

УДК 542.973.3+547.314.2

ХИМИЯ

С. М. ЛОКТЕВ, член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ,
Ю. Б. КАГАН, Г. А. НИЗОВ, В. А. ЖИЛИН

НОВАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ СИНТЕЗА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ АЦЕТИЛЕНА, ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

При изучении превращений ацетиленов в условиях гетерогеннокаталитического синтеза органических соединений из СО и H_2 на железных катализаторах нами установлена возможность образования спиртов и других кислородсодержащих соединений из ацетиленов, СО и H_2 (1). До настоящего времени в литературе отсутствовали данные об осуществлении подобных синтезов. Опыты проводились на проточных установках высокого давления с использованием стационарного слоя плавленого железного катализатора. Ацетилен вводился в емкость — хранилище газа при давлении от 1 до 3—4 ат, после чего, добавляя смесь СО + H_2 , давление доводили до 200 ат.

Предварительные опыты проводились при давлении 100 ат, температуре 170—190°, объемном соотношении СО : H_2 = 1 : 1; катализатор — плавленый железный, содержащий 3—4% структурных промоторов и 0,5—1% K_2O . При чередовании в этих условиях опытов на синтез-газе с добавкой и без добавки ацетиленов неизменно проявлялось заметное изменение характера процесса в присутствии ацетиленов — возрастал выход конденсатного масла при одновременном утяжелении его фракционного состава, уменьшался выход реакционной воды, резко снижался выход спиртов C_1 — C_2 , возрастала степень неопределенности жидкого продукта. Такое существенное изменение характера процесса позволило заключить, что в примененных условиях протекает новая каталитическая реакция — синтез кислородсодержащих соединений из ацетиленов, СО и H_2 .

В этой реакции ацетилен проявляет себя как наиболее реакционно-способный компонент исходной смеси. При использовании активного катализатора и объемной скорости газа 2000—3000 час⁻¹ концентрация ацетиленов обычно падает с 1—2% до нуля при прохождении уже первой половины катализаторного слоя. При этом значительная часть ацетиленов может гидрироваться до этана и этиленов и участвовать в реакциях конденсации. В связи с этим при оптимизации режима основное внимание было уделено подавлению этих побочных реакций.

Методом изменения одного параметра было исследовано влияние основных режимных факторов на протекание нового синтеза и его показатели. Полученные при этом данные послужили основой для оптимизации синтеза методом многофакторного планирования эксперимента. В итоге были установлены закономерности влияния режимных факторов на процесс.

Производительность катализатора по конденсатному маслу растет при повышении давления и, особенно, температуры и процентного содержания ацетиленов в газе. Доля включения ацетиленов возрастает при снижении в определенных пределах давления и температуры и, особенно, при увеличении концентрации в газе ацетиленов и окиси углерода. Совместное рассмотрение найденных при оптимизации уравнений регрессии с про-

ведением дополнительных опытов позволило найти оптимальный режим нового синтеза.

Найденный оптимальный режим для синтеза на стационарном слое плавленного железного катализатора характеризуется следующими условиями: давление 150 ат, температура 180°, концентрация СО в газовой смеси ~ 75%, H_2 ~ 23%, C_2H_2 1,5%, объемная скорость газа 3000 час⁻¹. В этих условиях производительность катализатора по конденсатному маслу составляет 60—65 кг/м³ катализатора в час, при соотношении масло:вода 1:1, суммарная концентрация кислородсодержащих соединений в жидком продукте не ниже 90%. Степень участия ацетилена в образовании жидких продуктов синтеза (при наличии ацетилена в реакционной смеси) приближается к 100%.

Жидкие кислородсодержащие продукты синтеза были подвергнуты избирательному гидрированию до спиртов. Полученная смесь спиртов имела следующий фракционный состав (вес.%): C_1 — C_3 13(33); C_4 8(10); C_5 — C_7 33(25); C_8 — C_{12} 28(19), C_{13} — C_{18} 18(13), в скобках даны цифры для синтеза без добавки ацетилена. Как видно, в синтезе с ацетиленом получается продукт, обогащенный наиболее ценными фракциями высших спиртов C_5 — C_{18} . Выход малоценных низших спиртов C_1 — C_3 уменьшается в 2,5 раза. Продукты синтеза с ацетиленом, как и в случае синтеза из СО и H_2 без ацетилена, представлены преимущественно первичными спиртами нормального строения.

Факт протекания синтеза из ацетилена, СО и H_2 дополнительно подтвержден опытами с применением ацетилена, меченного C^{14} , которые показали, что во все продукты этого синтеза (C_3 и выше) входит по одной молекуле ацетилена.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. Б. Каган, С. М. Локтев и др., Авт. свид. СССР, заяв. № 1681313/23-4, 1971.