

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. И. ГУСЕВ и Д. Б. ЧИСТОЗВОНОВ

**К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ВОДЫ ПРИ СИНТЕЗЕ
МЕТАНОЛА ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 16 IV 1954)

Производство метанола в настоящее время основывается главным образом на процессах каталитического гидрирования окиси углерода под давлением.

Вследствие применения катализаторов селективного действия, например окисных цинк-хромовых катализаторов, продукт синтеза обычно содержит не менее 95 % метилового спирта и в качестве основной примеси сравнительно небольшие количества воды, примерно около 5%. Однако, как известно из лабораторной и заводской практики, в начале работы окисных цинк-хромовых катализаторов метанол может содержать воду и в более значительных количествах.

Вода, образующаяся при синтезе метанола (если не принимать во внимание небольших количеств воды от вторичных реакций), в основном обязана непосредственной реакции взаимодействия молекул окиси углерода с молекулами водорода по схеме



Этот механизм образования воды хорошо подтверждается определениями метана в газе.

Экспериментальное исследование кинетики процесса образования воды путем определения воды в пробах метанола, отобранных через равные промежутки времени, показало, что в момент возникновения каталитических реакций на катализаторе воды образуется больше, чем метилового спирта, т. е. в начальной стадии синтеза метанола реакция образования воды протекает со скоростью большей, чем скорость реакции образования метилового спирта.

Для обычных метанольных катализаторов состава $8\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ указанные явления наблюдаются в течение весьма короткого промежутка времени, что создает значительные затруднения для экспериментального их наблюдения.

Добавление в состав окисного цинк-хромового катализатора пирофорного железа, обладающего сильным гидрирующим действием, усиливает каталитическую реакцию водообразования. Поэтому постепенное уменьшение водообразования может быть прослежено на подобном катализаторе в течение более продолжительного времени.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по зависимости состава метанола-сырца от длительности синтеза, полученные при работе с катализатором состава $0,75\text{ZnO} \cdot 0,09\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0,09\text{CrO}_3 \cdot 0,35\text{Fe}$, из которых виден ход постепенного снижения реакции образования воды, зафиксированный за многие часы работы катализатора.

Как видно из табл. 1, устойчивый состав метанола сырца на примененном катализаторе был получен по истечении 130 час. непрерывной работы катализатора.

Изменение содержания воды в метаноле-сырце и, следовательно, изменение скорости реакции образования воды в зависимости от продолжительности синтеза могут быть удовлетворительно аппроксимированы функцией, по структуре сходной с функцией устанавливающегося тока в электрической цепи с постоянным напряжением.

Таблица 1

Изменение состава метанола-сырца в зависимости от продолжительности синтеза

Время в часах	Состав метанола-сырца в вес. %		Колич. продуктов синтеза		Выход метилового спирта в %, вычислен. по формуле (6)
	спирты в пересчете на CH_3OH	вода	в мол.	в г-ат.	
1	22	78	—	—	—
2	32	68	908	3294	28
3	38	62	717	2703	32
4	44	56	560	2196	41
5	48	52	593	2397	46
6	50	50	453	1875	50
7	55	45	611	2580	55
9	59	41	629	2739	58
130	90	10	606	3336	90
131	90	10	Устойчивый состав сырца		

При установившемся синтезе состав метанола-сырца постоянен. Концентрация метилового спирта в метаноле-сырце, получаемом при установившемся синтезе, может быть определена при помощи уравнений

$$A_1 = \frac{A}{k}, \quad (2)$$

$$A_1 = A - \alpha, \quad (2')$$

где A_1 — концентрация метилового спирта в метаноле в процентах; A — количество метанола-сырца за час работы катализатора, принимаемое за 100%; k — постоянное число; α — содержание воды в метаноле-сырце при установившемся синтезе в процентах.

Для определения концентрации метилового спирта в метаноле-сырце, полученном в другие промежутки времени синтеза, например в начале синтеза, когда получаемый метанол имеет переменный состав, формула (2) должна быть заменена более общей формулой.

Если через t обозначить время, протекшее от начала каталитических реакций на катализаторе, то скорость изменения концентрации метилового спирта в метаноле-сырце будет dA_1/dt . Количество воды B , образовавшейся за тот же промежуток времени, пропорционально скорости образования метилового спирта.

$$B = \frac{\alpha dA_1}{dt}, \quad (3)$$

где α — постоянная величина, равная количеству воды (в процентах), образовавшейся за 1 час работы катализатора при установившемся синтезе.

Концентрация метилового спирта в метаноле-сырце связана с продолжительностью синтеза соотношением:

$$A_1 = \frac{A - B}{k} \quad (4)$$

или, принимая во внимание (3):

$$\frac{dA_1}{dt} + \frac{A_1 k}{\alpha} - \frac{A}{\alpha} = 0, \quad (5)$$

откуда

$$A_1 = \left(A_0 - \frac{A}{k} \right) e^{-ht/\alpha} + \frac{A}{k}, \quad (6)$$

где A_0 — концентрация метилового спирта в метаноле-сырце при $t = 0$.

Согласно данным табл. 1 $\alpha = 10\%$, $k = 1,11$, $A_0 = 22\%$.

Вычисленные по формуле (6) концентрации метилового спирта в метаноле-сырце приведены в табл. 1.

Удовлетворительное совпадение результатов, полученных по формуле (6), с экспериментальными данными показывает, что скорость реакции образования воды при синтезе метанола протекает по экспоненциальному закону.

Наибольшую скорость реакция (1) имеет в начале работы катализатора, в результате чего продукт синтеза представляет в это время в основном воду.

Для обычных окисных цинк-хромовых катализаторов $\alpha = 5\%$ воды и менее, поэтому процесс интенсивного образования воды ограничен весьма короткими промежутками времени, практически едва заметными.

Однако процесс образования воды, находящийся в тесной взаимосвязи с процессами синтеза органических веществ, имеет значение для тех каталитических процессов, в которых сильно выраженный экзотермический характер требует специальных условий для сохранения устойчивого теплового режима.

Поступило
3 XI 1953