7 до 1 : 1,1. Реакция синтеза протекает с образованием воды и CO_2 .

Синтез над железо-медным катализатором при атмосферном давлении идет почти без образования воды и сопровождается образованием только CO_2 .

Образующиеся при синтезе кислородные соединения в большей своей части растворяются в воде и вода синтеза имеет кислую реакцию.

Исследование воды, полученной при синтезе над Co и Ni катализаторами при атмосферном давлении, позволило Е. Н. Фирсановой установить наличие муравьиной, уксусной, пропионовой и масляных кислот в количестве 0,03—0,08%. В воде доказано наличие метилового, этилового, *n*-пропилового и *n*-бутилового спиртов в количестве до 0,37%.

Реакционные воды, получающиеся при синтезе под средним давлением (10 ат) над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур, содержат значительно большее количество кислородсодержащих соединений, достигающее до 5—10%. Среди них имеются карбоновые кислоты, альдегиды, спирты и т. д.

Из реакционных вод после конденсаторов путем дистилляции получают спиртовый концентрат, из которого затем выделяют спирты метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый и высшие.

Следовательно, из воды синтеза должны быть предварительно удалены ценные органические соединения, вода должна быть очищена и только после этого ее можно спускать в канализационные стоки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Башкиров А. Н. и Чертков Я. Б., Изв. Ак. наук СССР, ОТК № 7, 817, 1947.
 2. Возжинская З. И., Труды ВНИГИ, выпуск 1, Гостоптехиздат, 1948.
 3. Ларин А. Я., Орочко Д. И., Фрост А. В., Журн. Нефт. хоз. № 12, 21, 1946.
 4. Путов И. В., Ж. Х. П., № 11, 12, 1949.
 5. Эйдус Я. Т., Успехи химии, № 12, 1938.
 6. Friedel R. и Anderson R., Journ. Amer. Chem. Soc., № 3, 1212, 1950.
 7. Weil В. и J. Lane J., Pet Ref., № 10, 109, 1946.
 8. Oil a Gas Journ, 45, 88, 1947.
-

Глава XI

НОВЫЕ СХЕМЫ СИНТЕЗА

1. Недостатки осуществленных схем синтеза

Осуществленные в настоящее время в промышленности схемы синтеза моторных топлив и других органических продуктов из окиси углерода и водорода при атмосферном и среднем давлениях над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур страдают рядом существенных недостатков.

Так, например, установлено, что в начальном периоде синтеза со свежим катализатором внутри катализаторного слоя развивается высокая температура, которая не может быть быстро передана стенкам аппарата из-за плохой теплопроводности катализатора и несовершенной теплоотводящей поверхности реакторов.

Отдельные конструктивные улучшения также не дали большого эффекта. Вместе с тем установлено, что качество получаемого бензина при синтезе над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур низкое. Переработка получаемых продуктов синтеза, конечно, позволила бы получить бензины с октановым числом 66—70, но это уменьшило бы выход конечного топлива на единицу исходного сырья. Поэтому непрерывно ведутся исследования в области разработки более совершенных схем и новых активных катализаторов, позволяющих получать бензин с более высоким октановым числом.

Из литературных источников известно, что разрабатывались процессы синтеза с рециркуляцией газа, с рециркуляцией масла, с применением суспендированных катализаторов, катализаторов, находящихся в псевдо-жидком состоянии и т. п. Катализаторами для этих процессов в большинстве случаев служило железо с добавками различных окислов. В отдельных процессах применялся также и кобальтовый катализатор.

Далее кратко излагаются материалы по новым схемам синтеза.

2. Синтез с рециркуляцией газа

Процесс изучался на опытной установке над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур с применением смеси свежего газа и газа после первой ступени синтеза в соотношении 1 : 3. Полученные

результаты показывают, что применение при синтезе рециркуляции позволяет увеличить количество пропускаемого синтез-газа при тех же выходах продукта на 1 м³ газа, или при том же количестве газа выход продукта повысить со 150 до 170 г/м³ газа.

Замена в этом процессе газа с соотношением CO : H₂ = 1 : 2 водяным газом позволила повысить содержание алкенов в жидких продуктах почти в 2,5 раза (до 55% вместо 20%). Бензин, получаемый в этом процессе с выходом ~ 30%, имеет октановое число 50—55. Октановое число этого бензина может быть повышено до 70 без значительного уменьшения его выхода путем каталитической обработки бензина в присутствии активированной глины. Предполагалось в промышленности использовать для этого синтеза реакторы, работающие под средним давлением.

Изучался также процесс с рециркуляцией горячего газа над железным катализатором. Катализатор в виде кусочков кубической формы размером 10 мм готовился путем разложения карбонила железа и раствора борнокислого калия в токе водорода при 800—850° С в течение четырех часов.

Синтез проводился при 300—325° С под давлением 20 ат при продолжительности контактирования от 0,5 до 1,0 сек. и объемной скорости 5000. Соотношение между свежим сырьем и рециркулирующим газом составляло 1 : 100. В газе соотношение CO : H₂ обычно равно от 1 : 1 до 1 : 1,25. Образующееся в процессе синтеза тепло поглощается в наружном теплообменнике.

Часть газа удаляется из реактора и пропускается через конденсационную систему и после выделения продукта поступает на вторую ступень.

Синтез ведется в две ступени. Обычно отходящий газ из первой ступени синтеза содержит: CO₂ — 45%, H₂ — 30%, CO — 20%, CH₄ — 5%.

Между ступенями газы охлаждаются и из них удаляется углекислота. Вторая ступень по производительности в четыре раза меньше первой ступени. Превращение в первой ступени составляет 78% и во второй 13,5%. Выход продуктов синтеза от C₂ и выше составляет ~ 160 г/м³ свежего газа.

Получаемый жидкий продукт содержит ~ 48% бензина, кипящего до 200° С с высоким содержанием алкенов и с октановым числом после обработки, землями 75—78 (по моторному методу).

Кроме того, в продуктах синтеза содержится около 14% дизельного топлива с температурой застывания —25° С и цетановым числом 45—50; 7% кислородсодержащих веществ, главным образом этилового и изопропилового спиртов, 1% парафина и 30% C₂—C₄ (исключая этан), в том числе этена 8%, пропена 9%, пропана 3%, бутена 8%, бутана 2%.

При осуществлении этого процесса необходимо избегать повышения температуры в слое катализатора, так как последнее вызывает интенсивное образование и отложение углерода на катализаторе.

Изучался также процесс синтеза с рециркуляцией газа над железо-медным и железным катализаторами.

Железо-медный катализатор $\text{Fe-Cu-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$ (100 : 25 : 9 : 2 : 30) приготавливали путем растворения нитратов меди и алюминия в 10%-ном растворе азотнокислого железа. Раствор осаждали 10%-ным раствором соды при 70° С. После осаждения вносили кизельгур, смесь тщательно перемешивали и промывали водой до установления в промывной воде $\text{pH} = 8$. Затем катализатор сушили и к нему добавляли активатор, после чего ему придавали форму кусочков определенной величины. Катализатор восстанавливается водородом при 250—350° С; его можно также восстанавливать синтез-газом.

Синтез протекает при температуре порядка 220—230° С и давлении 20 ат. Соотношение между свежим и циркулирующим газом 1 : 3. Количество отходящего газа равно ~ 48% от введенного свежего газа.

Отличительной особенностью этого катализатора при приведенных условиях работы является высокий выход твердого парафина. С целью понижения выхода твердого парафина и увеличе-

Таблица 73

Показатели синтеза с рециркуляцией газа над железо-медным катализатором и катализатором из болотной руды

Соотношение свежего и рециркулирующего газа 1 : 3

Показатели	Синтез над железо-медным катализатором			Синтез над катализатором из болотной руды	
	свежий газ	общий газ	отходящий газ	свежий газ	общий газ
Состав газа, % объемн.					
CO ₂	5,8	22,9	28,2	2,8	31,6
CO	37,6	26,9	22,6	53,2	29,8
H ₂	48,1	31,8	27,0	35,6	19,8
CH ₄	0,1	2,0	2,7	0,1	3,5
C _m H _{2m}	0,0	1,4	1,9	0,0	1,3
N ₂	8,4	15,0	17,6	8,3	14,0
Температура синтеза, °С	220	230		275	
Общий выход, г/м ³ газа	192,0			170,0	
Выход, г/м ³ газа:	При двухступенчатом процессе			При одноступенчатом процессе	
C ₁ +C ₂	22,0			35,0	
C ₃ +C ₄	15,0			32,0	
Бензин	29,0			70,0	
Масло	29,0			20,0	
Твердый парафин	88,0			8,0	
Спирты	9,0			5,0	
Содержание алкенов, %:					
в газоле	60,0			70,0	
в бензине	60,0			75,0	
в масле	45,0			70,0	

ния выхода бензина температура синтеза была поднята до 275° С, и осажденный железо-медный катализатор был заменен болотной рудой, пропитанной аммиачным раствором азотной кислоты меди с таким расчетом, чтобы содержание меди в катализаторе было бы около 3%. Этот катализатор не отличается высокой активностью, что позволяет избегать при синтезе температурных пиков и делает его более устойчивым в длительной работе. Количество отходящего газа составляет ~ 50% от свежего газа. Показатели синтеза над осажденным железо-медным катализатором и катализатором из болотной руды для сравнения приведены в табл. 73. Как видно из этих данных, с изменением состава катализатора и температуры синтеза изменились выходы и состав продуктов.

Синтез над железо-медным катализатором должен рассматриваться как синтез твердого парафина, а синтез над катализатором, приготовленным из болотной руды, как синтез бензина.

3. Синтез в присутствии масла

К другим процессам, разрабатываемым в этом направлении, относится жидкофазный процесс.

По литературным данным катализаторы для этого процесса готовят разложением смеси карбонила железа и борнохлористого калия при 800° С в токе водорода в течение 4 часов.

Этот катализатор в виде кусочков загружают в реактор и через него циркулирует масло, выделенное из продуктов синтеза. Циркуляция масла обеспечивает постоянный и равномерный отвод тепла при синтезе, что позволяет избежать отложения углерода на поверхности катализатора и резко снижает образование метана.

Синтез протекает при 260—300° С в первой ступени и при 280—330° С во второй ступени под давлением 20—25 ат. В газе, поступающем на синтез, соотношение $\text{CO} : \text{H}_2 = 1,2 : 1,0$. Выход продуктов синтеза — около 150 г/м³ газа. Продукты синтеза содержат большое количество алкенов. Так, например, во фракции $\text{C}_3 + \text{C}_4$ алкенов 85%, а в бензине с к. к. 200° С около 50%.

Сырой бензин имел октановое число 62—65 и содержал небольшое количество кислородных соединений. Цетеновое число сырого газойля около 70; в нем также содержалось небольшое количество кислородных соединений.

Был также осуществлен синтез с мелкоизмельченным катализатором, суспендированным в масле.

В качестве среды для приготовления суспендированного катализатора могут применяться синтиновое масло, парафин или антраценовое масло.

В том случае, когда в качестве жидкой среды применяют одну из фракций продуктов реакции, отделение продуктов синтеза от введенной фракции очень просто. В случае же применения продуктов, имеющих иную структуру, чем продукты, получаемые при синтезе (например, в случае применения антраценового масла,

когда получаемые продукты реакции имеют структуру алканов), задача отделения продуктов реакции от жидкой среды весьма усложняется. В этом случае приходится для отделения продуктов синтеза от жидкой среды применить дистилляцию или экстракцию растворителями, обладающими большей селективностью к маслу, применяемому в качестве среды.

Катализатором этого процесса служит осажденная окись железа с добавками карбоната или бората калия. Катализатор предварительно восстанавливается при 350—400° С водородом при больших объемных скоростях. После восстановления катализатор мелко измельчают в шаровой мельнице и затирают с фракцией масла по температуре кипения, соответствующей газойлю.

Для синтеза с суспендированным катализатором применяют смесь CO и H₂ в соотношении 1 : 1 или 1 : 1,25. Синтез ведется при температуре 250° С и давлении 20 ат. Процесс, повидимому, осуществляется с рециркуляцией газа; при этом общая конверсия CO достигает 90%. Конверсия CO в конечные продукты (от C₂ и выше) составляет около 70%, а выход углеводородов от C₂ и выше равен ~ 160 г/м³ газа. Продукты реакции содержат значительное количество алкенов. Например, в бензине с к. к. 200° С алкенов около 70%, а в дизельном топливе — около 50%.

Продукты синтеза вследствие высокого содержания в них алкенов могут быть использованы как сырье для получения высококачественных смазочных масел. Эти продукты синтеза путем взаимодействия содержащихся в них алкенов с CO и H₂ могут быть также использованы для синтеза альдегидов и спиртов.

4. Синтез над псевдожидким катализатором

Наилучшие данные в отношении отвода тепла, повидимому, получаются для процесса, протекающего с псевдожидким катализатором. Последний представляет собой тонко измельченный катализатор, взвешенный в потоке синтетического газа. Выделяющееся при реакции тепло может быть удалено различными путями.

На одной из опытных установок, описанных в литературе, катализатором служила плавленная смесь Fe₃O₄-Al₂O₃-K₂O (97,0 : 2,5 : 0,5). Этот катализатор предварительно измельчался, восстанавливался водородом и вводился в реактор в токе инертного газа. Процесс с этим катализатором ведется так, что катализатор находится в потоке газа в псевдожидком состоянии.

Показатели синтеза над псевдожидким катализатором по отдельным литературным данным (лабораторным) таковы:

Давление	20 ат	Общая конверсия CO	99%
Температура	300° С	Конверсия CO в CO ₂	0%
Объемная скорость	1000	Конверсия CO в CH ₄	20%
Соотношение CO : H ₂ в исходном газе	1 : 2,34	Конверсия CO в высшие углеводороды	80%

Выходы в пересчете на безинертный газ:

$C_2 - C_4$	110 г/м ³
Жидкие углеводороды	35 г/м ³
Общий выход углеводородов от C_2 и выше	145 г/м ³

Выход высших углеводородов с кубического метра катализатора . 3,5 т/сутки
Фракционный состав:

$C_2 - C_4$	75% вес.
бензин, фракция 30—200° С	18% вес.
фракция 200—300° С	4,5% вес.
фракция выше 300° С	2,5% вес.

Процесс протекает при температурах около 300—325° С и давлении 20 ат (на опытной установке). Переброс катализатора полностью устраняется путем специальной постановки вверху в расширенной части реактора специальных фильтров.

Газ для синтеза под давлением 20 ат состоит из СО и Н₂ в соотношении 1 : 1,8. Процесс ведется с рециркуляцией 3—4 объемов конечного газа на объем свежего газа.

На опытной установке изучался процесс синтеза с газовыми смесями при различном содержании Н₂, СО и СО₂.

В случае применения для синтеза газа, богатого водородом, процесс на опытной установке непрерывно продолжался около 65 суток, а при применении газа, богатого СО₂, длительность процесса снижалась до 17 суток. Скорость газа составляла 60—75 см/сек и глубина превращения окиси углерода 90—95%; поэтому не было необходимости применять многоступенчатость в процессе синтеза.

При применении газа, богатого СО₂, полученный продукт состоял главным образом из бензина (~ 75%) с высоким содержанием алкенов, некоторого количества дизельного масла (~ 15%) и кислородсодержащих продуктов (~ 9%), в том числе спиртов от С₂ до С₅, альдегидов и кетонов. Парафин получается в количестве около 1%, но, как показали опыты, даже и этого количества достаточно для того, чтобы мешать нормальному течению процесса в присутствии псевдожидкого катализатора.

Исследования показали, что полученный бензин после небольшой переработки и очистки представляет хорошее моторное топливо с октановым числом 75 (по моторному методу). Добавка 1 мл этиловой жидкости к бензину повышает его октановое число до 80. Добавка к бензину синтеза полимер-бензина (получаемого полимеризацией алкенов С₂, С₃) и этиловой жидкости еще более повышает октановое число. Начало кипения бензина 40° С, 50% перегоняется до 104° С, 92% до 166° С, конец кипения 182° С, упругость паров по Рейду 0,5 ат. Бензин не содержит фактических смол.

Узкие фракции бензина от С₅ до С₁₂ содержат 78—85% алкенов, 6—15% алканов, 2—7% ароматических углеводородов и от 3 до 10% кислородсодержащих веществ (спиртов, альдегидов, кетонов и кислот). Детальное исследование отдельных узких фракций показало, что наряду с нормальными алканами в них содержатся также и изоалканы. Например, во фракции С₅ содержится около 20% изоалканов, а во фракции С₆ — около 30%. Из аро-

матических углеводородов выделены бензол, толуол, ксилол и другие. В бензине также содержится и некоторое количество алкадиенов. Наличием изоалканов и ароматических соединений главным образом и объясняется более высокое октановое число исходного бензина, равное ~ 60 .

По литературным данным кислородные соединения, содержащиеся в жидких продуктах синтеза, могут быть удалены путем обезвоживания над бокситом, находящимся в псевдожидком состоянии, при температуре 480°C . Во время такой переработки часть высококипящих фракций превращается в низкокипящие. Катализатор-боксит регенерируется путем продувки газом с добавкой воздуха. В продуктах регенерации содержатся CO_2 и CO . Последняя может быть использована в процессе синтеза. Бензин, получаемый после такой обработки, имеет октановое число 75.

Дизельное топливо характеризуется следующими данными: начало кипения около 197° , 50% перегоняется до 245°C и 90% до 285°C , конец кипения 311°C . Цетановое число его около 40—50, а температура замерзания ниже -18°C .

Процесс производства моторного топлива, судя по данным, опубликованным в литературе, прошел полузаводские испытания и в настоящее время осуществляется в промышленном масштабе.

Общая схема главнейших стадий процесса приведена на фиг. 85, а принципиальная технологическая схема на фиг. 86.

Завод должен будет перерабатывать около 2,2 млн. м^3 природного газа в сутки и получать около 720 т/сутки бензина, 150 т/сутки дизельного топлива и 8 т/сутки кислородсодержащих продуктов.

Имеющиеся в литературе данные о конструкции реакторов крайне скудны. Однако известно, что опытные реакторы, в которых проверялся процесс, имели различное конструктивное оформление. Так, например, внутренний диаметр одного из реакторов $\sim 300 \text{ мм}$, а высота 7 м. В реакторе был внутренний теплообменник, состоящий из 12 труб диаметром 24 мм. Внутри каждой трубы находилась труба меньшего диаметра, через которую циркулировали для отвода тепла вода или даутерм.

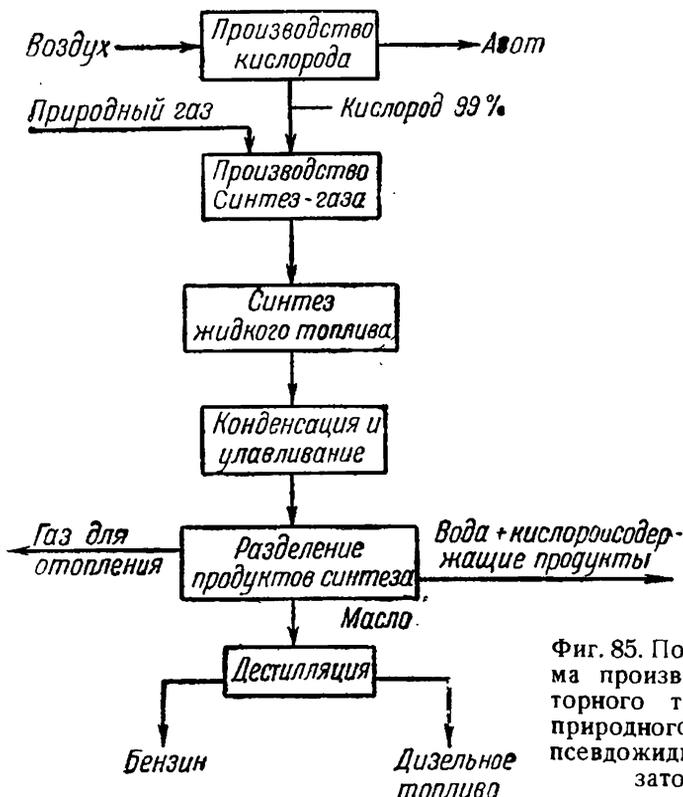
Другой реактор был снабжен рубашкой и верхние и нижние части внутренних труб теплообменника соединялись с этой рубашкой.

Весьма большое значение при этом синтезе придается поддержанию катализатора в псевдожидком состоянии. Нормальное поддержание катализатора в этом состоянии зависит от ряда причин, в том числе от объемной скорости газа, содержания свежего газа в газе, поступающем на синтез, его кинематической вязкости, диаметра частиц катализатора, который в свою очередь зависит от диаметра реактора и т. п.

Подсчеты показывают, что при диаметре реактора от 225 до 600 мм и объемной скорости свежего газа, равной 300, диаметр частиц катализатора уменьшается с увеличением диаметра реак-

тора. При этом, конечно, меняется и скорость потока, необходимая для поддержания катализаторного слоя в псевдожидком состоянии.

Например, при диаметре реактора 225 мм и объемной скорости свежего газа, равной 300, максимальный диаметр частиц катализатора равен 0,29 мм, а при диаметре реактора 450 мм диаметр частиц



Фиг. 85. Поточная схема производства моторного топлива из природного газа над псевдожидким катализатором.

его равен 0,12 мм. В случае применения для синтеза смеси из свежего и возвратного газа в соотношении 1 : 4 максимальный диаметр частиц катализатора равен 0,4 мм при реакторе диаметром 525 мм и 0,20 мм при реакторе диаметром 900 мм.

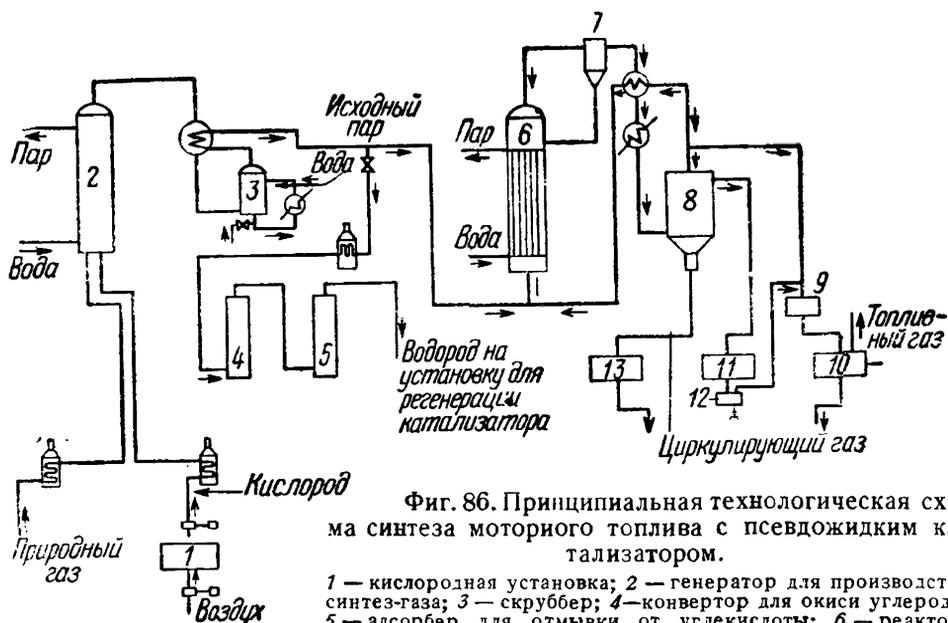
Приведенные размеры частиц катализатора являются максимальными. Фактически их диаметр должен быть в среднем на 40% меньше.

Максимальные скорости газа на входе в реактор по промышленным данным колеблются и достигают 60 см/сек.

Весьма большое значение для процесса имеет истирание частиц катализатора. При малых скоростях потока газа истирание катализатора незначительно. При больших скоростях газа и реакциях синтеза, сопровождающихся интенсивным выделением тепла, истирание катализатора весьма значительно. Поэтому катализатор не должен состоять из слишком мелких частиц.

Существенно сказывается на процессе отложение углерода на поверхности катализатора.

То, что при синтезе над псевдожидким катализатором происходит отложение углерода, видно хотя бы из того факта, что плотность катализатора, равная в начале синтеза 1000—1300 кг/м³, спустя несколько дней уменьшается до 160—320 кг/м³.



Фиг. 86. Принципиальная технологическая схема синтеза моторного топлива с псевдожидким катализатором.

1 — кислородная установка; 2 — генератор для производства синтез-газа; 3 — скруббер; 4 — конвертор для окиси углерода; 5 — адсорбер для отмывки от углекислоты; 6 — реактор; 7 — сепаратор-циклон; 8 — сепаратор; 9 — установка для разделения газа; 10 — установка полимеризации; 11 — каталитическая установка (тринтинг); 12 — фракционирующая установка; 13 — разделение продуктов, собираемых в сепараторе.

Это является следствием отложения углерода на катализаторе, в результате чего происходит «растрескивание» частиц катализатора.

Отложение углерода может происходить из-за быстрого расщепления высококипящих парафинистых фракций. При этом образуются крупные агломераты частиц катализатора, которые образуют неподвижный слой. В этом случае катализатор необходимо выгружать из реактора.

При медленном расщеплении высококипящих парафинистых фракций отложение углерода также происходит, но без значительной агрегации частиц. Если при агрегации частицы не достигают пределов, затрудняющих поддержание псевдожидкого состояния катализатора, то работу с ним можно продолжать.

Наконец, углерод может отлагаться внутри частиц катализатора. При этом частицы дробятся и уменьшается объемный вес катализатора, что в свою очередь влечет за собой увеличение скорости его переброса. Удалить с поверхности катализатора углерод путем периодического его сдувания невозможно, так как он равномерно диспергирован по всему слою катализатора, — в этом случае катализатор необходимо заменить.

Подробных данных об условиях работы с псевдожидким катализатором еще не имеется.

Следующим процессом, подлежащим рассмотрению в данном разделе, является процесс производства смеси спиртов и углеводов — так называемый синол-процесс.

Основное отличие синол-процесса от процесса с псевдожидким катализатором заключается в том, что в нем применяется стационарный катализатор, количество подаваемого газа на объем катализатора значительно меньше и температура значительно ниже.

5. Синтез над стационарным катализатором

Основные принципиальные различия процессов синтеза над псевдожидким и над стационарным катализаторами видны из данных табл. 74.

Таблица 74

Основные показатели процессов получения моторного топлива и спиртов (синол-процесс) над катализатором $Fe_3O_4-Al_2O_3-K_2O$

Показатели	Процесс синтеза качественного моторного топлива над псевдожидким катализатором	Процесс синтеза спиртов над стационарным катализатором
Состав газа ($CO : H_2$)	1 : 1,8	1 : 0,8
Скорость газа, <i>см/сек</i>	До 60—75	—
Объемная скорость по рабочему газу (свежий газ + циркулирующий)	1000—10 000	2500—5500
Число ступеней	1	2
Глубина превращения CO , %	90—95	Первая ступень 65% Вторая ступень 25%
Давление, <i>ат</i>	20	18—25
Температура, °C	300—325	190—225

Катализатор для синол-процесса имеет тот же состав и готовится путем сжигания чистого железа в кислороде с получением расплавленной окиси, к которой затем добавляют нитраты алюминия и калия в соответствующих соотношениях. Смесь после охлаждения измельчается в зерна размером 1—3 мм. Готовый катализатор имеет состав Fe_3O_4 —97,0%, Al_2O_3 —2,5%, K_2O —0,2—0,6%, S—0,16%, C—0,03%.

Измельченный катализатор восстанавливается водородом при 450° C в течение 50 часов при объемной скорости 2000 и линейной скорости не менее 20 *см/сек*.

Восстановленный катализатор загружают в реактор в токе углекислоты. При синтезе над таким катализатором жидких продуктов получается около 160 *г/м³* газа.

Для изучения процесса были проведены опыты на лабораторных и укрупненных установках, в которых объем катализатора составлял от 0,2 до 100 л. Процесс проводился в одну, две и большее число ступеней без рециркуляции газа и с рециркуляцией.

Контактный аппарат, в котором проводился процесс, представлял собой вертикальный теплообменник с большим количеством труб, внутренним диаметром около 14 мм; расстояние между центрами соседних труб составляло 26 мм.

Основные параметры двухступенчатого процесса приведены в табл. 75.

Таблица 75

Основные параметры двухступенчатого процесса синтеза спиртов и углеводородов (синол-процесс)

Показатели	Первая ступень процесса	Вторая ступень процесса
Состав свежего газа (СО : Н ₂)	1 : 0,8	—
Объемное соотношение свежего и циркулирующего газов	1 : 20 50	Газ с первой ступени
Объемная скорость по рабочему газу (свежий + циркулирующий)	2500—5500	
Температура, °С:		
в начале синтеза	185	—
через 3 мес.	195	—
через 9 мес.	225	—
Давление, ат	20	20
Превращение СО, %	65	25

Из реактора газообразные и парообразные продукты реакции поступают в горячий сепаратор для отделения высококипящих продуктов и твердых парафинов, затем поступают в холодный сепаратор для отделения жидких продуктов и, пройдя подогреватель, вновь возвращаются в реактор. Часть рециркулирующего газа поступает на вторую ступень, которая аналогична первой ступени. Со второй ступени около 1/3 газа непрерывно отводится и из него активированным углем улавливаются легкие продукты; после этого газ используется как топливо. Во избежание коррозии горячих сепараторов в них добавляют щелочь.

Характеристика продуктов, получаемых при синтезе синола (табл. 76), показывает, что синол в основном выкипает до 360° С и наряду с большим содержанием кислородных соединений (в основном спиртов) содержит и углеводороды. Спирты, по видимому, имеют нормальное строение.

Таким образом как при синтезе с псевдожидким, так и со стационарным катализатором глубина превращения окиси углерода в конечные продукты составляет около 90%.

Высокие объемные скорости и большая глубина превращения окиси углерода при этих скоростях приводят к большому выделению тепла при реакции.

Нормальный отвод тепла, повидимому, до сего времени удачно не разрешен, так как при синтезе над стационарным катализатором даже при температурах 190—225° С происходит отложение углерода. Такое же явление (как уже отмечалось) наблюдается при осуществлении синтеза над псевдожидким катализатором.

Таблица 76

Характеристика продуктов, получаемых при синтезе сианола

Пределы кипения фракций, °С	Выход, %	Содержание во фракции, %				
		углеводородов	спиртов	альдегидов	жирных кислот	эфиров
34—105	29,7	—	20*	4	0,2	2,0
105 - 150	19,7	35,8	55	6	0,7	2,5
150—175	5,0	43,2	44	8	0,3	4,5
175 - 218	12,7	32,7	55	4	0,3	8,0
218—255	9,2	32,6	55	2	0,4	10,0
255—290	6,4	32,5	49	3	0,5	15,0
290—320	5,5	32,0	45	3	0,5	19,5
320 - 360	4,8	40,4	35	4	0,6	20,0
Выше 360	7,0	—	—	—	—	—

* Содержание спиртов получилось заниженное из-за растворения их в воде.

* *

Сопоставление продуктов синтеза, получаемых при рассмотренных выше новых процессах, с продуктами осуществленного в промышленности синтеза при атмосферном и среднем (10 ат) давлении показывает, что с применением новых схем синтеза и катализаторов меняется фракционный и химический состав получающихся продуктов и повышается октановая характеристика бензинов. Наряду с этим увеличивается производительность агрегатов (реакторов) и, повидимому, снизится удельный расход стали на реакторы. В результате процесс синтеза становится более совершенным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clark A., Andrews A., Fleming H., Ind. Eng. Chem. № 7, 1527, 1949.
2. Lewa M. и др., Chemie. Eng. Progress, № 9, 707, 1948.
3. Hall C., Smitt C., Journ. Ins of Petr., т. 33, № 283, 139, 1947.
4. Hall C., Ind. Chem. add Cemical Manufacturer, 163, 1949.
5. Storch H., Chem. Eng Progress, т. 44, 6, 469, 1948.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Предисловие	3
Глава I. Окись углерода и ее значение для синтеза	5
Глава II. Механизм синтеза углеводородов	11
Глава III. Состав газа для синтеза	32
Глава IV. Катализаторы синтеза углеводородов	45
1. Состав катализаторов и основные свойства их компонентов	—
2. Катализаторы на никелевой основе	54
3. Катализаторы на кобальтовой основе	65
4. Катализаторы на железной основе	75
5. Сплавные или скелетные катализаторы	85
Глава V. Различные направления синтеза	93
1. Влияние температуры и давления	—
2. Синтез алканов и алкенов	95
3. Синтез твердых алканов	102
4. Синтез изоалканов и циклических углеводородов	105
5. Синтез кислородсодержащих продуктов и углеводородов	109
Глава VI. Взаимодействие алкенов со смесью окиси углерода и водорода	115
Глава VII. Производство синтез-газа	121
1. Требования, предъявляемые к синтез-газу, и способы его получения	—
2. Получение синтез-газа на базе водяного газа и газа типа водяного	123
3. Получение синтез-газа в печах с внешним обогревом	143
4. Получение синтез-газа в печах с внутренним обогревом	147
5. Получение синтез-газа из природных и других метансодержащих газов	153
Глава VIII. Очистка синтез-газа	156
1. Очистка от механических примесей и смол	—
2. Очистка от минеральных сернистых соединений	159
3. Тонкая очистка	175
Глава IX. Синтез углеводородов	179
1. Тепло реакции и некоторые кинетические данные по синтезу	—
2. Схемы синтеза в одну, две и три ступени над катализатором Co-ThO ₂ -MgO-кизельгур	181
3. Синтез при атмосферном и среднем давлении	186
	251

	Стр.
Глава X. Продукты синтеза и их переработка	207
1. Остаточный газ	208
2. Газоль	209
3. Жидкие продукты синтеза — бензин и дизельное топливо	216
4. Парафин	230
5. Вода синтеза	237
Глава XI. Новые схемы синтеза	239
1. Недостатки осуществленных схем синтеза	—
2. Синтез с рециркуляцией газа	—
3. Синтез в присутствии масла	242
4. Синтез над псевдожидким катализатором	243
5. Синтез над стационарным катализатором	248

Редактор И. З. Хаскес
 Ведущий редактор П. Р. Ершов

Техн. ред. А. В. Трофимов

Т-04178. Подписано к печати 1/VIII 1950 г. Печ. л. 15,75.
 Уч.-изд. л. 17,85. Формат 60×92/16. Бум. л. 7,88.
 Тираж 5000 экз. Цена 10 руб. в перепл. Зак. № 636/173.