

И. Б. РАПОПОРТ

Профессор, доктор химических наук

ИСКУССТВЕННОЕ ЖИДКОЕ ТОПЛИВО

(ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ)

ВЗРОС., ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ ИЗДАНИЕ

Допущено

Главным управлением технологических вузов
Министерства высшего образования СССР
в качестве учебного пособия для нефтяных
и химико-технологических вузов и факультетов

И. Б. РАПОПОРТ
1950

~~БИБЛИОТЕКА~~
~~Курсов УИТН~~
~~Министерства~~
~~Нефтян и Пром-сти~~



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НЕФТЯНОЙ И ГОРНО-ТОПЛИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва 1955

3994

АННОТАЦИЯ

В книге изложены основы химии и технологии искусственного жидкого топлива. Рассматриваются: процессы деструктивной гидрогенизации твердых и жидких топлив; влияние на процесс гидрогенизации температуры, давления, катализаторов и др. факторов; переработка продуктов гидрогенизации на высококачественное жидкое топливо; процессы синтеза моторного топлива из окиси углерода и водорода; влияние на процесс синтеза температуры, давления, катализаторов, состава исходного газа и его очистки; переработка продуктов синтеза, их состав и качество.

Книга является учебным пособием для студентов вузов нефтяной и химической промышленности и может быть также использована инженерами по переработке топлива.

Рецензенты

Кафедра технологии газа и жидкого топлива МХТИ
им. Д. И. Менделеева, возглавляемая чл.-корр. АН СССР
А. Д. Петровым

Докт. техн. наук В. И. Каржев

Докт. техн. наук Д. И. Орочко

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

В настоящее время для производства моторных топлив нашли широкое применение, наряду с другими методами, процессы деструктивной гидрогенизации и синтеза.

Деструктивная гидрогенизация позволяет превращать твердые горючие ископаемые, мазуты, крекинг-остатки, смолы и тяжелые смоляные продукты в высококачественное моторное топливо, с одновременным получением ряда ценных продуктов, являющихся сырьем для синтеза важнейших органических соединений.

На первом этапе своего развития процесс деструктивной гидрогенизации применялся как единственный процесс, позволяющий безостаточно перерабатывать угли и различные высокомолекулярные жидкие продукты в моторное топливо. Выполненные за последние годы многочисленные работы дают возможность рассматривать деструктивную гидрогенизацию как одну из важных ступеней общей схемы переработки топлив. В этом случае назначением деструктивной гидрогенизации является получение из высокомолекулярных продуктов широкой фракции, пригодной для дальнейшей переработки различными термическими и каталитическими методами.

К числу таких новых схем производства может быть отнесена комбинированная схема переработки тяжелых нефтяных остатков, предусматривающая гидрогенизацию этих остатков, последующий термический или каталитический крекинг фракций полученного гидрогенизата и переработку газов крекинга и гидрогенизации на высокооктановые компоненты жидкого топлива и различные ценные химические продукты.

Такая комбинированная схема позволяет получать высокие выходы продуктов, близкие к получаемым при гидрогенизации, но с меньшими затратами водорода. Одновременно снижаются себестоимость продукции, расход высококачественного металла на гидрогенизационные агрегаты и капитальные затраты.

Особенный интерес представляет применение подобных схем переработки к крекинг-остаткам, гудронам, углю, когда схемы приобретают топливно-химическое направление, т. е. когда наряду с моторным топливом получают различные химические продукты—ароматические углеводороды, углеводороды (C_1-C_4),

а при гидрогенизации угля также фенолы и пиридиновые основания, являющиеся сырьем для производства важных органических продуктов.

Если процесс деструктивной гидрогенизации имеет своей целью разукрупнение сложных молекул для получения моторного топлива, то второй рассматриваемый процесс — синтез — ставит задачей получение на базе двух простых веществ (газов) — окиси углерода и водорода — различных химических продуктов и моторных топлив.

В настоящее время из смеси CO и H_2 (синтез-газ) вырабатывают бензин, дизельное топливо, парафин, церезин (твердый парафин), высшие спирты и др.; парафин и дизельное топливо служат сырьем для производства моющих средств, пластификаторов и т. п.

Проведенные в последние годы работы по синтезу моторных топлив, высших спиртов и других органических продуктов показали, что синтезу из окиси углерода и водорода предстоит большое будущее. При этом следует учитывать, что синтез-газ (CO и H_2) для процесса синтеза может быть получен на базе самого разнообразного сырья (различных твердых топлив, высокомолекулярных жидких продуктов, углеводородных газов) и, в частности, из сырья, переработка которого на моторное топливо другими методами почти невозможна или нецелесообразна.

Почетное место в создании и развитии химии искусственного жидкого топлива принадлежит советским химикам. Имена Н. Д. Зелинского, Е. И. Орлова, С. С. Наметкина, А. Д. Петрова, Б. А. Казанского, Н. М. Караваева, А. Ф. Добрянского, М. С. Немцова, Я. Т. Эйдуса, А. В. Фроста, Д. И. Орочко, В. И. Каржева, Б. Н. Долгова, А. Н. Башкирова, А. В. Лозового и большого числа других исследователей связаны с многочисленными открытиями, лежащими в основе процессов получения искусственного жидкого топлива.

Большие работы в области деструктивной гидрогенизации и синтеза из окиси углерода и водорода принадлежат Бергиусу, Крауху, Пиру, Гордону, Сторчу, Ф. Фишеру, Тропшу и другим зарубежным исследователям.

За шесть лет с момента первого издания книги «Искусственное жидкое топливо» проведено много новых исследований, и наши знания в области деструктивной гидрогенизации и синтеза значительно расширились.

Особенно много работ проводится в части изучения механизма процессов, разработки новых, более совершенных схем гидрогенизации и катализаторов, разработки новых процессов синтеза с применением железных катализаторов и т. д.

Автор собрал и обработал опубликованные в последние годы материалы по этим вопросам и в значительной мере переработал первое издание книги, дополнив ее новым материалом.

Учитывая поставленную задачу — создать учебное пособие для студентов, специализирующихся в области искусственного жидкого топлива, и предъявляемые в настоящее время требования к учебной литературе, автор изложил материал более сжато (в одной книге вместо двух первого издания), опустил рассмотрение таких вопросов, как производство водорода, производство синтез-газа, сократил раздел очистки газов от минеральных сернистых соединений и некоторые другие, которые достаточно подробно освещены в соответствующих учебниках и учебных пособиях.

Примеры расчетов по деструктивной гидрогенизации выполнены кандидатом технических наук Н. Б. Пинягиным, а по процессу синтеза — инженером-технологом В. Н. Кулаковым. Глава XXIV «Синтез-газ и его очистка» составлена кандидатом технических наук Г. О. Нусиновым.

Автор будет признателен и учет указания о недостатках и ценные замечания, которые поступят от читателей.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ТОПЛИВ

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИЙ ПРИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ РЕАКЦИЙ

Процесс гидрогенизации протекает при высокой температуре ($380-550^{\circ}$), высоком давлении водорода ($200-700$ ат), в присутствии специальных сероустойчивых катализаторов и в зависимости от глубины превращения сырья может быть направлен в сторону получения только моторных топлив (бензина, дизельного топлива и т. п.), либо моторных топлив и различных ценных химических продуктов для дальнейшего синтеза.

Из различных смол и нефтяных остатков получается моторного топлива $70-80\%$, газообразных углеводородов $23-18\%$ и воды реакции $7,0-2,0\%$. При гидрогенизации углей выход бензина достигает 55% , газообразных углеводородов получается около 30% , воды до 10% и непрореагировавшего остатка угля около 5% .

В случае гидрогенизации (в три ступени) жидких высокомолекулярных продуктов — смол, мазута и т. п. — в первой ступени (жидкофазная гидрогенизация) протекают процессы гидрирования, изомеризации, расщепления, с одновременным частичным удалением из соединений, содержащих кислород, азот или серу, этих элементов в виде воды, аммиака и сероводорода и одновременным образованием соответствующих углеводородов. Указанные процессы полностью не заканчиваются в первой ступени, но протекают настолько глубоко, что позволяют получать значительное количество более богатого водородом продукта, так называемую широкую фракцию, пригодную для переработки в бензин. Эта переработка осуществляется в дальнейших ступенях процесса.

Твердое горючее ископаемое — уголь — состоит из высокомолекулярных соединений. Характер исходного материнского вещества и различные превращения, которым оно подвергалось в течение длительных геологических периодов, привели к большому

разнообразие твердых горючих ископаемых, обладающих различными химическими и физическими свойствами. В первой ступени гидрогенизации углей, протекающей в том же направлении и с тем же конечным результатом, как и гидрогенизация жидких высококипящих веществ, сначала происходит процесс термического растворения угля. Собственно процессу гидрогенизации подвергается не уголь, а растворенное и диспергированное в растворителе вещество угля. Гидрогенизация угольного раствора также приводит к получению широкой фракции, более богатой водородом.

Процесс гидрогенизации высокомолекулярных соединений можно рассматривать как совокупность ряда параллельных и последовательных реакций: 1) гидрирования (присоединения водорода) к алкенам, ароматическим веществам и веществам, содержащим кислород, азот и серу; 2) изомеризации; 3) расщепления высокомолекулярных соединений; 4) деструктивного гидрирования, т. е. реакций расщепления, сопровождающихся одновременно присоединением водорода; 5) деполимеризации.

Так как процесс гидрогенизации ведется при постоянном избытке водорода, то все свободные связи, образующиеся в результате расщепления молекул, насыщаются водородом. Вследствие этого конечные продукты гидрогенизации бедны ненасыщенными соединениями.

Роль процесса присоединения водорода при гидрогенизации выявляется при сопоставлении приведенного в табл. I содержания «свободного водорода»¹ в исходном сырье и в конечном продукте — бензине. Данные этой таблицы показывают, что разница в содержании водорода возрастает по мере перехода от бензина к нефти, богхеду, бурому и каменному углю, т. е. чем больше содержание кислорода в исходном веществе, тем меньше в нем содержится свободного водорода и тем больше водорода нужно присоединить в процессе гидрогенизации. Так, если для превращения каменного угля в бензин потребуется на 100 г углерода присоединить 6,5 моля или 146 л водорода, то для превращения буроугольной смолы потребуется только около 61,5 л водорода (на 100 г углерода); наименьшее количество водорода нужно присоединить при гидрогенизации нефти, буроугольных смол и горючих ископаемых с высоким содержанием свободного водорода.

В начальной стадии процесса гидрогенизации без дополнительного гидрирования возможно расщепление только высокомолекулярных соединений — алканов, алкенов и цикланов. Все

¹ Под «свободным водородом» понимается то количество его, которое приходится на 100 г содержащегося в веществе углерода, за вычетом водорода, затрачиваемого на образование воды, аммиака и сероводорода.

Таблица 1

Содержание свободного водорода в различном исходном сырье и бензине

Наименование	Содержание свободного водорода, г/100 г углерода
Бензин	16,8—17,5
Нефти ¹	12,2—16,0
Балхашит	12,5
Асфальтит	11,6
Естественные смолы:	
копал	11,8
канифоль	10,4
Богхед	10,5
Споры	9,8
Буроугольные смолы полукоксования	11,7
Каменноугольная смола полукоксования	7,6
Каменный уголь ²	4,0—4,4
Бурый уголь	4,1—4,3
Торф	3,2
Древесина	1,9

¹ Бедные и богатые водородом.

² По выходу летучих соответствует маркам Д, Г и ПЖ.

остальные соединения, более бедные водородом, либо будут расщепляться с образованием больших количеств газа и продуктов полимеризации и конденсации, либо расщепление их при температуре 425° практически не происходит, как это видно из данных табл. 2. Учитывая значительную разницу в величинах энергии связей С—С и С—Н алканов и ароматических углеводородов, можно предполагать, что ароматические соединения более термостойки.

Однако полного расщепления высокомолекулярных алканов, алкенов и цикланов на легкокипящие углеводороды без образования продуктов полимеризации и конденсации (карбоидов) невозможно достигнуть без введения добавочного количества водорода.

Следовательно, из таких веществ, как, например, нефть, смолы и т. п., которые условно рассматриваются как смеси отдельных групп соединений (алканов, алкенов, цикланов, ароматических, кислородных, азотистых и сернистых соединений), при расщеплении их без дополнительного присоединения водорода, т. е. при крекинге, будет получаться значительное количество крекинг-остатка, продуктов конденсации (карбоидов) и газа. Приведенные в табл. 3 данные по крекингу грозненского парафинистого и сураханского мазутов, а также сланцевой смолы показывают, что полное превращение их в бензин при крекинге,

Таблица 2

Крекинг индивидуальных углеводородов при 425° и продолжительности 60 мин.

(по Тиличеву)

Наименование углеводорода	Содержание свободного водорода, г/100 г углерода	Выходы продуктов крекинга, %		
		жидкие продукты разложения	газ + потери	продукты полимеризации
Насыщенные углеводороды:				
декан	18,2	18,2		9,3
додекан	18,1	15,5	2,8	11,7
гексадекан	17,9	16,7	3,5	11,2
Ненасыщенные углеводороды:				
каприлен	16,8	10,9	11,3	—
гексадецилен	16,7	19,6	5,2	27,2
Ароматические углеводороды:				
нафталин	6,7	—	1,5 ¹	—

¹ Нафталин является более термически стойким углеводородом, чем алканы. При 500° и продолжительности опыта 361 мин. количество превращенного нафталина составляет 2,1%; при этом жидкие продукты не образуются, а выход газа + потери составляет 1,5%.

Если принять за единицу время, потребное для превращения при крекинге десяти процентов нормального додекана при 500° С, то для нафталина эта величина выражается цифрой 20 555.

Таблица 3

Выходы продуктов при крекинге нефтяных продуктов

(по Тиличеву)

Наименование сырья	Содержание свободного водорода, г/100 г углерода	Выходы, % от сырья		
		бензин	кокс	газ + потери
Грозненский парафинистый мазут	—	52	24	24
Сураханский мазут	—	54	20	26
Сланцевая смола (эстонская)	10,6	42 ¹	35	23

¹ В том числе 13% фракций, кипящих выше 200°.

т. е. без введения дополнительно водорода извне, невозможно. При крекинге наблюдаются высокие выходы газа и кокса, в то время как при гидрогенизации мазут полностью превращается в бензин и газ с выходом от сырья: бензина — 70—75 % и газа 30—25 %.

Широкая фракция типа газойля, образующаяся в первой ступени процесса гидрогенизации, несколько отличается от бензина по содержанию водорода, но и величины молекул газойля и бензина также различны — соотношение между ними равно 2 : 1. Следовательно, необходимо дополнительное расщепление газойля для превращения его в бензин, что и делается в последующих ступенях в присутствии достаточного избытка водорода с тем, чтобы образующиеся ненасыщенные соединения могли с достаточной полнотой гидрироваться.

Таким образом, с некоторым допущением гидрогенизация может рассматриваться как процесс крекинга, протекающий под давлением водорода.

Крекинг высокомолекулярных веществ представляет сложный комплекс одновременно протекающих разнообразных параллельных и последовательных реакций. Основными реакциями, протекающими при процессе крекинга, являются расщепление, полимеризация, конденсация и дегидрирование¹. Реакции конденсации и полимеризации приводят к образованию продуктов уплотнения. Поэтому в процессе крекинга идет образование карбонидов (кокса), количество которых зависит от условий процесса, глубины крекинга и т. п.

Детально химизм крекинга освещен в соответствующих специальных руководствах и монографиях². Здесь будут очень кратко рассмотрены лишь некоторые положения процесса крекинга.

Реакции, протекающие при термическом расщеплении углеводородов, обычно делят на первичные и вторичные.

К первичным реакциям относят превращения исходных продуктов независимо от того, находятся ли в равновесии продукты реакции с исходным веществом, или распад прошел необратимо с образованием осколков вещества.

Под вторичными реакциями понимают те превращения, которым подвергаются продукты первичного распада, реагируя между собой или вступая в реакцию с исходным продуктом.

К первичным реакциям относятся такие, при которых происходит разрыв связей С—С и С—Н.

Теплоты образования связей, приведенные в табл. 4, позволяют сделать вывод, что разрыв связи С—С более вероятен

¹ Дегидрирование возможно только для цикланов и низших алканов.

² Например, М. Д. Тиличев. Химия крекинга, Гостоптехиздат, 1941.

в алифатическом углеводороде, чем в ароматическом, так как теплоты образования связи $C_{ал}-C_{ал}$ меньше, чем теплоты образования связи $C_{ар}-C_{ар}$.

Таблица 4

Теплоты образования связей в углеводородах (кал/мол).

Связь	Теплота образования связи
$C_{ал}-C_{ал}$	71,1
$C_{ал}-C_{ар}$	79,4
$C_{ар}-C_{ар}$	97,2
$C=C$	101,0
$C\equiv C$	128,0
$H-H$	103,0
$C_{ал}-H$	93,6
$C_{ар}-H$	101,7

Примечание. Связь $C-C$ в алифатическом углеводороде обозначена $C_{ал}-C_{ал}$; в ароматическом $C_{ар}-C_{ар}$.

Наиболее трудно поддается разрыву тройная связь: ацетилен, как известно, устойчив при высокой температуре.

Теплоты образования связи $C-H$ показывают, что при расщеплении молекулы наиболее вероятным местом разрыва всегда будет связь $C-C$, а не $C-H$. Разрыв связи $C_{ал}-H$, т. е. отщепление водорода при крекинге, или, иначе, дегидрогенизация алканов в алкены по общему уравнению $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2$, является реакцией, равновесие которой зависит от температуры.

Из учения о химическом равновесии следует, что реакции протекают в сторону уменьшения свободной энергии. Изменение свободной энергии, которое совершается в результате реакции, связано с константой равновесия (K_p) следующим соотношением:

$$K_p = -\frac{\Delta F}{RT} \quad \text{или} \quad \lg K_p = -\frac{\Delta F}{4,573 T},$$

где ΔF — изменение свободной энергии;

T — абсолютная температура.

Величина константы K_p указывает на количественное соотношение концентраций реагирующих веществ в состоянии равновесия; это и определяет собой возможность протекания реакции в данном направлении. Чем больше величина K_p , тем глубже протекает реакция. При достаточно большой K_p реакция практически будет протекать до конца. Величина K_p находится в прямой зависимости от отрицательной величины свободной энергии.

Исходя из приведенной зависимости для случаев обратимых реакций, не сопровождающихся побочными процессами превращения в других направлениях, величины максимально возможных выходов могут быть вычислены из закона действующих масс. Расчеты выходов могут быть сделаны приближенно, а для экспериментально изученных реакций — с достаточной точностью.

Константа равновесия K может быть определена на основании экспериментальных данных или приближенно подсчитана по формуле

$$K = -\frac{U_p}{4,57 T} + \sum v \cdot 1,75 \lg T + \sum v \gamma,$$

где U_p — тепловой эффект реакции, *кал/моль*;

$\sum v$ — число молей первоначальных компонентов реакции без числа молей конечных компонентов;

T — абсолютная температура;

$\sum v \gamma$ — сумма условных химических констант начальных компонентов реакции минус такая же сумма для конечных компонентов.

Условная химическая константа вещества — величина постоянная; для водорода она равна 1,6, для метана 2,5, для прочих углеводородов 3.

Термодинамические подсчеты показывают, что основные направления возможного протекания реакций крекинга следующие.

1 Распад алканов, который по мере увеличения молекулярного веса протекает по середине цепи. Для алканов с числом углеродных атомов 2, 3 и 4 наряду с распадом имеет место и реакция дегидрирования.

2. Так как алкены устойчивее алканов, то превращение алканов в алканы возможно, но, повидимому, протекает с малой скоростью. Возможен прямой распад высших алкенов на две молекулы меньшего молекулярного веса.

3. Ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями легко отщепляют боковые цепи в виде алкенов, алканов. Ароматические углеводороды без боковых цепей образуют продукты уплотнения и газообразные углеводороды.

4. Цикланы дегидрируются и реакция практически протекает необратимо. Для цикланов также возможен распад.

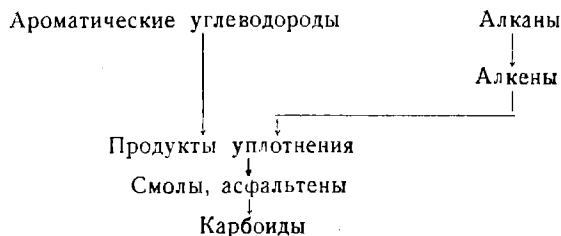
5. Реакции конденсации для ароматических углеводородов возможны как непосредственно друг с другом, так и с алкенами.

6. Гидрирование образующихся в процессе алкенов возможно за счет выделяющегося при крекинге водорода.

По исследованиям М. Д. Тиличеева, основными источниками образования карбоидов при реакциях крекинга являются циклические непредельные соединения и ароматические углеводороды.

Однако дальнейшие исследования в области крекинга конденсированных ароматических углеводородов показали, что они являются термически очень устойчивыми и процесс коксообразования при их крекинге протекает крайне медленно.

В большинстве случаев сырье, поступающее на крекинг, содержит углеводороды всех рядов, а именно: алканы, алкены, цикланы, ароматические углеводороды. Очевидно, присутствие представителей различных рядов углеводородов должно было сказаться на характере реакций уплотнения. Это положение было учтено М. С. Немцовым, который в основу предложенной им схемы образования карбоидов положил конденсацию ароматических углеводородов с алкенами. Эта схема представляется в следующем виде:



и хорошо согласуется с теорией и опытом, являясь наиболее вероятной.

Специфические условия, в которых протекает процесс гидрогенизации, отличают его от обычного крекинг-процесса наличием некоторых реакций, не свойственных термическому крекингу.

Наряду с реакциями разложения и изомеризации в процессе гидрогенизации, как показывают термодинамические расчеты, протекают реакции присоединения водорода (гидрирования) в следующих основных направлениях: 1) гидрирование алкенов; 2) гидрирование ароматических углеводородов; 3) деструктивное гидрирование (сопряженное гидрирование с одновременным расщеплением молекулы).

Обратимся к рассмотрению этих реакций в отдельности. Наиболее полно изучены условия гидрирования этена.

Равновесные концентрации реагирующих веществ для реакции гидрирования этена по уравнению $C_2H_4 (г) + H_2 (г) \rightleftharpoons C_2H_6 (г)$ показывают, что почти полное гидрирование этена может быть достигнуто при температурах 400—450° уже при 0,1 ат, а при 200 ат тот же эффект наблюдается даже при 800°.

Наибольший практический интерес для процесса гидрогенизации представляет гидрирование более высококипящих гомоло-

гов этена и циклических ненасыщенных углеводородов. До настоящего времени экспериментальных работ в этом направлении почти нет.

Выполненные М. С. Немцовым приближенные подсчеты равновесных концентраций алкенов с числом углеродных атомов 8 в зависимости от условий ведения процесса показывают, что с увеличением молекулярного веса углеводорода реакции гидрирования протекают менее полно. Эти данные позволяют считать, что для более полного гидрирования высокомолекулярных алкенов следует вести процесс в случае применения низких давлений водорода при невысоких температурах.

Для алкенов с невысоким молекулярным весом, устойчивых при температурах гидрогенизации, гидрирование практически дойдет до конца даже при невысоких давлениях.

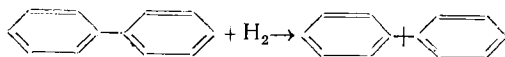
Если для достижения полноты гидрирования алкенов можно применять невысокие давления, то для полного гидрирования ароматического кольца необходимо применение высоких давлений.

Повышение давления до 200—500 ат дает возможность провести гидрирование даже при значительном повышении температуры (400—450°).

Для полиядерных ароматических углеводородов, представляющих наибольший интерес при решении процесса гидрогенизации, отсутствуют как экспериментальные данные, так и сколько-нибудь надежные данные для точных теоретических расчетов.

Следует ожидать, что для полиядерных ароматических углеводородов при одних и тех же условиях глубина гидрирования по сравнению с бензолом будет больше.

Примером реакции деструктивного гидрирования (сопряженный процесс гидрирования с одновременным расщеплением молекулы) является, например, превращение бифенила в бензол в присутствии водорода:



Данные по равновесным концентрациям этих веществ показывают, что при атмосферном давлении и температуре выше 400° количество бифенила может достигать более 10%, но уже при невысоких давлениях водорода равновесие почти полностью сдвигается в сторону превращения в бензол.

Таким образом, гидрирование алкенов и деструктивное гидрирование могут протекать при невысоких давлениях, в то время как для гидрирования ароматических углеводородов требуется применение более высоких давлений водорода. Этот вывод имеет большое практическое значение при решении

вопросов гидрогенизации различных по химическому составу видов сырья.

При крекинге под давлением водорода повышение давления вызывает смещение равновесия в сторону образования насыщенных углеводородов, а следовательно, уменьшения количества тех продуктов, которые вызывают образование карбоидов. Поэтому при гидрогенизации, которая осуществляется в присутствии избытка водорода, разрыв углеводородных цепей, происходящий по месту связи $C-C$, не сопровождается образованием продуктов уплотнения — карбоидов или кокса. Наличие водорода обеспечивает превалирование реакции гидрирования над реакциями уплотнения. Более детальное освещение поведения отдельных групп соединений, являющееся необходимым для понимания процесса гидрогенизации высокомолекулярных соединений, изложено в главе II.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обрядчиков С. Н. Технология нефти, ч. II, под редакцией Д. И. Орочко, Гостоптехиздат, 1952.
2. Наметкин С. С. Химия нефти, ГНТИ, 1939.
3. Немцов М. С. Сборник. Деструктивная гидрогенизация топлив, Госхимтехиздат, 1934.
4. Тиличев М. Д. Химия крекинга, Гостоптехиздат, 1941.
5. Каржев В. И. Труды ВНИГИ, выпуск V, 23, 1953.
6. Введенский А. А. Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, 1949.

ГЛАВА II

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

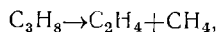
Процессы, происходящие при деструктивной гидрогенизации сложных органических веществ, представителями которых являются смолы, мазут, каменный уголь и т. п., лучше всего можно показать на индивидуальных углеводородах. Поэтому ниже рассматривается поведение отдельных индивидуальных углеводородов в процессе их деструктивной гидрогенизации и кратко в процессе крекинга.

АЛКАНЫ

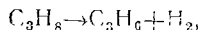
При крекинге низших алканов состав получаемых продуктов довольно хорошо совпадает с данными, вычисленными на основании теории свободных радикалов.

Для этана первой стадией реакции термического распада является дегидрогенизация с образованием этена.

М. Д. Тиличев считает, что около 50 % пропана должно разлагаться в направлении



а 50 % — в направлении



что довольно близко совпадает с результатами, вычисленными по теории свободных радикалов.

Одновременно с этими основными направлениями реакции при крекинге пропана наблюдается образование небольшого количества этана. При 300° дегидрирование пропана практически не происходит. Повышение температуры с 550 до 600° практически мало отражается на составе продуктов крекинга, но при более значительном повышении температуры ход реакции изменяется в сторону дегидрогенизации с образованием пропена и водорода (при определенной глубине разложения пропана). При увеличении глубины разложения пропана (при 560—580°) с 6 до 55 % резко уменьшается содержание этена, пропена и водорода за счет увеличения содержания метана и этана¹.

При высоких температурах в результате крекинга пропана получается до 54 % вес. этена и пропена.

¹ Тиличев М. Д. Углеродный крекинг, Гостоптехиздат, 1941.

² И. Б. Рапопорт.

Для различных направлений термического распада нормального и изобутана в пределах температур 500—600° в качестве средних цифр можно принять данные, приведенные в табл. 5.

Таблица 5

Состав и выход продуктов при разложении
бутанов

Направление реакции	% расщепления	
	<i>n</i> -бутан	изобутан
$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + H_2$. .	10	70
$C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + C_3H_6$. .	60	28
$C_4H_{10} \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$.	30	2
	100	100

Из этих данных видно, что реакция дегидрогенизации для *n*-бутана имеет подчиненное, а для изобутана основное значение. Основная реакция для *n*-бутана идет в направлении образования метана и пропена.

При атмосферном давлении и 650° глубина превращения *n*-бутана равна 82%. В продуктах крекинга содержится до 45,7% вес. алкенов.

Выход алкенов при крекинге изобутана при 650°, давлении 1 ат и времени контакта 20 сек. составляет 28,5% вес., причем 20,1% падает на долю изобутена, а 8,4% на долю пропена.

По мере нарастания молекулярного веса алканов удельный вес реакции дегидрогенизации при крекинге падает.

Углеводороды с пятью и более углеродными атомами при температуре крекинга до 600° распадаются с образованием молекул алкана и алкена меньшего молекулярного веса.

Реакции дегидрогенизации с термодинамической точки зрения являются менее вероятными, чем остальные реакции.

Расщепление углеводорода происходит по связям, более близким к середине цепи.

По данным М. Д. Тиличеева и А. Л. Фейгина в первых стадиях реакции крекинга додекана продукты крекинга состоят из алканов и алкенов, причем алкенов менее 50%. Некоторое снижение содержания алкенов является следствием реакции полимеризации. По мере увеличения глубины крекинга додекана в продуктах реакции увеличивается содержание цикланов.

В общем случае крекинга алканов с пятью и более углеродными атомами в начальной стадии процесса образуются молекулы алкана и алкена меньшего молекулярного веса. По мере увеличения глубины крекинга алканов наблюдается образование цикланов, изоалканов и даже ароматических углеводородов.

Эти углеводороды образуются за счет вторичных реакций, происходящих с алканами, с одной стороны, и алкенами и алканами, с другой стороны.

Реакция крекинга высших нормальных алканов при повышенном давлении, по данным М. Д. Тиличеева, подчиняется первому кинетическому порядку.

Кажущаяся энергия активации реакций крекинга для углеводородов от C_5 до C_{32} составляет 59 000 кал/моль.

Если скорость крекинга пентана при 425° условно принять равной единице, то скорости крекинга отдельных нормальных алканов выражаются следующими цифрами:

Углеводород	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{15}	C_{26}
Относительная скорость крекинга	1	4	9	16	24	32	39	46	72	120

Изоалканы в большинстве менее устойчивы в термическом отношении, чем алканы нормального строения. Однако известно, что при 600° *n*-бутан в термическом отношении более стоек, чем *n*-бутан, а 2-2-диметилпентан при 575° более устойчив, чем *n*-пентан. Поэтому делать какие-нибудь общие выводы в настоящее время не представляется возможным.

На реакции крекинга существенное влияние оказывает присутствие катализатора.

Работами Б. Л. Молдавского, В. И. Каржева, Б. А. Казанского, А. Ф. Плätze и других исследователей установлено, что путем применения соответствующих катализаторов (окись хрома, хромово-медно-фосфорный, платинированный уголь) реакция крекинга отдельных алканов при $400\text{--}550^\circ$ может быть направлена в сторону образования ароматических углеводородов и цикланов.

Циклизация алканов в присутствии катализаторов представляет огромный промышленный интерес и получила большое распространение.

Применение высокого давления водорода при крекинге алканов способствует меньшему образованию непредельных соединений, а следовательно, и меньшей глубине полимеризации.

Продукты, получающиеся при крекинге и при деструктивной гидрогенизации алканов, значительно различаются. В процессе гидрогенизации из-за наличия водорода почти совершенно не протекают реакции полимеризации, вследствие чего не образуются продукты уплотнения, а плотность фракций, кипящих выше 300° , низка и равна приблизительно 0,830, в то время как при крекинге (при тех же условиях) плотность этих фракций равна 1,060.

Элементарный анализ остатка после крекинга показывает содержание углерода 91,8% и водорода 8,2%, а в остатке после гидрогенизации содержится углерода 86,2% и водорода 13,8%. Следовательно, уменьшение содержания водорода в остатке, наблюдающееся при крекинге, в процессе гидрогенизации покрывается за счет введенного в реакцию водорода.

Наконец, жидкие продукты гидрогенизации содержат значительно меньше ненасыщенных углеводородов, чем жидкие продукты крекинга, т. е. происходит гидрирование образующихся непредельных соединений.

В литературе по гидрогенизации алканов отмечается, что в присутствии никелевого катализатора продукты получаются более насыщенными, чем при отсутствии катализатора, даже при повышенном давлении. Полнота гидрирования непредельных углеводородов в процессе гидрогенизации зависит от условий процесса и катализатора.

При гидрогенизации под давлением 200—300 ат уже при 400° происходит расщепление алканов. Скорость распада в значительной степени зависит от длины цепи. Известно, что этан в процессе гидрогенизации даже при 460° в течение 200 час. практически не распадается, в то время как гептан уже при 425° в течение 1 часа распадается на две части, а цетан в среднем на четыре части. Октодекан ($C_{18}H_{38}$) в присутствии MoS_2 в течение 4 час. практически полностью распадается на легкие продукты, выкипающие до 255°. Также легко распадается парафиновое масло (пределы кипения 260—320°) с образованием бензина и газообразных углеводородов.

Кажущаяся энергия активации реакции расщепления составляет около 20 000 кал/моль.

Изоалканы при одинаковых условиях гидрогенизации (температура, давление) расщепляются быстрее, чем алканы. Например, изооктан расщепляется примерно в 20 раз быстрее, чем *n*-гептан, с образованием почти чистого изобутана.

В продуктах гидрогенизации (при низких температурах) *n*-гептана установлено наряду с пропаном присутствие бутана с 50%-ным содержанием изобутана. При более высоких температурах гидрогенизации в продуктах распада *n*-гептана нарастает содержание этана и метана.

По исследованиям Пира, в процессе гидрогенизации расщеплению алканов предшествует их изомеризация, причем предположительно образуется метильная группа в положении 2.

Изоалканы расщепляются непосредственно; расщепление начинается у углеродного атома, более бедного водородом. У данного углеродного атома отщепляется наиболее длинная цепь. Алканы с длинными цепями расщепляются при последовательных реакциях изомеризации и расщепления. В результате протекания реакции изомеризации образующийся при гидроге-

низации бутан содержит больше изомерных соединений, чем это можно было бы ожидать, исходя из термодинамического равновесия между нормальным и изобутаном при температуре расщепления.

Влияние различных катализаторов на крекинг и гидрогенизацию грозненского парафина видно из данных табл. 6. При крекинге парафина во фракциях, кипящих до 300°, содержится 25,3% алкенов и 9,7% цикланов. При гидрогенизации в отсутствие катализаторов происходит частичное гидрирование алкенов и содержание их снижается до 12,1%, т. е. на 52%; частично наблюдается образование цикланов.

Таблица 6

Результаты крекинга и гидрогенизации грозненского парафина

Условия опыта: температура 400°, время нагрева до температуры реакции 130 мин., продолжительность опыта 60 мин., начальное давление водорода в опытах гидрогенизации 80 ат.

(по И. Б. Рапопорту и Н. Миловидовой)

Процессы	Выходы продуктов, % на исходный парафин				Групповой состав фрак- ций, выкипающих до 300°, % на исходный парафин				Плотность всего продукта при 15°
	фракции, выки- пающие			газ + потери	алкены	аромати- ческие	цикланы	алканы	
	до 200°	до 300°	выше 300°						
Крекинг	32,9	27,7	25,4	14,0	25,3	0	9,7	25,6	0,7654
Деструктивная гидрогенизация	37,8	22,8	21,6	17,8	12,1	0,6	14,5	33,4	0,7450
То же с катали- затором MoO ₃	46,5	16,8	23,0	13,7	10,1	1,1	9,9	42,2	0,7356
То же MoS ₃ *	37,7	27,7	19,6	15,0	4,9	0,2	0,2	60,1	0,7312
То же MoS ₃ + +CoS*	44,9	19,2	14,2	21,7	2,1	2,1	9,5	50,4	0,7187
То же ZnCl ₂	27,7	19,7	36,9	15,7	7,8	2,7	3,5	33,4	0,7513
То же AlCl ₃	34,2	18,2	29,2	18,4	8,8	2,1	8,8	32,7	0,7461

* Продолжительность опыта 120 мин.

Наиболее полно проходит гидрирование алкенов в присутствии MoS_3 : во фракциях, кипящих до 300°, содержится только 4,9% алкенов и практически нет ни цикланов, ни ароматических углеводородов.

С катализаторами AlCl_3 , ZnCl_2 и $\text{MoS}_3 + \text{CoS}$ наблюдается не только образование цикланов, но происходит и их дегидрогенизация с образованием небольшого количества ароматических углеводородов и то, как показывают результаты анализа, главным образом в керосиновых фракциях. В отличие от опыта

с MoS_3 опыт со смешанным катализатором ($\text{MoS}_3 + \text{CoS}$) показал значительное образование тех и других. Это отличие в составе конечных продуктов следует отнести за счет специфических свойств смешанного катализатора.

Приведенные исследования позволяют сделать заключение, что при гидрогенизации парафина в зависимости от применяемых катализаторов наряду с алканами образуются и цикланы, которые, частично отщепляя водород, переходят в ароматические углеводороды.

Что касается глубины разложения при гидрогенизации, то при начальном давлении водорода 100 ат, температуре 450° и продолжительности гидрогенизации 30 мин. твердые парафины дают выход бензиновой фракции, выкипающей до 200° , около 55%. Дальнейшее увеличение продолжительности гидрогенизации вызывает уменьшение выхода бензина вследствие его разложения с образованием газов (табл. 7). Поэтому для полного превращения парафина в бензин необходимо проведение процесса гидрогенизации на определенную глубину разложения при постоянном возврате остатка (рисайкл).

Таблица 7

Гидрогенизация парафина при 450° и начальном давлении водорода 100 ат
(по А. Н. Саханову и М. Д. Тиличееву)

Продолжительность процесса, мин.	Выходы фракций, %			Газы ¹ , %	Потери, %
	выкипающей до 200°	выкипающей до 300°	выкипающей выше 300°		
17	26,0	19,5	48,9	7,9	
34	54,6	13,7	6,0	20,2	7,8
61	49,9	7,4	3,5	35,9	5,6
120	50,9	8,6	2,5	38,0	2,3
360	33,8	5,9	3,9	48,5	10,2
718	15,5	3,9	17,6 (включая кокс)	65,3	

¹ Газы включают водород, оставшийся после реакции. Для каждого опыта брали 2,3% по весу водорода от исходного продукта.

НЕНАСЫЩЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (АЛКЕНЫ, АЛКАДИЕНЫ, АЛКИНЫ, ЦИКЛЕНЫ)

Алкены при термическом воздействии склонны к реакциям полимеризации и распада. Для того чтобы направить реакцию в сторону полимеризации алкенов, требуется применение при низких температурах (до 300°) невысоких давлений — до 20 ат, а при высоких температурах ($500\text{—}600^\circ$) необходимо применение высоких давлений — до 150 ат.

Из рассмотрения поведения отдельных углеводородов видно, что гексен в пределах 330—370° под высоким давлением подвергается реакции полимеризации, но при повышении температуры до 390—416° происходит крекинг его с образованием газообразных продуктов.

При температурах крекинга 400—600° наряду с расщеплением алкена в направлении образования двух алкенов меньшего молекулярного веса происходит отщепление алкана с образованием алкадиена. Последний неустойчив и легко вступает в реакции полимеризации с алкенами с образованием цикленов и дальнейшим превращением их в цикланы и ароматические углеводороды.

Исследования термического превращения октена при 425° и повышенном давлении показали, что в газах крекинга наряду с водородом и непредельными соединениями содержатся и метановые углеводороды.

В жидких продуктах крекинга октена, кипящих до 200°, при глубине превращения, равной 36%, содержится от 74 до 94% алкенов и соответственно от 26 до 6% алканов, а при глубине превращения октена, равной 80%, в этих же фракциях содержится только 37—52% алкенов и 63—48% алканов и цикланов. Во фракциях, кипящих в пределах 100—135° и выше, содержится заметное количество цикленов и даже небольшое количество ароматических углеводородов.

Таким образом, крекинг алкенов приводит к образованию алкенов, алканов, цикленов, цикланов и небольших количеств ароматических углеводородов.

Так как при крекинге молекулы алканов расщепляются на молекулы алканов и алкенов, а последние склонны, как уже выше упоминалось, к реакции полимеризации, то наиболее правдоподобно допущение изомеризации алифатических углеводородов через стадию полимеризации алкенов (М. Д. Тиличев).

При гидрировании над Pd, Pt и Ni катализаторами алкены легко присоединяют водород даже при невысокой температуре, переходя в алканы.

С. В. Лебедев при гидрировании этена и его производных над платиновыми катализаторами установил, что по мере замещения водородных атомов в этане радикалами скорость гидрирования падает.

Гидрирование алкенов при атмосферном давлении и температуре 340° над катализатором CrO_3 позволило М. С. Немцову установить, что скорость гидрирования снижается с увеличением числа атомов углерода в молекуле углеводорода. Если для этена относительная скорость гидрирования равна единице, то для нормального октена она равна 0,6. Дальнейшее увеличение числа атомов углерода в молекуле, повидимому, не вызовет значительного уменьшения скорости гидрирования.

Для непредельных соединений, образующихся в процессе гидрогенизации различного сырья, скорость гидрирования предполагается близкой к таковой для октена и вряд ли будет ниже половинной скорости гидрирования этена.

Гидрирование непредельных соединений под давлением водорода, равным 35 ат, при 61°, в присутствии катализатора $\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$ показало, что α -гексен гидрируется быстрее бензола в 300 раз и быстрее циклогексена в два раза.

Алкадиены (по данным А. Д. Петрова с сотр.) при температурах 350° и начальном давлении водорода 50 ат в присутствии смешанного катализатора $\text{MoS}_3 + \text{CuO}$ гидрируются быстрее, чем алкены.

Изучение равновесия реакции гидрирования алкенов показывает, что при 350—500° происходит практически полное гидрирование непредельных соединений при сравнительно низком парциальном давлении водорода. Это позволяет при помощи гидрирования при невысокой температуре и невысоком парциальном давлении водорода очищать бензин от нестабильных алкенов.

При реакции термического крекинга алкенов наблюдается образование продуктов полимеризации этих соединений. Поэтому важно знать относительные скорости термической полимеризации алкенов. Эти данные в сопоставлении с данными по скоростям гидрирования позволяют сделать вывод о поведении алкенов в процессе гидрогенизации.

Исследования М. С. Немцова показали, что если для этена скорость реакции гомогенной термополимеризации равна 1,0, то для смеси пентенов она составляет 0,11, для октена-2 равна 0,08, а для 3-метил-пентен-2 (и других изомеров) равна 0,05. Сопоставление этих данных с приведенными выше скоростями гидрирования алкенов позволяет считать, что при соответствующей температуре и активном катализаторе под давлением водорода реакции гидрирования будут иметь преобладающее значение для алкенов с большим молекулярным весом. Поэтому в высококипящих продуктах гидрогенизации алкены в присутствии катализатора и под высоким давлением водорода будут преимущественно гидрироваться.

В процессе гидрогенизации, как показывают термодинамические данные, возможна также циклизация алкенов.

Таким образом, алкены в процессе гидрогенизации под давлением водорода в присутствии активных катализаторов гидрируются в алканы, которые подвергаются реакциям расщепления. Одновременно может иметь место реакция циклизации с образованием цикланов. Реакция полимеризации при нормальном процессе гидрогенизации не должна иметь места.

Процесс гидрогенизации углеводородов, имеющих тройные связи, почти не изучался. Гидрирование ацетиленов при 170° над Ni катализатором под невысоким давлением водорода с добав-

кой азота показало, что повышение давления водорода оказывает положительное действие на реакцию гидрирования. В зависимости от концентрации водорода и ацетилен реакция может быть направлена либо в сторону гидрирования в этан, либо в сторону полимеризации, с получением жидких продуктов.

В заключение этого раздела следует очень кратко остановиться на цикленах. Последние под давлением водорода гидрируются в цикланы. В зависимости от структуры углеводорода, катализаторов и условий процесса скорости реакции гидрирования различны; так, например, циклопентен гидрируется над $Ni + Al_2O_3$ катализатором при давлении водорода 35 ат и температуре 40—80° в 2—3 раза быстрее, чем циклогексен, а циклогексен в 150 раз быстрее бензола. Местонахождение метильной группы в циклогексене может оказывать тормозящее действие. Установлено, что 1-метилциклогексен-1 гидрируется в 30 раз медленнее, чем циклогексен, а метильная группа, находящаяся в циклогексене в положении 3, не оказывает влияния на скорость гидрирования. Таким образом, циклогексен и 1-метилциклогексен-3 гидрируются с одинаковой скоростью.

Гидрогенизация циклогексена над MoS_2 при 400° и начальном давлении водорода 140 ат дает в конечном продукте около 60 % циклогексана, 30 % метилциклопентана и 10 % продуктов полимеризации.

Таким образом, циклены при гидрогенизации присоединяют водород, превращаясь в цикланы, которые затем расщепляются. Параллельно с реакцией гидрирования протекает распад цикленов и в очень небольшой степени реакции полимеризации.

ЦИКЛАНЫ

Поведение цикланов в процессе крекинга можно проследить на отдельных представителях этой группы углеводородов.

Циклопропан при крекинге размыкает кольцо с образованием пропена, а метилциклопропан превращается в изобутен. Крекинг циклопентана при 600—700° приводит к образованию в газах до 70 % объемн. непредельных соединений (этен, пропен, бутен), около 20 % водорода, около 7 % алканов, 1 % алкадиенов, 2,7 % ацетилен и 0,3 % изобутена. Крекинг метилциклопентана при 600—650° дает газы с содержанием 46—48 % алкенов (этен, пропен и бутен), около 26 % алканов и около 22 % водорода.

При крекинге циклогексана и его гомологов происходит главным образом распад кольца и образование низкомолекулярных алкенов и алкадиенов. Ароматические углеводороды образуются лишь в небольших количествах.

При крекинге декалина высокая температура и низкое давление способствуют реакциям расщепления; низкая температура и высокое давление способствуют реакциям конденсации.

В жидких продуктах крекинга декалина как без давления,

так и под давлением содержатся алканы, алкены, ароматические углеводороды и цикланы.

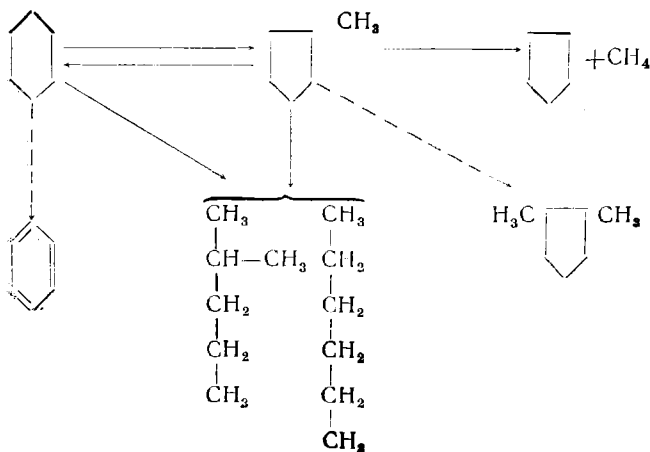
Удельный вес различных направлений реакций крекинга декалина под давлением в зависимости от глубины превращения декалина (от 18 до 90%) колеблется: реакции, связанные с разрывом кольца, составляют от 44 до 58%, реакции, связанные с дегидрогенизацией, — от 10 до 22% и реакции, направленные в сторону конденсации, — от 46 до 20%.

Тетралин при реакциях крекинга подвергается реакциям дегидрогенизации и расщеплению тетраметиленовой цепочки. С увеличением температуры крекинга возрастает глубина реакции дегидрогенизации. Так, например, при 650° выход нафталина составляет 75%.

При реакции крекинга образуются значительные количества карбондов (кокса).

Реакция крекинга тетралина под давлением при 450° протекает на 45% в направлении разрыва тетраметиленового кольца, на 34% в направлении дегидрогенизации и на 21% в направлении уплотнения. Низкокипящие фракции состоят главным образом из гомологов бензола. Следовательно, крекинг цикланов с шестью и более углеродными атомами приводит к разрыву метиленового кольца с образованием низкокипящих продуктов, к дегидрогенизации и к образованию продуктов уплотнения.

При гидрогенизации гексаметиленовых углеводородов над различными катализаторами и при различных условиях (температура, давление и продолжительность) наблюдается раскрытие кольца (дециклизация) с образованием низкокипящих углеводородов различного молекулярного веса, изомеризация и в малой степени дегидрирование. Реакции полимеризации и конденсации отсутствуют. Например, для циклогексана эти реакции представляются в следующем виде:



При 450 и 500° и давлении водорода до 100 ат в присутствии двухсернистого молибдена и сернистых молибденово-кобальтовых катализаторов, как показали Е. И. Прокопец и А. Н. Филаретов, циклогексан претерпевает изомеризацию в метилциклопентан. При 500° эта реакция протекает с большим выходом метилциклопентана. В отсутствие катализаторов эта реакция протекает весьма слабо.

Метилциклопентан при 500° в присутствии сернистых молибденово-кобальтовых катализаторов частично превращается в циклогексан, т. е. при этом происходит расширение кольца.

С сернисто-молибденово-кобальтовым катализатором наблюдается наибольший выход продуктов изомеризации и реакция изомеризации начинается при более низкой температуре (380—400°).

Наряду с изомеризацией происходит метилирование либо циклогексана в метилциклогексан, либо метилциклопентана в диметилциклопентан.

Метилциклогексан при 400° и рабочем давлении 350 ат при продолжительности 26 час. в присутствии MoS_2 превращается в 1,2-, 1,3-диметилциклопентаны и этилциклопентан, а образующиеся алканы имеют изостроение.

1, 3, 5-триметилциклогексан при гидрогенизации под начальным давлением водорода 140 ат при температуре 400° в течение 26 час. дает большое количество газа, а жидкие углеводороды, выход которых составляет около 50 %, перегоняются на 80 % до 125°. В легкой фракции содержится около 48 % пентаметиленовых углеводородов и 44 % алканов. В присутствии же никелевых катализаторов одной из основных реакций является дегидрогенизация гексаметиленовых углеводородов; реакции изомеризации протекают в незначительной степени.

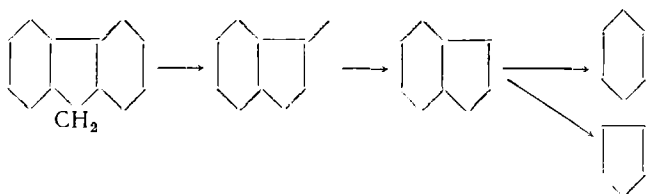
Из двукольчатых, сполна гидрированных углеводородов изучено поведение декалина под высоким давлением водорода в присутствии никелевого катализатора при температуре 450°. При этом большая часть декалина не изменяется; в продуктах реакции наблюдается образование циклогексана и его гомологов, а газ содержит метан.

В присутствии молибденовокислого аммония, высаженного на древесном угле, и без катализатора декалин до 400° стоек, при 450° образуется уже 11 % углеводородов, выкипающих до 160°, а при 500° около 50 % декалина превращается в газообразные продукты; 65 % получающихся при этой температуре жидких продуктов перегоняется до 100°. По данным отдельных исследователей декалин менее устойчив, чем тетралин. Исследованные низкокипящие жидкие продукты содержат циклопентан, метилциклопентан, циклогексан, метилциклогексан и следы *n*-гексана, т. е. в процессе гидрогенизации декалина образуются цикланы и следы алканов, а в газах — алканы.

Тетралин при температуре выше 400° распадается с образованием главным образом гомологов бензола (см. раздел «Ароматические углеводороды»).

Из многокольчатых конденсированных нафтенов изучено поведение пергидрофлуорена и пергидроаценафтена. В процессе гидрогенизации в продуктах распада пергидрофлуорена и пергидроаценафтена были обнаружены, повидимому, смесь циклопентана с циклогексаном, моноциклические нафены и производные пергидридена (бициклические нафены).

Расщепление для одного из них представляется в следующем виде:



Следует особо отметить возможность протекания реакции изомеризации в процессе гидрогенизации в присутствии молибденовых и молибденово-кобальтовых катализаторов. Так, установлена изомеризация циклогексана в метилциклопентан, симметричного октогидроантрацена в симметричный октогидрофенантрен, симметричного октогидроантрацена в несимметричный октогидроантрацен и т. п.

Рассмотренные выше данные показывают, что в процессе гидрогенизации цикланов наблюдается изомеризация, раскрытие кольца с образованием низкокипящих углеводородов, дециклизация с образованием алканов. При наличии цикланов с боковыми цепями последние отщепляются, а в основной массе идут реакции распада, изомеризации, дециклизации с образованием изоалканов и нормальных алканов. В зависимости от условий процесса не исключено в некоторой части протекание реакций де-гидрогенизации.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Ароматические углеводороды без боковых цепей являются термически довольно прочными соединениями. Например, бензол при нагревании только выше 600° образует небольшое количество дифенила.

Изучение реакции крекинга нафталина, фенантрена и антрацена показало, что газы крекинга состоят из водорода (70—90%) и алканов, а оставшиеся твердые вещества являются высококипящими продуктами. В этих продуктах найдены неизменными исходные вещества и продукты конденсации (уплотнения).

Действительно, в продуктах крекинга нафталина установлено присутствие 2,2-динафтила и, возможно, 1,2-динафтила. Газообразные продукты крекинга нафталина содержат значительное количество алканов — от 34 до 71 % объемн. и от 48 до 66 % объемн. водорода. В газообразных продуктах крекинга фенантрена содержится меньше алканов — от 14 до 59 % объемн. и водорода от 40 до 83 % объемн. Продукты крекинга антрацена содержат только около 3 % алканов, а водорода около 94 %.

Содержание в газах крекинга алканов может быть объяснено только разрушением ароматического ядра с образованием осколков в виде $\text{CH}\equiv$ и $-\text{CH}=\text{CH}-$, которые гидрируются водородом. Результаты подсчета показывают, что при крекинге нафталина разрушается только 4—9 %, а при крекинге фенантрена 2 % общего количества превращенного углеводорода. Таким образом, основной реакцией при крекинге ароматических углеводородов без боковых цепей является реакция конденсации.

Несколько иначе ведет себя дифенил. При крекинге его наряду с продуктами конденсации получается до 23 % (в зависимости от глубины разложения) низших ароматических углеводородов, главным образом бензола.

Рассматривая механизм реакции крекинга простейших алкилбензолов с точки зрения теории свободных радикалов и вычислив величины энергии активации для возможных реакций радикалов фенила и метила с толуолом, М. Д. Тиличев приходит к выводу, что наименьшая величина энергии активации наблюдается при отрыве водородного атома от метильной группы толуола (энергия активации 12 кал).

Это дает право считать, что вероятность реакции отрыва водорода от ароматического ядра меньше, чем вероятность отрыва водорода от метильной группы.

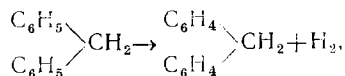
Поэтому при крекинге толуола образуется дибензил $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, а не дитоллил $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

Исследования крекинга алкилбензолов при 600—650° показали, что бензол образуется только из углеводородов, имеющих фенильную группу, связанную с третичным углеродным атомом (изопропилбензол). Углеводороды с фенилом, связанным с первичным или вторичным углеродным атомом, дают в продуктах крекинга следы бензола; при этом образуются главным образом гомологи толуола. Образование продуктов конденсации при крекинге алкилбензолов, повидимому, происходит по тому же принципу, что и при крекинге толуола, т. е. за счет боковой цепи, а не за счет непосредственного соединения друг с другом бензольных ядер.

При крекинге α - и β -метилнафталинов под давлением получалось соответственно 46 и 21 % нафталина и 48 и 71 % высококипящих продуктов. Ввиду того, что нафталин является более

стойким при высокой температуре, надо ожидать, что при крекинге диметилнафталина будет образовываться небольшое количество метилнафталинов. Действительно, опыты подтвердили, что при крекинге 1,6- и 2,6-диметилнафталинов образуется соответственно 15 и 7% метилнафталина.

Из дифенилметана при крекинге получают бензол и толуол, а в газах крекинга содержится водород, что указывает на наличие реакции конденсации. Вероятным продуктом конденсации является флуорен



однако Тиличеву выделить его не удалось.

При крекинге трифенилметана основными являются продукты конденсации, т. е. введение еще одной фенильной группы в метиленовую группу при реакциях крекинга сдвигает направление реакции в сторону образования продуктов конденсации.

Константы скорости крекинга ароматических углеводородов, вычисленные Тиличевым, показывают, что наибольшей термической устойчивостью обладает нафталин, который при 500° остается почти неизменным. Если скорость крекинга нафталина при 500° принять равной 1, то скорость крекинга фенантрена при этой же температуре выразится цифрой 94.

Наиболее термически стойкими углеводородами являются углеводороды, содержащие связь $\text{C}_{ар}-\text{C}_{ар}$, затем следуют углеводороды, содержащие связь $\text{C}_{ар}-\text{C}_{ал}$, которые менее термостойки, и, наконец, наименее термостойкими являются углеводороды, имеющие одну или несколько связей $\text{C}_{ал}-\text{C}_{ал}$ (цимол).

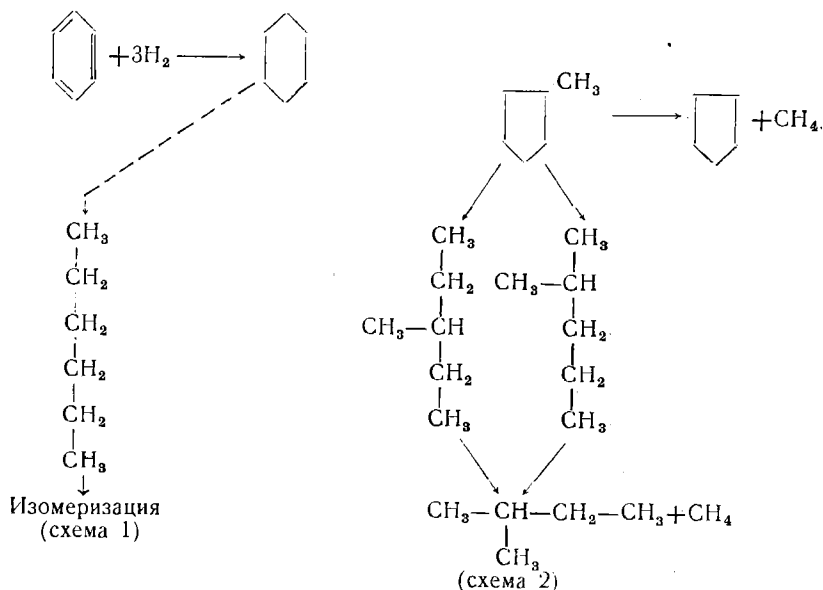
Из изложенного следует, что ароматические углеводороды при крекинге дают главным образом продукты конденсации; низкокипящие продукты расщепления образуются лишь в очень небольших количествах.

Совершенно иначе ведут себя представители углеводородов этого класса в процессе деструктивной гидрогенизации: в присутствии катализаторов под давлением водорода многоядерные ароматические углеводороды при температурах до 450° вначале присоединяют водород, образуя соответствующие продукты гидрирования — гидриды, которые в процессе гидрогенизации распадаются с образованием главным образом гомологов ряда бензола и его гидридов. Это подтверждается рядом проведенных исследований.

Ароматические углеводороды в процессе деструктивной гидрогенизации практически не подвергаются конденсации. При нагревании бензола под давлением водорода получают лишь ничтожные следы дифенила. Еще ранее было установлено, что

бензол, очищенный от сернистых соединений, в присутствии никелевого катализатора легко гидрируется в циклогексан.

Подробно была изучена гидрогенизация бензола с катализатором MoS_2 на каолине при 450° , давлении 200 ат и молярном соотношении C_6H_6 и H_2 , равном 1:47. Время контактирования 1,6 мин. Выход циклогексана составлял около 90%. Исследование полученных несulfурирующихся продуктов позволило доказать, что наряду с циклогексаном при этих условиях образуется метилциклопентан, циклопентан, изогексан и изопентан. Образование изоалканов можно допустить либо за счет изомеризации нормальных алканов, получаемых при раскрытии молекулы циклогексана (схема 1), либо за счет изомеризации циклогексана в метилциклопентан и последующего раскрытия его кольца (схема 2):



Гидрогенизация бензола над катализатором, высаженным на каолине (соотношение 1:1), под давлением водорода 200 ат показала, что с повышением парциального давления бензола и понижением температуры до $290\text{--}360^\circ$ резко возрастает образование высококипящих цикланов C_7H_{14} (либо метилциклогексана, либо диметилциклопентана) и бициклических цикланов $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$, являющихся, повидимому, смесью дициклогексила с продуктами его изомеризации.

Гидрирование толуола в присутствии катализаторов под давлением водорода протекает легко с образованием метилциклогексана. При более высоких температурах (порядка $450\text{--}470^\circ$),

удается даже из технического толуола над такими катализаторами, как молибдат цинка и сернистый молибден, получить метилциклогексан.

При повышенных температурах гидрирование толуола под давлением в присутствии MoS_2 имеет порядок реакции, близкий к нулевому относительно толуола.

До 460° температурная зависимость скоростей гидрирования при давлении 50—250 ат может быть приближенно определена по эмпирическому уравнению

$$\lg K = 6,87 + \lg \left(P_{\text{H}_2} \cdot \frac{273}{T} \right) - \frac{5058}{T}.$$

Введение в молекулу бензола метильных радикалов снижает скорость гидрирования; например, по данным М. К. Дьяковой и А. В. Лозового, в присутствии катализатора $\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$ при давлении 35 ат и температурах 200—220° толуол гидрируется в два раза, *о*-, *м*-, *р*-ксилолы в 3,2—4,3 раза, а мезитилен в 10 раз медленнее бензола.

Введение пяти метильных радикалов в ядро бензола замедлило скорость реакции гидрирования по сравнению с бензолом в 200 раз.

Продукты гидрогенизации бензола, толуола и этилбензола над катализатором MoS_3 при 470° и начальном давлении водорода 140 ат, по исследованиям П. В. Пучкова, содержат около 33% гексаметиленовых, около 57% пентаметиленовых углеводородов и около 10% алканов.

В процессе гидрогенизации реакция изомеризации циклогексан $\rightleftharpoons$ метилциклопентан является обратимой.

В более поздних работах показано, что бензол в присутствии сернистого вольфрама при температуре 322° и давлении 200 ат на 99% гидрируется в циклогексан, а при температуре 408° и при давлении 250 ат последний на 90% превращается в метилциклопентан. При более высоких температурах (460°) над этим же катализатором наблюдается протекание реакции дегидрирования.

В процессе гидрогенизации скорость отрыва боковой цепи и место ее разрыва зависят от давления водорода.

По данным М. С. Немцова, скорость отщепления боковой цепи возрастает по мере ее увеличения.

В табл. 8 приведены данные об относительной прочности связей в боковых цепях монозамещенных гомологов бензола.

Как видно из этих данных, водород под давлением оказывает некоторое специфическое действие на прочность некоторых связей; например, в этилбензоле и пропилбензоле усиливается β -связь (по сравнению с ее стойкостью при крекинг-процессе). В бутилбензоле относительная прочность связей при процессах гидрогенизации и крекинга примерно одинакова.

Таблица 8

Относительная прочность связей в боковых цепях монозамещенных гомологов бензола при 400—500° (за единицу принята прочность α -связи)
(по данным М. С. Немцова)

Связь	Наименование процесса	Углеводороды		
		этилбензол	пропилбензол	бутилбензол
α	Крекинг	1,0	1,0	1,0
β	"	1,3	0,1	0,1
γ	"	—	1,1	0,1
α	Гидрогенизация (гомогенный процесс)	1,0	1,0	1,0
β	То же	7,7	0,9	0,05
γ	"	—	1,1	0,08
δ	"	—	—	0,08

Таким образом, рассмотрение приведенных данных показывает, что при гидрогенизации бензола и его гомологов происходит отщепление боковых цепей, причем длинные боковые цепи отщепляются при более низких температурах. Реакции расщепления ароматического кольца отсутствуют. Как показывают термодинамические подсчеты, реакции уплотнения отсутствуют. Основной реакцией является реакция гидрирования ароматического кольца.

Расщеплению подвергаются гидропроизводные (гидриры), причем реакция изомеризации, повидимому, предшествует реакции расщепления.

Поведение в процессе гидрогенизации ароматических углеводородов с конденсированными кольцами представляет наибольший интерес, так как многочисленные высокомолекулярные вещества состоят из конденсированных кольчатых соединений с различной степенью насыщенности водородом. Наиболее полно изучено поведение нафталина.

Гидрирование нафталина в тетралин или декалин при невысоком давлении в технике осуществляется над никелевым катализатором с предварительной тщательной очисткой нафталина от сернистых соединений металлическим натрием. Гидрирование технического нафталина в те же продукты без очистки от сернистых соединений может быть осуществлено при высоком давлении (200 ат) над сернисто-молибденовыми катализаторами.

Нафталин под давлением водорода 80—100 ат также легко превращается в присутствии сплавных катализаторов Ni—Al, Ni—Co—Al в тетралин с выходом последнего 85—90 %.

Интересным результатом этих исследований является то, что сплавные катализаторы менее подвержены действию сернистых соединений. Так, добавка до 0,4 % тиофена к нафталину при его гидрировании в тетралин не оказывает заметного влияния на активность сплавного катализатора и не снижает выхода конечного продукта.

Гидрирование нафталина в присутствии катализаторов: 1) MoO_3 , 2) MoO_3 с добавкой 4% серы и 3) MoO_3 с добавкой селена, показало, что с одним лишь MoO_3 процесс протекает только на 2%, в то время как при добавке к MoO_3 серы выход продуктов гидрирования равен 89,6%. Еще более эффективна оказалась добавка к MoO_3 селена — при этом выход продуктов гидрирования достигал 97,6%.

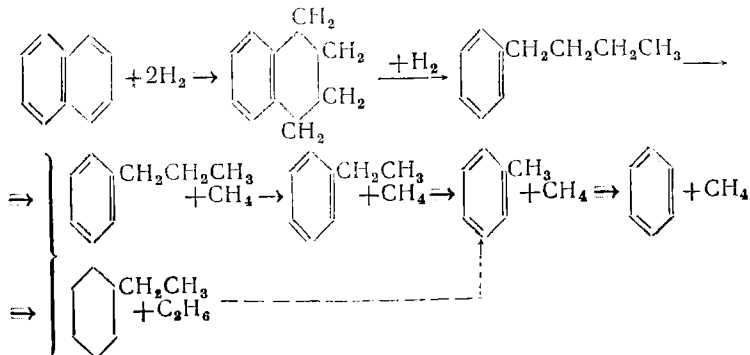
Изменение условий гидрирования нафталина (в автоклаве) влияет на состав получаемых продуктов. Применение высоких давлений в присутствии молибденовых катализаторов позволяет получать повышенные выходы декалина при более низких температурах.

Исследование продуктов гидрирования нафталина при низких температурах (до 350°) под давлением до 200 ат в присутствии сернистых молибденовых катализаторов показало, что при этих температурных условиях получается транс-форма декалина. Наряду с этим происходит изомеризация декалина с образованием углеводорода с пятичленным циклом, повидимому, строения



В присутствии трехсернистого молибдена при высоком давлении водорода, по наблюдениям Е. И. Прокопца, тетралин при температурах до $350\text{--}370^\circ$ превращается в транс-форму. Точно так же и цис-изомер декалина в этих же условиях легко превращается в транс-изомер.

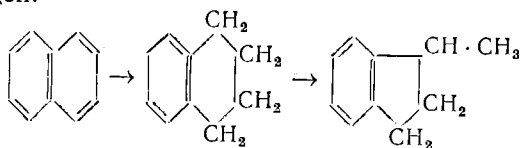
Процесс гидрогенизации нафталина (схема приводится ниже) в присутствии катализаторов и при высокой температуре можно рассматривать следующим образом: вначале образуется тетралин, который при температуре выше 400° раскрывает тетраметиленовое кольцо, превращаясь в *n*-бутилбензол, последний, отщепляя метильную и этильную группы, превращается в пропилбензол и этилбензол. Этилбензол при более высоких температурах (450°) превращается в толуол и бензол:



Эта схема наиболее вероятна и была подтверждена рядом последующих исследований.

Следует указать, что обычно происходит также образование соответствующих продуктов гидрирования этих ароматических углеводородов. Образование того или иного количества продукта гидрирования при гидрогенизации нафталина является следствием условий процесса (температуры, давления и катализаторов).

Вместе с тем установлено, что при нагревании под давлением водорода тетралин изомеризуется, в результате чего получается метилгидринден:

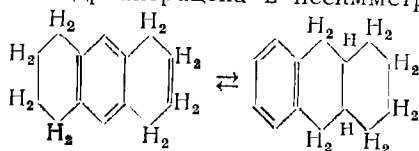


По исследованиям Е. И. Прокопца, в процессе гидрогенизации над MoS_3 тетралин более устойчив, чем декалин. Так, при $450-460^\circ$ и начальном давлении водорода 100 ат тетралин расщепился на 24,6%, а декалин на 46,0%. По другим данным, в присутствии катализатора WS_2 при 408° и давлении 220 ат декалин расщепляется уже на 90% в низкокипящие углеводороды.

Поведение других высококонденсированных углеводородов в процессе гидрогенизации в общем вполне аналогично поведению нафталина и позволяет считать, что при этом процессе расщепляются не исходные углеводороды, а продукты их гидрирования; это расщепление совершается по существенно иному направлению, нежели расщепление негидрированных углеводородов, обычно очень прочных и к таким превращениям не склонных.

О составе могущих образоваться первичных промежуточных продуктов гидрогенизации с полным сохранением скелета молекулы известно из ряда работ, которыми было показано, что при невысоких температурах (до 270°) в присутствии никелевых катализаторов образуются соответствующие пергидросоединения. Установлено, что гидрирование антрацена при 400° под давлением до 200 ат в присутствии MoS_3 проходит через ряд промежуточных стадий, а именно: ди-, тетра-, окта- и пергидроантрацен. Надо полагать, что образование тетрагидроантрацена идет через стадию дигидроантрацена.

При гидрировании антрацена в присутствии MoS_3 до октагидроантрацена происходит не только изомеризация последнего в симметричный октагидрофенантрен, но и превращение симметричного октагидроантрацена в несимметричный по схеме



На поверхности катализатора может происходить и обратный переход несимметричного октагидрира в симметричный, т. е. наступает равновесие между обеими формами.

Фенантрен так же, как и антрацен, в присутствии MoS_2 под давлением водорода около 180 ат гидрируется соответственно в тетра-, окта- и пергидрофенантрен.

В продуктах деструктивной гидрогенизации октагидрофенантрена установлено присутствие цикланов, одно- и двузамещенных гомологов бензола и нафталина.

При расщеплении продуктов гидрирования антрацена и фенантрена образуются простейшие ароматические углеводороды.

Наряду с расщеплением обоих гидрированных колец в октагидроантраcene происходит дегидрогенизация образующегося промежуточного продукта — метилтетралина и его энталкилирование, приводящие к образованию нафталина. Конечным продуктом являются алкилбензолы, причем в случае гидрогенизации октагидроантрацена выход паразамещенных больше, чем метазамещенных. Последних получается больше в случае расщепления октагидрофенантрена. Надо полагать, что при гидрогенизации поведение хризена и ретена аналогично поведению атрацена и фенантрена и, следовательно, не нуждается в дальнейшем пояснении.

Сравнение скоростей гидрирования различных ароматических углеводородов, по данным А. В. Лозового (табл. 9), показывает, что если скорость гидрирования бензола принять за 100, то скорость гидрирования ароматических углеводородов с конденсированными кольцами до ди-, тетра- и октагидропроизводных происходит в 1,5—4,7 раза быстрее. Резко падает скорость гидрирования тетра- и октагидропроизводных (в случае дальнейшего их гидрирования) до дека- и пергидропроизводных. Также низка скорость гидрирования фенилпроизводных метана.

Рассмотренный материал показывает, что в процессе гидрогенизации ароматических углеводородов с конденсированными кольцами вначале протекает реакция гидрирования до ди-, тетра- и октагидропроизводных, так как она протекает с большей скоростью и расщеплению подвергаются полученные гидропроизводные. Здесь также имеет место реакция изомеризации гидропроизводных.

Образующиеся продукты расщепления, содержащие в молекуле два или большее число колец, также вначале подвергаются гидрированию, а затем расщеплению. Расщепление непосредственно ароматических углеводородов с конденсированными кольцами без предварительного гидрирования не имеет места. Также ввиду высокого давления водорода практически отсутствуют реакции конденсации. Отрыв боковых цепей протекает так же, как и гомологов бензола.

Таблица 9

Относительные скорости гидрирования ароматических углеводородов¹
(скорость гидрирования $C_6H_6 = 100$)
(по данным А. В. Лозового)

Наименование углеводородов и направление реакции	Относительная скорость, моли
1. Однокольчатые ароматические углеводороды: бензол → циклогексан	100
2. Ароматические углеводороды с конденсированными кольцами:	
нафталин → тетралин	314 (330)
2,6-диметилнафталин → 2,6-диметилтетралин	263
аценафтен → тетрагидроаценафтен	242
антрацен → 9—10-дигидроантрацен	326
9—10-дигидроантрацен → тетрагидроантрацен	308
тетрагидроантрацен → симм. октагидроантрацен	147
фенантрен → 9,10-дигидрофенантрен	472
9—10-дигидрофенантрен → тетрагидрофенантрен	361
тетрагидрофенантрен → октагидрофенантрен	158
3. Гомологи бензола с конденсированными нафтеновыми циклами:	
тетралин → декалин	23,6
тетрагидроаценафтен → декагидроаценафтен	9,7
симм. октагидроантрацен → пергидроантрацен	4,4
4. Полиядерные ароматические углеводороды с неконденсированными кольцами:	
дифенил → дициклогексил	102
дифенилметан → дициклогексилметан	48
трифенилметан → трициклогексилметан	5,1

¹ Гидрирование проводилось над $Ni + Al_2O_3$ катализатором при 30 ат и 140°.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из кислородных соединений наибольший интерес представляют фенолы как вещества, преобладающие в продуктах перегонки различных горючих ископаемых. Поэтому их поведению в процессе гидрогенизации посвящено большое количество работ.

Вначале целесообразно кратко осветить поведение кислородных соединений, имеющих нейтральный характер, например кетонов и альдегидов.

Кетоны при 300—400° под давлением водорода в результате глубоких превращений могут дать начало образованию различных продуктов конденсации. Так, из ацетона в присутствии цинковой пыли уже при 300° получается 37% продуктов конденсации; при более высоких температурах и других катализаторах количество продуктов конденсации возрастает. В этих продуктах обнаружены форон и ксилтон; в другом случае наблюдалось

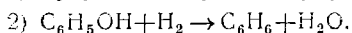
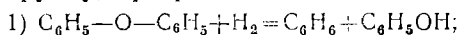
образование 1,3,5-ксиленола. Ацетофенон при температуре около 300° сильно изменяется; из осмолившихся продуктов реакции были изолированы 3,4-дифенилфуран и 1,3,5-трифенилбензол. Бензофенон при 500—550° разлагается с образованием карбонидов, газов, богатых водородом, и жидких продуктов, в которых обнаружены бензол и дифенилметан.

В присутствии гидрирующих катализаторов под давлением водорода при низких температурах жирные кетоны и альдегиды легко превращаются в соответствующие спирты.

Так, над сплавными катализаторами Ni—Al, Ni—Co—Al при давлении 100 ат и 200° кетоны легко превращаются во вторичные спирты, а альдегиды в первичные спирты. При этих условиях ацетон переходит в диметилкарбинол, а метилэтилкетон в метилэтилкарбинол, однако из бензофенона не удалось получить соответствующий карбинол, а был получен дифенилметан. Ацетальдегид легко превращается в этиловый спирт, бензальдегид в бензиловый спирт, фурфурол в фуриловый спирт.

Изучение гидрирования различных кислородсодержащих веществ (кислоты, сложные эфиры, спирты) над MoS₂ под давлением водорода показало, что эти вещества превращаются в соответствующие углеводороды.

Из других соединений заслуживают быть отмеченными фениловый эфир и окись дифенилена. Из фенилового эфира в присутствии медноглиноземного катализатора путем гидрогенизации удалось легко получить бензол и фенол. Последний, отщепляя гидроксильную группу, превращается в бензол



Окись дифенилена в присутствии железноглиноземного катализатора при 465° почти не изменяется. В присутствии MoS₃ окись дифенилена легко превращается в смесь бициклических и моноциклических цикланов, а в присутствии MoS₂ при 330—350° и при начальном давлении водорода 100 ат в течение 2—3 час. легко превращается в смесь углеводородов и кислородсодержащих веществ. В продуктах реакции установлено присутствие фенола.

Чистый фенол и его гомологи легко превращаются в циклогексанол и его производные даже под небольшим давлением водорода. Циклогексанол был получен пропусканием паров фенола с избытком водорода над восстановленным никелевым катализатором при 215—230°. При этом были также получены неизмененный фенол (5—10%), циклогексанон и небольшое количество циклогексена, циклогексана и бензола.

Позднее хорошие выходы циклогексанола были получены пропусканием смеси паров фенола и водорода над восстановленным никелем при 140—150°.

Впервые, еще в 1907 г., русскими учеными фенол гидрировался не в парах, а в жидкой фазе под давлением 100 ат и при этом был получен циклогексанол. В отдельных опытах наблюдалось образование наряду с циклогексанолом и циклогексанона.

При гидрировании над никелевым катализатором, приготовленным из муравьинокислого никеля, под давлением 10—15 ат при 130—150° получены хорошие выходы циклогексанола (до 94%), без примесей циклогексанона, циклогексана и циклогексена.

Главными факторами при гидрировании являются активность катализатора и хорошее перемешивание реагирующих веществ.

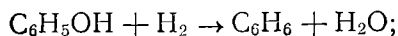
Высокие выходы циклогексанола (95,0%) были получены на специальном образом приготовленном никелевом катализаторе. При этом отмечено, что высокое давление (100 ат) способствует сокращению длительности процесса гидрирования.

Технический фенол в присутствии сплавных катализаторов Ni—Al и Ni—Co—Al легко гидрируется под давлением 50—100 ат при 200° в циклогексанол с выходом последнего 90—95%. Скорость гидрирования фенола находится в прямой зависимости от концентрации водорода. С увеличением концентрации водорода (давления) при всех прочих одинаковых условиях скорость реакции возрастает в несколько раз.

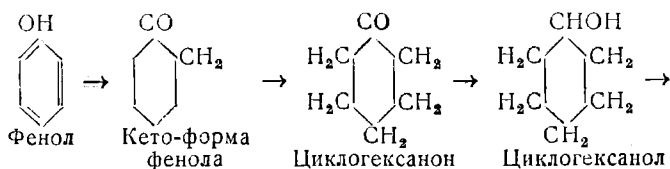
Крезолы также легко могут быть гидрированы в соответствующие метилциклогексанолы над никелевым катализатором под высоким давлением и над медно-никелевым катализатором под давлением 10 ат. Во всех случаях для гидрирования применялись чистые продукты.

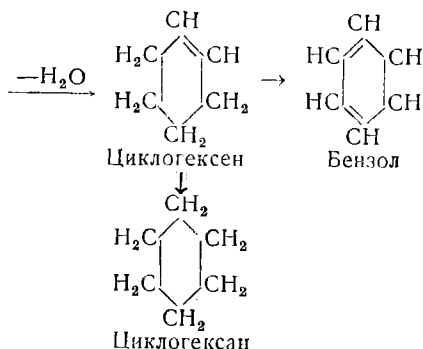
По исследованиям Б. Л. Молдавского и С. Е. Лифшиц, присоединение водорода к фенолу и *o*-крезолу в присутствии молибденовых катализаторов (MoO_3 , MoS_3 и MoS_2) под давлением водорода начинается уже при 300°. По данным этих авторов, над молибденовым катализатором при 350° и начальном давлении водорода 100 ат реакция присоединения водорода, например к фенолу, протекает в двух направлениях, а именно:

1) восстановление фенола с образованием бензола и воды



2) присоединение водорода по кольцу с образованием циклогексанола и далее циклогексана:





По мнению этих же авторов, реакции прямого гидрирования бензола в циклогексан и толуола в метилциклогексан маловероятны, так как прямые опыты гидрирования этих углеводородов при тех же условиях, при которых изучалось поведение фенола, показали, что реакция гидрирования протекает очень медленно. Установлено, что при низких давлениях (15—25 ат) идет реакция восстановления фенолов, в конечных продуктах содержится до 90—96% ароматических углеводородов. С повышением давления в продуктах реакции нарастает содержание цикланов.

Многими авторами, изучавшими процесс гидрогенизации фенола, было показано, что при температурах выше 300° наряду с гидрированием протекает конденсация с некоторыми продуктами реакции. Количество продуктов конденсации, полученных отдельными исследователями, достигало 1—2%. В продуктах конденсации установлено наличие дифенилового эфира $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, дициклогексила $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$, парациклогексилфенола $p\text{-C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, следы дифенила, окиси дифенилена и других более высокомолекулярных соединений. Эти продукты при более высоких температурах под давлением водорода расщепляются с образованием низкокипящих углеводородов.

Высокомолекулярные фенолы более склонны к реакции конденсации даже под высоким давлением водорода в случае, если процесс ведется без катализатора.

Значительно легче происходит превращение фенолов в ароматические углеводороды при 400—500° и невысоком давлении водорода в присутствии молибденовых катализаторов. Повышение давления водорода ведет к образованию смеси ароматических и гидроароматических углеводородов.

Не только молибден, но также вольфрам и кобальт, применяемые в виде сульфидов, являются активными катализаторами и с хорошими выходами превращают фенолы в углеводороды: при 465° и давлении водорода 190—200 ат выход углеводородов достигает 78%. В присутствии сернистого кобальта эта реакция протекает при более низких температурах (~300°).

Получение ароматических углеводородов из технических фенолов в присутствии сернистого молибдена при 400° и давлении водорода 15 ат, осуществленное Б. Л. Молдавским, показало, что технические крезолы при этих условиях превращаются на 72,5% в толуол. Так же легко протекает восстановление над катализаторами MoO_3 с добавкой Al_2O_3 , Si и других при $350-400^{\circ}$ и давлении 20 ат.

В процессе гидрогенизации над сернистым молибденом фенолы легко могут быть превращены в ароматические углеводороды.

Термодинамические подсчеты превращения фенолов в ароматические углеводороды позволили сделать следующие выводы.

1. В случае повышения температуры равновесие реакций фенол $\rightarrow$ бензол и крезол $\rightarrow$ толуол сдвигается в сторону образования ароматических углеводородов.

2. При высоких давлениях и температурах около 400° реакция идет в сторону образования ароматических и гидроароматических углеводородов; поэтому для получения ароматических углеводородов наиболее целесообразно вести процесс при низких давлениях и $430-450^{\circ}$.

Так как фенолы легко склонны к реакциям уплотнения, то можно вести процесс вначале в направлении образования ароматических и гидроароматических углеводородов с последующим дегидрированием продуктов в паровой фазе при низком давлении и температурах $450-500^{\circ}$.

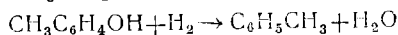
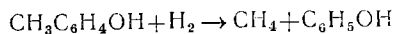
В области гидрирования нафтолов следует указать, что в присутствии молибденового катализатора нафтол превращается в тетралин, который уже, распадаясь, дает производные бензольных углеводородов.

Многоатомные фенолы при гидрогенизации под высоким давлением водорода в присутствии молибденовых катализаторов превращаются в смесь углеводородов, содержащих ароматические, гидроароматические и другие классы углеводородов с одновременным образованием воды.

В процессе гидрогенизации первичных смол, содержащих высококипящие фенолы, наблюдается образование не только ароматических углеводородов, но также и простейших фенолов и, в частности, карболовой кислоты и крезолов.

Так, при гидрогенизации челябинской смолы в проточной системе при давлении 150 ат и $430-450^{\circ}$ в присутствии трехокси молибдена, во фракции, кипящей до 200° , наблюдалось образование от 14 до 40% низкокипящих фенолов, которое шло за счет отщепления метильных, этильных и других групп от высококипящих фенолов. В низкокипящих фенолах было установлено наличие фенола и крезола. Образование низкокипящих фенолов наблюдается и при гидрогенизации углей.

Образование из высших фенолов ароматических углеводородов и низших фенолов может быть представлено уравнениями



То или иное направление реакции зависит от условий процесса и катализатора. Наблюдалось, что при гидрогенизации высококипящих фенолов 230—280° с окисными железными (исследования И. Б. Рапопорта и М. П. Масиной) и алюминиевыми катализаторами (исследования М. И. Кузнецова и К. Белова) получаются низкокипящие фенолы. Во избежание образования продуктов уплотнения (кокса) вследствие конденсации фенолов рекомендуется применение индифферентного растворителя — бензола. Положительное влияние на выход низкокипящих фенолов при гидрогенизации оказывает добавка пиридиновых оснований.

Теоретические расчеты показывают, что фенолы при температуре 300° и выше способны к разнообразным реакциям и с термодинамической точки зрения вполне возможно отщепление метильной группы от крезолы с образованием фенола и метана.

Следовательно, в процессе гидрогенизации продуктов, содержащих высшие фенолы, возможно превращение их в ароматические углеводороды и в низкокипящие фенолы.

АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из оснований наиболее подробно изучался пиридин. Он стоек при высоких температурах и, будучи нагрет, под давлением инертного газа изменяется лишь в небольшой степени, образуя дипиридил.

Пиридин и пиридиновые основания в присутствии никель-силикагелевого катализатора при 150° под давлением водорода 50—100 ат легко гидрируются в соответствующие пиперидины, причем пиридин гидрируется значительно быстрее, чем α -пикоплин, а α -пикоплин значительно быстрее, чем β - и γ -пикоплины.

Пиридиновые основания (смесь пиридина и α -пикоплина) также легко гидрируются над сплавленными катализаторами с хорошими выходами пиперидина и α -метилпиперидина.

В литературе имеются указания, что пиридин под давлением водорода при высокой температуре разрушается с образованием насыщенных и ненасыщенных углеводородов, вторичных и третичных аминов и т. п.

При гидрогенизации пиридина под давлением водорода 100 ат и 350° в присутствии сернистого кобальта наблюдается образование не только пентана и амилена, но также гексана, гексена, гептана и гептена. В этих условиях, т. е. под давлением водорода, распаду подвергается не исходный пиридин, а образующийся в результате его гидрирования пиперидин.

Аналогично ведет себя и бензопиридин (хинолин).

При гидрировании хинолина под давлением водорода последний присоединяется к пиридиновому ядру с образованием тетрагидропроизводного, так называемого пир-тетрагидрохинолина, в отличие от бенз-тетрагидрохинолина, который получается при обработке хинолина иодистоводородной кислотой и фосфором.

При крекинге хинолина под давлением водорода 80 ат при 450° и продолжительности 4 часа в нейтральных углеводородах установлено наличие метилциклопентана, ароматических и гидроароматических соединений, а в веществах, имеющих основной характер, — наличие анилина, *о*-толуидина, *о*-этиланилина, *о*-пропиланилина, незначительного количества вторичных оснований (метил-этил-*о*-толуидина) и производных индола.

Поведение хинолина в процессе деструктивной гидрогенизации изучено И. Б. Рапопортом. При нагревании под давлением водорода 100—110 ат при 210—220° в присутствии катализатора MoS_3 хинолин легко и с хорошими выходами превращается в тетрагидрохинолин. Последний, будучи подвергнут в течение 1 часа гидрогенизации при начальном давлении 80 ат с катализатором MoS_3 при 420 и 450°, легко расщепляется с образованием азотистых соединений и нейтральных углеводородов. С повышением температуры гидрогенизации количество оснований в конечных продуктах уменьшается, а количество нейтральных углеводородов возрастает. Так, при 420° образуется нейтральных углеводородов 24,0% и оснований 76,0%, а при 450° нейтральных углеводородов 34,7% и оснований 65,3%. Исследования полученных продуктов приводят к выводу, что в этих условиях раскрывается гидрированное кольцо тетрагидрохинолина.

Из ароматических углеводородов в продуктах реакции доказано наличие бензола, толуола, этилбензола, небольшого количества пропилбензола и соответствующих им гидропроизводных; из азотистых оснований — тетрагидроанилина, дигидроэтиланилина, этиланилина и, повидимому, диметиланилина и соответствующих им продуктов гидрирования.

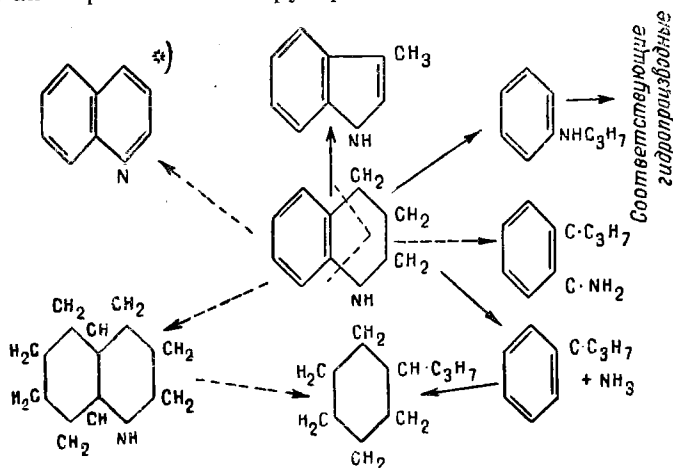
Расщепление тетрагидрохинолина изучалось И. И. Еру под давлением водорода 100 ат при 500° как без катализатора, так и в присутствии трехсернистого молибдена при продолжительности 30 и 60 мин. Исследование отдельных фракций продуктов гидрирования показало, что с повышением температуры кипения фракции содержание оснований в ней возрастает. Так, в опыте без катализатора во фракции, выкипающей в пределах 125—230°, содержалось оснований до 50%, а во фракции 230—252° уже 88,4%.

В продуктах реакции установлено наличие в нейтральных углеводородах ароматических и гидроароматических углеводородов (до пропилбензола и соответствующего ему сполна гидриро-

ванного углеводорода), а в основаниях, повидимому, метил- и этилциклогексилamina, дигидроэтиланилина, ди- и тетрагидрометиланилина, пропиланилина и, возможно, дигидропропиланилина.

В высококипящих фракциях, повидимому, содержится 1—4-дигидрокарбазол, а во фракции 240—260° содержится наряду с тетрагидрохинолином, очевидно, и метилиндол.

Поведение хинолина в процессе гидрогенизации по работам И. Б. Рапопорта и И. И. Еру представляется в следующем виде:



Наличие гидропроизводных ароматических углеводородов И. И. Еру склонен приписать образованию декагидрохинолина.

Из этих исследований вытекает, что в хинолине бензольное и пиридиновое кольца в энергетическом отношении не эквивалентны друг другу, так как гидрируется только пиридиновое кольцо и в продуктах распада отсутствуют пиридин и его гомологи.

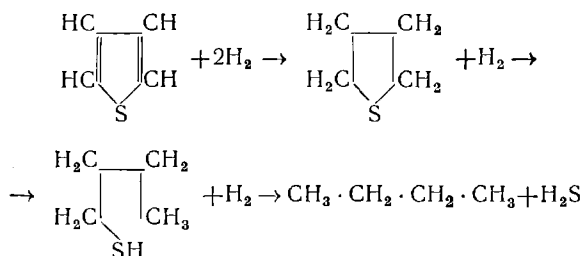
Гидрогенизация карбазола также протекает через стадию гидрирования с последующей изомеризацией и расщеплением гидропроизводных с образованием жидких и газообразных продуктов. В жидких продуктах реакции установлено наличие азотсодержащих веществ (анилин, толуидин, индол и его гомологи), ароматических и алициклических углеводородов (циклогексан, метилциклопентан, диметилциклопентил, дициклогексил).

СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Проведенные исследования показали, что тиофен в процессе гидрогенизации вначале гидрируется до тетрагидротиофена и затем уже распадается.

* Пунктирными линиями показано предположительное направление реакции.

Схема распада тиофена представляется в следующем виде:



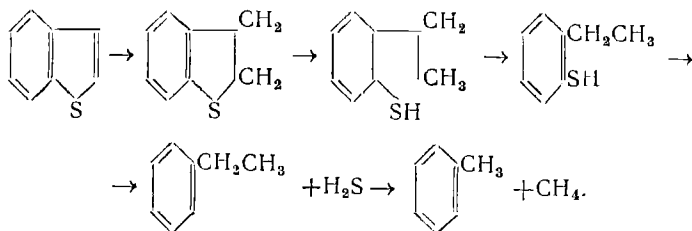
Б. Л. Молдавский и З. И. Кумари изучили кинетику гидрирования тиофена и распада тетрагидротиофена и установили, что при 230° и давлении 15, 30 и 60 ат в присутствии MoS₂ средняя скорость гидрирования тиофена пропорциональна давлению водорода. Порядок реакции гидрирования тиофена при 230—250° приближается к нулевому, — повидимому, поверхность катализатора всегда насыщена тиофеном независимо от его концентрации.

Средние скорости распада тетрагидротиофена не зависят от давления водорода, т. е. распад имеет мономолекулярный характер.

Гидрогенизация над сульфидами Co, Ni, Mo, Cd и Cu при 230, 250 и 270° показала, что наибольшей активностью обладает MoS₂, за ним следует CoS, активность остальных примерно одинакова.

Температурные коэффициенты распада тиофена в интервале 210—270° колеблются в зависимости от катализатора от 1,38 до 2,02.

Тионафтен под давлением водорода 50—70 ат при 425—435° распадается с отщеплением H₂S и с образованием этилбензола, а далее толуола:



В процессе гидрогенизации различных сернистых соединений над MoS₂ установлено, что расщепление меркаптанов, сульфидов и дисульфидов при 230°, начальном давлении водорода 30 ат, катализаторе MoS₂ и продолжительности 120 мин. характери-

зуются следующими цифрами (разложение исходного продукта в %):

а) Меркаптаны:	
тиофенол	93,6
этилмеркаптан	83,0
изоамилмеркаптан	59,4
б) Сульфиды:	
дибензилсульфид	95,4
диалилсульфид	60,6
диэтилсульфид	42,0
дипропилсульфид	26,5
диизоамилсульфид	26,7
в) Дисульфиды:	
диэтилдисульфид	75,7

Из этих данных видно, что дипропилсульфид и диизоамилсульфид являются более стойкими под высоким давлением водорода, чем диэтилсульфид, а этот в свою очередь более стоек, чем диалилсульфид, и т. д.

По прочности связи радикалов с серой в сульфидах их можно расположить в следующем порядке: $C_5H_{11} > C_3H_7 > C_2H_5 > > CH_3 > CH_2 = CH - CH_2 > C_6H_5CH_2$. Вообще сернистые соединения менее стойки, чем кислородные.

Рассмотрение поведения отдельных классов соединений в процессе гидрогенизации в присутствии катализаторов позволяет сделать следующие основные выводы.

1. Алканы расщепляются с образованием алкана и алкена. Процессу расщепления предшествует процесс изомеризации. Образующийся алкен может гидрироваться с образованием алкана. Алканы и алкены при соответствующих условиях и катализаторе могут замкнуться с образованием циклана, который дегидрируется, образуя ароматические углеводороды.

2. Алкены, алкадиены и алкины гидрируются в алканы, а затем уже расщепляются.

3. Все ароматические углеводороды, кислородные, сернистые и азотистые соединения вначале гидрируются и только затем подвергаются расщеплению с образованием низкокипящих углеводородов; при этом азот, кислород и сера отщепляются в виде H_2O , H_2S и NH_3 . Одновременно протекают реакции изомеризации гидрированных соединений.

4. Цикланы могут подвергаться разложению, дегидрированию и изомеризации.

5. Направление реакций разложения в процессе гидрогенизации индивидуальных соединений зависит от условий процесса и от катализаторов. Поэтому не исключена возможность направления реакции в желаемую сторону. Очевидно, что дальнейшее всестороннее изучение условий процесса гидрогенизации позволит получить еще много ценных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтман Л. С. и Немцов М. С. ЖФХ, 222, 1935.
2. Введенский А. А. и Фрост А. В. Бюллетень ГИВД, 1, 11, 1934.
3. Добрянский А. Ф. и Сапрыкин. ЖОХ, 14, 1313, 1939.
4. Дьякова М. К., Лозовой А. В. ЖОХ, 105, 1938.
5. Дьякова М. К., Лозовой А. В. и Степанцева Т. Г. ЖОХ, 725, 1937.
6. Еру И. И. Кокс и химия, 1, 35, 1932; ХТТ, 9, 831, 1935; 2, 154, 1937; ЖПХ, 7, 145, 1934; ЖОХ, 8, 1563, 1938.
7. Забавин В. И. ХТТ, 3, 7, 8, 1932.
8. Казанский Б. А. и Плате А. Ф. ЖОХ, 2, 328, 1937; Вер., 67, 1023, 1934.
9. Каржев В. И. с соавторами. ХТТ, 6, 559, 1936.
10. Краснокутский Г. и Немцов М. С. ЖОХ, 1, 192, 1934.
11. Кузнецов М. И. и Белов К. ХТТ, 4, 6, 1933.
12. Лебедев С. В. Жизнь и труды. Госиздат, 1938.
13. Лозовой А. В. и Дьякова М. К. Гидрогенизация топлив в СССР, изд. АН СССР, 1940.
14. Молдавский Б. Л. Деструктивная гидрогенизация топлив, Госхимтехиздат, 1934.
15. Молдавский Б. Л. и Кумари З. И. ЖОХ, 3, 298 и 307, 1934.
16. Молдавский Б. Л. и Лифшиц С. ЖОХ, 4, 948, 1934; 3, 603, 1933.
17. Молдавский Б. Л. и Прокопчук Н. ЖПХ, 5, 619, 1932.
18. Молдавский Б. Л. с соавторами. ЖОХ, 4, 616, 1936; 1, 169, 1937.
19. Немцов М. С. ХТТ, 3, 707, 1932; Деструктивная гидрогенизация топлив, Госхимтехиздат, 1934; Успехи химии, 11, 1653, 1938.
20. Немцов М. С. и Полетаев. ЖОХ, 6, 892, 1936.
21. Немцов М. С. и Фрост А. В. ХТТ, 7—8, 537, 1932.
22. Немцов М. С. и Шендерович Ф. С. ХТТ, 6, 729, 1935.
23. Орлов Н. А. Деструктивная гидрогенизация топлив, Госхимтехиздат, 1934; Вер. 60, 1968, 1927.
24. Орлов Н. А. и Лихачев Н. Д. Вер., 63, 2179, 1930.
25. Орлов Н. А., Тищенко В. В. и Лихачев Н. Д. ЖПХ, 609, 1930.
26. Орлов Н. А., Прокопец Е. И. и Еру И. И. ХТТ, 1, 15, 1931; Вер., 64, 2633, 1931.
27. Орлов Н. А. и соавторы. ЖПХ, 5, 1934.
28. Николаева А. Ф. и Пучков П. В. ЖОХ, 9, 277, 1939.
29. Орлов Н. А. и Белопольский М. А. ЖРФХО, 61; 1267, 1929.
30. Петров А. Д. Вер., 59, 2035, 1926; 60, 753, 1926; 2545, 1927.
31. Прокопец Е. И. ЖПХ, 7, 159, 1934; 126, 1937; ХТТ, 9—10, 832, 1934.
32. Прокопец Е. И. и Богуславская С. М., ЖПХ, 5, 847, 1938.
33. Прокопец Е. И. и Филаретов А. Н. ЖОХ, 12, 1631, 1938.
34. Прокопец Е. И., Филаретов А. Н. и Богуславская С. М. ЖПХ, 10—11, 1475, 1938.
35. Прокопец Е. И., Филаретов А. Н. и Пычко. ЖПХ, 12, 1626, 1938.

36. Прокопец Е. И. и Ходжинов В. Н. ХТТ, 4, 348, 1935; ЖПХ, 1—2, 159, 1934; Укр. Хим. Ж., 4, 333, 1934.
37. Пучков П. В. и Николаева А. Ф. ЖОХ, 1163, 1938; Изв. АН СССР, сер. хим., 1, 171, 1937.
38. Рапопорт И. Б. ЖПХ, 18, 1457, 1936.
39. Рапопорт И. Б. и Масина М. П. ХТТ, 7, 694, 1936.
40. Рапопорт И. Б., Минченков М. П. и Конов В. П. ХТТ, 2, 146, 1935.
41. Рапопорт И. Б. и Рапопорт Б. М. ЖПХ, 5, 1938.
42. Рапопорт И. Б. и Сильченко Е. И. ЖПХ, 10, 1427, 1937.
43. Рапопорт И. Б. и соавторы. Деструктивная гидрогенизация топлив, Госхимтехиздат, 1934.
44. Рапопорт И. Б. и Судзиловская М. С. ХТТ, 9—10, 805, 1934.
45. Сабатье П. Катализ в органической химии, Госхимтехиздат, 1932.
46. Саханов А. Н. Переработка нефти, Гостоптехиздат, 1947.
47. Саханов А. Н. и Тарасов Б. Petroleum, 46, 1, 1932.
48. Саханов А. Н. и Тиличев М. Д. Крекинг в жидкой фазе, ОНТИ, 1928. Труды конференции по крекингу и гидрогенизации, 1931.
49. Сергиенко С. Р. Изв. АН СССР, ОХН, 1, 177, 191, 1941.
50. Сиджвик. Природа связей в химических соединениях, Химтеорет, 1946.
51. Тиличев М. Д. Химия крекинга, Гостоптехиздат, 1941.
52. Тиличев М. Т. и Фейгин А. Л. Труды конференции по крекингу и гидрогенизации, Грозный, 1931.
53. Тиличев М. Т., Шитиков В. К. ЖОХ, 12, 1087, 1935; НХ, 1, 51, 1937; ХТТ, 6, 549, 1937.
54. Тищенко В. В. и Белопольский М. А. ЖПХ, 8, 1930.
55. Ушаков М. И. и Броневская Л. И. ЖОХ, 3—4, 750, 1935.
56. Eglöff. Reactions of pure hydrocarbons. New-Iork., 1937.
57. Fischer. Ges. Abh. z. Kent. d. Kohle; 5, 742, 1920; 6, 128, 1920; 4, 309, 1923; Br.-Chem., 13, 45, 1932; 14, 161, 187, 1933.
58. Friess, Schilling. Ber., 65, 1494, 1932.
59. Hageman. Ztschr. Ang. Chem., 20, 503, 1919; 14, 355, 1929; Braunkohle, 945, 976, 1931.
60. Hall. Fuel in Scien. a. Pract., 3, 76, 1933; 7, 419, 1933; Journ. Soc. Chem. Ind. 54, 208, 1935.
61. Kling, Florentin. Compt. rend., 526, 1926; Bull. Soc. Chem. d. France, 864, 1927; 19, 193, 1931.
62. Roberti. Ann. Chem. appl., 21, 217, 1931; Atti R. Acad. Lincei. Rend., (6), 13, 527, 1926.
63. Tropsch. Fuel in Scien. a. Pract., 2, 61, 1932; Br.-Chem., 6, 143, 1925.
64. Varga, Makray. Br.-Chem., 42, 35, 1936.
65. Waterman и др. J. Inst. Petr. Technol., 11, 36, 1925; 21, 959, 1935; 19, 784, 1933; Rec trav. chim. Pays-Bas, 53, 821, 1934; 58, 83, 1939.
66. Pier M. Zeit. f. Elektr. und angew. phys. Chem. 5, 291; 1949; Bren. Chemie. № 9/10, 129, 1951.
67. Maxted E., Walker A. J. Chem. Soc. 1916, 1948.

ГЛАВА III

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Твердые горючие ископаемые делят на три группы: 1) гумиты, 2) сапропелиты и 3) липтобиолиты.

Ю. Жемчужников, принимая в основном эту классификацию, вносит в нее серьезную и существенную поправку: гумиты и липтобиолиты он считает классами одной группы гумолитов.

При образовании этой группы горючих ископаемых исходным материалом служили высшие растения, из которых на известной стадии разложения получают гуминовые кислоты и гумус.

Отличие класса гумитов от класса липтобиолитов заключается в том, что гумиты в основном являются производными лигнина и целлюлозы с небольшим содержанием кутиновых элементов и смол, в то время как липтобиолиты образовались в основном из кутиновых элементов и смол.

Для образования сапропелитов, в отличие от гумолитов, исходным материалом служили низшие растения и планктон.

Группа сапропелитов делится также на два класса: собственно сапропелиты и сапроколиты.

Вследствие различия в исходном материале и особенно в условиях образования, которые в свете новейших представлений оказали большое влияние на процесс углеобразования, сапропелевые и гумусовые горючие ископаемые отличаются как по своему составу, так и по свойствам.

В дальнейшем процессе метаморфизма гумусовых образований происходит химическое превращение вещества угля, которое характеризуется уменьшением выхода летучих веществ, нарастанием содержания углерода и уменьшением содержания водорода и кислорода. Несомненно, что этот процесс сопровождается глубоким изменением структуры.

По исследованиям В. И. Касаточкина, процесс углеобразования может рассматриваться как процесс наращивания ароматических ядер, содержащих все возрастающее число циклов. В зависимости от стадии углеобразования число циклов доходит до 10 и более.

Рентгенографическое и электронно-микроскопическое исследования (того же автора) основных петрографических ингри-

диентов угля показали, что в процессе углеобразования изменение структуры витрена идет, главным образом в сторону образования конденсированных ядер, повидимому, за счет углерода, находящегося в алифатических цепях. Фюзен ввиду иных условий образования, чем витрен, в более ранней стадии подвергся процессу ароматизации с образованием атомных сеток конденсированного углерода.

Споровые вещества в наименьшей степени подверглись процессу ароматизации с образованием атомных сеток конденсированного углерода.

Рентгенографическими исследованиями доказано отсутствие кристаллической решетки графита для каменных углей и даже для антрацитов. Наоборот, рентгенография указывает на мезоморфную структуру углей в виде плоских гексагональных сеток углеродных атомов с периферийно связанными углеродными открытыми цепями, несущими функциональные группы. Очевидно, в процессе метаморфизма углей будет увеличиваться количество конденсированных ядер за счет уменьшения длины и числа боковых цепей.

Таким образом, в зависимости от исходного материала, условий образования и степени метаморфизма наличие в углях многокольчатой ароматической структуры, в большей или меньшей степени насыщенной водородом, представляется в настоящее время очевидным; учитывая также, что в состав органической массы угля кроме углерода и водорода входят кислород, азот и сера, которые могут находиться в кольце, или в боковых цепях, или, наконец, связывать отдельные кольца, — вещество угля представляется как комплекс весьма сложных высокомолекулярных соединений.

Воздействие на такие сложные вещества различных физических и химических агентов, безусловно, будет выражаться различным образом. Наиболее ярко это видно из отношения углей к нагреванию их до 500—600° без доступа воздуха. Известно, например, что сапропелиты дают при этом высокий выход первичной смолы (до 50%), а гумусовые угли дают высокий выход полукокса и низкий выход первичной смолы, который в зависимости от степени обогащенности гумусовых углей водородом колеблется от 0,2 до 10%.

Можно было предполагать, что под давлением водорода при нагревании до температур 350—380° (при которых уже протекает процесс гидрогенизации) сапропелевые образования будут плавиться, переходить в жидкое состояние, подвергаясь одновременно дезагрегации, т. е. процессу разукрупнения (расщепления) высокомолекулярных веществ в вещества с молекулярным весом, приближающимся к высококипящим фракциям (свыше 300°).

Гумусовые образования (каменные угли) с содержанием водорода 4,5—5,8% под давлением водорода и при температурах 350—380° будут только частично плавиться, либо совсем не будут плавиться; при этих условиях вещество их также подвергается дезагрегации с образованием продуктов более низкого молекулярного веса, в основном приближающегося к молекулярному весу высококипящих фракций.

Каменные угли с еще меньшим содержанием водорода вряд ли могут быть полностью превращены в жидкие вещества с низким молекулярным весом даже при высоких давлениях водорода.

Действительно, И. Б. Рапопорт и М. С. Судзиловская наблюдали, что при 360—380° при начальном давлении водорода 80—83 ат хахарейский богхед (сапропелевое образование) нацело расплавлялся; барзасский уголь, по классификации Ю. Жемчужникова близкий к липтобиолитам, также плавился при этих температурах; что касается гумусовых образований, то последние не плавилась и у них наблюдалось разложение даже при более низкой температуре.

При такой обработке выход масла на горючую массу для ленинского и черемховского углей составил 42,2 и 37,9%, а выход газа соответственно 4,83 и 4,45%. Выход масла для барзасского угля, приближающегося по элементарному составу к сапропелевым образованиям, несколько занижен—32,0%, что следует отнести за счет меньшей длительности опыта по сравнению с опытами для других углей, а выход газа составил 3,41%.

Из бурого угля Черновского месторождения выход масла наименьший—22,2%, выход газа 11,8%; низкий выход масла и повышенный выход газа следует отнести за счет состава и свойств этого угля.

Газ из барзасского угля совершенно не содержит углеводородов ряда C_nH_{2n+2} , в то время как в газе, полученном из каменных углей Черемховского и Ленинского месторождений и бурого угля Черновского месторождения, содержание их значительно. Повышенное содержание углеводородов ряда C_nH_{2n+2} следует отнести за счет начавшегося процесса разложения под влиянием высокой температуры.

Элементарный анализ масел показывает, что несмотря на относительно высокое содержание в них углерода (80,6—84,9%) и водорода (8,43—8,98%), они содержат еще значительное количество соединений, в состав которых входят кислород, азот и сера. Можно достигнуть более полного превращения сложного вещества угля при обработке его под давлением водорода, увеличив продолжительность и введя катализатор.

Некоторые из углей подвергались обработке в указанных выше условиях с применением в качестве катализатора гидрата окиси олова.

Полученные результаты (табл. 10) показывают, что после обработки водородом при 370° в присутствии катализатора хахарейский богхед почти нацело растворился в бензоле, барзасский уголь на 87%, ленинские на 60% и даже бурый уголь почти на 55%. Судя по выходу и составу газа, углеводородистые газы почти не образуются.

Расход водорода наименьший для сапропелевых образований и наибольший для гумусовых образований.

Что касается элементарного состава масел, то содержание углерода в них колеблется незначительно; содержание водорода наибольшее для сапропелевых образований (хахарейский богхед); для других ископаемых оно близко к 8—9%.

Содержание кислорода наименьшее для богхеда; для других ископаемых оно несколько возрастает и колеблется от 5,05 до 6,79%. Содержание N в маслах, повидимому, до некоторой степени отражает содержание этих веществ в исходных углях.

Сапропелевые образования при гидрогенизации под давлением водорода при температуре порядка $340\text{—}380^{\circ}$ подвергаются параллельно протекающим процессам разукрупнения высокомолекулярных веществ угля и гидрированию. Получаемый при этом довольно вязкий раствор при дальнейшей гидрогенизации в присутствии катализаторов превращается в масло.

Подтверждением этого положения служит опыт непосредственной гидрогенизации хахарейского богхеда в присутствии катализатора MoS_3 при постепенном повышении температуры до 375° ; в результате было получено до 80% масла с содержанием 14,45% фракций, кипящих до 250° , однако процесс гидрогенизации в этом случае был более продолжительным.

В отличие от сапропелевых гумусовые образования не плавятся и сравнительно легко разлагаются даже при относительно невысоких температурах — порядка $340\text{—}380^{\circ}$, в силу чего гидрогенизация их, особенно в отсутствие растворителя, очень затруднена. Однако по мере протекания параллельно идущих реакций разукрупнения высокомолекулярных веществ угля и гидрирования некоторая часть угля переходит в раствор, который в процессе гидрирования является растворителем для остальной части. В этом растворе диспергируется нерастворимая часть угля и по мере гидрогенизации также растворяется.

Наличие растворителя значительно облегчает процесс гидрогенизации угля.

Изучение условий растворения таких высокомолекулярных веществ, как уголь, является одним из наиболее интересных в теоретическом и практическом отношении разделов органической химии и, в частности, химии угля.

Воздействие различных органических веществ при атмосферном давлении на твердые горючие ископаемые приводит к частичному их растворению, причем по мере повышения

Таблица 10

Выходы и характеристика продуктов, полученных при гидрировании различных горючих ископаемых в присутствии катализаторов

Условия опыта: температура 370—376°, начальное давление водорода 80—82 ат, продолжительность 240 мин.

(по данным И. Б. Рапопорта и М. С. Судзиловской)

Горючее ископаемое	Выход, %			Выход масла в пересчете на сухой и беззольный уголь, %	Расход водорода, % на горючую массу угля	Содержание в масле, %			
	Твердый остаток	Масло	Газ			C	H	N	S O
Хахарейский богхед	Почти нацело растворяется в бензоле	4,05	Почти нацело растворяется в бензоле	87,00	1,72	83,25	10,32	1,01	1,14 4,28
Барзасский уголь	37,52	58,50	3,98	87,00	1,45	83,74	8,37	0,55	0,55 6,79
Ленинский уголь (Болдыревский пласт)	43,28	55,25	1,47	60,60	1,93	84,65	7,92	2,24	0,14 5,05
Ленинский уголь (Журинский пласт)	40,94	53,30	5,76	59,05	—	83,37	8,13	1,60	0,15 6,75
Бурый уголь Черновского месторождения	52,45	39,89	7,66	54,95	2,72	84,30	8,91	1,00	0,22 5,57

температуры количество растворившихся веществ возрастает, достигая максимума при температуре кипения растворителя.

Изучение действия различных растворителей на твердые горючие ископаемые показало, что количество переходящих в раствор веществ для того или иного горючего ископаемого зависит от состава, физических и химических свойств горючего ископаемого и растворителя, от условий растворения и от степени обуглероживания ископаемого.

Все испытанные до сего времени органические растворители могут быть разбиты на следующие основные группы.

1. Нейтральные растворители, к которым относятся:

- а) углеводороды жирного ряда;
- б) углеводороды ароматического ряда — бензол, нафталин;
- в) кислородсодержащие вещества — эфир, спирт;
- г) хлорсодержащие вещества — хлороформ, четыреххлористый углерод;
- д) серусодержащие вещества — сероуглерод;

2. Смешанные растворители, как, например, антраценовое масло.

3. Растворители, имеющие основной характер, к которым относятся азотсодержащие вещества (из них наиболее изучены пиридин, анилин и хинолин).

4. Растворители, имеющие кислый характер, например, фенол.

Из этих четырех групп растворителей наименьшей растворяющей способностью при атмосферном давлении и их температуре кипения обладают вещества подгрупп «а», «в», «г» и «д» первой группы, т. е. растворители, характеризующиеся невысокой температурой кипения. Растворители остальных трех групп и подгруппы «б» первой группы обладают значительно большей растворяющей способностью.

Из указанных растворителей наиболее полно изучены бензол, пиридин, фенол, нафталин и антраценовое масло. Остальные растворители изучены значительно меньше.

Выше указывалось, что для того или иного горючего ископаемого количество растворяющихся веществ возрастает по мере повышения температуры кипения растворителя, достигая максимума при этой температуре.

Количество веществ, переходящих в раствор, может быть увеличено, если вести «растворение» под давлением паров растворителя или в присутствии растворителя и под давлением водорода.

При этих условиях количество растворяющихся веществ угля значительно возрастает и при экстракции под давлением можно растворить 70—90% его органической массы.

При экстракции горючего ископаемого под давлением необходимо учитывать температуру разложения органического вещества угля. Оставшееся нерастворенным вещество угля имеет температуру разложения более высокую, чем исходное, поэтому для более полного его растворения необходимо постепенное повышение температуры. Температура экстракции должна быть ниже температуры разложения вещества угля, или близка к ней, но не выше. Путем последовательной ступенчатой экстракции при различных температурах, более низких, чем температура разложения органического вещества остатка угля (после каждой экстракции), были выделены различные нерастворимые угольные остатки и установлено, что оптимальная температура экстракции находится около 390—405°. Выше этой температуры начинается протекать процесс крекинга органического вещества угля и количество растворимых веществ уменьшается. Подтверждением этого могут служить данные, приведенные в табл. 11, по обработке различных углей смесью нафталена, тетралина и фенола. Наибольшие выходы экстракта получают при

Таблица 11
Экстракция различных углей смесью нафталена, тетралина и фенола
(по данным Потт и Броше)

Горючие и ископаемые	Экстракция при температурах ниже температур разложения конечного остатка (извлечено, %)						Экстракция при температуре разложения конечного остатка (извлечено, %)					Экстракция при температурах выше температуры разложения конечного остатка (извлечено, %)			
	200°	320°	330°	360°	370°	390°	390°	400°	405°	410°	425°	435°	450°		
Газовый пламенный уголь (Рур)	—	36,7	—	45,6	—	—	—	—	—	—	37,5	—	20,7	—	—
Жирный уголь (Рур)	—	24,3	—	41,2	—	—	70,7	—	—	—	53,8	—	—	—	—
Молодой газовый пламенный уголь (Рур) (выход летучих веществ 40,6%)	—	—	—	—	74,3	—	—	74,0	—	—	—	55,5	—	—	—
Верхнесилезский уголь	—	—	40,8	—	67,1	—	—	—	—	71,2	—	50,6	—	—	—
Среднегерманский бурый уголь	37,3	—	24,2	—	33,1	—	—	94,2	—	70,3	—	67,0	—	—	—

390—405°, т. е. при температуре более низкой, чем температура разложения конечного угольного остатка. Экстракция, проведенная при температуре, превышающей температуру разложения конечного угольного остатка, дает выходы растворимых веществ значительно меньшие.

Таким образом, большую часть органического вещества угля можно перевести в раствор, подобрав соответствующий растворитель, близкий по химическим свойствам к веществу угля, при условии, что экстракция должна протекать при температуре ниже температуры разложения конечного угольного остатка. Сопоставление результатов, полученных для каменных и бурых углей, показывает, что бурые угли растворяются значительно легче и более полно, чем каменные угли. Неполнота растворения каменных углей объясняется тем, что конечный остаток¹ после экстракции, повидимому, представляет высококонденсированное вещество с еще более высоким молекулярным весом, чем исходный уголь, и перевести его в раствор в указанных условиях растворения нельзя.

В 1937 г. И. Б. Рапопортом, а позднее И. Б. Рапопортом совместно с А. Д. Худяковой было показано, что растворимость угля с повышением давления водорода возрастает вследствие частичного гидрирования, что подтверждается расходом около 0,3—0,7% по весу водорода.

При растворении² черемховского угля в антраценовом масле при 400° и давлении водорода 20 ат выход растворимых веществ на сухой беззольный уголь составил 28,56% и при давлении 80 ат — 49,20%. Из того же угля при растворении в антраценовом масле при 400° под давлением водорода 50 ат выход растворимых веществ составил 41,3%, а в тех же условиях, но под давлением азота — только 14,8%. В тетралине при 400° под давлением водорода растворилось 61,7% угля, а под давлением азота — 44,0%.

Температура оказывает весьма существенное влияние на глубину растворения угля. Для большинства гумусовых образований оптимальная температура растворения под давлением водорода около 350—410°. Для сапропелевых образований эта температура близка к 390—400°. Данные о растворимости под давлением водорода различных углей в феноле при различных температурах показывают, что:

1) с повышением температуры растворимость гумусовых ископаемых возрастает, достигая максимума около 350—400°,

¹ По мере обогащения горючего ископаемого углеродом количество угольного остатка будет возрастать и растворимость угля будет уменьшаться.

² Здесь, как и далее, под термином «растворение» понимается процесс, протекающий при повышенной температуре под давлением водорода, сопровождающийся термическим распадом угольного вещества с частичным его гидрированием.

после чего растворимость снижается; этот максимум для разных углей различен и зависит от температуры разложения конечного угольного остатка;

2) сапропелевые горючие ископаемые (богхед) растворяются при 400° на 90—96 %; газ, получаемый при растворении, характеризуется ничтожно малым содержанием углеводородов ряда $C_n H_{2n+2}$.

Точно такая же картина наблюдается и в случае применения в качестве растворителя смеси фенола, нафталина и тетралина (1:1:1). Так, при растворении в этой смеси угля Журинского пласта Ленинского месторождения под начальным давлением водорода 80 ат наибольший выход растворимых веществ при 350° равен 68,3 %, при 370° выход уже составляет 65,7 %, а при 400° снижается до 62,1 %. В газах при 350 и 370° отсутствовали углеводороды ряда $C_n H_{2n+2}$, при 390° их содержание составляло 2,5 %, а при 400° уже 4,0 %. Уменьшение выхода растворимых веществ даже в смеси фенола, нафталина и тетралина при повышении температуры растворения следует отнести за счет процессов термического разложения.

До достижения оптимальной температуры растворения увеличение продолжительности нагрева углей должно повысить их растворимость на 20—50 % за счет частичного гидрирования угля. При превышении оптимальной температуры растворения увеличение длительности нагрева сопровождается уменьшением растворимости, что является следствием вторичных реакций.

Сапропелевые образования в отличие от гумусовых почти полностью и в 10—12 раз быстрее растворяются при оптимальной температуре растворения (400°).

В табл. 12 приведена характеристика «экстрактов»¹ при растворении в феноле семи образцов горючих ископаемых.

Молекулярные веса «экстрактов» колеблются то 295 до 375,8, причем наибольший молекулярный вес был получен для «экстракта» прокопьевского угля (табл. 12).

«Экстракты» каменных углей имеют большие молекулярные веса и более высокую температуру плавления, чем «экстракты», полученные из богхеда и бурых углей.

Растворимость «экстрактов» в бензоле колеблется от 52 до 92 %, за исключением «экстракта» богхеда, который растворяется нацело. Определение карбоновых кислот, фенолов и оснований в бензольных вытяжках показывает, что наименьшее количество кислых веществ содержится в богхедах, наибольшее в бурых углях; каменные угли занимают промежуточное положение. Содержание карбоновых кислот наибольшее в богхедах и бурых углях.

¹ Вещества, растворенные в растворителях под давлением водорода, условно названы «экстрактами».

Характеристика "экстрактов"

Таблица 12

Горючие ископаемые	Содержание в горючем ископаемом				Характеристика „экстракта“								Относитель- ное содер- жание в „экстрак- тах“			
	C, %	H, %	O, %	свободный водород, г/100 г углевода	отношение C : H	растворимость в бен- золе, %	температура плавления по Крамер — Сарнову (всего экстракта), °С	молекулярный вес	содержание в „экстракте“, %							
									основания	карбоновые кислоты	кислые вещества	асфальтены	твердые парафины	нейтральные масла (остаток)		
Сапропелевые образования Хахарецкий богхед	77,16	10,17	10,42	10,3	7,7	100	45	295,0	0,35	0,36	1,09	37,15	10,48	50,57	2,8	1,1
Гумусовые образования Черемховский уголь	76,35	5,67	15,38	4,4	13,4	80,97	70	357,0	1,75	0,29	5,11	27,46	1,62	63,77	2,1	0,18
Ленинский уголь (Журицкий пласт) .	78,16	5,55	14,17	4,3	14,2	89,96	55	345,0	1,13	0,10	5,93	21,20	4,32	67,32	1,6	0,46
Ленинский уголь (Болдыревский пласт)	82,49	5,67	8,59	4,5	14,5	52,7	23	374,7	2,90	0,04	—	25,97	2,84	68,25	1,9	0,30
Прокопьевский уголь	87,32	4,86	4,69	3,7	17,9	81,67	103	375,8	1,20	0,03	5,30	26,29	1,31	65,87	2,0	0,14
Райчихинский уголь	70,34	4,07	24,03	0,64	17,3	92,48	36	306,5	0,83	0,25	12,88	13,48	14,35	58,21	1,0	1,4
Челябинский уголь	71,81	4,94	20,29	1,82	14,6	88,58	39	296,0	2,69	0,48	12,06	13,22	9,42	63,33	1,0	1,0

Содержание оснований находится, повидимому, в прямой зависимости от содержания азота в исходном горючем ископаемом.

Наибольшее содержание асфальтенов¹ наблюдается в богхедах. В «экстрактах» каменных углей содержание твердых парафинов в 2—7 раз меньше, в то время как содержание асфальтенов меньше только на 43—26%. «Экстракты» бурых углей содержат значительно меньше асфальтенов, а по содержанию твердых парафинов они близки к «экстрактам» богхедов. Если условно принять содержание продуктов конденсации (асфальтенов) и твердых парафинов в «экстрактах» бурых углей (челябинский уголь) за 1, то в «экстрактах» каменных углей содержание асфальтенов около 2 и твердого парафина около 0,3, а в богхеде содержание асфальтена около 3 и твердых парафинов около 1, т. е. асфальтенов в богхедах содержится в три раза больше, чем твердых парафинов, а в каменных углях в семь раз больше. Возможно, что эта особенность как раз и сказывается на свойствах богхедов плавиться, повидимому, с небольшой глубиной разложения.

Все «экстракты» имеют невысокие кислотные числа — порядка 1,6—2,6, содержание карбонильных групп колеблется от 0,99 до 1,31%, метакислотная группа содержится только в «экстракте» бурого угля. Содержание непредельных углеводородов, судя по иодному числу, в «экстрактах» каменных углей выше и составляет 77—79%, в экстрактах богхеда 41%, а в экстрактах бурых углей 59%. Значительно больший выход «экстракта» был получен при двукратной последовательной экстракции ряда горючих ископаемых. Например, при однократной экстракции черемховского угля выход «экстракта» составлял 61,66%, а при двукратной 77,94%; для райчихинского угля соответственно 34,12% и 54,30%; для ленинского угля Журинского пласта 28,70% и 51,68%; для челябинского угля 27,34% и 48,76%. При двукратной экстракции выход «экстракта» в среднем увеличивался на 60—80%.

Для изучения условий более полного растворения горючих ископаемых под давлением водорода угли были подвергнуты ступенчатому растворению.

Ступенчатое растворение углей велось в феноле при постепенном повышении температуры и начальном давлении водорода 80 ат (в автоклаве с мешалкой) с определением количества растворенных веществ для каждой температуры. При этих условиях суммарный выход «экстракта» при 400° для челябинского угля составил 74,6%, а для барзасского 84,4%. Газ, полученный в процессе, состоит из CO_2 , CO и углеводородов ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

¹ Вещества, растворимые в бензоле и выпадающие при разбавлении бензином.

При растворении как без давления, так и под давлением существенную роль играют химический состав и свойства растворяемого вещества и растворителя.

И. Б. Рапопортом и М. С. Судзиловской были опробованы различные растворители при гидрогенизации углей. Процесс проводился в автоклаве высокого давления с перемешиванием в присутствии катализатора — гидрата окиси олова.

Наилучшие результаты, судя по содержанию горючего ($C + H$) в остатке после гидрогенизации, получены для барзасского угля при применении в качестве растворителя тетралина; затем следуют пиридин, керосин, фенол и т. д.

Для черемховского и ленинского углей лучшие результаты даю применение в качестве растворителя фенола; тетралин и пиридин стоят на втором и третьем месте.

Таблица 13

Влияние растворителя при процессах гидрогенизации и растворения угля

Условия опытов при: а) гидрогенизации т-ра 400° , начальное давление H_2 — 70 ат , $\frac{\tau^1}{\text{ж}} = \frac{1}{1}$, катализатор SnS и NH_4Cl , длительность опыта 60 мин.; б) растворении т-ра 400° , $\frac{\tau}{\text{ж}} = \frac{1}{4}$, продолжительность 30 мин.

(по Орчину и Сторчу)

Наименование растворителя	Гидрогенизация		Растворение
	ожигание, %	расход водорода, %	раствори- лось, %
Тетралин	82,8	2,6	49,4
Нафталин	80,4	4,1	22,2
Дици-логексил	80,8	2,6	27,2
Дифенил	78,1	4,5	19,4
о-Циклогексилфенол	90,7	2,5	81,6
о-Фенилфенол	91,0	3,7	19,6
Тяжелое угольное масло	84,7	3,0	—
Фенольная фракция $220-290^\circ$, получаема- я при гидрогенизации угля .	90,6	2,5	—

¹ Отношение твердых веществ к жидким.

Не менее убедительно доказана роль растворителя при растворении и гидрогенизации угля М. Орчиным и Г. Сторчем. Последние изучали эти процессы с каменным углем состава $C^r - 83,1$; $H^r - 5,75$; $V^r - 39,7$.

Опыты по растворению и гидрогенизации проводились с углеводородами, имеющими ароматическую, гидроароматическую

структуру и с конденсированными соединениями, имеющими гидроароматическое и ароматическое кольца с гидроксилом в боковой цепи, и с различными продуктами, полученными при гидрогенизации угля. Приведенные в табл. 13 данные показывают, что при растворении угля применение конденсированных соединений, у которых одно ядро прогидрировано, значительно повышает растворимость угля. Резко возрастает растворимость в случаях применения конденсированных соединений, имеющих гексаметиленовое и фенольное ядра. Такая же закономерность наблюдается и в случае процесса гидрогенизации. Применение конденсированных соединений, имеющих ароматические и гидроароматические кольца или гидроароматическое кольцо и фенол, увеличивает ожигание угля. При этом, как видно из приведенных данных, в случае применения гидрированных соединений в качестве пастообразователя уменьшается расход водорода.

Применение более эффективно гидрирующих катализаторов, например MoS_3 , позволяет в присутствии высококипящих фракций почти полностью провести гидрогенизацию угля. Для некоторых углей превращение в этих условиях органической массы в жидкие продукты составляет 77—82%, количество не вошедшего в реакцию угольного остатка составляет от 2,4 до 7,6%.

В процессе гидрогенизации угля необходимо использовать высококипящие фракции, так как при превращении угля в жидкие продукты всегда будет происходить образование тех или иных количеств высококипящих продуктов, которые могут служить только растворителем для гидрогенизации новых порций угля.

В табл. 14 приведены результаты гидрогенизации двух образцов горючих ископаемых. Один из этих образцов подвергался гидрогенизации с растворителем, полученным из ленинской первичной смолы после отгонки от нее фракций, кипящих до 300°, другой — с высококипящим маслом, полученным из ленинской смолы, и с тяжелым маслом, кипящим выше 300°, полученным при гидрогенизации черемховского угля. Гидрогенизация с этими растворителями проводилась в присутствии высокоактивного катализатора MoS_3 (1% вес.).

Как видно из приведенных в таблице данных, процесс гидрогенизации протекает весьма эффективно, почти с полным превращением (97—94%) всей органической массы горючего и, что особенно важно, при применении в качестве растворителя тяжелого масла, кипящего выше 300°, полученного при гидрогенизации.

Следовательно, из опробованных растворителей лучшим в процессе гидрогенизации является растворитель, непосредственно полученный из этого же горючего ископаемого, так как по своим химическим свойствам стоит к нему ближе всего.

Таблица 14

**Результаты гидрогенизации различных горючих ископаемых
с высококипящими растворителями**

(по М. Т. Осипову и И. Б. Рапопорту)

Горючие ископаемые	Выход, % на горючую массу					Растворитель
	жидкие продукты	вода реакции	горючая масса твердого остатка	газы	расход водорода, % на горючую массу угля	
Райчихинский уголь:						
а) плотный	84,47	5,85	2,55	8,86	4,00	Фракция ленинской смолы, кипящая выше 300°
б) лигнитовый	83,79	9,27	2,38	7,45	4,20	
Черемховский уголь:						
(Главный пласт)	82,2	4,7	5,7	—	4,7	Высококипящая фракция ленинской смолы
То же	87,6	4,4	3,7	—	4,4	Тяжелое масло гидрогенизата, кипящее выше 300°

Практически для процесса гидрогенизации угля необходимо применять остаток гидрогенизата, кипящий выше 300—320°, выход которого в процессе гидрогенизации обычно составляет 40—60% и который при этих условиях процесса является прекрасным растворителем.

Так как при гидрогенизации твердого горючего ископаемого происходит разукрупнение вещества угля, т. е. процессы деполимеризации, расщепления, гидрирования и т. п., то растворитель играет весьма существенную роль. Наличие растворителя обеспечивает нормальное течение процессов набухания, «растворения» и диспергирования угольного вещества, протекание в более:

мягких условиях процесса разукрупнения (расщепления) вещества угля.

Процесс разукрупнения вещества угля при гидрогенизации, как показывают исследования, начинается при низких температурах; при 400° большая часть угля превращается в высокомолекулярные, полностью растворимые в бензоле, вещества, частично не перегоняющиеся. Процесс протекает с одновременным образованием газа. При этом часть кислорода, азота и серы удаляется в виде воды, аммиака и сероводорода, а в реакцию вступает около 2,0—2,5% водорода.

Увеличение продолжительности процесса при этой температуре или повышение температуры гидрогенизации позволяет частично не перегоняющиеся вещества превратить в вещества с различным, более низким, молекулярным весом (тяжелое, среднее масло, бензин и газ). При этом (табл. 15) расходуется значительное количество водорода и продолжается дальнейшее удаление кислорода, азота и серы в виде воды, аммиака и сероводорода. При дальнейшей гидрогенизации масел последние превращаются в бензин и газ. Гидрогенизат обогащается водородом, и содержание кислорода, азота и серы снижается.

Таблица 15

Гидрогенизация угля Черемховского месторождения при различных температурах

Условия опыта: начальное давление водорода 100 ат, отношение $\frac{T}{ж} = 1:1$; катализатор $MoS_3 - 1\%$

Скорость нагрева, °С в мин.		Температура опыта, °С	Выход на горючую массу, %		Характеристика продуктов гидрогенизации					
до 340°	от 340° до температуры опыта		гидрогенизат	твердый остаток	плотность гидрогенизата	содержание асфальтенов, %	выход фракций, % к горючей массе загрузки			Расход водорода, % к горючей массе
							до 200°	до 300°	выше 300°	
0,9	0,4	360	78,0	15,85	—	40,2	0,6	7,9	69,5	2,8
1,0	0,6	370	82,5	—	—	45,4	0,8	7,6	74,1	2,9
0,9	0,6	380	87,5	9,32	1,104	44,2	1,7	7,3	78,5	3,2
1,6	0,6	390	87,9	6,52	1,086	28,6	2,2	10,3	75,4	—
1,9	0,5	400	91,7	2,98	1,052	31,3	3,4	11,5	76,8	—
1,5	0,5	420	84,6	2,76	1,035	16,8	4,1	15,9	64,6	4,5
1,3	0,5	430	81,2	2,38	—	14,3	5,6	13,6	62,0	4,6
1,1	0,5	440	79,5	2,54	1,022	13,1	—	—	—	4,8
1,1	0,5	460	70,2	3,51	1,001	11,3	12,0	19,8	38,8	5,5

По мнению ряда исследователей, высокомолекулярные, полностью растворимые в бензоле, частично не перегоняющиеся вещества, являющиеся промежуточным продуктом при гидрогенизации угля, большей частью представляют собой высокомолекулярные вещества — асфальтены.

В продуктах гидрогенизации угля, например в шламе, содержание асфальтенов может достигать даже 45—50%. Асфальтены, как известно, растворимы в бензоле, но нерастворимы в петролейном эфире и *n*-гексане. Асфальтены, получаемые при гидрогенизации угля, по химическому составу отличаются от таких же веществ, содержащихся в нефтях и в первичных смолах.

Изучение асфальтенов, получаемых при гидрогенизации угля, показывает, что они содержат около 4,5% кислых веществ и 1,4% оснований. Асфальтены содержат С—88,49%, Н—6,98%, N—0,89%, S—0,14% и O—0,50%. Средний молекулярный вес их около 350, отношение $C : H = 12,6$.

Более подробное исследование с применением различных растворителей и хроматографического метода позволило разделить асфальтены на ряд веществ и установить в этих веществах различное содержание групп — OH, CO и OCH₃.

Таким образом, асфальтены состоят из смеси веществ. Характеристика отдельных, выделенных из асфальтенов веществ дается в табл. 16 по возрастающему отношению C : H и способности к образованию кокса, определяемого по методу Конрадсона.

Выделенные из асфальтенов вещества характеризуются различным содержанием кислых и основных соединений. По мере возрастания отношения C : H в веществах, выделенных из асфальтенов, повышается содержание кислорода при одновременном снижении содержания кислых веществ. Это указывает на то, что кислород в этих веществах находится либо в виде карбонильного кислорода, либо входит в ядро.

Изучение химического строения асфальтенов показывает, что последние состоят из: 1) высококонденсированных ароматических и частично гидроароматических соединений с включением в них гетероциклических соединений, содержащих кислород, азот и серу в ядре, и 2) из продуктов конденсации, полимеризации и даже окисления частично гидрированных высококонденсированных ароматических соединений.

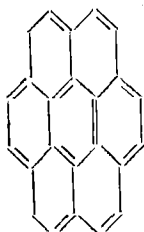
Соединения, входящие в состав этих обеих групп (высококонденсированные соединения) отличаются симметричной структурой, у которой при гидрогенизации под высоким давлением с повышением температуры гидрированные кольца не расщепляются, а дегидрируются.

Таблица 16
Состав и характеристика отдельных фракций асфальтенов
(по Н. Д. Хариной)

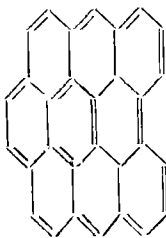
Наименование фракций	Содержится в асфальтенах, %	C:H	Средний молекулярный вес	Содержание, %		Элементарный состав, %					Кокс по Конрад-сону, %
				кислых веществ	основных веществ	C	H	N	S	O	
Вещества, растворимые в спирте	26,38	11,9	261	10,0	8,56	88,50	7,41	1,29	0,14	3,11	5,59
Вещества, не растворимые в спирте и извлеченные бензолом после адсорбции силикагелем	47,77	12,7	293	2,42	1,31	90,42	7,02	0,61	0,20	1,75	25,67
Вещества, не растворимые в спирте и извлеченные ацетоном из силикагеля	9,74	12,3	359	4,93	12,56	82,86	6,72	3,54	0,30	6,58	47,75
Вещества, не растворимые в спирте и ацетоне	6,41	15,9	1196	0,35	0	88,40	5,58	1,36	0,22	4,44	85,61
Вещества, не растворимые в спирте и CCl_4	3,61	17,0	947	0,48	0	86,96	5,11	1,57	0,38	5,98	71,96
Вещества, извлекаемые спиртобензолом из силикагеля ¹	1,62	—	—	0,21	1,98	—	—	—	—	—	—
Потери	4,38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Итого	100,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

¹ Повидимому, частично окислены.

Примером таких соединений может служить коронен (1) или дибензокоронен (2):

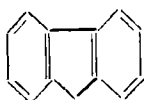


(1)

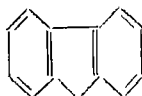


(2)

Вероятно, в асфальтенах эти соединения еще более конденсированы; содержание коронена составляет от 1 до 5%. В качестве простейших примеров сернистых и азотистых соединений можно представить карбазол (3) и дифениленсульфид (4):



(3) NH



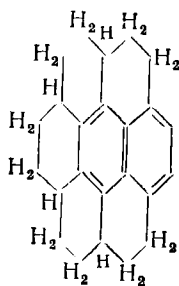
(4) S

Повидимому, и в этом случае соединения эти более конденсированы.

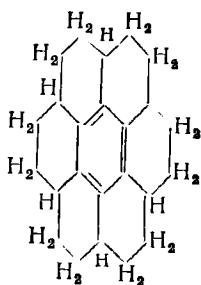
Тот факт, что на одном из гидрогенизационных заводов в продуктах полукоксования шлама было установлено наличие около 8—10% пирена и 1% коронена, указывает на присутствие таких высококонденсированных соединений в составе асфальтенов.

Следует особо обратить внимание на то, что при гидрогенизации под высоким давлением водорода и при высоких температурах может иметь место для высококонденсированных соединений одновременно частичное гидрирование и дегидрирование. Таким образом, в продукте могут находиться вещества с различной глубиной гидрирования, т. е. вещества с сопряженными связями.

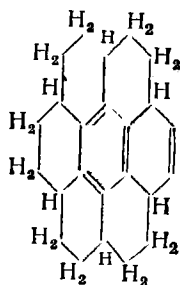
Это можно проследить на примере коронена. При гидрогенизации последнего над никелем возможно получение трех соединений (А, В и С). Из них стабильными формами являются соединения (А) и (В). Соединение типа (С), структура которого еще точно не установлена, является благодаря наличию двойных связей весьма реакционноспособным:



(A)

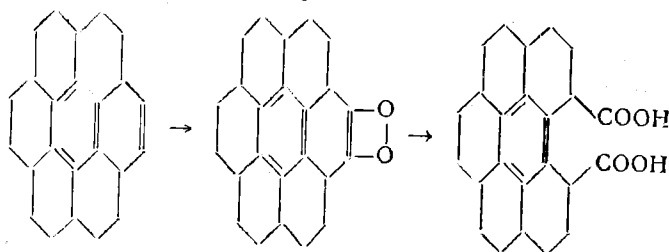


(B)



(C)

и неустойчивым к воздействию кислорода и света, особенно при повышенных температурах. Под влиянием кислорода это вещество темнеет, теряет способность растворяться в бензоле, но сохраняет способность растворяться в пиридине. Частично это вещество образует продукт, растворимый в щелочи, повидимому, при взаимодействии с воздухом; судя по элементарному анализу, здесь возможны следующие реакции:



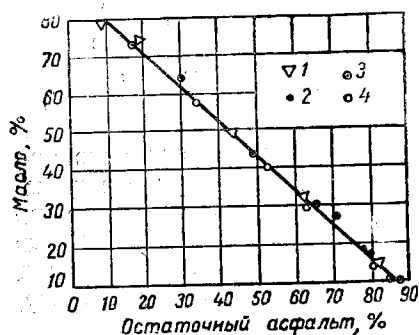
Таким образом, можно представить образование асфальта и твердых веществ, не растворимых в бензоле, которые образуются при длительном стоянии шламов, тяжелых масел полукоксования и угольных растворов, получаемых в результате термического растворения угля.

С указанными выше соединениями, имеющими двойные связи, могут также протекать процессы полимеризации.

По мнению Пфейффера и Заала, асфальтены должны рассматриваться как коллоидная система. Мицелла преимущественно состоит из высокомолекулярных ароматических углеводородов, которые адсорбируют смолы, ароматические, циклановые, алкановые и другие соединения.

Рассмотренный материал показывает, что для полного суждения о процессе гидрогенизации угля необходимо еще рассмотреть вопрос о скоростях превращения асфальтенов в процессе гидрогенизации. Веллер, М. Пелипетц и С. Фридман при гидрогенизации асфальтенов, выделенных из угольного шлама и содержащих собственно асфальтенов 93,8%, под начальным давлением водорода 87 и 175 ат в присутствии катализатора —

сернистого олова (1%) и хлористого аммония (0,5%) — показали, что реакция гидрогенизации асфальта является реакцией первого порядка (в отношении асфальта). Константа скорости в значительной степени зависит от температуры. Кажущаяся энергия активации превращения асфальта (гидрогенизация при температурах 430°, 440°) составляет 35,8 ккал/моль. Зависимость скорости реакции от давления, определенная для температуры 430°, изменяется почти



Фиг. 1. Выход масла в зависимости от превращения асфальта.

1 — 400°, 185 ат.; 2 — 420°, 185 ат.; 3 — 430°, 185 ат.; 4 — 440°, 185 ат.

линейно с изменением давления водорода.

На фиг. 1 приведены данные по образованию масла при гидрогенизации асфальтенов. Соответствующие расчеты показывают, что 91,2% асфальтенов превращается в жидкие продукты и только около 8,8% в газообразные углеводороды.

Таким образом, на основе рассмотренного материала можно составить следующее представление о механизме процесса гидрогенизации твердых горючих ископаемых.

Твердые горючие ископаемые (богехды, каменные угли и т. п.) в присутствии растворителя и катализатора, под высоким давлением водорода, с повышением температуры набухают в растворителе, плавятся (сапропелевые образования), частично или совсем не плавятся (гумусовые образования) и диспергируются в растворителе. При этом угольное вещество подвергается дезагрегации, т. е. идет процесс разукрупнения угольного вещества с образованием при температурах 350—400° высокомолекулярных веществ с большим содержанием асфальтенов. Дезагрегация вещества угля сопровождается параллельно и последовательно протекающими реакциями расщепления, гидрирования, деполимеризации, изомеризации с отщеплением от органических соединений, содержащих кислород, азот и серу, этих элементов в виде воды, аммиака и сероводорода.

По мере повышения температуры (450—480°) процесс гидрогенизации протекает более глубоко, с образованием из высокомолекулярных веществ продуктов с низким и средним молекулярным весом (газы, бензин, дизельное топливо и т. п.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Жемчужников Ю. А. Общая геология каустобиолитов, ОНТИ, 1935.
2. Рапопорт И. Б. и Судзиловская М. С. ХТТ, 8, 736, 1935.
- Рапопорт И. Б. и Худякова А. Д. ЖПХ 12, 759, 1939.

- 2а. Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти, АН СССР, 1937.
3. Касаточкин В. И. с соавторами. Изв. АН СССР. Отд. техн. наук, № 9, 1321, 1951; ДАН, т. 79, № 2, 315, 1951; ДАН, т. 88, № 1, 91, 1953.
4. Weller S., Pelipetz M., Friedman S., Storch H., Ind. and Eng. Chem., 42, 2, 330, 1950.
5. Orchin M., Goldbach G., Wolak M., Storch H., Fuel, 29, № 2, 47, 1950. Orchin M. и Storch H., Ind. Eng. Chem., 40, 8, 1385, 1948.
6. Pelipetz M. и др. Ind. and Eng. Chem., т. 40, № 7, 1948.
7. Husack R., Golumbic C. J. Amer. Chem. Soc., т. 73, № 4, 1567, 1951.
8. Pfeiffer G. и др. Chem. Ztbl, 11, 1929, 1941.
9. Weller S., Pelipetz M., Friedman S. Ind. and Eng. Chem., т. 43, № 7, 1572, 1951.

ГЛАВА IV

ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ УГЛЕЙ ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

В процессе растворения при повышенных температурах (300—400°) происходит разукрупнение высокомолекулярного угольного вещества на относительно менее сложные молекулы. При этом в зависимости от состава и свойств горючего ископаемого и растворителя процесс растворения протекает с образованием истинных либо коллоидных растворов.

Очевидно, растворимость горючего ископаемого даже при применении лучших растворителей, какими являются смесь нафталина, фенола и тетралина, или *o*-циклогексилфенола, или 1, 2, 3, 4-тетрагидро-5-гидрооксинафталина, будет уменьшаться по мере возрастания степени обуглероживания ископаемого, т. е. по мере возрастания отношения $C : H$.

Так как процессу гидрогенизации предшествует растворение, то очевидно, что для горючих ископаемых, которые образуют коллоидные растворы, процесс растворения будет протекать по мере гидрогенизации этих растворов. При этом, так же как и при растворении, по мере возрастания степени обуглероживания горючего ископаемого выход продуктов гидрогенизации будет снижаться.

Действительно, при гидрогенизации горючих ископаемых с иодистоводородной кислотой в присутствии фосфора при 200°, а также с муравьинонатриевой солью при 400° в течение 3 час. выход продуктов, растворимых в хлороформе и в эфире, понижается по мере возрастания степени обуглероживания.

Это положение было проверено И. Б. Рапопортом и М. С. Судзиловской при гидрогенизации различных каменных углей Донецкого бассейна при давлении 170—180 ат в присутствии MoS_3 ; исследования показали, что по мере увеличения содержания углерода и уменьшения содержания водорода в угле, т. е. по мере возрастания отношения $C : H$ с 16,0 до 22,4, снижаются глубина превращения органической массы подвергаемого гидрогенизации угля и выходы жидких продуктов (масла).

Можно считать, что при гидрогенизации тощего угля и антрацита почти не получаются жидкие продукты — выход масла

Таблица 17

Результаты гидрогенизации различных углей СССР

Условия опыта: температура 400—440°, начальное давление водорода 80—100 ат, продолжительность 90—120 мин., катализатор MoS_3 — 1%, пастообразователь — тяжелое масло, кипящее > 300°, отношение $\frac{T}{ж} = 1:1$

Месторождение твердого горючего ископаемого	Характеристика горючего ископаемого, %			C : H	Выход продуктов гидрогенизации, % на сухую и беззольную пасту			Расход водорода, % на загруженную сухую и беззольную пасту
	A ^c	C ^r	H ^r		жидкие	вода реак- ции	твердый остаток	
Матаганское (бог- хед)	12,00	76,81	9,67	7,95	84,84	—	—	—
Барзасское	28,18	79,91	7,40	10,80	91,63	—	—	2,07
Черемховское (зумпфовый пласт) . .	16,35	75,35	5,67	13,25	82,62	5,37	2,43	—
Главный пласт . . .	11,72	77,60	5,97	13,00	87,6	5,9	3,70	
Ленинское:								
Журицкий пласт	4,76	78,66	6,40	14,60	87,37	—	—	5,90 ¹
Мейеровский пласт	3,46	80,41	5,96	13,50	87,0	4,12	3,62	6,00 ¹
Байкаимский пласт	3,04	80,44	5,87	11,65	86,10	4,05	3,91	
Челябинское — бу- рые угли	11,74	72,72	5,05	14,40	78,80	7,21	4,68	2,24
Черновское:								
Кадалинский рай- он	6,70	73,81	5,15	14,30	89,1	—	5,10	4,4 ¹
Ленинское, ш. 2	9,06	74,54	5,20	—	83,0	—	—	—
Тормовское, ш. Наклонная и ш. Вертикальная . .	8,59	74,49	5,26	—	90,5	—	—	—
Минусинское:								
рядовой уголь . .	8,33	79,60	5,42	14,70	78,4	—	4,55	4,6 ¹
ш. 7, пласт „Ве- ликан“	7,61	79,21	5,74	—	81,5	—	—	—
ш. 3, пласт „Мош- ный“	7,62	79,95	5,70	—	80,6	—	—	—
ш. 7, пласт „Двух- аршинный“ . . .	8,02	79,80	5,66	—	81,5	—	—	—

Продолжение табл. 17

Месторождение твердого горючего ископаемого	Характеристика горючего ископаемого, %			C : H	Выход продуктов гидрогенизации, % на сухую и беззольную пасту			Расход водорода, % на загруженную сухую и беззольную пасту
	A ^c	C ^r	H ^r		жидкие	вода реак- ции	твердый остаток	
Артемовское (смесь из шахт 6/6, ЗС, 2/5)	11,57	71,05	5,90	12,10	88,9	6,7	7,8	4,1 ¹
Подмосковное (уголь марки 0) — бу- рые угли	23,60	70,03	5,32	13,20	77,44	7,54	5,27	4,60
Сангарское (рядо- вой уголь)	15,61	78,88	5,80	13,60	90,64	—	—	4,18
Райчихинское (средне-динамическая проба)	9,65	70,51	4,41	16,00	72,25	5,55	8,96	
Эльгенское	22,75	64,72	5,78	11,20	80,2	—	—	
Буреинское:								
пласт „Чаланык“	23,5	80,80	5,93	13,65	86,62	—	4,57	—
„Верхняя Эльга“	33,8	77,43	6,27	12,32	83,80	2,93	4,00	—

¹ Расход водорода на горючую массу угля.

практически равен количеству введенного растворителя. Изучение поведения горючих ископаемых в процессе гидрогенизации дает возможность вывести общее заключение, что по мере возрастания отношения C : H способность угля растворяться и подвергаться гидрогенизации падает. Отношение C : H не должно превышать 16, при превышении этой величины уголь не пригоден для процесса гидрогенизации.

Результаты гидрогенизации в автоклаве различных горючих ископаемых с отношением C : H от 7,9 до 16 приведены в табл. 17.

Эти данные показывают, что выход жидкого продукта колеблется от 72 до 91% и находится в зависимости от элементарного состава и типа горючего ископаемого. Так, при гидрогенизации бурых углей выход жидких продуктов несколько меньше, чем при гидрогенизации каменных углей и сапропелитов.

Выход твердого остатка небольшой и колеблется от 2,5 до 8,9%. Вода реакции получается в большем количестве при гид-

рогенизации тех углей, которые содержат больше кислорода (бурые угли).

Более поздние исследования, проведенные с каменными углями различной степени углефикации при рабочих давлениях 250—700 ат, показывают, как это видно из данных табл. 18, что по мере возрастания отношения С:Н глубина превращения органической массы угля (ОМУ) и выход жидкого продукта снижаются.

Таблица 18

Гидрогенизация различных углей под давлением 250—700 ат при 470° и продолжительности 45 мин.
(по данным М. Судзиловской и Е. Прокопец)

Наименование углей	Характеристика горючего ископаемого			С:Н	100 Н:С	При рабочем давлении 250—280 ат		При рабочем давлении 650—700 ат	
	А ^с	С ^г	Н ^г			% превращения ОМУ	выход жидкого продукта, % на ОМУ	% превращения ОМУ	выход жидкого продукта, % на ОМУ
Бурые . . .	10,62	70,07	6,84	10,4	9,8	95,5	50,0	98,2	58,4
Каменные .	13,48	75,21	5,63	13,4	7,5	89,2	65,9	91,8	69,7
" . . .	13,35	78,57	5,70	13,8	7,3	92,4	59,4	96,0	65,1
" . . .	6,39	76,55	5,50	13,9	7,2	88,6	52,4	91,0	57,3
" . . .	20,45	78,27	5,35	11,6	6,8	83,2	—	88,8	58,3
" . . .	10,23	78,55	5,15	15,2	6,6	81,2	46,6	90,9	60,7
" . . .	10,33	84,44	5,28	16,0	6,3	78,0	46,8	88,4	64,1
" . . .	6,75	87,62	5,14	17,1	5,9	70,2	36,3	—	—
" . . .	11,71	89,49	4,85	18,5	5,4	35,9	9,1	81,4	52,5

Вполне пригодными для процесса гидрогенизации при давлении до 700 ат являются те угли, у которых отношение С:Н колеблется от 8 до 16, а выход летучих веществ на горючую массу угля не ниже 35—36%.

Изучение процесса гидрогенизации угля и анализ поведения различных горючих ископаемых в этом процессе приводят к выводу, что можно выявить определенную зависимость между составом органической массы угля и выходом жидкого продукта. Так как конечным продуктом при гидрогенизации угля является бензин, в состав которого входят только углеводороды, т. е. вещества, содержащие углерод и водород, то наиболее целесообразно (как это впервые было предложено в СССР И. Б. Рапопортом) выразить зависимость выхода жидких продуктов от процентного содержания водорода по отношению

к углероду, т. е. 100 Н : С. Позднейшие исследования М. С. Судзиловской и Е. И. Прокопца позволили им показать, что аналогичная зависимость наблюдается и для превращения органической массы углей в процессах растворения.

Применение повышенных давлений водорода значительно интенсифицирует процесс растворения угля независимо от степени его углефикации (в пределах С : Н от 12,9 до 19,2 или 100 Н : С от 7,7 до 5,2).

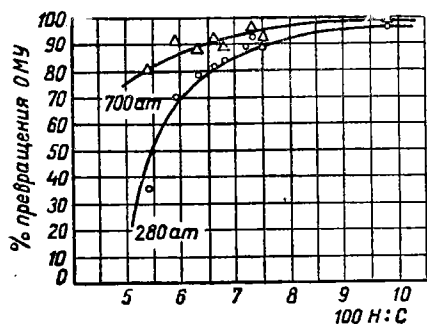
Этими же исследованиями было показано, что чем меньше содержится кислорода в угле, тем при растворении получается больший выход жидких продуктов и меньше газа и воды. Зависимость глубины превращения (ожижения) органической массы угля (ОМУ) от 100 Н : С при гидрогенизации различных углей под давлением 280 и 700 ат приводится на фиг. 2.

Как видно из этих данных, все угли, для которых величины 100 Н : С = 6,5 имеют глубину превращения ОМУ не ниже 90—92% и вполне пригодны для гидрогенизации при давлении 700 ат. Дальнейшее снижение величины 100 Н : С понижает глубину превращения ОМУ. При давлении 250—280 ат нижний предел величины 100 Н : С = 7,2, при этом глубина превращения ОМУ около 90%.

Выходы жидких продуктов при давлении 700 ат выше, чем при давлении 250—280 ат (табл. 18).

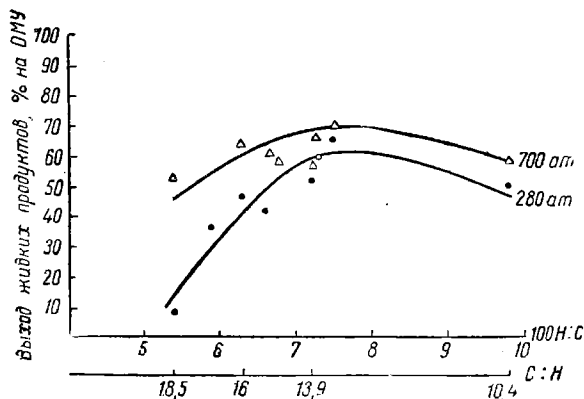
Причина повышенных выходов жидких продуктов при более высоком давлении объясняется большей глубиной превращения органической массы угля и меньшим газообразованием. Также следует отметить, что выход жидких продуктов на органическую массу угля (фиг. 3) снижается для углей с более высоким содержанием кислорода (бурые угли) и повышается в случае гидрогенизации каменных углей, но до известного предела, а именно, при гидрогенизации под давлением 250—280 ат до величины 100 Н : С = 7,2, а при давлении 700 ат до величины 100 Н : С = 6,5, после чего при этом давлении наступает снижение как глубины превращения ОМУ, так и выхода жидких продуктов.

Для увеличения глубины превращения ОМУ и выхода жидких продуктов необходимо повысить оперативное давление процесса. С повышением давления выше 700 ат (до нескольких



Фиг. 2. Зависимость процента превращения ОМУ от отношения 100 Н : С.

тысяч ат) диапазон горючих ископаемых для гидрогенизации значительно расширяется.



Фиг. 3. Зависимость выхода жидких продуктов от величины $100 \text{ H}:\text{C}$.

Рассмотренные данные позволяют разбить все горючие ископаемые на пять основных групп (фиг. 4):

I группа $100 \text{ H}:\text{C} > 12$ — нефти;

II группа $100 \text{ H}:\text{C} = 9 \div 12$ — богхеды, липтобиолиты ($V^r = 50\%$ и выше);

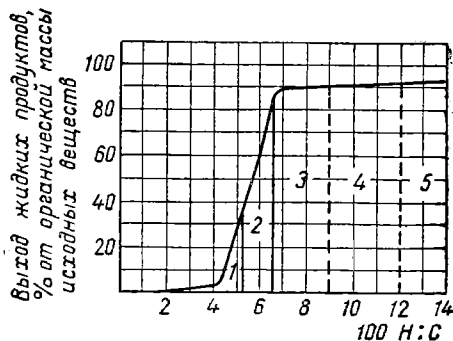
III группа $100 \text{ H}:\text{C} = 6,5 \div 9,0$ — каменные и бурые угли (V^r — от 37% и выше);

IV группа $100 \text{ H}:\text{C} = 5,4 \div 6,5$ — каменные угли (V^r — ниже 37%);

V группа $100 \text{ H}:\text{C} < 5,4$ — каменные угли (тощие угли и ПС, V^r — ниже 18%).

Для гидрогенизации при давлении до 700 ат пригодны горючие ископаемые только I, II и III групп.

Принимая, что в бензинах $100 \text{ H}:\text{C} = 18$, можно приблизительно подсчитать расход водорода на реакцию; для ископаемых I группы он составит около 6,0%, для II группы около 9,0% и для III группы около 12—13%.



Фиг. 4. Зависимость выхода жидких продуктов от $100 \text{ H}:\text{C}$.

1 — каменные угли (тощие) $100 \text{ H}:\text{C} < 5,4$; 2 — каменные угли $100 \text{ H}:\text{C} = 5,4 \div 6,5$, $V^r < 37\%$; 3 — каменные и бурые угли $100 \text{ H}:\text{C} = 6,5 \div 9,0$, $V^r = 37 \div 50\%$; 4 — богхеды и липтобиолиты $100 \text{ H}:\text{C} = 9,0 \div 12,0$, $V^r = 53\%$ и выше; 5 — нефтяные продукты $100 \text{ H}:\text{C} > 12\%$.

Таким образом, можно считать, что элементарный состав в первом приближении дает возможность судить о пригодности углей для гидрогенизации. Однако необходимо отметить, что данных лишь элементарного анализа недостаточно для того, чтобы судить о пригодности того или иного угля для гидрогенизации. Для такого суждения необходимо иметь также данные петрографического исследования.

Среди различных образцов угля, по элементарному составу вполне пригодных для процесса гидрогенизации, встречались образцы, из которых получался значительно меньший выход жидких продуктов.

Объяснение этому следует искать, как показали исследования, не в условиях процесса, а в петрографическом составе угля.

В то время как клярен и дюрэн очень легко ожижаются, фюзен почти не ожижается, так как является сильно обуглероженным.

Изучение поведения отдельных ингредиентов угля в процессе их гидрогенизации подтвердило, что фюзен трудно ожижается при давлении 200 ат, в то время как остальные ингредиенты сравнительно легко ожижаются (табл. 19).

Следовательно, зная элементарный состав и петрографическую характеристику угля, можно сделать вывод о пригодности его для процесса гидрогенизации.

Таблица 19

Гидрогенизация ингредиентов угля

Условия опыта: температура 400°, продолжительность 180 мин., начальное давление водорода 80 ат, катализатор $\text{Sn}(\text{OH})_2$ — 1%

Сырье	Характеристика, %			C:H	Результаты гидрогенизации, % на сухую беззольную пасту			Содержание горючего (C + H) в твердом остатке, % на горючую массу угля
	A ^c	C ^r	H ^r		выход жидких продуктов	выход газа	расход водорода	
Клярен каменного угля Ткиварчельского месторождения, пласт 1-а	9,86	85,70	5,71	15,00	86,45	5,19	3,08	6,33
Витрен Ткибульского месторождения, Ленинский участок	2,81	79,80	5,31	15,02	85,23	4,10	2,67	12,05
Фюзен бурого угля месторождения „Гусиное Озеро“	7,96	80,93	3,90	20,75	—	5,23	1,79	70,21

Накопленные за последние годы опытные и промышленные данные по гидрогенизации позволяют определить необходимые оперативные условия для переработки основных видов сырья. Так, для гидрогенизации под давлением 200—300 ат и при температуре 460—475° над суспендированными катализаторами пригодны бурые и каменные угли с малой степенью углефикации, различные первичные смолы, получаемые при полукоксовании бурых и каменных углей, и нефтяные остатки, получаемые при прямой разгонке нефти.

Повышение давления до 650—700 ат и температуры до 470—490° в присутствии суспендированного катализатора позволяет перерабатывать каменные угли с большей степенью углефикации, затем высокотемпературные каменноугольные смолы, пеки, нефтяные крекинг-остатки и гудроны.

Применение в этом случае более высоких давлений и температур объясняется необходимостью интенсифицировать реакции гидрирования и гидрогенизации с целью максимального снижения содержания в жидких продуктах асфальтенов, конденсированных ароматических углеводородов и конденсированных гетероциклических соединений. Дальнейшее повышение давления до 1000 ат и выше позволит вовлечь в переработку угли с большей степенью углефикации, для которых величина $100\text{ H} : \text{C} \leq 6,5$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Немцов М. С. Сборник «Деструктивная гидрогенизация топлив», Госхимтехиздат, 1934.
2. Рапопорт И. Б. ЖФХ, 9—10, 1940.
3. Судзиловская М. С., Прокопец Е. И. Труды ВНИГИ, выпуск III, 26, 1951.
4. Судзиловская М. С. Труды ВНИГИ, выпуск I, 47, 1948

ГЛАВА V

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ

В промышленной практике наибольшее распространение получила схема трехступенчатой гидрогенизации угля¹. Основными целевыми продуктами гидрогенизации угля являются высококачественные ароматизированные бензины, автомобильный бензин, дизельное топливо и специальные виды топлив. В последнее время на заводах гидрогенизации наряду с моторным топливом выпускают и химические продукты: фенолы (фенол, орто-, мета- и паракрезолы), ксиленолы, резорцин, пиридиновые основания (пиридин и его гомологи), ароматические углеводороды (бензол, толуол, *о-м-п*-ксилолы), этилбензол, нафталин и т. п.

Газы, получаемые в процессе гидрогенизации (фракции C_1 , C_2 , C_3 и C_4), являются исходным сырьем для получения водорода, ацетилена, этилена и пропилена, на базе которых осуществлены синтезы различных ценных органических продуктов (ацетальдегид, этиловый и пропиловый спирты, синтетический каучук, смазочные масла, ацетон и т. п.); *n*-бутан и изобутан являются источником производства изооктана, синтетического каучука и других продуктов.

Таким образом, завод гидрогенизации должен рассматриваться как предприятие для производства различных высококачественных топлив и сырья для органического синтеза. На заводах гидрогенизации угля значительное место занимает подготовка угля (обогащение его и приготовление пасты) и производство водорода. Водород получается путем конверсии водяного газа или газов, богатых углеводородами (метан). Основное количество водорода производится на базе водяного газа. Сырьем для производства водяного газа методом газификации служит антрацит, кокс или полукокс.

В случае применения для производства газа полукокса возникает необходимость в дополнительной организации полукоксо-

¹ Только на одном из заводов осуществлялась четырехступенчатая схема, при которой предусматривались: 1) переработка угольной пасты при повышенных объемных скоростях с получением избытка тяжелого масла и 2) переработка тяжелого масла в отдельной ступени.

вания угля и переработки получаемой смолы. В схемах заводов гидрогенизации предусматривается очистка и разделение газов гидрогенизации с последующим использованием отдельных компонентов газа. Трехступенчатая схема гидрогенизации осуществляется в три ступени. В первой ступени, или, как ее принято называть, ступени жидкофазной гидрогенизации, процесс гидрогенизации угля протекает в присутствии катализатора при температурах до 490° под давлением водорода от 200 до 700 ат. Основные продукты этой ступени гидрогенизации: широкая фракция с к. к. до 320° , состоящая из бензина и среднего масла и тяжелый остаток, кипящий выше 320° . Кроме этих продуктов получают: а) газ, содержащий CO_2 , CO , H_2S , и углеводороды ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, главным образом метан, этан, пропан и бутан и небольшое количество непредельных углеводородов; б) твердый остаток, представляющий собой уголь, не вступивший в реакцию, минеральную часть угля и катализатор; в) вода реакции.

Во второй и третьей ступенях, т. е. в ступени парофазной гидрогенизации, происходит превращение среднего масла в бензин.

Этот процесс также протекает над специальными катализаторами при температурах от 360 до 460° под давлением водорода от 200 до 300 ат.

Конечными продуктами здесь являются бензин, вода и газ. Газ в основном содержит метан, этан, пропан, бутан и высшие углеводороды. Углекислого газа и окиси углерода образуется небольшое количество.

Как при жидкофазной, так и при парофазной (расщепление) гидрогенизации процесс ведут с возвратом остаточного масла для того, чтобы увеличить глубину переработки и избежать большого газообразования. Для поддержания в реакционных системах нужного парциального давления водорода применяются очистка циркуляционного газа и добавка свежего водорода.

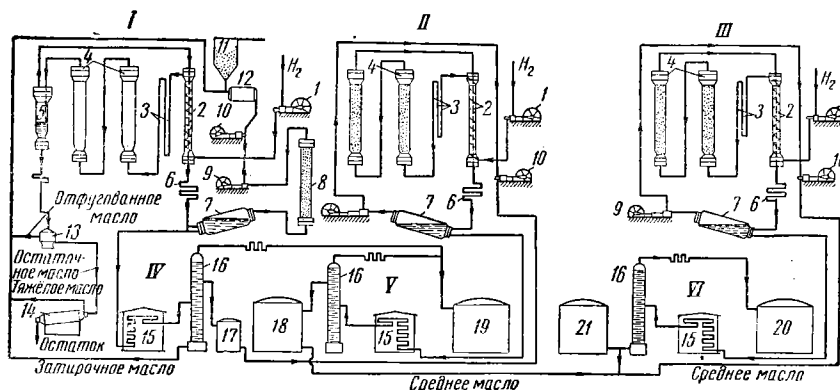
При промышленном осуществлении процесса гидрогенизации было установлено, что широкая фракция, получаемая в первой ступени, не является достаточно гидрированной, — она содержит еще значительное количество непредельных соединений и кислород- и азотсодержащих веществ. Эти вещества снижают «длительность жизни» катализатора парофазной гидрогенизации.

Работами М. С. Немцова была установлена необходимость введения в процесс гидрогенизации промежуточной ступени — процесса предварительного гидрирования широкой фракции перед ее расщеплением. Этот процесс проводится при низкой температуре над сернистыми катализаторами.

Таким образом, промышленное осуществление процесса гидрогенизации проводится в три ступени, а именно: 1) жидкофаз-

ной гидрогенизации, 2) предварительного гидрирования и 3) расщепления или бензинирования. Гидрогенизация по такой трехступенчатой схеме может рассматриваться как пример типичного многоступенчатого процесса. Эта многоступенчатая схема в промышленности получила название высокотемпературной схемы гидрогенизации.

Принципиальная схема гидрогенизации угля представлена на на фиг. 5.



Фиг. 5. Принципиальная схема гидрогенизации угля.

I — жидкофазная гидрогенизация; *II* — предварительное гидрирование; *III* — бензинирование; *IV* — дестилляция гидрогенизата *V* ступени; *V* — дестилляция гидрогенизата предварительного гидрирования; *VI* — дестилляция гидрогенизата *III* ступени.

1 — компрессор для водорода; *2* — теплообменник; *3* — трубчатая печь высокого давления; *4* — реакционные колонны; *5* — горячий сепаратор; *6* — холодильник; *7* — газосепаратор; *8* — скруббер для промывки газа маслом; *9* — циркуляционный насос; *10* — насос для подачи сырья; *11* — угольный бункер; *12* — угольная мельница; *13* — центрифуга; *14* — печь для полукоксования; *15* — трубчатая печь; *16* — ректификационная колонна; *17* — емкость для среднего масла *I* ступени; *18* — емкость для среднего масла предварительного гидрирования; *19* — емкость для бензина предварительного гидрирования; *20* — емкость для бензина *III* ступени; *21* — емкость для возвратного масла *III* ступени.

Общая технологическая схема гидрогенизации включает подготовку сырья, в случае переработки угля — пастоприготовление, процесс жидкофазной гидрогенизации, процесс предварительного гидрирования и процесс расщепления или бензинирования.

Для каждой ступени процесса в схеме предусмотрены отдельные жидкостные и газовые насосы, дестилляционные агрегаты и другое оборудование.

Кроме того¹, в схему завода гидрогенизации входят агрегаты для производства водорода, очистки газов гидрогенизации (бедных и богатых) от примесей CO_2 , H_2S и NH_3 , установки для

¹ На фиг. 5 не показано.

разделения и получения из газов фракций C_5 , C_4 , C_3 , C_2 и C_1 и другие установки.

Технологические схемы гидрогенизации твердого сырья (углей) и жидкого (смола и тяжелых нефтяных остатков) принципиально отличаются только в первой ступени (жидкофазной). Парофазная гидрогенизация для всех видов сырья практически одинакова.

Различие в первой ступени вызывается необходимостью в случае гидрогенизации углей иметь отдельные цехи пастоподготовки и шламопереработки.

В принципиальную схему завода гидрогенизации входят следующие основные цехи: 1) подготовки сырья; 2) приготовления катализаторов; 3) жидкофазной гидрогенизации; 4) шламопереработки; 5) предварительного гидрирования; 6) расщепления гидрированного сырья; 7) дистилляции продуктов гидрирования I, II и III ступеней; 8) компрессии и насосный (циркуляционные и жидкостные насосы); 9) разделения газов и их переработки; 10) производства водорода и его очистки.

Эти цехи являются основными; в процессе дальнейшего рассмотрения технологической схемы завода гидрогенизации будут приведены краткие сведения и о других цехах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Немцов М. С. Сборник «Деструктивная гидрогенизация топлива», Госхимиздат, 1934; Успехи химии, 11, 1953, 1938.
2. Саханов А. Н., Тиличев М. Д. Труды конференции по крекингу и гидрогенизации, Грозный, 1931.
3. Каржев В. И., Орочко Д. И. Труды ВНИГИ, вып. 3, 1951, вып. 3, 1951.

ГЛАВА VI

ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ ДЛЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Гидрогенизации наряду с бурыми и каменными углями, тяжелыми нефтями и мазутами могут подвергаться различные продукты, получаемые при термической переработке угля: буроугольные и каменноугольные смолы, получаемые при низкотемпературном коксовании, бензино-лигроиновые и керосиновые фракции этих смол, тяжелые смоляные фракции и пеки и, наконец, отдельные фракции высокотемпературной коксовой смолы.

Буроугольные смолы, перерабатываемые на различных гидрогенизационных заводах, характеризуются показателями, приведенными в табл. 20. Эти смолы по удельному весу, содержанию кислых веществ и асфальтенов отличны от нефтей, генераторных и каменноугольных смол. Смешение каменноугольных смол с буроугольными смолами или нефтями является совершенно недопустимым, так как при этом будут выпадать осадки, что затруднит как транспортировку сырья, так и осуществление процесса гидрогенизации.

В связи с этим низкотемпературные каменноугольные смолы, а также генераторные смолы, полученные при газификации каменного угля, хранятся раздельно и подвергаются гидрогенизации либо самостоятельно, либо совместно с углем.

В том случае, когда смола содержит твердые вещества и воду, она перед гидрогенизацией обязательно должна быть освобождена от этих примесей. Обычно это достигается центрифугированием.

На заводах полукоксования применяется дробная конденсация смоляных паров, что позволяет непосредственно получать тяжелую и легкую смолы. Тяжелая смола на заводах полукоксования выделяется в предварительном холодильнике и электрофильтрах; эту часть смолы можно перерабатывать только в первой ступени гидрогенизации, в то время как легкую часть смолы можно перерабатывать в паровой фазе, т. е. в блоках предварительного гидрирования и расщепления после предварительной дестилляции и отбора из этой смолы продукта, кипящего выше 320° . Остаток выше 320° направляется на жидкофазную гидрогенизацию. Если содержание в смоле твердых ве-

Таблица 20

Характеристика смол и нефти, применяемых для гидрогенизации

Сырье	Плотность при 50°	Разгонка в вес. %				Содержание, %					Элементарный состав, %				
		н. к., °C	перетопка до 200°	перетопка до 325°	фенолы	парафин твердый	асфальтены	вода	твердые вещества	C	H	S	N	O	
Буроугольные смолы без легкого масла, получаемые при полукочковании углей	0,925	145	0,5	41,0	7,1	16,95	2,10	1,0	0,55	83,39	10,58	1,58	0,22	4,31	
	0,913	155	0,5	27,0	9,0	29,78	2,10	0,3	0,30	82,80	10,38	1,07	0,30	5,57	
	0,980	150	0,5	50,5	20,1	5,85	7,44	—	—	81,32	9,46	0,47	0,22	8,53	
	0,982	145	0,5	51,5	18,4	9,19	10,16	—	—	81,78	9,45	0,78	0,40	7,69	
Каменноугольные смолы, получаемые при полукочковании углей	0,972	125	2,0	37,0	9,8	10,89	7,67	—	—	82,01	9,20	1,53	0,13	6,36	
	1,029 (20°)	115	5,0	47,0	25,2	—	—	—	1,0	—	—	—	—	—	
Смолы, получаемые с генераторных установок	1,082	150	0,5	35,0	18,40	13,75	12,50	3,0	2,0	79,81	9,1	1,65	0,31	9,10	
	0,941 (жидк.) (20°)	132	—	74,0	—	—	4,60	0,8	—	84,4	10,2	0,28	0,60	3,80	
	1,041 (густ.)	178	—	43,0	—	—	17,20	2,8	—	80,5	8,2	0,32	0,75	7,40	
Каменноугольное среднее масло без нафталина и легких фенолов (продукт коксования угля)	1,024	123	6,0	85,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	1,074 (75°)	225	8,0	64,0	—	—	—	—	3—4	76,70	7,49	0,57	0,97	13,17	
Фенольные остатки	Вещества, не растворимые в бензине, % 25,7 27,7	(Температура плавления) 65,5 67,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Каменноугольные пеки	0,850 (20°)	68,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сырая нефть (румынская)	0,850 (20°)	68,0	—	59,0 (до 350° C)	—	—	0,2	0,2	—	86,6	12,9	0,15	0,15	0,20	

ществ¹ превышает 0,1% (например, в некоторых смолах бурых углей содержание твердых веществ достигает 5—6%), а также содержится еще и вода, то такое сырье обязательно должно пройти предварительное фугование, которое рекомендуется проводить в токе инертного газа. Перед фугованием сырье подается в мешалки, снабженные паровыми змеевиками, где нагревается до 90° и далее поступает на периодически или непрерывно действующие центрифуги с числом оборотов в минуту 1500—3000 и производительностью 2—5 т смолы в час.

Смола после фугования содержит твердых веществ (механических примесей) 0,1% и воды 0,1%. Вода, получаемая после фугования, поступает в отделители для выделения остатков масла, а твердый остаток фугования — в отвал.

Очищенная смола поступает в промежуточные емкости, откуда направляется на дистилляционную установку, где отбирается среднее масло, идущее на предварительное гидрирование (вторая ступень). Тяжелое масло, кипящее выше 320—325°, вместе с возвратным маслом поступает в блок жидкофазной гидрогенизации. Обычно на заводах гидрогенизации смол процессам фугования подвергаются совместно свежая тяжелая смола и тяжелый остаток гидрирования смолы (шлам из горячего сепаратора); из остатка выделяют отработанный катализатор.

Легкая смола и гидрогенизат поступают на дистилляцию, откуда получается фракция до 320—325°, т. е. сырье для второй ступени, и остаток, кипящий выше 320° (фиг. 6), который после смешения с маслом фугования и катализаторной пастой является сырьем для жидкофазной гидрогенизации.

Дистилляции подвергаются и нефти после предварительного обезвоживания и обессоливания. Для нефтей широкая фракция (сырье для второй ступени) может быть отобрана до 350°. Мазуты и крекинг-остатки поступают на жидкофазную гидрогенизацию, минуя дистилляцию.

Пеки каменноугольных и буроугольных смол предварительно должны подвергаться соответствующей обработке, которая обеспечила бы удаление из них твердых веществ. Пеки содержат до 15% твердых органических веществ и до 1—1,5% минеральных веществ, не растворимых в органических растворителях. Удалить твердые вещества можно предварительным расплавлением пека с одновременным растворением в тяжелом масле с последующим фугованием.

Рассмотренная выше схема подготовки сырья обычно применяется в случае жидкофазной гидрогенизации смолы, нефтяных

¹ Твердые вещества, содержащиеся в смоле, являются смесью угольной пыли и продуктов карбонизации угля. Высокое содержание их в смоле снижает активность катализатора, увеличивает его расход и усложняет ведение процесса.

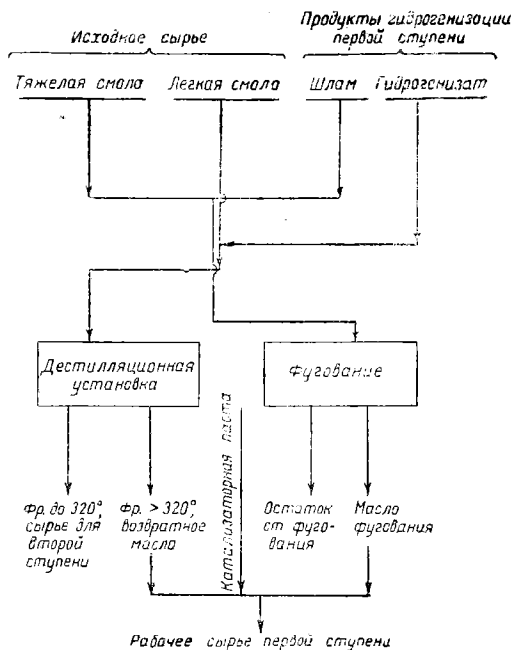
мазатов и других жидких продуктов с применением плавающего или суспендированного катализатора.

При применении в первой ступени стационарного катализатора необходимо более тщательное отделение механических примесей и минеральных солей.

Для этих целей сырье вначале направляют на фугование для отделения основной части механических примесей, затем промывают водой для удаления минеральных солей, после чего подвергают дополнительному фугованию. Подготовленное таким образом сырье должно содержать механических примесей не более 0,01%, влаги не более 0,20—0,25% и минеральных веществ (золы) не более 4 мг в 1 л.

Подготовка угля как сырья для гидрогенизации заключается в сушке и измельчении его и замешивании вместе с катализаторами в пасту на затирочном масле.

Угли, применяющиеся для гидрогенизации, должны содержать золы не более 5—5,5% и только в отдельных случаях допускается применение углей с большей зольностью. Известен лишь один завод Лейна, перерабатывающий бурый уголь с содержанием 13% золы. При содержании золы в угле выше 5% не только снижается экономичность процесса и дорогое оборудование загружается инертной массой, но и происходит эрозия трубопроводов и других частей аппаратуры. В минеральной части угля, идущего на гидрогенизацию, должен отсутствовать песок, который плохо поддается размолу в шаровых мельницах и вызывает повреждение трубопроводов и аппаратуры высокого давления. Характеристика углей, применявшихся для гидрогенизации на некоторых заводах, приводится в табл. 21. Каменные угли, пригодные для гидрогенизации, содержат золы около 4—6%, углерода около 80—82% и водорода около 4,5—4,9%. Эти угли подвергались гидро-



Фиг. 6. Схема подготовки сырья для первой ступени гидрогенизации.

Таблица 21

Характеристики углей, применявшихся для гидрогенизации

Наименование угля	Характеристика угля						Процент на горючую массу						Температура плавления, °C	Выход продуктов полу- кокса, %			
	W _p	W _л	A _c	S _c	Q _c _H	C	H	O	N	S	Cl	V		полу- кокс	пер- вичная смола	вода	газ + потери
Каменный уголь из шахты Гейниц и др.	7,0—9,0	3—4	5—6	0,0— 1,0	8900— 7200	81,8— 82,3	4,6— 4,9	11,5— 12,0	1,0— 1,3	0,5— 0,8	0,03— 0,05	36—37	1215	75—77	9—11	5—6	6—11
Бурый уголь, рунник Отто, Элис и др. . . .	до 40,0	—	12—14	4,0— 5,0	—	71,3— 72,5	5,7	16,1— 18,4	0,35— 0,60	—	—	—	—	—	—	—	—
Каменный уголь Че- ремховского месторож- дения 1	9,0	—	4—5	—	—	80,0	4,5	—	—	1,5	—	42,0	—	75	10	6	9

1 Характеристика черемховского обогащенного угля приводится как пример угля, пригодного для гидрогенизации.

генизации при давлении 700 ат. Бурые угли содержат золы до 13%, а песка не более 1%. В горючей массе бурого угля содержится углерода около 72% и водорода около 5,7%.

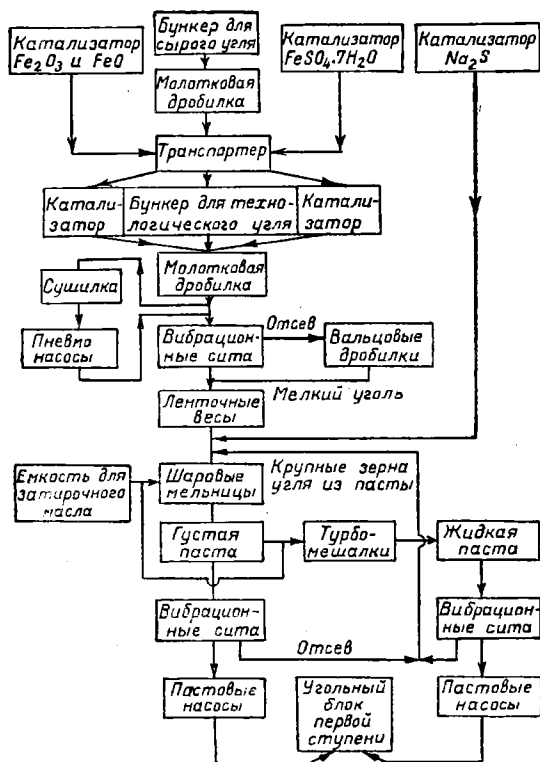
Принципиальная технологическая схема подготовки угля и пасты на крупных гидрогенизационных заводах представлена на фиг. 7.

Обычно уголь поступает в кусках различной величины на заводской угольный склад¹, откуда перегружается в приемный бункер. Из бункера уголь поступает в молотковые дробилки производительностью около 150 т/час, где измельчается до зерен размером 20—30 мм, откуда поступает в бункер, разделенный на отсеки, в которых хранятся уголь и катализатор. Уголь из отсеков бункера после добавки к нему катализатора, состоящего из $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1,2—1,8% от веса угля) и смеси окиси и закиси железа (1,8—2,5% от веса угля), ленточными транспортерами подается на молотковые дробилки

¹ Здесь рассматривается случай, когда уголь поступает с зольностью не выше 5—5,5% и влажностью до 10—12%. Когда зольность поступающего угля больше, его предварительно подвергают обогащению на обогатительной фабрике.

(или дробилки и дезинтеграторы), где измельчается до зерен размером менее 1 мм. Производительность одной молотковой дробилки около 40 т/час. Измельченный влажный уголь поступает на сушку. Влажность угля при сушке снижается с 8—10 до 2—3%.

Подсушенный уголь транспортером и шнеком подается к пневмонасосам и потоком инертного газа транспортируется в промежуточный бункер, откуда по специальным рукавам — на



Фиг. 7. Принципиальная схема подготовки угля и приготовления пасты.

вибрационные сита. Мелкий уголь проходит сита и попадает в бункер¹, а крупные куски направляются в вальцовую дробилку, откуда после дополнительного дробления поступают в тот же бункер, из которого через дозировочное устройство и ленточные весы уголь шнеком подается в шаровые мельницы.

Все операции по транспорту мелкоизмельченного угля осуществляются в токе инертного газа. Инертный газ обеспыли-

¹ На схеме не показан.

вается в циклонах и вновь возвращается в систему, а избыток его сбрасывается в атмосферу. Цех дробления угля оборудован системой обеспыливания. В различных точках, где может скапливаться пыль, предусмотрен ее отсос. Во вращающиеся шаровые мельницы для приготовления пасты одновременно подается шнеками смесь измельченного угля и катализатора, а по полым валам шнеков — затирочное масло. Усредненная характеристика одного из образцов затирочного масла приводится в табл. 22.

Таблица 22

Характеристика затирочного масла

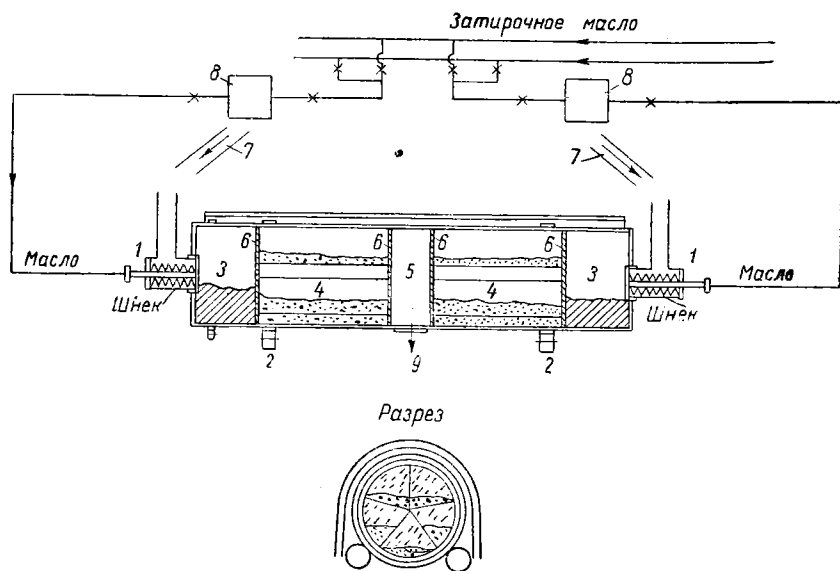
Плотность при 50°	Вода, %	Содержание твердых веществ, %	Зола в твердом веществе, %	Асфальтены, %
1,1—1,3	0	6—8	30—35	2,0

Начало кипения затирочного масла после удаления из него твердых веществ (при 11 мм рт. ст.) — 140°; до 250° перегоняется 45% и до 325° — 72% масла. Масло содержит: С от 90 до 91%, Н от 6,8 до 7,4%, S до 0,1%, N от 0,8 до 1% и O от 1 до 1,2%.

Вращающаяся шаровая мельница для приготовления пасты (фиг. 8) представляет собой горизонтально расположенный закрытый с обеих сторон цилиндр, установленный на катках. Как уже указывалось, уголь после взвешивания на ленточных весах подается в шаровую мельницу с обеих торцевых сторон при помощи шнеков 1.

Затирочное масло после замера его поршневыми счетчиками поступает в мельницу по полым валам шнеков. Цилиндр мельницы внутри разделен на пять отсеков. По краям цилиндра находятся отсеки 3; длина каждого из них 1,5 м. Эти отсеки заполнены шарами размером 34, 40 и 50 мм; общий вес шаров около 4 т. Далее идут два отсека 4, которые разделены на пять отделений перегородками, расположенными в виде пятиконечной звезды. Эти отсеки заполнены отрезками стальных цилиндров диаметром 18 мм и длиной 20 мм. Общий вес цилиндров около 35 т. Средний отсек 5 цилиндра полый и снабжен штуцером для выгрузки пасты. Все отсеки разделены между собой перегородками 6, снабженными прорезями специальной формы. Перегородки сделаны из марганцевой стали, внутренняя поверхность цилиндра мельницы также выложена плитами из марганцевой стали. Шаровая мельница покрыта теплоизолированным снаружи кожухом, обогреваемым паром. Вращение мельницы производится со скоростью 20 об/мин при помощи мотора мощностью 350 кВт через редуктор и зубчатый венец, установленный

на барабане. Уголь и затирочное масло, попадая в отсеки 3, смешиваются и уголь частично измельчается. Окончательное измельчение угля и приготовление пасты производятся в отсеках 4. Через штуцер отсека 5 паста перепускается в промежуточную емкость, обычно устанавливаемую под мельницей. Емкость представляет собой вертикальный цилиндрический резервуар с мешалкой, снабженный паровым обогревом для поддержания температуры пасты около 100° .



Фиг. 8. Схема пастовой мельницы.

1 — шнеки; 2 — опорные ролики; 3, 4, 5 — отсеки; 6 — перегородки; 7 — уголь + катализатор; 8 — счетчики; 9 — готовая паста.

В шаровых мельницах одновременно с приготовлением пасты происходит дальнейшее дробление угля. Загрузка шаровых мельниц различна и зависит от степени измельчения угля и конфигурации размалываемых тел. Максимальная загрузка каждой шаровой мельницы 20—25 т/час каменного угля или около 40 т/час бурого угля, а производительность по пасте 55—60 м³/час.

Когда необходимо произвести дополнительное осернение катализатора или нейтрализацию хлора, содержащегося в золе угля, к углю перед его поступлением в подающий шнек шаровой мельницы из специального резервуара добавляется сернистый натрий (не более 0,3%).

Затирочное тяжелое масло, поступающее в шаровую мельницу, состоит из смеси масел, получаемых после фугования, по-

лукоксования шлама и остатков после разгонки гидрогенизата. Количество добавляемого тяжелого масла измеряется счетчиком. Температура в шаровой мельнице поддерживается около 100—120°. В среднем длительность размола угля около 40 мин. Результаты ситового анализа угля, выделенного из пасты после дробления в шаровой мельнице, таковы:

Остаток на сите	400	отверстий на 1 см ²	около	5—7%
"	2 500	"	"	20—25%
"	3 000	"	"	5%
"	4 900	"	"	5%
"	10 000	"	"	10—13%
Проходит сквозь сито	10 000	"	"	55—40%

По исследованиям И. Б. Рапопорта и Е. И. Прокопец при приготовлении пасты в шаровой мельнице уголь, выделенный из пасты, может иметь более крупный помол. Так, при этих исследованиях через сито с 10 000 отверстий на 1 см² проходило только 14—20% угля, тогда как на одном из гидрогенизационных заводов через такое сито проходило 40—55% угля. Нужно отметить, что до сего времени не установлено, оказывает ли какое-нибудь влияние степень глубокого измельчения угля на повышение выхода масла.

Густая паста по выходе из шаровой мельницы содержит 50—53% твердых веществ. Такая паста при медленном нагревании до 300° «набухает» и ее текучесть уменьшается.

Обычно готовят два вида пасты — густую и жидкую. Жидкая паста с содержанием 40—42% твердых веществ получается при разбавлении густой пасты затирочным маслом в турбосмесителе. Производительность последнего около 120 т/час жидкой пасты. Высота турбосмесителя — 2,5 м и диаметр 1,5 м; число оборотов мешалки 150 в минуту.

Так как в затирочном масле содержится 6—8% твердых веществ, то собственно угля в густой пасте содержится только 42—44%, а в жидкой 32—34% (табл. 23).

Таблица 23

Характеристика пасты

Густая паста				Жидкая паста			
плотность при 100°	вода, %	твердые вещества (не растворимые в бензоле), %	зола в твердых веществах, %	плотность при 100°	вода, %	твердые вещества (не растворимые в бензоле), %	зола в твердых веществах, %
1,3—1,5	Следы	50—53	7,3—9,3	1,1—1,2	до 0,8	40—42	8—10

Из турбосмесителя паста проходит через вибрационные сита, на которых задерживаются неизмельченные куски угля, и перекачивается по трубопроводам в цех пастовых насосов, оборудованный емкостями для густой и жидкой паст и для затирочного и промывочного масел.

Обычно паста хранится в емкостях при 90—100°. Все линии, по которым поступает паста, обогреваются до 100°. Хранение пасты не должно быть длительным, так как при длительном хранении уголь набухает и паста загустевает. Нормальное время хранения пасты не должно превышать 48 час., хотя по некоторым данным возможно и более длительное хранение.

Готовая паста к пастовым насосам подается по коммуникационным линиям, которые закольцованы. В магистраль обычно подается больше пасты, чем это требуется для питания пастовых насосов высокого давления, поэтому часть избыточной пасты непрерывно выводится по обратной линии в емкость. Наличие такой системы предохраняет коммуникации от застоя пасты. Однако в практике имеет место отложение угля в магистральных линиях. Поэтому предусматривается промывка этих линий тяжелым маслом и подача пасты на время промывки по резервным коммуникационным линиям.

Необходимость приготовления жидкой и густой паст объясняется главным образом различным набуханием содержащегося в них угля. Малозольный уголь, применяемый для приготовления густой пасты, сильно набухает, вследствие чего резко снижается коэффициент теплопередачи при нагреве пасты в теплообменниках. Жидкая паста, содержащая 40—42% твердых веществ, приготовленная из малозольного угля¹, и паста из зольного угля, содержащая до 45—46% твердых веществ² (независимо от вида горючего ископаемого), по содержанию углерода, способного к набуханию, одинаковы. Для этих паст при нагреве до 300—350° коэффициент теплопередачи снижается значительно меньше.

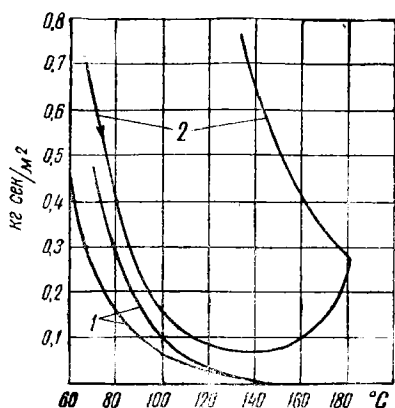
Процесс набухания находится в прямой зависимости от химических свойств растворителя и растворяемого вещества. В полярных растворителях или в смеси полярных и неполярных растворителей процесс набухания может протекать достаточно интенсивно.

С увеличением содержания углерода и уменьшением водорода в топливе набухаемость, так же как и растворимость, резко падает.

Так, например, если принять набухаемость угля марки Т в кинодине за единицу, то для угля марки Г набухаемость увеличивается в 2,8 раза.

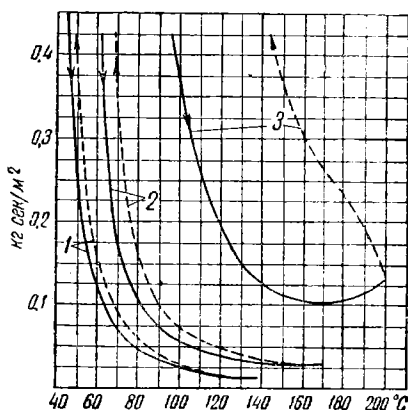
¹ Каменный уголь с содержанием А^с 4% и С^г 83%.

² Бурый уголь с содержанием А^с 13% и С^г 72%



Фиг. 9. Зависимость вязкости пасты от температуры.

1 — бурогоугольная паста; 2 — каменноугольная паста.



Фиг. 10. Кривые вязкости угольных паст и шлама.

Сплошная линия — вязкость при нагреве; прерывистая линия — вязкость при охлаждении; 1 — жидкая паста с содержанием 39,3% твердых веществ; 2 — шлам с содержанием 25,2% твердых веществ; 3 — густая паста с содержанием 54,5% твердых веществ.

На процесс набухания также оказывают влияние температура и крупность помола угля. В некоторых растворителях при температуре 90—120° процесс набухания практически заканчивается в течение 30 мин. Большой набухаемостью также обладает твердое горючее ископаемое при растворении его в растворителе — затирочном тяжелом масле.

Кривые вязкости бурогоугольных и каменноугольных паст, измеренной в процессе нагрева и охлаждения, как это видно из фиг. 9, не совпадают. Этот факт указывает на имеющее место набухание и даже частичное растворение угля при приготовлении угольных паст.

Наблюдается также большая разница в характере кривых вязкости жидкой и густой угольных паст, приготовленных из каменных углей (фиг. 10).

Характер изменения вязкости жидкой пасты, содержащей 40% твердых веществ, в зависимости от температуры тот же, что и пасты, приготовленной из бурого угля.

По подсчетам И. Р. Черно-го, бурогоугольная паста, содержащая около 45% твердых веществ¹, имеет концентрацию углерода (по расчету), способного набухать², 33,3%; для жидкой каменноугольной пасты эта концентрация выражается в 34,7%, а для густой

¹ Бурый уголь, применяющийся для приготовления пасты, содержит 1% углерода, а каменный уголь 4%.

² Под концентрацией углерода, способного набухать, условно принято все содержание углерода, введенного в пасту с углем.

каменноугольной пасты в 44%. Из-за высокой концентрации углерода густая паста набухает значительно сильнее, становится нетранспортабельной и ее нельзя подогревать в теплообменниках.

Коэффициент теплопередачи для густых паст в интервале температур 300—350° вследствие интенсивного процесса набухания снижается почти в пять раз, в то время как для жидкой пасты снижение коэффициента значительно меньше.

Таким образом, в случае работы на заводе с применением теплообменников для подогрева пасты концентрация в пасте углерода, способного набухать, не должна быть выше 34%. Поэтому, кроме густой пасты, готовят и жидкую, которая предварительно (перед поступлением в печь) подогревается в теплообменниках, в то время как густая паста непосредственно поступает в трубчатую печь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каржев В. И. и Сильченко Е. И. Труды ВНИГИ, вып. 4, 5, Госгостехиздат, 1948; Каржев В. И. и Орочко Д. И. Труды ВНИГИ, вып. 3, 1951.
2. Лосиков Б. И. и Иванов К. И. Известия ВТИ, 5, 6, 1940; 5, 1941.

ГЛАВА VII

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

ОБЩИЕ ДАННЫЕ ПО КАТАЛИЗАТОРАМ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Гидрогенизация высокомолекулярных органических соединений является процессом каталитическим. Весьма большое количество работ посвящено физико-химическим исследованиям катализаторов, механизму каталитического воздействия, условиям приготовления и формирования катализаторов, рабочим гипотезам по теории катализа и т. п.

В данном разделе освещаются только некоторые специфические особенности высокотемпературных катализаторов гидрогенизации с целью выяснения их роли при гидрогенизации высокомолекулярных соединений — угля, мазута и т. п.

Многочисленные гидрирующие катализаторы можно условно разбить на две группы.

К первой группе принадлежат катализаторы, работающие при атмосферном или повышенном давлении и невысокой температуре, легко отравляющиеся в присутствии сернистых соединений и поэтому не пригодные для процессов гидрогенизации углей, смол и сернистых нефтей.

Вторая группа состоит из катализаторов, работающих при высоких давлении и температуре и стойких к воздействию сернистых соединений.

Сопоставление катализаторов обеих групп показывает, что такие катализаторы, как восстановленные Pd, Pt, Ni, являясь весьма активными для гидрирования чистых индивидуальных соединений при невысоких температурах и нормальном или повышенном давлении, совершенно не пригодны для процесса гидрогенизации углей и смол; в этом случае применяются лишь сернистые молибденовые и вольфрамовые катализаторы.

Исследования последних лет показали, что для отдельных стадий процесса гидрогенизации могут с успехом применяться железные и смешанные никель-молибденовые или никель-вольфрамовые катализаторы, предварительно осерненные. По активности эти катализаторы в условиях процесса гидрогенизации

превосходят низкотемпературные палладиевые и платиновые катализаторы.

По мнению Л. С. Альтмана и М. С. Немцова, причина этого заключается в том, что температурные коэффициенты (величина изменения скорости реакции с изменением температуры) сильно меняются в зависимости от характера катализатора.

Приводимые этими авторами данные о кажущейся энергии активации E для различных катализаторов и температурные коэффициенты, вычисленные для температур $450\text{--}460^\circ$, показывают, что кажущаяся энергия активации E для молибденовых катализаторов в несколько раз больше, чем для палладиевых, платиновых и никелевых катализаторов. Температурный коэффициент, вычисленный для температур $450\text{--}460^\circ$, колеблется для сернистых катализаторов в зависимости от катализатора и гидрируемого вещества от 1,25 до 1,54, а для восстановленных катализаторов (Ni, Cu, Co и Pd) он ниже и колеблется от 1,08 до 1,12.

Л. С. Альтман и М. С. Немцов, произведя расчет скорости гидрирования толуола над двумя катализаторами Pd и MoS₂, показали также, что если даже условно допустить, что скорость гидрирования над восстановленным палладиевым катализатором при 100° в 100 раз превышает скорость гидрирования над сернистым молибденом, то при 450° сернистый молибден в 13 раз эффективнее восстановленного палладия.

Отличие высокотемпературных катализаторов гидрогенизации (MoS₂, WS₂) от низкотемпературных металлических катализаторов (Pd, Pt, Ni) эти авторы видят также еще и в том, что при повышении температуры концентрация водорода на поверхности высокотемпературных катализаторов мало изменяется вследствие меньшей величины теплоты адсорбции водорода, в то время как на поверхности металлических катализаторов с повышением температуры (выше $250\text{--}300^\circ$) при низких давлениях концентрация водорода и углеводорода резко понижается и скорость реакции уменьшается.

Первые исследования в области гидрогенизации высокомолекулярных продуктов (нефтей, смол) проводились либо без катализатора, либо в присутствии малоактивных катализаторов. К каковому следует отнести восстановленный никель или окись никеля.

Эти исследования ставили своей целью показать возможность при гидрогенизации более полного превращения высокомолекулярного сырья в моторное топливо без образования продуктов уплотнения (карбоидов). Примером могут служить данные по гидрогенизации нефтяного мазута марки Г в присутствии никелевого катализатора, приведенные в табл. 24.

При гидрогенизации без катализатора карбоидов получилось 2,08%, а плотность остатка была равна 0,962. Добавка 2%

Таблица 24

Влияние катализатора на процесс гидрогенизации мазута

Условия опыта: температура 450°, начальное давление водорода 100 ат, катализатор — никелевый

Количество катализатора, % на мазут	Выход, %				Присоединено водорода, % вес. на единицу расщепленного мазута	Карбоиды на катализаторе, %	Плотность остатка
	бензин	керосин	остаток	карбонды			
0,0	29,4	21,6	28,0	2,08	1,3	100,0	0,962
2,0	26,6	16,6	35,1	0,73	1,5	27,9	0,942
5,0	21,9	19,6	58,9	0,55	1,7	11,2	0,934
7,7	24,1	15,9	35,8	0,59	1,6	7,1	0,932
20,0	15,2	15,5	40,8	0,87	1,7	4,4	0,912

катализатора привела к значительному снижению плотности остатка и уменьшению количества карбоидов. Дальнейшее увеличение количества катализатора не приводит практически к уменьшению количества карбоидов, но плотность остатка снижается. На катализаторе образуется 0,55—0,87% карбоидов. Это показывает, что при данных условиях скорость гидрирования углеводородов, образующихся в результате разложения, значительно выше, чем скорость реакций полимеризации. Поэтому оставшееся количество ненасыщенных углеводородов, способных к реакции полимеризации, настолько незначительно, что реакции уплотнения играют подчиненную роль. Полного отсутствия карбоидов едва ли удалось бы достигнуть.

Эти исследования показывают, что даже малоактивный никелевый катализатор оказывает существенное влияние на процесс гидрогенизации, хотя для данного процесса как окись никеля, так и восстановленный никель не являются достаточно активными. В ряде работ и патентов имеются указания на применение вольфрама и молибдена в форме окисных и сернистых соединений, а также на применение этих соединений с различными присадками, например железа, окиси цинка, магнезии, кремнезема т. п. Имеются предложения об использовании в качестве катализатора молибденовой кислоты с добавками серы и других веществ. Из большой патентной литературы, имеющейся по этому вопросу, видно, что молибден и вольфрам в различных комбинациях с другими элементами представляют наибольший интерес как катализаторы для процесса гидрогенизации таких высокомолекулярных соединений, какими являются смолы, мазуты и угли.

Испытание некоторых катализаторов с целью определения их относительной активности для процесса гидрогенизации проводилось при постоянном рабочем давлении в автоклаве 150 ат. Автоклав снабжен мешалкой, делающей 250 об/мин. В качестве сырья применялась отбензиненная генераторная смола со значительным содержанием силикагелевых смол и асфальтенов¹.

Для сопоставления активности различных катализаторов продолжительность гидрирования с NiS принята равной единице.

Сравнивая количество присоединенного водорода и характеристики гидрогенизата, приведенные в табл. 25, можно видеть, что по активности на первом месте стоит трехсернистый молибден, хотя относительная продолжительность гидрогенизации с этим катализатором в 2,2 раза больше, чем с сернистым никелем.

В присутствии последнего присоединяется значительно меньше водорода и получаемый гидрогенизат имеет большую плотность. Повидимому, сернистый никель при гидрогенизации генераторной смолы обладает гидрирующей способностью только в отношении части веществ, входящих в состав смолы.

Таблица 25

Результаты гидрогенизации генераторной смолы с различными катализаторами

Условия опыта: температура 410°, постоянное рабочее давление 150 ат, загрузка смолы 550 г, катализатора 1,3%.

Катализаторы	Относительная продолжительность гидрирования	Присоединилось водорода, %	Плотность гидрогенизата	Разгонка, %			
				фракция, кипящая до 200°	фракция, кипящая до 300°	остаток	потери
NiS	1,0	1,56	1,015	5,30	25,30	68,30	1,10
MoO ₃	2,6	2,08	0,9900	6,20	27,10	64,40	2,30
MoS ₃	2,2	2,42	0,9646	12,57	32,40	54,98	0,05
SnS	3,2	2,42	—	7,80	30,45	60,50	1,25
MoS ₃ +SnS	3,7	2,59	0,9680	9,15	30,00	53,00	2,35
То же	3,7	2,42	0,9780	7,60	30,00	61,50	0,90
"	2,2	1,07	0,9960	7,15	25,10	63,50	2,25
"	3,0	2,20	0,9800	10,40	32,60	55,00	2,00
MoS ₃ +CaO	1,6	2,06	0,9783	6,03	28,17	65,26	0,54
MoS ₃ +NiO	2,0	2,42	0,9681	8,95	31,77	53,44	0,84
MoS ₃ +ThO ₂	1,9	2,38	0,9763	8,50	29,09	61,54	0,57
MoS ₃ +BaO	1,4	2,20	0,9820	7,17	29,87	62,44	1,02

¹ Плотность смолы 1,0773. Начало кипения 235°; до 300° перегоняется 20,19%.

По активности за трехсернистым молибденом следует трехокись молибдена и сернистое олово. Добавка к трехсернистому молибдену в различных соотношениях сернистого олова не повышает активности катализатора; добавка же окисей некоторых металлов значительно повышает активность катализатора.

Кроме состава катализатора, заслуживают серьезного внимания и способы его применения, в особенности для процесса гидрогенизации твердых горючих ископаемых. Если для жидкофазной гидрогенизации смол, как будет показано дальше, возможно применение катализаторов как стационарных, так и суспендированных, то для гидрогенизации угля применение первых исключается.

Влияние различной крупности помола катализатора на процесс жидкофазной гидрогенизации было исследовано И. Б. Рапопортом и Г. В. Грицевичем.

Крупность помола катализатора сказывается на расходе его в процессе. Так, например, для фракций катализатора, остающихся между ситами № 16 и 30 (270 и 900 отверстий на 1 см²), дозировка катализатора 0,05% является нижним пределом, а для катализатора, проходящего через сито № 100 (10 000 отверстий на 1 см²), нижним пределом является дозировка 0,005%.

Эти данные показывают возможность работы с небольшими дозами коллоидного катализатора, предварительно введенного в смолу и хорошо с ней растертого. При работе с таким катализатором необходимо постоянное перемешивание катализаторной пасты. В заводской практике для гидрогенизации применяются железные катализаторы, концентрация которых в катализаторной пасте доходит до 30—35%.

В процессе изучения гидрогенизации в присутствии высокоактивного коллоидного молибденового катализатора, естественно, потребовалось выяснить возможность многократного применения одной и той же порции этого катализатора, учитывая, что на поверхности катализатора всегда происходит отложение небольшого количества карбонидов, содержание которых стабилизируется.

Эта задача была решена путем многократного применения при жидкофазной гидрогенизации одной и той же порции катализатора MoO₃. Результаты исследований, приведенные в табл. 26, показывают, что даже при снижении расхода катализатора от цикла к циклу активность его заметно не снижается.

После четвертого цикла плотность остатка не изменилась, содержание карбонидов было < 0,1%.

Содержание карбонидов в остатке от пятого цикла было 0,12%. Плотность остатка из реактора от последнего цикла равняется 1,0000. Повышение плотности остатка может зависеть от некоторого наличия реакций полимеризации и конденсации, ол-

Таблица 26

Влияние многократной циркуляции катализатора на процесс гидрогенизации

Температура, °С	Расход катализатора, % на смолу	Разгонка гидрогенизата, %			Характеристика фракций, кипящих выше 300°	
		фракция, кипящая до 200°	фракция, кипящая до 250°	фракция, кипящая выше 250°	иодное число	плотность
408	0,05	12,80	20,60	66,40	28,00	0,9329
435	0,026	17,90	45,55	56,05	22,67	0,9541
434	0,0146	14,50	35,15	45,58	34,40	0,9542
431	0,0088	17,96	30,52	49,76	26,70	0,9414

нако скорее надо полагать, что это повышение связано с частичной ароматизацией остатка, которая, безусловно, имела место.

Следовательно, можно считать, что активность катализатора при четырехкратном цикле заметно не изменяется, т. е. ее понижения не наблюдается.

Полученные результаты дают возможность при жидкофазной гидрогенизации применять многократную циркуляцию катализатора при частичном его выводе после каждого прохода через систему.

Процесс жидкофазной гидрогенизации угля протекает со смесью угля и масла; естественно, что здесь исключена возможность работы со стационарным катализатором и возможно применение только катализаторов коллоидных или типа коллоидных.

Жидкие продукты, получаемые из угля, близки к фракциям первичной смолы. Поэтому можно было предположить, что катализаторы, пригодные для гидрогенизации смолистых высокомолекулярных продуктов, каковыми являются первичные смолы (с предварительным отгоном фракции, например до 250°), крекинг-остатки и т. п., будут вполне пригодны и для гидрогенизации угля.

Наиболее активными катализаторами для гидрогенизации первичных смол являются соединения молибдена и вольфрама, но существенным недостатком этих катализаторов является их дефицитность и высокая стоимость и поэтому обязательно должна быть налажена их регенерация. Если при гидрогенизации жидких высокомолекулярных продуктов регенерация катализатора не особенно сложна, то при гидрогенизации угля регенерация катализатора из зольного остатка является очень сложной операцией.

Поэтому многочисленные исследования были посвящены вопросу изучения более дешевых катализаторов, которые можно было бы использовать без последующей регенерации.

Бергиус при гидрогенизации угля применил окись железа, рассматривая ее как вещество, связывающее выделяющийся H_2S . Позднее было показано, что окислы железа обладают каталитическими свойствами, и установлено, что Fe_2O_3 весьма активна при гидрогенизации некоторых битуминозных углей и из окислов железа обладает наибольшей активностью.

Если принять активность Fe_2O_3 , высаженной на пемзе, за 1, то смесь Fe_2O_3 и $ZnCl_2$ в отношении 33 и 67% обладает активностью, равной 3,1, а активность смеси Fe_2O_3 и $SnCl_2$ в отношении 75 и 25% равна 1,4.

Некоторые результаты исследований катализаторов для процесса гидрогенизации угля приведены в табл. 27. Опыты велись с каменным углем во вращающемся автоклаве при 450° . Активность катализатора определялась по количеству масел, растворимых в хлороформе.

Таблица 27

Влияние катализаторов на процесс гидрогенизации угля
(по данным английской станции испытания топлив)

Катализаторы	Количество катализатора, %	Выход продуктов, % на сухой и беззольный уголь			
		не растворимые в хлороформе	растворимые в хлороформе	H_2O	газ
Без катализатора	—	49,2	27,6	7,1	10,7
V_2O_5	2,5	49,8	24,7	6,6	10,2
TiO_2	2,5	36,9	38,2	7,2	10,8
Fe_2O_3	2,5	27,3	52,4	2,0	8,8
MoO_3	2,5	14,1	59,2	7,6	9,3
Fe_2O_3 и TiO_2	2,29 и 0,21	12,0	65,7	6,9	5,5
Олеат никеля	2,5	10,2	67,6	6,2	8,7
ZnO	2,5	10,2	70,4	5,6	7,6
Болотная руда	2,5	10,0	66,1	5,9	8,2
SnO_2	2,5	7,7	71,2	7,7	6,2
$Sn(OH)_2$	2,5	6,1	71,9	7,0	5,8
$Pb(OH)_2$	0,1	12,2	65,4	6,7	8,8
SnS_2	0,1	11,6	61,3	7,8	—
$Sn(OH)_2$	0,1	10,5	63,1	6,3	—
То же	0,5	6,0	70,6	7,9	6,4
"	0,1	10,9	63,4	6,9	3,5
"	0,01	10,6	64,2	7,1	6,2
"	0,0027	15,1	5,8	7,2	8,5
"	0,00067	37,1	36,5	6,7	16,5

Как видно из табл. 27, наиболее активными катализаторами оказались соединения олова SnO_2 и $\text{Sn}(\text{OH})_2$, неплохие результаты показали MoO_3 , олеат никеля и др. Интересно то, что Fe_2O_3 и TiO_2 , примененные в качестве катализаторов отдельно, показали худшие результаты, чем в смесях.

Испытание $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в количестве, 0,1% дало положительные результаты. Судя по выходу масел, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ в количестве менее 0,01% оказывает уже плохое каталитическое действие на процесс гидрогенизации угля.

И. Рапопорт, М. Судзиловская и А. Худякова проверили ряд катализаторов на различных горючих ископаемых как сапропелевых, так и гумусовых в автоклаве с мешалкой (250 об/мин). Гидрогенизации подвергалась паста в соотношении 1:1, катализатор (1%) добавлялся при составлении пасты. Сравнительная активность катализаторов определялась по: 1) выходам жидких продуктов, 2) содержанию горючей массы в твердом остатке и 3) расходу водорода. Некоторые из полученных данных, приведенных в табл. 28, показывают, что наиболее активным катализатором является MoS_3 как в чистом виде, так и с добавками различных активаторов (NiO , CaO , BaO и др.).

Таблица 28

Влияние катализаторов на процесс гидрогенизации черемховского угля
Условия опыта: температура 400°, начальное давление водорода 80 ат, продолжительность 60 мин.; количество катализатора 1%

Наименование сырья	Катализатор	Выход, % на горючую массу пасты			Расход водорода, % на горючую массу пасты	Глубина превращения угля, %
		жидкие продукты	горючая масса твердого остатка	газы без водорода		
Черемховский уголь (главный пласт) и тяжелые фракции смолы (1:1)	$\text{SnS} + \text{MoS}_3$	92,63	—	—	—	92,99
	$\text{MoO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	89,95	—	—	—	92,46
	MoS_3	86,53	—	—	—	—
	$\text{MoS}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	82,94	—	—	—	—
	$\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{MoS}_3$	81,98	—	—	—	—
	SnS	74,23	—	—	—	79,10
	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	72,32	—	—	—	75,99
Черемховский уголь (зумпфовый пласт) и тяжелые фракции смолы (1:1)	$\text{MoS}_3 + \text{NiO}$	86,44	2,60	4,44	2,62	94,12
	$\text{MoS}_3 + \text{CaO}$	86,81	2,84	7,86	2,34	93,67
	$\text{MoS}_3 + \text{BaO}$	82,53	2,92	5,84	2,68	93,49
	MoO_3	84,43	3,43	7,62	2,42	92,39
	Олеат никеля	79,04	6,14	9,19	1,74	86,40
	ZnO	78,46	11,04	6,16	1,81	75,47
	Олеат железа	69,20	16,02	—	—	64,41
	Без катализатора	68,98	16,82	6,86	0,79	62,78

Таблица 29

**Влияние различных катализаторов на процесс гидрогенизации
черемховского угля**

Условия опыта: температура 400°, начальное давление водорода 90 ат, продолжительность 90 мин.

Катализатор	Количество катализатора, %	Выход, % на горючую массу пасты		Расход водорода, % на пасту	Превращение ОМУ, %	Содержание асфальтенов, % на весь жидкий продукт
		жидкий продукт	горючая масса твердого остатка			
MoS ₃	1,0	84,26	3,27	1,76	92,68	8,52
Хромовый	0,5	77,98	6,50	1,92	85,43	7,94
"	1,0	79,30	4,95	—	88,91	6,33
"	3,0	81,85	3,62	1,72	91,88	7,65
Закись и окись железа	1,0	76,70	9,39	—	—	7,84
То же	3,0	78,84	8,09	1,49	81,94	7,66
"	5,0	80,27	8,22	—	—	—

При гидрогенизации с олеатами никеля и железа и SnS, судя по выходу жидких продуктов, получены значительно худшие результаты.

Выходы жидких продуктов, полученные при гидрогенизации с Sn(OH)₂, показывают, что этот катализатор менее активен, чем MoS₃ и другие смешанные катализаторы. Это, повидимому, следует отнести за счет метода приготовления Sn(OH)₂, так как испытывавшийся ранее катализатор такого же состава, но приготовленный другим способом, мало уступал по активности молибденовым катализаторам. В последнее время ведутся работы по замене дорогих молибденовых катализаторов более дешевыми. К таким относятся, например, железные, хромовые и т. п. катализаторы.

Некоторые данные, полученные при сравнительном испытании хромового и железного катализаторов, приведенные в табл. 29, показывают, что при замене сернистого молибденового катализатора хромовым близкие результаты получаются только при добавке 3% хромового катализатора. Применение смеси закиси и окиси железа даже в количестве 5% дает худшие результаты, чем применение сернистого молибдена и хромового катализатора.

Сернистые железные катализаторы по активности выше, чем окисные. Для получения при гидрогенизации угля эффекта, близкого к действию MoS₃, необходима добавка осерненных железных катализаторов в количествах, в несколько раз превышаю-

щих количество MoS_3 . Повышение давления водорода с 200 до 700 ат позволяет вести процесс гидрогенизации с железными катализаторами так же эффективно, как и с MoS_3 , при некотором уменьшении расхода железного катализатора.

На германских заводах для жидкофазной гидрогенизации угля вначале применяли молибденовый катализатор. Для этих целей уголь после предварительной нейтрализации зольной части пропитывали молибдатом аммония из расчета 0,125% MoO_3 на сухой уголь. Хотя применение этого катализатора дает большой эффект по глубине превращения органической массы угля, но, как уже было указано, дефицитность молибдена и практическая невозможность его регенерации послужили основанием к разработке новых катализаторов, в состав которых входили бы недефицитные металлы.

В 1935—1937 гг. было предложено применять в качестве катализатора смесь сернокислого железа и едкого натра. Уголь пропитывался последовательно растворами сернокислого железа и едкого натра из расчета 0,97% на сухой уголь. Позднейшими исследованиями была показана возможность применения в дисперсном виде катализатора, состоящего из красного шлама¹, сернокислого железа и сернистого натрия. Вместо красного шлама может быть применена болотная руда. Содержание Fe_2O_3 в болотной руде около 40—45%, а в красном шламе около 48%. Кроме окиси железа в состав их входят окиси Al, Ca, Mg, Ti и другие окиси. Этот катализатор хотя обладает несколько пониженной активностью, но состоит из недефицитных материалов, не требует никакой обработки, дешев и поэтому применяется в настоящее время на заводах гидрогенизации угля.

По данным К. Гордон, возможность применения железных катализаторов отпадает для гидрогенизации при давлении 200—300 ат. На заводе в Билингхаме для гидрогенизации угля при давлении до 300 ат применялись соединения олова с добавкой хлористого аммония для создания кислой среды во время реакции. Применение такого катализатора связано с обязательной нейтрализацией выделяющегося HCl , что и было осуществлено предварительным пропусканием паров, до их конденсации, через суспенсию щелочи в масле.

Возможность или невозможность применения железных катализаторов для жидкофазной гидрогенизации углей при давлении 200—300 ат определяется химическим составом угля. Бурые угли и молодые каменные угли хорошо ожижаются в присутствии железных катализаторов при давлении 200—300 ат. Более «старые» в геологическом отношении угли весьма трудно ожижаются при давлении 200—300 ат в присутствии железных катализаторов, но в присутствии тех же железных катализаторов под да-

¹ Отход алюминиевого производства, содержащий железо.

влением 700 ат процесс ожижения протекает достаточно эффективно.

В настоящее время железные катализаторы нашли промышленное применение для жидкофазной гидрогенизации непрепарированных смол. В случае гидрогенизации перегнанных в вакууме высококипящих продуктов применяются высаженные на носителях стационарные катализаторы, в состав которых входит сернистый вольфрам.

В других ступенях процесса гидрогенизации (предварительное гидрирование, расщепление) применяются стационарные катализаторы, в состав которых входят сернистый вольфрам или сернистый вольфрам с добавкой сернистого никеля, высаженные на активной окиси алюминия, или специально приготовленные молибденовые катализаторы.

Наибольшее распространение получил сернистый вольфрам, подробно изученный М. Пиром. Сернистый вольфрам готовится осаждением сероводородом вольфрамата аммония с последующим разложением кристаллической соли сульфокислоты в присутствии водорода с добавкой сероводорода при температурах около 400°. По литературным данным, разложение при более низких температурах позволяет получать катализатор с более высокой активностью, обладающий селективной способностью и пригодный только для некоторых определенных целей. Сернистый вольфрам в процессе гидрогенизации применяется в форме цилиндриков размером 10×10 мм. При таблетировании под давлением около 5000 ат получают цилиндрики с объемом пор около 50% и насыпным весом около 2,5 кг. В свежеприготовленном катализаторе обычно молярное соотношение $W:S = 1:2,2$; кроме того, в катализаторе всегда содержится некоторое количество воды и серной кислоты. Наличие последних примесей является результатом окисления воздухом адсорбированных поверхностью катализатора водорода и серы. Обычно срок службы сернистого вольфрама 1,5—2 года, хотя известны случаи более длительного срока службы, достигающего 5 лет.

Основной причиной снижения активности катализатора является отложение на его поверхности высокомолекулярных бедных водородом соединений, образующихся в результате медленно протекающих в процессе гидрогенизации реакций конденсации и полимеризации.

Сернистый вольфрам кристаллизуется в гексагональной системе и так же, как сернистый молибден, имеет изоморфную структуру. До температур 600° он устойчив к действию водорода и только при более высоких температурах восстанавливается водородом с образованием сероводорода и металла. Модель решетки сернистого вольфрама (по Пиру) представлена на фиг. 11.

Измерения удельной поверхности, произведенные по изотермам адсорбции аргона, показывают, что удельная поверх-

Таблица 30

Адсорбция газов различными веществами

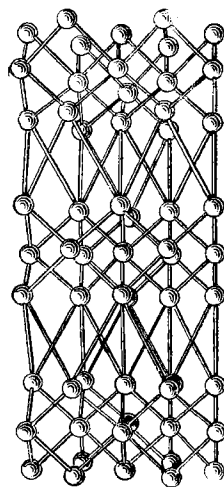
Наименование адсорбентов	Г а з ы			
	аргон	этен	этан	водород
	относительная адсорбционная способность (за 100 принята адсорб- ция активированным углем)			
Активированный уголь	100	100	100	100
Гель кремневой кисло- ты	25	9	4	100
Активный сернистый вольфрам	65	290	80	2700

ность WS_2 составляет $20 \text{ м}^2/\text{г}$. В случае применения при адсорбции вместо аргона других газов, например этена, водорода, выявляется, как это видно из данных табл. 30, селективный характер адсорбции. Исследования, проведенные по изучению селективной адсорбции алкенов и водорода над этим катализатором при комнатной температуре, приводят к выводу, что здесь имеет место активированная адсорбция. Если перед введением в аппарат для адсорбции водорода ввести соответствующее количество бутена, а затем водород, то адсорбция протекает значительно быстрее, так как адсорбированный бутен быстро взаимодействует с водородом.

Снижение адсорбционной способности наблюдается у сернистого вольфрама, потерявшего свою активность вследствие длительной работы.

Сернистый вольфрам применяется в промышленности гидрогенизации как для осуществления реакций, протекающих без изменения углеродной структуры, так и для реакций, протекающих с изменением углеродной структуры. Примеры этих реакций приведены в табл. 31.

Сернистый вольфрам и сернистый молибден обладают близкими свойствами, выражающимися, как это было показано на примере для WS_2 , в том, что эти катализаторы способствуют реакциям гидрирования и расщепления. С целью получения на базе WS_2 или MoS_2 катализаторов, обладающих селективными



Фиг. 11. Модель
решетки серни-
стого вольфрама.

Таблица 31

Примеры некоторых типичных реакций, протекающих на WS_2
(по Пиру)

Реакция	Пример	Температура, °C	Давление, ат	Парциальное давление продукта, ат	Производительность, кг/л/час	Глубина реакции, %
А. Без изменения углеродной структуры						
Гидрирование	Диизобутилен → изооктан	216	250	20	2	99,0
	Бензол → циклогексан	322	200	3	0,1	99,0
Дегидрирование	Нафталин → декалин	336	200	3	0,9	90,0
	Циклогексан → бензол	485	50	6,5	0,5	80,0**
Восстановление соединений, содержащих N, S, O	Предварительное гидрирование среднего масла, содержащего 10% фенолов, 4% оснований, 2,5 сернистых соединений	380	200	8	1,0	99,5
Б. С изменением углеродной структуры						
Изомеризация	<i>n</i> -Бутан → <i>n</i> -бутан	400	200	160	0,5	35,0
	Циклогексан → метилциклопентан	408	250	27	1,0	90,0
Расщепление	Изооктан → низкокипящие углеводороды	400	250	18	1,5	40,0
	Алкановое масло (пред. кип. 260—320°) → бензин до 180°	408	200	5	1,0	90,0
	Декалин → низкокипящие жидкие углеводороды	408	220	6	1,1	90,0
	Буроугольное и каменноугольное масла → бензин (один проход)	400—420	200—300	12	1,0	50,0*

* Основная реакция — расщепление.

** В соответствии с равновесием.

свойствами, т. е. способных направить реакцию в сторону превалирования реакции гидрирования или реакции расщепления, с сохранением всех других специфических свойств этих катализаторов и в первую очередь устойчивости их к отравлению, были

предприняты специальные исследования, которые дали вполне положительные результаты.

Еще в 1940 г. Г. Н. Маслянский и Ф. С. Шендерович показали, что добавка к окиси молибдена окислов щелочных и щелочно-земельных металлов резко снижает активность катализатора как в отношении реакций гидрирования, так и расщепления. Добавка к окиси молибдена окиси алюминия или окиси хрома резко улучшает активность катализатора в отношении гидрирования, а добавка солей кремния или фосфора усиливает расщепляющие свойства катализатора; таким образом, молибденовые катализаторы, высаженные с указанными добавками и обработанные водородом при соответствующих температурах и объемной скорости, могут быть высокоактивными катализаторами соответственно для процессов гидрирования и расщепления.

Позднее, в 1949 г., были опубликованы результаты работ М. Пира, совпадающие с данными Маслянского и Шендеровича. М. Пир сообщает, что для получения активного катализатора, способствующего в основном реакции гидрирования, необходимо к WS_2 добавить носитель Al_2O_3 при одновременной добавке небольшого количества сернистого никеля; Al_2O_3 в этом катализаторе не может быть заменена другим веществом с одинаково развита́й поверхности, так как Al_2O_3 при восстановлении фенолов оказывает специфическое действие; WS_2 в этом катализаторе может быть заменен на MoS_2 без значительного изменения каталитических свойств.

При работе над смешанным катализатором, состоящим из $WS_2 + NiS + Al_2O_3$, по сравнению с работой над чистым WS_2 разница между начальными температурами гидрирования и расщепления в процессе гидрогенизации составляет 60° .

Исследованиями М. Пира также установлено, что максимальное усиление реакции гидрирования для $Mo-Ni$ катализатора наблюдается в том случае, когда молярное соотношение в катализаторе $Mo : Ni = 3 : 2$. Повышение расщепляющей способности сернистого вольфрама может быть достигнуто путем высаживания его на алюмосиликатной глине, активированной фтористоводородной кислотой.

Еще В. И. Вернадский при изучении алюмосиликатов показал, что гидроалюмосиликаты обладают кислотными свойствами, т. е. являются соединениями, способными отдавать ионы водорода.

На то, что алюмосиликаты должны обладать свойствами кислоты, ионы водорода которой, участвующие в каталитической реакции, могут замещаться на катионы металла, указывают Ю. А. Битепаж и А. П. Баллод.

Исследования К. В. Толчевой, Ш. Багалова и Г. М. Панченкова показали, что наиболее активный катализатор для превращения, например, цетана и газойля имеет состав 30%

Al_2O_3 и 70% SiO_2 . Расчеты и рентгенографическое исследование позволяют считать, что это соединение близко к минералу типа монтмориллонита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Последний характеризуется кислотными свойствами, как и все алюмосиликаты.

Кислотные свойства в алюмосиликатах обуславливаются определенным сочетанием кислородных тетраэдров алюминия и кремния.

А. П. Баллод и К. В. Топчиева в своем исследовании показывают, что реакции крекинга и диспропорционирования водорода в углеводородах связаны с возникновением химического соединения алюмокремневой кислоты определенного состава.

Поэтому приготовленный катализатор на алюмосиликатной глине с соотношением WS_2 :глина = 1:9 обладает более низкой гидрирующей способностью.

Бензины, получаемые над этим катализатором, содержат меньше водорода; вместе с тем этот катализатор обладает изомеризующими свойствами. Недостатком этого катализатора является его отравляемость под действием азот- и, возможно, кислородсодержащих веществ, находящихся в продуктах гидрогенизации угля и смол.

Таким образом, катализатор WS_2 на алюмосиликатной глине является катализатором расщепления и изомеризации. Этот катализатор применяется в ступени расщепления и работает весьма эффективно при температурах 380—450°. Преимущества сернистого вольфрама, высаженного на алюмосиликатной глине, как катализатора расщепления, по сравнению с ранее применявшимся чистым сернистым вольфрамом настолько значительны, что можно было бы примириться с его малой устойчивостью к кислород- и азотсодержащим веществам. С целью предохранения его от отравления парофазная гидрогенизация была разделена на две ступени: а) предварительного гидрирования и б) расщепления (бензинирования).

Следует также отметить, что алюмосиликатная глина, обработанная фтористоводородной кислотой, может применяться самостоятельно как катализатор расщепления в случае гидрогенизации при 600 ат.

Первый промышленный катализатор, применявшийся в ступени расщепления, состоял из окиси молибдена 54%, окиси магния 15%, окиси цинка 31% и работал при относительно более высоких температурах со значительным выходом газа и низким выходом бензина. В бензине недоставало «головки» (легких фракций). Затем в качестве катализатора для этой фазы был предложен чистый сернистый вольфрам, над которым расщепление протекало при температурах до 440°. Бензин, получаемый над этим катализатором, имел нормальную кривую кипения, содержал легкие фракции, но имел низкое октановое число. На смену этому катализатору был предложен более совершенный.

расщепляющий катализатор, состоящий из сернистого вольфрама, высаженного на алюмосиликатной глине. Расщепление над этим катализатором протекает при температурах 380—450° с малым газообразованием. Бензин содержит легкие фракции (головку), содержит изоуглеводороды и имеет более высокое октановое число, чем бензин, полученный над чистым WS_2 .

Дальнейшее совершенствование катализатора идет по линии уменьшения содержания или полной замены сернистого вольфрама как дефицитного металла на другие металлы и соли, как, например, на сернистое железо. В литературе уже имеются указания на применение в ступени расщепления катализатора, состоящего из сернистого железа, вольфрама или молибдена (10%), высаженного на активированной фтористоводородной кислотой алюмосиликатной глине. Температура процесса над этим катализатором 425—450° и давление около 250 ат.

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Производство катализаторов для жидкофазной гидрогенизации

Как уже было указано, для жидкофазной гидрогенизации различных углей в настоящее время применяются железные катализаторы с различными добавками. Обычно для этих целей применяется красный шлам, сульфат железа и сернистый натрий. Эти вещества не требуют особой подготовки и могут быть добавлены к углю в твердом порошкообразном виде в определенных количествах при приготовлении пасты. Таким образом, катализатор вместе с углем находится во взвешенном состоянии в пастообразователе.

Проведенные ранее, а особенно в последнее время исследования показывают, что лучшим методом введения катализатора является пропитка угля заранее приготовленным раствором катализатора. Некоторые сопоставительные данные (табл. 32) по гидрогенизации угля с катализатором, введенным в виде порошка или путем предварительной пропитки измельченного угля раствором катализатора, показывают бесспорное преимущество последнего способа введения катализатора.

Железный катализатор, применяемый для жидкофазной гидрогенизации смол, нефтяных остатков и других подобных продуктов, представляет собой гидрат окиси железа, нанесенный на активный носитель. Носителем обычно служит пылевидный унос из газогенератора, получающийся при газификации угля в «кипящем» слое на парокислородном дутье. Применяемый носитель характеризуется определенной величиной поверхности его частиц и должен содержать 50—60% углерода и 40—45% золы. Зола

Таблица 32

Влияние способа внесения катализатора в уголь на его гидрогенизацию

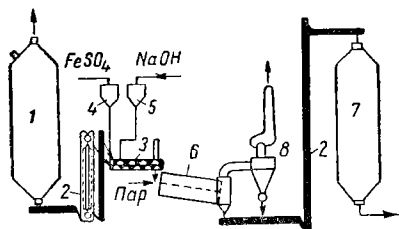
Условия опыта: вращающийся автоклав со стеклянным вкладышем; температура опыта 450°; начальное давление водорода 70 ат; продолжительность опыта 60 мин.; процесс проводился без пастообразователя, с сухим углем

Катализатор	Способ внесения катализатора	На горючую массу угля, %			
		превращение ¹	асфальтены	масло ²	газ
SnCl ₂	Порошок . . .	82,3	26,5	29,2	14,5
	Пропитка . . .	88,3	19,9	41,4	15,5
NiCl ₂	Порошок . . .	44,2	6,8	13,2	13,4
	Пропитка . . .	88,3	15,5	45,3	18,0
FeSO ₄	Порошок . . .	38,9	6,9	8,1	13,1
	Пропитка . . .	84,9	38,9	21,7	15,0
(NH ₄) ₂ MoO ₄	Порошок . . .	33,7	1,0	13,8	8,1
	Пропитка . . .	92,7	27,2	41,1	13,6

¹ Превращение в газообразные продукты, воду и жидкие продукты, растворимые в бензоле.

² Продукты, растворимые в гексане.

содержит калий, натрий, кальций, алюминий, кремний и другие вещества. Насыпной вес уноса не превышает 0,5 кг/л; средний гранулометрический состав: 0,2—0,49 мм—16%; 0,10—0,20 мм—34%; 0,06—0,10 мм—28% и ниже 0,06 мм—22%.



Фиг. 12. Технологическая схема производства катализатора для гидрогенизации смол.

1 — бункер для уноса; 2 — транспортеры; 3 — смесительный шнек; 4, 5 — напорные бачки для растворов; 6 — паровая сушилка; 7 — бункер для готового катализатора; 8 — циклон.

Технологическая схема производства катализатора для гидрогенизации смол приведена на фиг. 12. Носитель (унос) из бункера 1, где он хранится в атмосфере углекислоты, при помощи транспортирующих устройств 2 подается в смесительный шнек 3. Здесь происходит пропитка носителя поступающими из бачков 4 и 5 растворами сернистого железа и едкого натра с одновременным их взаимодействием и отложе-

нием на поверхности носителя гидрата закиси железа по уравнению $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Растворы дозируются из расчета обеспечения содержания в гото-

вом катализаторе около 5% железа. Далее катализаторная масса из смесительного шнека поступает в паровую сушилку 6, где подсушивается до содержания влаги 1—2%; пыль, увлекаемая из сушилки парами влаги, улавливается циклоном 8. Подсушенный катализатор направляется при помощи транспортирующих устройств 2 в бункер 7 готового катализатора. Бачок 4, где готовится раствор сульфата железа, имеет кислотоупорную футеровку, снабжен освинцованными мешалкой и змеевиком для нагрева раствора паром до 60—70°.

Едкий натр готовится 30—40%-ной концентрации (по весу). Подача раствора щелочи осуществляется специальными насосами.

Производство катализаторов для ступени предварительного гидрирования

Катализаторами для этой ступени служат сернистый вольфрам и смешанный катализатор, состоящий из сернистого вольфрама и сернистого никеля, высаженных на окиси алюминия.

Приготовление сернистого вольфрама

Исходное сырье — окись вольфрама и вольфрамовая кислота могут быть получены из минералов — вольфрамита, содержащего до 65% окиси вольфрама, или из шеелита, содержащего до 70% WO_3 . Ниже приводятся краткие данные по получению вольфрамовой кислоты из шеелита¹.

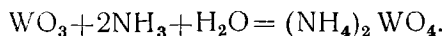
Тонкоизмельченный шеелит обрабатывается кипящим раствором концентрированной соляной кислоты. Солянокислый раствор разбавляется водой и отстаивается. Отделившийся осадок обрабатывается раствором аммиака. К полученному вольфрамату аммония вновь добавляют кипящий раствор разбавленной в отношении 1:1 соляной кислоты для выделения более чистой вольфрамовой кислоты. Последняя и является исходным сырьем для приготовления катализатора.

Выделение WO_3 из отработанного вольфрамового катализатора производят путем предварительного его измельчения до 3 мм и последующего прокаливания при 500—600°, например, во вращающихся барабанах для удаления углерода, серы и превращения сернистого вольфрама в окись вольфрама. Полученная после прокаливания окись вольфрама может быть вновь использована для приготовления катализатора.

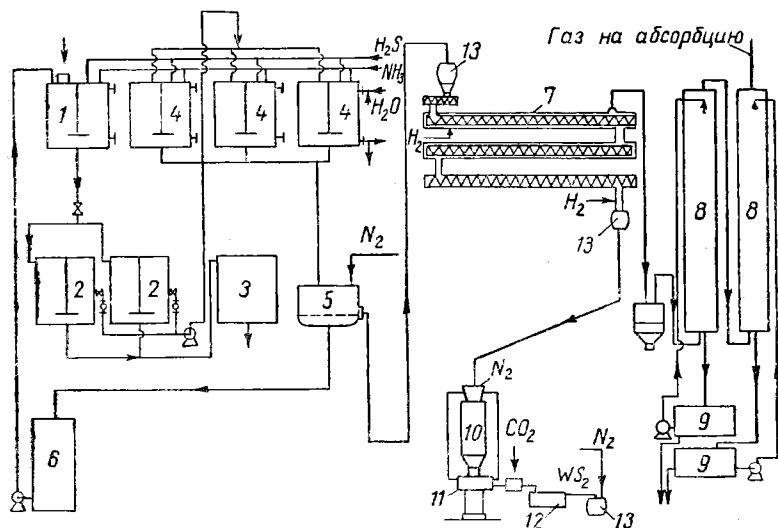
Обычно вольфрамовую кислоту H_2WO_4 или WO_3 обрабатывают водным раствором аммиака, при этом образуется воль-

¹ Подробные данные о выделении WO_3 и приготовлении вольфрамовых катализаторов приведены в статье А. Я. Вавул и Е. И. Сильченко. Труды ВНИГИ, вып. III, 1951.

фрамат аммония, который растворяют в избытке аммиака:



Обработку H_2WO_4 и растворение производят (фиг. 13) в герметически закрытом обогреваемом аппарате (растворителе) 1, снабженном мешалкой. Температуру при растворении (при работающей мешалке) поддерживают 60—70°. Вследствие выде-



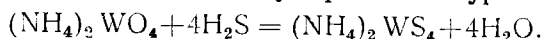
Фиг. 13 Технологическая схема производства катализатора для предварительного гидрирования среднего масла.

1 — аппарат для растворения; 2 — отстойник; 3 — емкость; 4 — аппарат для осернения; 5 — фильтр; 6 — сборник маточного раствора; 7 — шнековая печь; 8 — промывательные башни; 9 — сборник конденсата; 10 — мельница; 11 — таблеточная машина; 12 — шлифовальный барабан; 13 — бункер катализатора.

ления паров аммиака и растворенных газов давление в аппарате повышается до 0,4 атм. В случае большего повышения давления последнее периодически сбрасывается.

Об окончании процесса растворения судят по анализу. После установления в растворе постоянной концентрации WO_3 раствор охлаждают до 50° и перепускают в отстойники 2 для отделения от примесей — шлама. Отстаивание производится при нагреве в течение 24 час. Через люк внизу отстойника 2 шлам выгружается в сборник 3, где после подсушивания анализируется на содержание WO_3 . В зависимости от содержания последнего шлам подвергается дополнительной обработке с целью более полного извлечения из него WO_3 . Раствор вольфрамата аммония из отстойника 2 перекачивается насосом в аппарат для осернения 4.

Осернение производится при нагреве и постоянном перемешивании в аппарате, снабженном мешалкой и устройством для обогрева. Сероводород, получаемый в специальных генераторах или при очистке газов гидрогенизации, подается в аппарат газодувкой. При взаимодействии $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ с сероводородом реакция протекает с образованием сульфосоли по уравнению



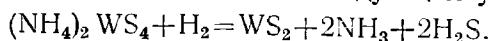
Осернение прекращают, когда содержание сульфосоли в растворе становится постоянным. В этом случае раствор с осадком сульфосоли медленно охлаждают во избежание получения мелких кристаллов сульфосоли. При охлаждении раствора через аппарат 4 пропускается медленный ток сероводорода. Как только температура в аппарате 4 достигнет $20-30^\circ$, отключают подачу сероводорода, аппарат продувают азотом, и раствор вместе с осадком под давлением азота до 0,4 *ати* самотеком поступает на нутч-фильтр 5, где осадок отделяется от фильтрата. Фильтрат поступает в сборник 6 и может быть использован при растворении свежего H_2WO_4 . Осадок выгружается через боковой люк нутч-фильтра.

Нутч-фильтр представляет собой цилиндрический с коническим днищем аппарат. Высота цилиндрической части около 1,4 м и диаметр 1,6 м. Сита расположены в три слоя и помещаются на переходе от цилиндрической части к конической. Верхнее и нижнее сита имеют отверстия в 5 мм, а среднее — 3600 отверстий на 1 см^2 . Аппарат снабжен мешалкой, движущейся над верхним ситом. Маточный раствор отводится снизу аппарата. Для удаления осадка предусмотрен боковой люк. Сверху нутч-фильтра подведен инертный газ (азот), который проходит сверху вниз через слой сульфосоли, предохраняя ее от окисления.

Осадок сульфовольфрамата аммония сушится на нутч-фильтре в токе азота при $130-140^\circ$ с периодическим перемешиванием мешалкой. Азот подается под давлением 0,4 *ати* сверху вниз с тем, чтобы он мог пройти через слой соли. Подсушивание осадка можно проводить также в отдельных сушилках с подачей инертного газа во избежание окисления, при котором соль теряет свои свойства.

Высушенный сульфовольфрамат аммония — кристаллы золотисто-оранжевого цвета. В готовом продукте определяется содержание серы. Получение сернистого вольфрама из сульфовольфрамата аммония производится путем его разложения при $430-440^\circ$ в атмосфере водорода в шнековой печи 7.

Реакция разложения описывается следующим уравнением:



Предварительно подогретый водород равномерно поступает по двум первым по ходу движения продукта секциям печи.

В последнюю секцию печи предусмотрена подача холодного азота с целью предохранения катализатора от окисления. При нормальной работе печи сульфовольфрамат аммония, находящийся в бункере 13 в токе азота, поступает на малый подающий шнек. При помощи последнего соль равномерно поступает в первую секцию печи и затем, пройдя все секции печи, собирается в разгрузочном бункере 13. Последний снабжен герметическим разгрузочным устройством, обеспечивающим выдачу катализатора в герметически закрывающиеся бочки, во избежание соприкосновения с воздухом. Производительность печи 60 кг/час катализатора. Емкость загрузочного бункера печи 300 кг.

Газы, содержащие H_2S и NH_3 , получающиеся в шнековой печи при разложении сульфовольфрамата аммония, отводятся из верхней секции печи в башни 8, орошаемые конденсатом водяного пара. Конденсат подается насосами из сборников 9.

Порошок сернистого вольфрама измельчается в мельнице 10 так, чтобы 60% помола проходило через сито 10 000 отверстий на 1 см².

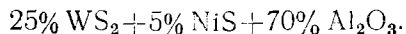
Мельница и сита помещены в герметический кожух, один конец которого соединен с загрузочным бункером, а другой с таблеточной машиной 11. К разгрузочному бункеру подведен азот, а к бункеру с таблетками катализатора углекислота. Таким образом, катализатор предохраняется от возможного соприкосновения с воздухом.

Таблеточные машины имеют по 41 пуансону. Производительность машины до 500 л катализатора в сутки при размере таблеток 10×10 мм. Эта машина может развить давление до 2000 кг/см². Таблеточная машина приводится в действие мотором мощностью 8 квт и 1000 об/мин. Эксцентрик, приводящий в движение верхние и нижние пуансоны, делает 6 об/мин.

Таблетки сернистого вольфрама имеют острые грани, которые затем снимаются шлифованием в специальном барабане 12, также заключенном в герметический кожух. Шлифование продолжается 15—20 мин. с подачей в барабан инертного газа. Получаемая при шлифовании пыль возвращается на мельницу при таблеточной машине, а готовый катализатор упаковывается в герметически закрывающиеся бочки.

Готовый катализатор WS_2 , если он хорошо упакован в герметичной таре, может храниться в течение нескольких лет без потери активности. Срок службы его около 2 лет.

Приготовление катализатора



При приготовлении этого катализатора прежде всего готовят активную окись алюминия, или из алюмината натрия или сульфата алюминия. Алюминат натрия или сульфат алюминия растворяют в воде при постоянном перемешивании и нагревании

до 40—80°. От полученных растворов на фильтрпрессах отфильтровывают нерастворившийся осадок (примеси) и фильтрат осаждают в случае применения алюмината натрия азотной кислотой, а в случае применения сульфата алюминия — водным раствором аммиака.

Осаждение ведут в деревянных чанах, тщательно соблюдая заданную концентрацию раствора, температуру осаждения и другие параметры процесса с тем, чтобы получить активный носитель.

Выпавший гидрат окиси алюминия отфильтровывается на рамных фильтрпрессах. Маточный раствор сливается в канализацию, а осадок промывается конденсатом до полного удаления соответственно ионов NO_3^- или SO_4^{2-} (в зависимости от исходной соли алюминия).

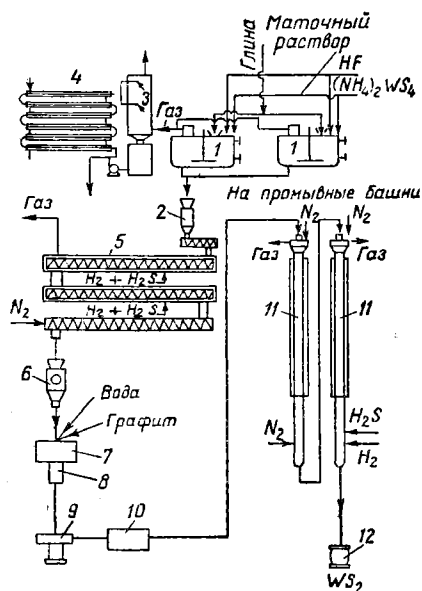
Снятый с фильтрпрессов гидрат окиси алюминия содержит 30—50 % влаги. Последняя удаляется в паровых сушилках при 120° в атмосфере циркулирующего воздуха. Сухой гидрат окиси алюминия измельчается в порошок так, чтобы 95 % его проходило через сито 10 000 отверстий на 1 см^2 . Затем порошок подвергается таблетированию, перед которым к порошку гидрата окиси алюминия добавляется графит, и порошок немного увлажняется. Готовые таблетки размером 10×10 мм прокаливают в туннельной или вертикальной печи и пропитывают заранее приготовленным раствором вольфрамата аммония и сульфата никеля. Пропитка производится таким образом, что таблетки окиси алюминия погружают в емкость, заливают раствором солей вольфрама и никеля и выдерживают в этом растворе определенное время. После этого раствор спускают и таблетки продувают горячим воздухом. Такая операция пропитки и сушки проводится трижды. По окончании последней операции пропитки таблетки высушивают при 110°. Пропитанные таблетки дробят до крупности зерна 3 мм и обрабатывают при 430—440° смесью газов, состоящих из сероводорода и водорода. Осерненная катализаторная масса измельчается и брикетируется в таблетки размером 10×10 мм. Таблетки подвергают шдифованию, затем в специальной вертикальной печи дополнительному осернению и выгружают в герметическую тару.

Во избежание окисления катализатора и потери его активности все операции следует вести в токе инертного газа, а аппаратура должна быть хорошо герметизирована. Срок службы катализатора около 1—1,5 года.

Производство катализатора для ступени расщепления (бензинирования)

Как уже указывалось, катализатор, применяемый для этой ступени, содержит около 10 % WS_2 , высаженного на активированной природной алюмосиликатной глине. Технологическая схема производства катализатора представлена на фиг. 14.

Активирование природной алюмосиликатной глины производится фтористоводородной кислотой; для этого глину засыпают в аппарат (смеситель) 1, снабженный мешалкой, и туда же подают раствор фтористоводородной кислоты. Для активации глины достаточно ее энергичное перемешивание с кислотой в течение 15—20 мин. После этого в аппарат 1 подают кристаллический сульфовольфрамат аммония и маточный раствор этой же соли. Всю массу нагревают до 60—70° и тщательно перемешивают в течение нескольких часов. Операция считается оконченной после того, как масса (в аппарате 1) подсохнет и превратится в комки. После этого аппарат охлаждают, а массу через люк, имеющийся в днище аппарата 1, направляют для дробления в молотковую дробилку 2.



Фиг. 14. Технологическая схема производства катализатора для расщепления среднего масла.

1 — мешалка; 2 — молотковая дробилка; 3 — конденсатор орошения; 4 — холодильник; 5 — шнековая печь; 6 — мельница; 7 — бегуны; 8 — сита; 9 — таблеточная машина; 10 — шлифовальный барабан; 11 — вертикальная печь; 12 — емкость готового катализатора.

Выделяющиеся в этом процессе газы H_2S и NH_3 проходят для улавливания через конденсатор орошения 3. Орошение этого аппарата производится конденсатом, циркулирующим через холодильник 4. Измельченная в молотковой дробилке до зерен величиной 3 мм катализаторная масса подается в загрузочный бункер (на чертеже не показан) шнековой печи, откуда при помощи дозирочного устройства поступает в шнековую печь 5 в количестве 40 кг/час.

Измеленная в молотковой дробилке до зерен величиной 3 мм катализаторная масса подается в загрузочный бункер (на чертеже не показан) шнековой печи, откуда при помощи дозирочного устройства поступает в шнековую печь 5 в количестве 40 кг/час.

Измеленная в молотковой дробилке до зерен величиной 3 мм катализаторная масса подается в загрузочный бункер (на чертеже не показан) шнековой печи, откуда при помощи дозирочного устройства поступает в шнековую печь 5 в количестве 40 кг/час.

Шнековая печь имеет конструкцию, аналогичную печи для приготовления катализатора предварительного гидрирования. Процесс в шнековой печи проводится при 450° с подачей сероводорода и водорода по 10 м³/час каждого. Полученный в результате разложения WS_2 выгружается из печи и поступает на измельчение. Измельчение производится в мельнице 6 с тем, чтобы полученный после мельницы порошок прошел на 60% через сито с 10 000 отверстий на 1 см². После этого катализатор затирают с водой (10%) и графитом (1%) в бегунах 7 и гранулируют пропусканием через сито 8. Гранулированная масса поступает в таблеточную машину 9. Получаемые таблетки раз-

мером 10×10 мм после обработки в барабане 10 для стирания острых граней поступают на сушку и дополнительную обработку их сероводородом в вертикальные печи 11.

В первой печи производится сушка катализатора при $160-180^\circ$ в токе азота, а во второй — обработка смесью в равных количествах сероводорода и водорода при 450° . Производительность печи 40 кг/час. Готовый катализатор, имеющий зелено-вато-черный цвет, собирается в герметически закрывающиеся бочки 12. Срок службы катализатора ступени расщепления при нормальных условиях эксплуатации от 1 до 3 лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтман Л. С. и Немцов М. С. ЖФХ, 1, 2, 221, 1935.
2. Баллод А. П. ДАН, 78, № 3, 1951.
3. Битепаж Ю. А. ЖОХ, 17, 199, 1947.
4. Вавул А. Я., Сильченко Е. И. Труды ВНИГИ, вып. III, 159, 1951.
5. Маслянский Г. Н., Шендерович Ф. С. ЖФХ, 9—10, 1301, 1940.
6. Немцов М. С. Деструктивная гидрогенизация топлив, Госхимтехиздат, 1934.
7. Рапопорт И. Б. и Грицевич Г. В. ХТТ, 9, 842, 1935.
8. Рапопорт И. Б. Деструктивная гидрогенизация топлив, Госхимтехиздат, 1934.
9. Баллод А. П., Топчиева К. В. Успехи химии, 20, 1951.
10. Топчиева К. В. и др. ДАН, XXVIII, № 3, 501, 1951.
11. Weller S., Pelipetz M. Ind. Eng. Chem., № 5, 1243, 1951.
12. Pier M. Zeitschr. für Elekt. und angew. phys. Chem., № 5, 291, 1949.
13. Storch H. Ind. Eng. Chem., т. 45, № 7, 1444, 1953.

ГЛАВА VIII

ЖИДКОФАЗНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Все виды высокомолекулярного сырья не могут быть подвергнуты непосредственно парофазной гидрогенизации вследствие их высокой температуры кипения, наличия в них смолистых веществ, асфальтенов и твердых веществ. Такое сырье должно быть предварительно подвергнуто жидкофазной гидрогенизации с целью получения дестиллатной фракции, пригодной для переработки в бензин. Таким образом, назначение жидкофазной гидрогенизации сводится к максимально возможному превращению исходного тяжелого продукта в облагороженную дестиллатную фракцию, которая перерабатывается в бензин в последующих ступенях процесса гидрогенизации. Чем выше выход дестиллатной фракции, тем больше производительность реакционного объема гидрогенизационных колонн и, следовательно, тем больше пропускная способность агрегата. Выход дестиллатной фракции может быть увеличен за счет повышения температуры процесса и за счет применения расщепляющих катализаторов. Однако до настоящего времени для жидкофазной гидрогенизации еще не найдено достаточно эффективных расщепляющих катализаторов.

Влияние давления

Влияние давления водорода сказывается на количестве присоединившегося водорода и на образовании продуктов уплотнения. Так, при гидрогенизации грозненского парафинистого дестиллата в стационарной системе (табл. 33) при практически одинаковом выходе бензина расход водорода с повышением давления возрастает и уменьшается выход карбоидов. При начальном давлении водорода, равном 25 ат, карбоидов образуется 4%, а при 200 ат карбоиды отсутствуют.

Водород в процессе гидрогенизации никогда полностью не расходуется. С увеличением давления расход водорода хотя и растет (т. е. увеличивается абсолютное количество присоединившегося водорода), но относительное количество присоединив-

Таблица 33

Гидрогенизация грозненского парафинистого дестиллата

(по А. Н. Саханову и М. Д. Тиличеву)

Условия гидрогенизации			Выход, % вес.		Расход водорода, %
температура, °C	начальное давление водорода, ат	продолжительность, мин.	бензин + потери	карбоиды	
425	25	144	39,3	4,0	0,3
425	50	182	42,6	3,4	0,6
425	100	182	36,0	0,1	1,1
425	200	31	42,0	0,0	1,5

шегося водорода уменьшается. При высоком давлении (200 ат) только 30—35% взятого водорода идет на реакцию присоединения, а остальная часть водорода остается в свободном состоянии. Таким образом, давление водорода необходимо для увеличения концентрации водорода с тем, чтобы сместить направление реакции в сторону присоединения водорода к ненасыщенным соединениям, ароматическим углеводородам и веществам, содержащим азот, кислород и серу, а также с тем, чтобы избежать образования продуктов уплотнения. Показателем уплотнения в первой ступени процесса является плотность остатка, кипящего выше 300°. Очевидно, при реакциях крекинга плотность остатка будет выше плотности исходного продукта и в дальнейшем с увеличением глубины крекинга будет возрастать. Другим показателем процесса уплотнения является образование карбоидов. В табл. 34 сопоставлены данные по кинетике уплотнения и коксообразования при крекинге и гидрогенизации грозненского парафинистого дестиллата. Влияние водорода при гидрогенизации чрезвычайно сильно сказывается на плотности остатка и на содержании карбоидов. Образование карбоидов при глубоких формах крекинга почти полностью прекращается при начальном давлении водорода 100 ат; начальное давление водорода 50 ат является еще недостаточным.

Уголь является более сложным веществом, поэтому увеличение давления в процессе гидрогенизации должно сказаться как на расширении ассортимента углей, пригодных для процесса гидрогенизации, так и на увеличении глубины превращения органической массы угля, а следовательно, увеличении выхода жидких продуктов и уменьшении выхода газа.

В табл. 35 приведены данные по глубине превращения. Глубина превращения при начальном давлении водорода 335 ат условно принята равной 1. Тогда при всех прочих одинаковых параметрах глубина превращения угля при начальном давлении водорода 90 ат равна 0,61.

Таблица 3

Кинетика уплотнения при крекинге и гидрогенизации при 425°
(по А. Н. Саханову и М. Д. Тиличеву)

Продолжительность процесса, мин.	Крекинг		Начальное давление водорода, ат					
	уд. вес остатка, кипящего выше 300°	содержание карбондов, %	50		100		150	
			уд. вес остатка, кипящего выше 300°	содержание карбондов, %	уд. вес остатка, кипящего выше 300°	содержание карбондов, %	уд. вес остатка, кипящего выше 300°	содержание карбондов, %
30	0,901	0,01	0,896	—	0,875	0,01	—	—
60	—	—	0,900	—	—	—	—	—
90	1,04	0,62	—	—	0,891	0,01	—	—
180	—	—	0,991	3,0	0,940	0,10	0,918	—
360	—	8,6	—	—	0,966	0,02	0,960	0,05

Таблица 35

Влияние давления на глубину превращения угля Ленинского месторождения в присутствии железного катализатора

Условия опыта: автоклав с мешалкой (145 об/мин), температура 420°, продолжительность 30 мин.

Давление водорода, ат		Глубина превращения в условных единицах
начальное	максимальное	
335	640	1,00
200	383	0,95
150	290	0,74
90	175	0,61

Повышение давления с 200 до 700 ат позволяет в зависимости от состава твердого горючего ископаемого повысить не только глубину ожигения и выход жидких продуктов (со снижением содержания асфальтенов в тяжелом масле), но также повысить объемную скорость и поднять температуру до 490°.

Повышение давления до 1200 ат позволит вовлечь в переработку также и угли с величиной $100 \text{ Н} : \text{С} = 5$.

В настоящее время для бурых и каменных углей, для которых величина $100 \text{ Н} : \text{С} = 6,5$ V^r не ниже 37%) и которые совершенно не содержат сажистой разновидности (фюзена), воз-

можно применение давления при гидрогенизации 200—700 ат.

Для первичных смол, смоляных фракций и мазутов прямой гонки при гидрогенизации применяется давление 200—300 ат. Для нефтяных гудронов, крекинг-остатков и пеков необходимо применять при гидрогенизации более высокое давление — около 700 ат.

Определение необходимого давления для процесса должно производиться с учетом химического состава перерабатываемого сырья, активности применяемых катализаторов, выходов и качества конечных продуктов.

Влияние температуры

Температура, при которой протекает процесс жидкофазной гидрогенизации, лежит в пределах 350—490° и зависит главным образом от химического состава перерабатываемого сырья, катализаторов и намеченных к получению конечных продуктов.

Опыты по гидрогенизации грозненского мазута марки Г показали, что глубина разложения увеличивается с повышением температуры (табл. 36), что выражается в увеличении выхода бензина. Однако такой рост глубины разложения наблюдается до определенной температуры. Выход керосиновой фракции также вначале растет, достигая максимума. При температуре выше 460° разложение идет главным образом в сторону образования газа, так как выход бензина остается примерно одинаковым.

Таблица 36

Влияние температуры на гидрогенизацию грозненского мазута марки Г

Продолжительность опыта 30 мин.

Температура опыта, °С	Давление водорода (начальное), ат	Выход жидких продуктов, % вес. к мазуту	Карбонды, % к мазуту	Газ + потери, % к мазуту	Выход продуктов, % вес. к мазуту		
					фракция, кипящая до 200° (бензиновая фр.)	фракция, кипящая от 200 до 300° (керосиновая фр.)	фракция, кипящая выше 300°
430	90	93	0,00	7,00	4	13	70
440	95	92	0,00	8,00	9	25	48
450	100	87	1,40	11,60	21	26	36
460	100	85	2,00	13,00	28	24	27
470	100	77	3,40	19,60	34	19	18
480	100	65	4,25	30,75	33	12	10

С увеличением глубины разложения при гидрогенизации увеличивается образование карбоидов. При глубине разложения 34% (выход фракций, кипящих до 300°) карбоиды не образуются; при глубине разложения 47% количество образовавшихся карбоидов достигает 1,40%.

Дальнейшее повышение температуры до 480° резко увеличивает выход карбоидов и газа при незначительном повышении выхода бензина.

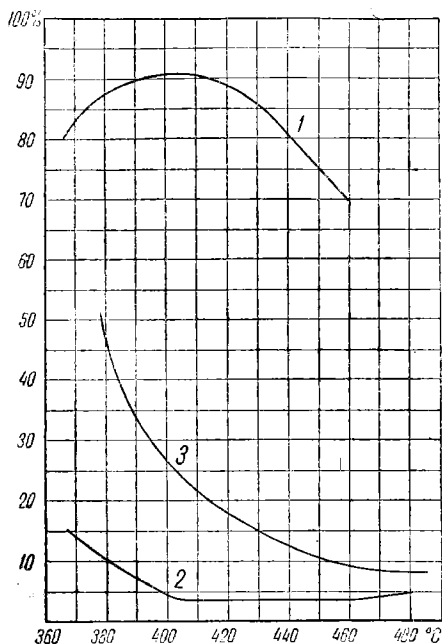
По данным А. Н. Саханова и М. Д. Тиличеева, при гидрогенизации мазутов в автоклаве с начальным давлением водорода 100 ат скорость разложения с повышением температуры сильно увеличивается; так, при повышении в среднем температуры процесса на 25° для сохранения на одном уровне глубины разложения необходимо уменьшить продолжительность процесса в шесть раз.

Влияние температуры на процесс деструктивной гидрогенизации также было изучено на различных образцах каменных углей. Исследования в этом направлении были проведены с черновским и черемховским углями при постоянной скорости нагрева выше 320°, которая во всех опытах была строго выдержана, а именно

0,5° в минуту. Наблюдаемые закономерности зависимости процесса гидрогенизации от температуры для обоих углей практически одинаковы.

Из кривых, приведенных на фиг. 15, видно, что с повышением температуры процесса выход гидрогенизата повышается; при 370—390° основная масса вещества угля ожигается, достигая максимума при 400°, но при 370—390° реакции гидрирования протекают еще с недостаточной скоростью, на что указывают высокая плотность гидрогенизата (1,086—1,072) и высокое содержание в нем асфальтенов (50,0—35,0%).

При 400° скорость реакции гидрогенизации возрастает, что



Фиг. 15. Влияние температуры на процесс гидрогенизации черемховского угля при рабочем давлении водорода ~ 200 ат.

1 — жидкий продукт в пересчете на органическую массу угля; 2 — твердый остаток в пересчете на органическую массу угля; 3 — содержание асфальтенов в жидком продукте.

сразу сказывается на повышении выхода гидрогенизата, на понижении его плотности (до 1,062), на понижении содержания асфальтенов (до 26,5%) и на значительном выходе фракций, кипящих до 300° (16,3%). При 420° содержание асфальтенов в гидрогенизате (от переработки черемховского угля) уменьшается на ~ 35% по сравнению с содержанием их при ведении процесса при 400°.

При 460° выход гидрогенизата снижается до 71% и плотность последнего приближается к 1,000. Содержание асфальтенов в гидрогенизате снижается до 9,5%; выход фракций, кипящих до 300°, возрастает до 45,5%.

Таким образом, с ростом температуры процесса гидрогенизации выше 400° возрастает глубина расщепления и снижается выход гидрогенизата (при практически постоянном выходе твердого остатка).

Как видно из данных табл. 37, повышение температуры при рабочем давлении до 680 ат приводит к снижению выхода гидрогенизата (жидкого продукта) и к значительному нарастанию выхода газа; в гидрогенизате снижается выход фракций, кипящих выше 325°.

Таблица 37

Гидрогенизация углей при различных температурах

(по данным М. Судзиловской и Е. Прокопец)

Условия опыта			% превращения ОМУ	Выход жидкого продукта, % на ОМУ	Выход газа + потери, % на ОМУ	Широкая фракция до 325°, % на ОМУ	Тяжелое масло > 325°, % на ОМУ
давление, атм	температура, °С	продолжительность, мин.					

Каменный уголь (обр. 7)

630	470	15	88,6	61,7	19,2	69,7	—8,0
630	470	90	90,0	55,7	26,8	85,1	—29,4
660	440	15	84,8	73,1	3,4	33,7	+39,4
660	440	90	88,8	74,6	8,0	49,4	+25,2

Каменный уголь (обр. 11)

650	440	90	90,4	81,1	7,4	36,6	+44,5
660	460	45	91,5	74,1	16,1	43,7	+30,4
680	480	15	90,4	71,3	17,2	50,0	+21,3
660	480	45	91,4	67,0	21,4	90,0	—23,0

Температура в процессе гидрогенизации ускоряет параллельные и последовательные реакции, но каждую не в одинаковой степени. Температурные коэффициенты скоростей расщепления высокомолекулярных соединений на средние масла и бензин ($K_t = 1,16$) ниже, чем температурные коэффициенты расщепления этих же продуктов на газ ($K_t = 1,26$).

Влияние минеральной части угля

В литературе имеется ряд указаний, что минеральная часть угля может обладать как каталитическими, так и антикаталитическими свойствами.

Минеральную часть (золу) угля можно разделить на два вида: внутреннюю и внешнюю. Первая связана с органической частью угля, например с гуминовыми кислотами (бурые угли). Внешняя зола является механически связанной и заносится в уголь извне в процессе его образования, например водными потоками. Она распределяется в угле неравномерно и в ряде случаев может быть механически удалена. Состав минеральной части угля (внешней и внутренней золы) сильно изменяется с течением времени. Состав внутренней золы может измениться как от выщелачивания водой, так и вследствие реакции гуматов и других солей органических кислот с приносимыми извне солями.

В состав минеральной части углей могут входить, кроме инертных окислов металлов (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO), также каталитически активные, каковыми являются большей частью редкие элементы, например германий. В золе некоторых каменных углей содержится от 0,01 до 0,5% германия. В золе углей Западной Германии и Англии Гольдшмидт нашел до 1,0% бора, до 0,1—0,2% кобальта, около 0,05% галлия, до 0,1% бериллия и другие редкие элементы.

Из 90 найденных в земной коре элементов около 60 обнаружено в золе каменных углей.

Каталитическое действие редких элементов, входящих в состав золы, может парализоваться вредными действиями солей щелочных и щелочноземельных металлов. Об антикаталитическом действии щелочей в литературе имеются лишь отдельные указания.

Влияние минеральной части угля на процесс гидрогенизации приводится для двух образцов углей — барзасского и черемховского. Состав золы этих углей приведен в табл. 38.

Наряду с обычными составными частями золы в ней содержатся также TiO_2 , MnO_2 . Оба эти вещества могут являться катализаторами, поэтому можно предполагать, что минеральная часть барзасского и черемховского углей будет оказывать каталитическое действие на процесс гидрогенизации. Данные по

Таблица 38

Состав золы углей

Угли	Содержание в золе ¹ , %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
Барзасский	65,62	15,62	6,97	3,92	1,81	3,92	0,00	0,97	0,018	1,54	0,15
Черемховский . . .	60,67	22,64	10,75	2,37	1,75	1,39	0,012	0,426	0,016	0,28	0,23

¹ Спектроскопическим исследованием содержания Rb, Cs, Ge и Re не обнаружено.

гидрогенизации этих углей приведены в табл. 39. Часть угля подвергалась гидрогенизации непосредственно, а часть — после удаления золы¹.

Чтобы устранить возможность каталитического влияния материала стенок автоклава на процесс гидрогенизации, в автоклав ставлялся стакан из специального стекла.

Результаты гидрогенизации барзасского угля, зольного и обеззоленного, показывают, что зола этого угля действует каталитически (табл. 39). Так, расход водорода в случае гидрогенизации зольного угля 1,08%, при выходе жидких продуктов на сухую и беззольную загрузку 90,71%; для обеззоленного угля расход водорода 0,34% и выход жидких продуктов 81,72%.

Несколько более высокий выход жидких продуктов и больший расход водорода при гидрогенизации обеззоленного угля в присутствии MoS₃ (по сравнению с зольным) указывает на более полное превращение угля в жидкие продукты, что следует, повидимому, приписать не тому, что зола содержала элементы, обладающие антикаталитическими свойствами, а тому, что абсолютное количество органического вещества значительно больше в обеззоленном угле, чем в зольном, и процесс протекает более полно. В зольном угле количество органической массы в твердом остатке гидрогенизации по сравнению с зольной частью очень мало и поэтому провести гидрогенизацию более полно почти невозможно. Проведенные в этом направлении исследования подтвердили это положение.

Сравнение результатов гидрогенизации без катализаторов зольного и обеззоленного угля Черемховского месторождения

¹ Зола удалялась по методу Н. М. Караваева и И. Б. Рапопорта путем обработки угля 10%-ным раствором соляной кислоты, а затем четырехкратной обработки 10%-ным раствором фтористоводородной кислоты. Обеззоленные таким путем угли тщательно промывались от фтористоводородной кислоты горячей водой и доводились до воздушно-сухого состояния. Содержание золы в образцах углей после обеззоливания составляло 1%.

Таблица 39

Результаты гидрогенизации зольных и обеззоленных углей без катализаторов и в присутствии катализаторов

Условия опыта: температура 400°, продолжительность 180 мин., началь-

ное давление водорода 80 ат, отношение $\frac{т}{ж} \approx \frac{1}{3}$

(по И. Б. Рапопорту и А. Д. Худяковой)

Исходное вещество	Выход, % на за- грузку		Выход жидкого продукта на сухую и беззол- ную загрузку, %	Преобразование органического ве- щества угля, % по C+H	Расход водорода, % на пасту
	газа	твердого остатка			
Барзасский уголь					
Зольный	2,03	9,44	90,71	94,08	1,08
Обеззоленный	5,08	9,97	81,72	—	0,34
Зольный + MoS ₃ (1%)	1,59	9,30	91,60	95,70	1,37
Обеззоленный + MoS ₃ (1%)	3,49	2,01	94,10	97,37	1,58
Черемховский уголь (зумпфовый пласт)					
Зольный	1,76	11,87	84,42	62,09	0,99
Обеззоленный	2,65	19,56	70,43	28,92	0,23
Зольный + MoS ₃ (1%)	1,34	5,21	88,45	96,20	1,18
Обеззоленный + MoS ₃ (1%)	1,50	1,61	92,39	97,32	1,30

(зумпфовый пласт) показывает, что зола черемховского угля обладает некоторой каталитической активностью. В присутствии MoS₃ гидрогенизация зольного и обеззоленного угля дала такие же результаты, как и гидрогенизация барзасского угля.

Таким образом, получены данные, которые показывают, что минеральная часть, содержащаяся в некоторых углях, оказывает каталитическое действие на процесс гидрогенизации.

Добавка солей щелочных и щелочно-земельных металлов, например K₂CO₃ и Ca(OH)₂, к обеззоленным углям понижает активность катализатора. При добавке K₂CO₃ к зольному черемховскому углю резко снижается активность катализатора и понижается глубина гидрогенизации.

Влияние обработки и добавок минеральных кислот

В патентной литературе встречаются общие указания на то, что обработка угля минеральными кислотами оказывает значительное влияние на эффективность процесса гидрогенизации.

На Биллингхамском заводе соляная кислота добавляется для нейтрализации золы угля. Количество добавляемой соляной кислоты невелико и в парогазовой фазе должно находиться около 0,1% ее по объему.

Из более поздних данных известно, что для гидрогенизации на этом заводе применяется катализатор, состоящий из смеси олова и хлористого аммония. Применение такого катализатора позволяло при давлении 200—250 ат получать такие же выходы продуктов, какие обычно получаются при давлении 700 ат. Чтобы избежать коррозии аппаратуры парами соляной кислоты, все продукты реакции подвергались до конденсации щелочной промывке.

Можно предполагать, что цель обработки соляной кислотой — нейтрализация щелочной части минеральных веществ угля и тем самым устранение вредного влияния их на катализатор. Возможно также, что обработка соляной кислотой или добавка ее имеет иные цели, а именно каталитическое действие в процессе гидрогенизации. Тогда представляет интерес добавка не только кислоты, но и некоторых ее солей, а также некоторых галоидопроизводных органических соединений.

Для изучения этого вопроса объектом для исследования был выбран уголь, который с трудом и неполностью ожигается при гидрогенизации под давлением 200 ат. Таким является уголь Журинского пласта Ленинского месторождения.

Предварительная обработка образца этого угля соляной кислотой различной концентрации (от 2 до 20%) с последующим ее полным удалением практически никакого влияния на гидрогенизацию угля не оказывает.

Если обрабатывать уголь 10%-ной соляной кислотой и затем отмыть ее неполностью так, чтобы в угле осталось различное количество кислоты, то при содержании кислоты в угле до 0,1% заметно возрастает расход водорода при гидрогенизации.

Уже некоторое понижение процента превращения наблюдается при гидрогенизации угля, в котором кислоты осталось 0,3%. Весьма сильное снижение выхода жидких продуктов и увеличение содержания горючего в твердом остатке наблюдаются при гидрогенизации образца угля, в котором оставалось 0,52% соляной кислоты. Такое же явление наблюдается и при гидрогенизации челябинского и подмосковного углей. Это показывает, что добавка соляной кислоты к углю в количествах, превышающих 0,2—0,3%, действует отрицательно на процесс гидрогенизации; добавка больших количеств кислоты (0,5—0,6%) вызывает еще более резкое снижение выхода жидких продуктов и значительное увеличение содержания горючего в твердом остатке.

Следовательно, обработка угля соляной кислотой с последующей ее частичной отмывкой (до содержания 0,2—0,5%) оказывает отрицательное влияние на процесс гидрогенизации, снижая глубину превращения угля и выход жидких продуктов.

Объяснение этому явлению, повидимому, следует искать в том, что при действии соляной кислоты на минеральную часть угля происходят реакции обменного разложения, в результате которых образуются хлористые соединения¹ (например, FeCl_3), которые в этих условиях при большом избытке соляной кислоты вызывают энергичные реакции полимеризации. Это и приводит к неполноте превращения угля в масло.

Непосредственная добавка соляной кислоты к углю показала, что при добавке до 0,1% соляной кислоты выход гидрогенизата (жидкого продукта) увеличился с 78,15 до 83,6%, а выход горючей части твердого остатка уменьшился с 7,60 до 3,91%. Расход водорода на горючую массу пасты возрос с 1,78 до 2,58.

Соляная кислота, повидимому, оказывает на процесс гидрогенизации именно каталитическое воздействие; если бы это было не так, то любая минеральная кислота оказывала бы такое же действие, как и соляная. Но серная кислота, добавленная в таких же количествах, оказывает на процесс гидрогенизации отрицательное действие. Так, при гидрогенизации угля Ленинского месторождения с добавкой 0,04% серной кислоты было получено 73,52% жидких продуктов против 78,15% при гидрогенизации без добавки кислоты.

Следует отметить, что добавка небольших количеств соляной кислоты к углям, легко ожижаемым, например, к углю Черемховского месторождения, не оказывает никакого влияния на процесс гидрогенизации. Это подтверждает высказанное ранее предположение, что небольшая добавка соляной кислоты необходима для углей, которые трудно ожижаются при давлении 200—250 ат, как, например, уголь Ленинского месторождения. Практически в качестве добавки применяют не соляную кислоту, а ее соли, например хлористый аммоний или некоторые галоидопроизводные органических соединений.

Опубликованные в 1953 г. Сторчем данные показали, что хлориды только некоторых металлов, добавленные в качестве катализаторов, оказывают положительное влияние на процесс гидрогенизации угля. Так, например, добавка хлористых соединений никеля и олова оказывает положительное влияние на процесс ожижения угля, а добавка хлористых соединений железа и кобальта оказывает отрицательное влияние, снижая степень превращения горючей массы угля и выход жидких продуктов.

¹ Не исключена возможность образования хлорного железа при действии соляной кислоты на стенки автоклава.

Одновременно этим автором были получены положительные результаты при применении в качестве катализаторов гидрогенизации угля сульфатов металлов. Здесь положительное влияние оказывают как раз сульфаты тех металлов, которые, будучи применены в виде хлоридов, оказывают отрицательное влияние.

Механизм каталитического воздействия сульфатов и хлоридов металлов на процесс гидрогенизации неясен. Некоторые из указанных солей растворялись и в виде раствора применялись для пропитывания угля. Гидрогенизация пропитанного такими растворами угля смогла быть осуществлена при 500—525° под давлением 700 ат в одну ступень с получением до 50 % бензина. Асфальтены при этом не образуются. Бензин, получаемый при таком процессе, содержит ароматических углеводородов 35 %, циклогексанов 35 % и алканов 30 %.

Катализаторы

Как указано было ранее, применение «плавающих» мелко-дисперсных катализаторов, находящихся во взвешенном состоянии в растворе, обеспечивает возможность ведения реакции гидрогенизации различных высокомолекулярных продуктов в жидкой фазе.

Исследования показали, что для процесса гидрогенизации необходимо применять предварительно мелкоизмельченный катализатор (типа коллоидного).

Другой способ применения катализаторов сводится к предварительному растворению солей и нанесению их путем разбрызгивания на поверхность угля. После такой пропитки уголь поступает на приготовление пасты.

При гидрогенизации жидких высокомолекулярных продуктов в присутствии «плавающих» катализаторов всегда происходит отложение на поверхности катализатора небольших количеств продуктов уплотнения — карбоидов, содержание которых стабилизируется. Поэтому при гидрогенизации жидких продуктов является возможность многократного возврата в цикл одной и той же порции катализатора, что весьма существенно.

Исследования показали, что одно и то же количество катализатора может быть пропущено через колонну со свежим жидким сырьем до четырех раз. Дальнейшее возвращение катализатора в цикл нецелесообразно.

В практических условиях наиболее целесообразным является вывод после каждого цикла определенного количества отработанного катализатора и добавка в таком же количестве свежей порции катализатора. Обычно готовится катализаторная масса с содержанием 30—35 % катализатора. Эта масса в нужном количестве добавляется в сырье при тщательном перемешивании.

Применение для гидрогенизации стационарных катализаторов, с одной стороны, обеспечивает наименьшее расстояние между поверхностью катализатора и газообразным водородом, а с другой стороны, вследствие тонкого слоя сырья (пленка) обеспечивает тесное соприкосновение его с катализатором и газообразным водородом. Очевидно, что в этом случае расстояние, которое проходит растворенный водород к поверхности катализатора, весьма мало.

Однако применение стационарных катализаторов из-за наличия в сырье большого количества смол, асфальтенов, твердых углистых веществ, механических примесей и т. п. невозможно, так как эти вещества сравнительно быстро снижают активность катализатора и тем самым уменьшают длительность его работы.

Применение стационарных катализаторов возможно только при гидрогенизации продуктов, свободных от твердых углистых веществ и механических примесей и содержащих небольшие количества асфальтенов и смол.

Кинетические данные процесса жидкофазной гидрогенизации

Распад углеводов при жидкофазной гидрогенизации, по данным М. С. Немцова, рассматривался как гомогенный некаталитический процесс.

Наличие водорода увеличивает термическую стойкость сырья вследствие гидрирования алкенов. Торможение реакции распада в присутствии водорода в начальной стадии процесса отмечено рядом работ и находит подтверждение в том, что алкены являются термически менее стойкими, чем соответствующие им алканы. Поэтому повышение среднего содержания алканов в исходном сырье приводит к понижению скорости распада.

Доказательством того, что процесс распада углеводов при жидкофазной гидрогенизации является гомогенным, некаталитическим процессом, служили величины энергии активации распада углеводов при различных термических процессах.

В табл. 40 приведены заимствованные у М. С. Немцова значения кажущихся величин энергии активации E , которые для реакции жидкофазной гидрогенизации нефтяных остатков очень высоки и близки к соответствующим величинам для реакций пиролиза и крекинга.

По данным Д. И. Орочко, высокие значения кажущейся энергии активации, полученные М. С. Немцовым, являются результатом применения малоактивных катализаторов при жидкофазной гидрогенизации.

Полученные в самое последнее время данные над катализаторами средней активности показывают, что процесс жидкофазной гидрогенизации над суспендированными катализаторами, поскольку кажущаяся энергия активации процесса расщепления

Таблица 40

Кажущаяся энергия активации распада углеводородов E при различных термических процессах

Наименование продукта	Процесс	Температурный интервал, °C	E , ккал
Пропан и бутан	Пиролиз	600—650	65,0
<i>n</i> -Гексан	Крекинг при атмосферном давлении	525—565	64,5
<i>n</i> -Октан	То же	500—570	64,5
Парафиновые углеводороды C_{24} — C_{26}	Крекинг под давлением	420—450	64,5
Газойль Мид-Континента	То же	427—524	57,1
Грозненский парафинистый мазут	То же	400—450	63,0
То же	Жидкофазная гидрогенизация с катализатором	420—460	74,0
Смолистый крекинг-мазут	То же	450—490	70,0

над ними составляет 35,0—45,0 ккал/моль, может рассматриваться как процесс, типичный для гетерогенных каталитических реакций. Но так как с ростом температуры при жидкофазной гидрогенизации нередко отмечается и рост температурных коэффициентов и значений кажущихся энергий активации и так как весьма вероятно протекание реакций расщепления в объеме, то надо полагать, как указывает Д. И. Орочко, что полученные данные характеризуют протекание двух параллельных процессов — термического и каталитического. Поэтому увеличение выхода дестиллатной (широкой) фракции зависит от повышения температуры жидкофазной гидрогенизации и применения более активных катализаторов.

Исследований в области изучения кинетических закономерностей процесса гидрогенизации угля проведено недостаточно. Ниже приведены некоторые материалы, позволяющие отчасти выяснить эти кинетические закономерности. Так, Сторч, изучая процесс гидрогенизации каменного угля в присутствии сернистого олова, определил, что энергия активации процесса до температуры 370° равна 5—10 ккал/моль, а температурный коэффициент равен примерно 1,3 на 15°. При температурах до 375° в основном протекают реакции деполимеризации и растворения. При 370—385° энергия активации равна 60 ккал/моль, а температурный коэффициент около 2,7 на 15°. Температурный коэффициент реакций, протекающих при температурах выше 385°, снижается до 1,25 на 15°.

Таблица 41

Кажущаяся энергия активации процесса жидкофазной гидрогенизации
(по данным Д. И. Орочко)

Наименование продукта	Процесс	Температурный интервал процесса, °C	E, ккал/моль	Температурный коэффициент скорости процесса при	
				$T_{cp}, ^\circ C$	K_t
Ишимбайский мазут прямой гонки	Гидрогенизация над стационарным катализатором в жидкой фазе под давлением 200 и 300 ат	{ 460—480 440—480	46,5 37,5	470	1,54
				460	1,43
Крекинг-остатки	То же	380—400	32,3	390	1,45
Мазуты смолистой и парафинистой нефти	Гидрогенизация над суспендированным катализатором под давлением 200 и 300 ат . . То же	430—450 440—460	34,0 42,0	440	1,40
				450	1,50
Каменноугольная паста	То же	400—420	10,4	410	1,12
Каменноугольная паста	Гидрогенизация над суспендированным катализатором под давлением 700 ат	450—470	15,8	460	1,16
	Образование легкого и среднего масла . . .	450—480	16,0	465	1,16
	Гидрирование кислотных соединений . .	450—480	30,2	465	1,32
	Газообразование . .	450—480	25,0	465	1,26

По мнению Сторча, изменение температурных коэффициентов в зависимости от температуры (до 350°) для реакций длительностью более 1 часа указывает на то, что при 300—385° основной стадией, определяющей скорость, нужно считать процесс диффузии.

Почти одновременно М. Осипов, исследуя гидрогенизацию ленинского угля в присутствии железного катализатора, определил энергию активации для температур 380—420° в 5,05 ккал/моль, а температурный коэффициент при этом соот-

ветствовал 1,05 на 10° ; при температуре гидрогенизации $400-420^\circ$ энергия активации была определена равной $10,4 \text{ ккал/моль}$, а температурный коэффициент 1,12 на 10° .

По последним данным Д. И. Орочко, температурный коэффициент для температур 460° равен 1,16, а для температур $470-480^\circ$ — 1,06. Наблюдаемое снижение температурного коэффициента становится понятным, если учесть, что дальнейшее повышение температуры приведет к торможению процесса ожижения угля и к увеличению расщепления тяжелого масла, а следовательно, к увеличению газообразования, так как температурный коэффициент газообразования, равный 1,26, больше температурного коэффициента образования легкого и среднего масел, равного 1,16.

Исследования Д. И. Орочко приводят к заключению, что в большинстве реакции, протекающие при жидкофазной гидрогенизации, имеют первый порядок, который для процессов деполимеризации, расщепления и изомеризации является истинным, а для гидрирования и деструктивного гидрирования — кажущимся. При недостаточно интенсивном подводе водорода к суспендированным катализаторам или в начальном периоде жидкофазных процессов, когда большую роль играют диффузионные осложнения, порядок реакции может быть дробным и даже нулевым.

Таким образом, в процессе жидкофазной гидрогенизации с суспендированным катализатором все реакции, совокупность которых представляет деструктивную гидрогенизацию, в условиях работы промышленных установок псевдомономолекулярны или имеют первый порядок.

Протекание основных превращений достаточно хорошо описывается (по В. И. Каржеву и Д. И. Орочко) уравнением мономолекулярных каталитических реакций:

$$k(\omega - \omega_0) = 2,3 \lg \frac{1-y_0}{1-y} - \beta(y - y_0), \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции;

ω — фиктивное время реагирования, величина, обратная объемной скорости, в часах;

ω_0 — фиктивное время, от которого ведется отсчет;

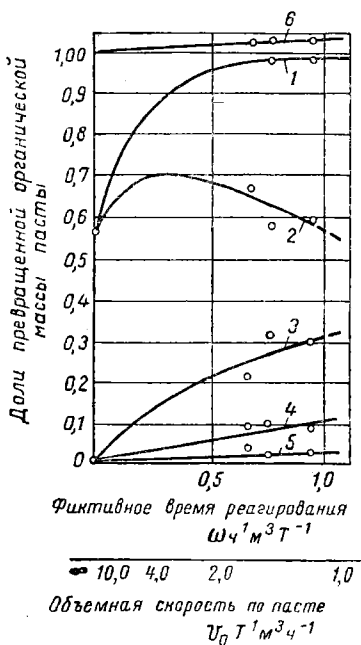
y — степень превращения исходного сырья на выходе из зоны катализа в долях единицы;

y_0 — то же на входе в зону катализа;

β — постоянная, учитывающая торможение процесса продуктами реакции.

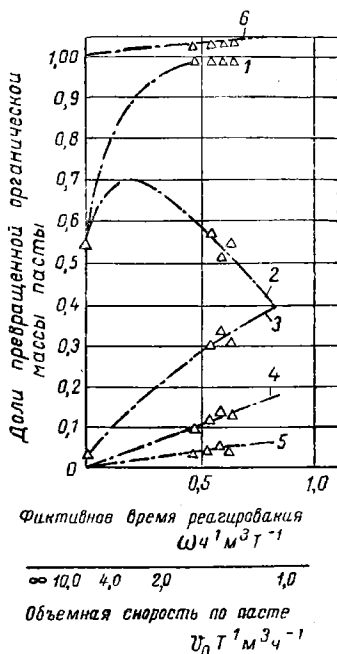
По кинетическим константам этого уравнения возможно определить относительную активность различных катализаторов и пригодность сырья к переработке.

Для этих целей сравниваются константы скорости расщепления при одинаковых значениях коэффициента торможения (β), который близок к единице. В тех случаях, когда значения коэффициента β сильно разнятся, необходимо его условно усреднять, приводя к равным значениям.



Фиг. 16. Кинетические изотермы гидрогенизации каменноугольной пасты при 700 ат и 450° (по В. И. Каржеву, Д. И. Орочко и Е. И. Прокопец).

1 — степень превращения ОМУ в долях единицы; 2 — выход тяжелого масла в долях от органической массы пасты; 3 — выход бензина и среднего масла; 4 — выход газа; 5 — выход воды; 6 — расход водорода.



Фиг. 17. Кинетические изотермы гидрогенизации каменноугольной пасты при 700 ат и 480° (по В. И. Каржеву, Д. И. Орочко и Е. И. Прокопец).

1 — степень превращения ОМУ в долях единицы; 2 — выход тяжелого масла в долях от органической массы пасты; 3 — выход бензина и среднего масла; 4 — выход газа; 5 — выход воды; 6 — расход водорода.

Уравнение (1) описывает только ход расщепления сырья и промежуточных продуктов, но не дает возможности определить выходы целевых продуктов, поэтому предлагается в этом случае пользоваться графоаналитическим методом Д. И. Орочко. В качестве примера на фиг. 16 и 17 приведены построенные по опытным данным кинетические кривые жидкофазной гидрогенизации каменного угля при давлении 700 ат и при температурах 450 и 480°.

Из приведенных графиков видно, что при больших объемных скоростях процесса степень превращения ОМУ невелика; образуется тяжелое масло, а выходы бензина и среднего масла малы. Снижение объемной скорости приводит к увеличению глубины превращения ОМУ; выход тяжелого масла достигает максимума. Последующее увеличение объемной скорости приводит к большим степеням превращения ОМУ; тяжелое масло вновь уже почти не образуется и только расщепляется на вещества с меньшим молекулярным весом. Здесь уже можно найти кинетические константы распада тяжелого масла, поскольку последнее является лимитирующей стадией процесса, и по ним можно судить о процессе гидрогенизации в целом. В табл. 42 приведены результаты таких вычислений для различных видов сырья в процессе жидкофазной гидрогенизации.

Таблица 42

Константы скорости превращения сырья в промышленных установках жидкофазной гидрогенизации

(по данным В. И. Каржева и Д. И. Орочко)

Сырье	Режим процесса				Константа скорости расщепления в условиях опыта $K_{оп}$	Константа скорости (приведенная) K_{450}	Остаток непревращенного тяжелого масла, % от рабочей смеси
	давление, ат	температура, °C	объемная скорость, $\frac{т \cdot м^{-3}}{ч^{-1}}$				
			по рабочей смеси ²	по исходному сырью			
Каменноугольная паста с суспензированным катализатором; содержание в угле $C=82\%$	700	480	1,02	0,42	0,123	0,127	59,0
То же — содержание в угле $C=78\%$ ¹	650	480	1,85	0,83	0,282	—	54,3
	300	470	1,40	0,63	0,349	0,410	44,9
	200	470	0,98	0,44	0,333	0,332	38,4
Буроугольная паста с суспензированным катализатором	220	475	1,30	0,58	0,187	0,203	55,5
Буроугольная смола полукоксования с суспензированным катализатором	300	475	1,0	0,35	0,096	0,102	64,0
Тяжелое масло из продуктов гидрогенизации каменного угля с суспензированным катализатором	700	450	0,7	0,435	0,240	—	38,0

¹ Опытные данные.

² Содержание ОМУ пересчитано на 45%.

Растворимость водорода, гидродинамические и диффузионные осложнения

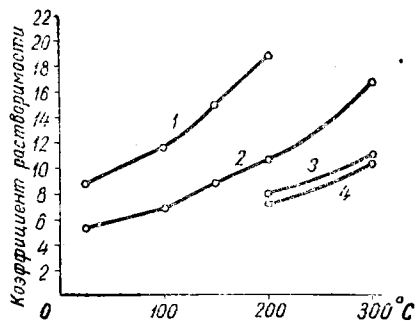
При жидкофазной гидрогенизации высокомолекулярных веществ, каковыми являются угольные растворы, смолы, крекинг-остатки и т. п., повышение температуры сопровождается преобладанием реакций уплотнения.

Предотвратить протекание последних возможно только в том случае, если скорости гидрирования ненасыщенных соединений,

кислородных, сернистых и азотистых веществ исходного сырья будут достаточно большими.

Применение катализаторов обеспечивает достаточную глубину гидрирования при выбранных оптимальных давлениях и температурах и тем самым позволяет приостановить реакции уплотнения.

В жидкофазной гидрогенизации парциальное давление водорода над катализатором определяется рядом факторов, в том числе растворимостью водорода в жидкости и скоростью его диффузии.



Фиг. 18. Влияние температуры на коэффициент растворимости водорода для различного сырья.

1 — бензин; 2 — керосин; 3 — цилиндрическое масло; 4 — мазут.

Растворимость водорода, по данным В. В. Ипатьева, Теодорович и Левина, уменьшается с увеличением молекулярного веса веществ, но увеличивается с повышением температуры (фиг. 18).

По приближенным подсчетам М. С. Немцова относительная концентрация растворенного водорода составляет только 0,5 моля на 1 моль подвергаемого гидрогенизации продукта.

При гидрировании жидкости в присутствии катализатора скорость реакции зависит от концентрации растворенного водорода в слое жидкости, непосредственно соприкасающемся с катализатором.

Концентрация растворенного водорода при жидкофазной гидрогенизации находится в прямой зависимости от скорости его диффузии¹, от поверхности раздела между жидкостью и газообразным водородом и от расхода свободного водорода на катализаторе.

Оптимальная величина среднего пути диффузии водорода может значительно меняться в зависимости от характера исход-

¹ Коэффициент диффузии водорода не зависит от давления водорода и растет с температурой.

ного сырья, катализаторов и других условий осуществления процесса.

Поэтому при жидкофазной гидрогенизации высокомолекулярных веществ с суспендированным катализатором при хорошем перемешивании обеспечивается более равномерное распределение катализатора во всем объеме жидкости и сокращается расстояние, которое должен пройти растворенный водород к поверхности катализатора.

Рассмотренные выше данные позволили М. С. Немцову высказать следующее основное положение по процессу гидрогенизации в жидкой фазе с плавающим (суспендированным) катализатором: «Наибольшая интенсификация процесса может быть достигнута в том случае, когда скорость подвода растворенного водорода будет во всем объеме жидкости практически равна скорости его расходования на катализаторе при насыщении жидкости водородом».

Для постоянного соприкосновения реагирующих веществ с плавающим катализатором и избежания возможности его выпадения применяется циркуляция газа, а для регулирования концентрации катализатора в зоне реакции при постоянном гидродинамическом режиме агрегата применяется рециркуляция катализатора в смеси с возвратным сырьем.

При жидкофазной гидрогенизации сырье вместе с катализатором и водородом подаются снизу реакционной колонны и, постепенно поднимаясь вверх, заполняют колонну, а продукты реакции выводятся сверху колонны. Водород, поступающий вместе с сырьем, барботирует через жидкость и перемешивает исходное сырье с продуктами реакции, что, конечно, приводит к некоторому торможению реакции и изменению направления процесса.

По данным Д. И. Орочко, осложнения, которые могут вызываться в результате перемешивания в условиях жидкофазной гидрогенизации, сказываются в малой степени, так как непрерывно часть продукта реакции испаряется и выводится из зоны реакции.

Не менее важным явлением при жидкофазной гидрогенизации является вспенивание находящейся в колонне смеси барботирующим через нее водородом. Вспенивание оказывает отрицательное влияние на расщепление сырья, так как уменьшает время пребывания продукта в реакторе и изменяет содержание катализатора по высоте аппарата. Одновременно вспенивание благоприятствует реакции гидрирования, так как увеличивает поверхность раздела фаз и делает более легким доступ водорода к катализатору. Д. И. Орочко также показал, что вспенивание жидкости возрастает с увеличением газового фактора (отношение объемов газа и жидкости, поступающих в аппарат) и с увеличением пропускной способности агрегатов, хотя подача циркулирующего газа на единицу перерабатываемого сырья

остается постоянной. Поэтому для достижения одинаковой глубины процесса в различных реакционных устройствах с разной степенью вспенивания необходимо поддерживать различные концентрации катализатора. Последнее обычно достигается путем регулирования количества подаваемого обратно шлама.

Схемы гидрогенизации угля

При жидкофазной гидрогенизации угля образуются тяжелые высококипящие масла, которые затем здесь же подвергаются частичному расщеплению с образованием среднего масла, бензина и газа. Одновременно затирочное масло расщепляется на среднее масло, бензин и газ.

Исследованиями М. Т. Осипова было установлено, что скорость разложения пастообразователя при гидрогенизации в 1,5—1,7 раза выше, чем скорость разложения масла, получаемого из угля.

Из данных исследовательских работ и промышленной практики следует, что, выбирая время пребывания сырья (пасты) в реакторе, можно направить процесс гидрогенизации угля либо в сторону получения среднего масла и бензина при выходе затирочного масла, равном его загрузке (т. е. получении такого же количества затирочного масла, какое вводится с пастой), либо в сторону получения меньших количеств среднего масла и бензина, но с образованием избытка затирочного масла.

При одной и той же температуре, но при более длительном пребывании сырья в реакторе, т. е. при небольшой объемной скорости, процесс гидрогенизации угольной пасты будет идти в сторону образования легких и средних фракций с малыми выходами затирочного тяжелого масла; по мере увеличения объемной скорости количество тяжелого масла будет расти, а количество легких и средних фракций убывать (при одной и той же глубине превращения угля).

В конечном итоге чрезмерное увеличение объемной скорости приводит к снижению глубины превращения угля.

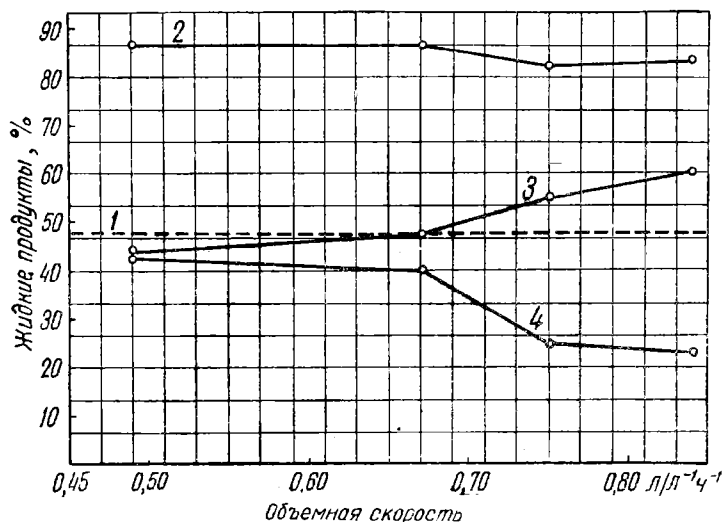
На фиг. 19 в виде примера изображены результаты гидрогенизации каменного угля при давлении 200 ат и температуре 440°, подтверждающие высказанные выше положения. Та точка на кривой, в которой количество образующегося тяжелого масла равно введенному количеству его, характеризует оптимальную объемную скорость при соответствующих температурных условиях и давлении.

Очевидно, для каждого твердого горючего ископаемого в зависимости от его химического состава и возраста оптимальные объемные скорости даже при одинаковых температурных условиях и давлении будут различны.

Таким образом, в процессе жидкофазной гидрогенизации угля, изменяя объемную скорость, можно осуществить перера-

ботку угля по различным схемам, а именно: 1) с замкнутым балансом по тяжелому маслу, 2) с меньшими выходами тяжелого масла и, наконец, 3) с избытком тяжелого масла.

Схема 1 предусматривает работу жидкофазных блоков, направленную на получение избытка 5—7% затирочного масла, т. е. в количестве, необходимом при работе на замкнутом балансе затирочного масла. Избыток этого масла необходим для возмещения потерь его при переработке шлама.



Фиг. 19. Влияние объемной скорости на выход продуктов (в пересчете на пасту).

1 — тяжелое масло в исходной пасте; 2 — выход безводного жидкого продукта; 3 — выход тяжелой фракции, кипящей выше 320°; 4 — выход широкой фракции, кипящей до 320°.

Схема 2 предусматривает работу жидкофазных блоков при малых объемных скоростях, вследствие чего получаются меньшие выходы затирочного масла. Недостаток его может быть возмещен за счет введения дополнительного количества смолы. При жидкофазной гидрогенизации по этой схеме вследствие меньшей объемной скорости, чем по схеме 1, увеличивается выход газа.

Схема 3 предусматривает работу на повышенных объемных скоростях при той же глубине ожигения органической массы угля, как и при работе по схемам 1 и 2. В этом случае получается избыток затирочного масла, который должен перерабатываться в отдельных реакционных камерах либо с плавающим, либо со стационарным катализатором. При этой схеме жидко-

фазной гидрогенизации увеличивается выход бензина и уменьшается выход газа.

Таблица 43

Результаты гидрогенизации угля по схемам
1 и 3

Показатели	Схема 1 (гидрогени- зация с замкнутым балансом по тяжелому маслу)	Схема 3 гидрогени- зация с из- бытком по тяжелому маслу)
Превращение органи- ческой массы угля, % .	95,0	95,5
Выход масла, кг/л ре- акционного объема . .	0,35	0,40
Выход масла на орга- ническую массу угля, %	61,0	67,0
Газообразование, счита- тая на полученное масло, %	24,5	19,5
Вязкость шлама при 50°, сст	2500	4000
Содержание асфальте- нов в затирочном масле, %	3,0	10,0
Содержание среднего масла в шламе, % . . .	—	До 22,0

Сопоставление данных, полученных при гидрогенизации по схемам 1 и 3 (табл. 43), показывает, что при работе по схеме 3 повышается использование реакционного объема на 12,5%, увеличивается выход масла на органическую массу угля, снижается выход газа, повышается содержание среднего масла в шламе, который имеет значительную вязкость. Поэтому перед центрифугированием шлам необходимо разбавить средним маслом, концентрация которого в шламе возрастает; увеличивается количество перерабатываемого шлама; отфугованное тяжелое масло, поступающее на приготовление пасты, содержит значительное количество среднего масла. Поэтому не исключена возможность частичного выпадения угля из пасты; чтобы избежать этого, применяется горячая циркуляция шлама. Смешение густого шлама, имеющего повышенное содержание асфальтенов, с пастой предохраняет последнюю от возможного выпадения угля. Кроме того, горячая циркуляция уменьшает количество шлама, поступающего в цехи переработки.

Избыточное тяжелое масло, как уже указывалось, должно перерабатываться в отдельных колоннах первой ступени с пла-

вающим, либо со стационарным катализатором. Переработка с плавающим катализатором не требует никакой дополнительной обработки тяжелого масла. Поэтому при гидрогенизации избыточного тяжелого масла с плавающим катализатором и при дальнейшей переработке получаемого из него среднего масла в бензин выход бензина по схеме 3 увеличивается на 4—5%.

В случае переработки тяжелого масла над стационарным катализатором необходимо тяжелое масло освободить от механических примесей и части асфальтенов путем перегонки в вакууме, что, конечно, связано с некоторыми потерями тяжелого масла.

После перегонки в вакууме тяжелое масло в смеси с возвратным маслом в соотношении 1:0,62 поступает в отдельный блок со стационарным катализатором.

Гидрогенизация осуществляется при давлении 700 ат с объемной скоростью 0,6—0,7 $\text{тл}^{-3} \text{ч}^{-1}$ при температуре около 440—460°.

Наконец, следует кратко остановиться еще на одной схеме, которая может представить интерес. Попытки ее осуществления в промышленности уже делались. В основу ее положены растворение угля и гидрогенизация полученного раствора в отдельных блоках.

По этой схеме паста вначале обрабатывается водородом или газами, богатыми водородом, в отдельных блоках, где происходит процесс растворения с частичным гидрированием. Получаемый шлам и дестиллат перерабатываются отдельно. Полученное при переработке шлама тяжелое масло смешивается с тяжелым маслом от разгонки дестиллата. Необходимая часть тяжелого масла направляется на приготовление пасты, а остальное количество поступает в самостоятельные блоки жидкофазной гидрогенизации, в которых процесс протекает в присутствии катализаторов.

Гидрогенизация тяжелого масла ведется с возвратом части масла, которое не успевает разложиться при принятых условиях процесса. Шлам, получаемый при гидрогенизации, может перерабатываться отдельно, либо в смеси со шламом растворения. Легкие и средние масла, получаемые при растворении угля и при гидрогенизации тяжелого масла, перерабатываются во второй степени.

Работа по этой схеме может дать некоторую экономию в реакционном объеме, но усложняется переработка шлама, в зати́рочном масле увеличивается содержание асфальтенов и несколько усложняется управление процессом, так как вместо одного блока жидкофазной гидрогенизации появляются два блока — блок растворения и блок гидрогенизации тяжелого масла.

В настоящее время нет данных, позволяющих сопоставить

эту схему с рассмотренными выше схемами; не исключается, что для отдельных горючих ископаемых такая схема может представить практический интерес.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ОТДЕЛЬНЫЕ АППАРАТЫ И ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Обычно типовой блок жидкофазной гидрогенизации (фиг. 20) состоит из трех теплообменников, одной трубчатой печи, четырех колонн, одного горячего сепаратора, одного холодильника и одного продуктового сепаратора.

Основная аппаратура — теплообменники, реакционные колонны, горячий сепаратор и в отдельных случаях пастовый холодильник — помещены в железобетонном прямоугольном сооружении — блоке. Установка аппаратуры производится через монтажный проем, находящийся в одной из сторон блока. При эксплуатации блока монтажный проем закрывается железобетонными плитами и обычно вход в блок закрыт. Печь для нагрева сырья, продуктовые холодильник и сепаратор помещаются вне блока. Также в отдельное помещение вынесен щит управления с контрольно-измерительными приборами.

Краткое описание отдельных аппаратов приводится ниже. Кожухотрубчатые теплообменники с трубками диаметром 14/23 мм имеют высоту 18 м и внутренний диаметр корпуса 0,8 м; поверхность теплообменника составляет 140—190 м². Жидкая паста вместе с циркуляционным газом проходит по межтрубному пространству теплообменников, а навстречу по трубам движется горячая парогазовая смесь. Жидкая паста поступает далее в трубчатую печь, где нагревается до 370°, а затем в смеси с поступившей густой пастой нагревается до 430—450° в отдельной секции печи.

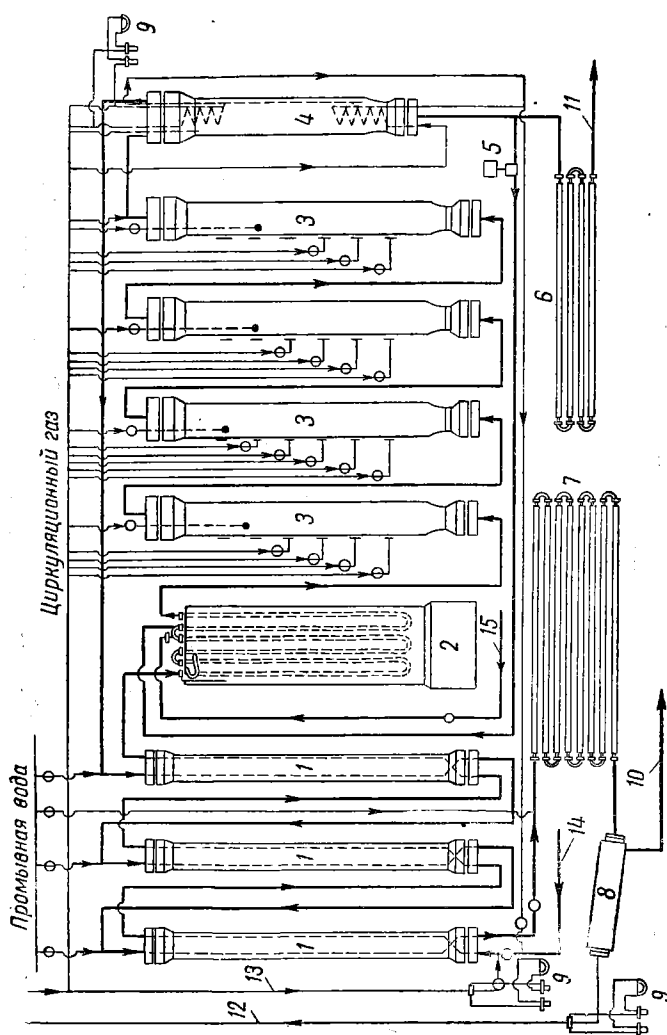
Трубчатая печь конвекционного типа с большой кратностью циркуляции топочных газов; нагревательные элементы печи выполнены в виде ребристых труб.

Реакционная колонна жидкофазного угольного блока, работающая при давлении 700 ат (фиг. 21), — полый цилиндр высотой 18 м* и диаметром 1 м, в нижней части переходящий в конус. Толщина стенок колонны 205 мм.

Колонны, работающие при давлении 300 ат, имеют толщину стенок 100—110 мм. На концах колонны навернуты фланцы, к которым на шпильках прикрепляют верхнюю и нижнюю крышки. Уплотнение соединения фланцев с крышками производится при помощи линзовых прокладок — «обтюраторов» — или прокладок из мягкого металла, расположенных между конусным выступом крышки и выточкой в корпусе колонны.

* Иногда одна из колонн четырехколонного блока имеет высоту 15 м.

Вес корпуса колонны около 100 т, а всей колонны около 155 т. Внутрь колонны вставляется сварной стакан из специальной стали (с толщиной стенок около 4,5 мм, диаметром около 850 мм). Между стенками колонны и стакана помещена изоля-



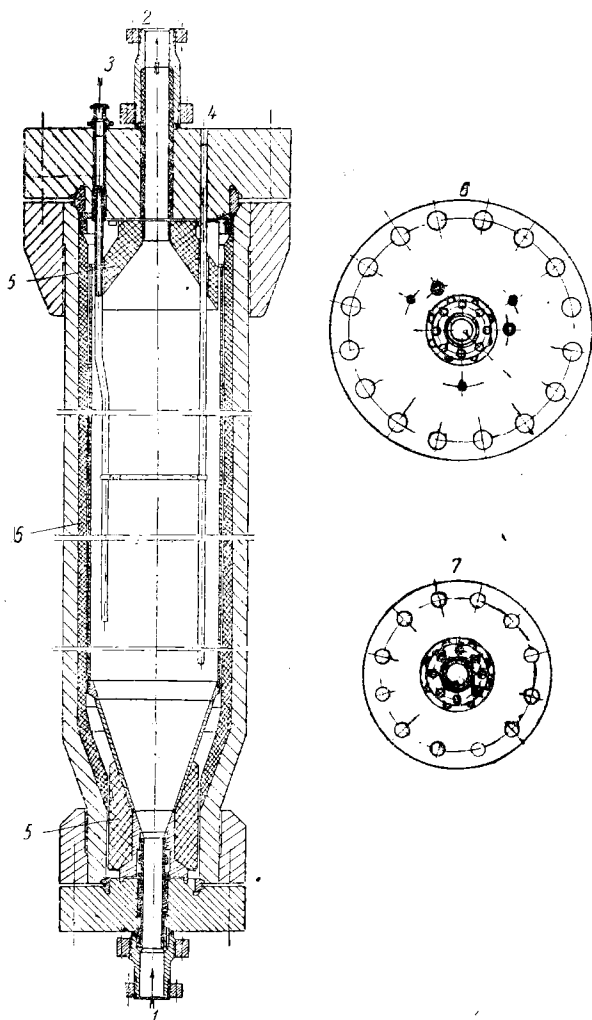
Фиг. 20. Схема установки для гидрогенизации каменноугольной пасты под давлением 700 ат.

1 — трубчатая печь; 2 — трубчатый нагреватель; 3 — колонны; 4 — горячий сепаратор; 5 — горячий насос для рециркуляции пасты; 6 — теплообменник для пасты; 7 — теплообменник для гидрогенизации; 8 — газосепаратор; 9 — охлаждающие coils; 10 — теплообменник для пасты; 11 — теплообменник для гидрогенизации; 12 — циркуляционный газ; 13 — циркуляционный газ; 14 — циркуляционный газ; 15 — циркуляционный газ.

ция толщиной 70 мм из диатомитового кирпича, асбестового цемента или легковесного шамота.

Для отвода тепла реакции внутрь колонны различными способами подводится водород — либо через штуцеры, расположенные по высоте колонны (обычно 6 штуцеров), либо через трубку,

опущенную в колонну, прикрепленную к верхней ее крышке и имеющую отверстия по высоте через равные промежутки. Для



Фиг. 21. Колонна жидкофазной гидрогенизации.

1 — вход продукта; 2 — выход продукта; 3 — вход холодного газа; 4 — карман термодпары (диаметр 16/18 мм); 5 — диатомитовая изоляция; 6 — верхняя крышка; 7 — нижняя крышка.

возможности замера температуры через верхнюю крышку колонны пропущена гильза (карман) для термодпары.

Горячий сепаратор (фиг. 22) имеет высоту 9—15 м и диаметр 1 м. Толщина стенок сепаратора для работы при давлении

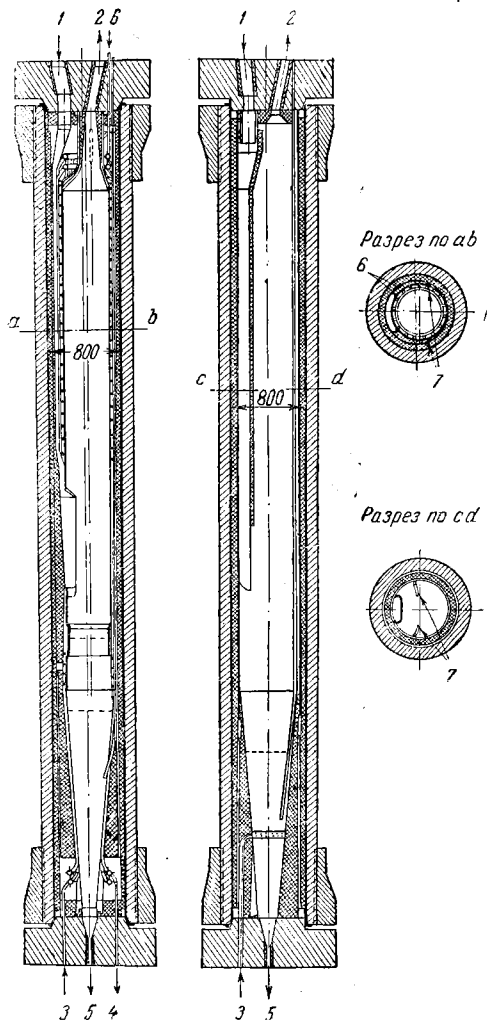
700 ат — 200 мм, а при давлении 300 ат — 100—120 мм. Аппарат внутри теплоизолирован диатомитовым кирпичом, для защиты которого вставлен металлический стакан. Уплотнение крышек такое же, как и у реакционных колонн. Нижняя часть сепаратора суживается на конус.

Конусность внизу горячего сепаратора позволяет избежать застывания шлама вследствие отсутствия «мертвых» углов и облегчает его вывод. Шлам поступает в среднюю часть сепаратора по трубе, проходящей через верхнюю крышку сепаратора и слой изоляции.

Газообразные продукты выходят сверху сепаратора, а шлам собирается в конической его части, откуда и выводится через специальный штуцер.

Для перемешивания шлама в сепараторе подведен холодный водород, который поступает в сепаратор в нескольких местах по всей его высоте. Постоянный уровень шлама в сепараторе, обеспечивающий нормальную работу блока, поддерживается специальными указателями уровня. Шлам из горячего сепаратора поступает непосредственно в холодильник или сначала в отдельный теплообменник, где отдает свое тепло части циркуляционного газа, и затем поступает в холодильник.

Охлажденный шлам дросселируется при помощи специальных вентилей в закрытые емкости с конусным дном, откуда поступает на дальнейшую переработку.



Фиг. 22. Горячие сепараторы различных конструкций.

1 — вход продукта; 2 — выход продукта; 3 — вход охлаждающего газа; 4 — выход охлаждающего газа; 5 — выход шлама; 6 — вход холодного газа; 7 — карманы для термодар.

При выдаче шлама из горячих сепараторов, т. е. при сбросе давления с 700 ат до 1 ат, из 1 т шлама выделяется 60—70 м³ газа, который используется как топливный газ или присоединяется к бедным газам гидрогенизации.

Парогазовая смесь из сепаратора поступает в трубчатую часть теплообменника, где отдает свое тепло пасте, частично конденсируясь при этом. Далее смесь поступает в продуктовый холодильник высокого давления. Холодильник типа «труба в трубе» состоит из нескольких секций, включенных параллельно. Каждая секция состоит из 8—9 элементов, которые составляют змеевик. Парогазовая смесь проходит холодильник по внутренним трубам снизу вверх, вода по наружным трубам — сверху вниз.

Сконденсировавшиеся продукты вместе с газом поступают в продуктовый сепаратор. В этом сепараторе жидкие продукты отделяются от газа. Этот циркуляционный газ после отмывки от углеводородов вместе со свежим газом вновь подается в систему.

Продуктовый сепаратор-емкость, имеющий длину 6—8 м и диаметр корпуса 1 м, располагается под углом 8—12° к горизонту для обеспечения лучшего разделения жидкости и газа. Из продуктового сепаратора продукт поступает на ступенчатое дросселирование (сброс давления) и далее в промежуточные емкости, а выделяющиеся при этом газы отводятся в соответствующие газгольдеры.

При гидрогенизации каменного угля в блок жидкофазной гидрогенизации поступают жидкая и густая пасты.

Жидкая паста в смеси с циркуляционным водородом (см. фиг. 20) проходит через три последовательно расположенных теплообменника и поступает в секцию трубчатой печи. Густая паста подается непосредственно в отдельную секцию той же трубчатой печи. Пройдя эту секцию, густая паста смешивается в следующей секции печи с подогретым водородом и жидкой пастой. Из трубчатой печи продукты реакции поступают в четыре последовательно расположенные колонны или реакционные камеры. Продукты реакции из последней колонны направляются в горячий сепаратор, где собираются твердые вещества и высококипящее масло; газообразные продукты и пары отводятся в три последовательно расположенных теплообменника и далее в холодильник. Из холодильника продукт, охлажденный до 50°, направляется в продуктовый сепаратор, откуда газ поступает в скруббер на промывку маслом и далее через маслоотделитель в циркуляционный насос.

Продукты гидрогенизации из сепаратора подвергаются ступенчатому дросселированию (с 700 до 20—30 ат и с 20—30 до 1 ат). Выделяющиеся при этом бедные и богатые газы поступают на соответствующую переработку, а жидкий продукт идет

на дистилляцию. При дистилляции получают бензин, среднее масло и тяжелое масло, кипящее выше 300—325°. Бензин и среднее масло, так называемая широкая фракция, являются сырьем для предварительного гидрирования. Тяжелое масло вновь возвращается в цикл и поступает для приготовления пасты.

Полученный в горячем сепараторе шлам (смесь тяжелого масла, катализатора, золы и остатка угля, не вступившего в реакцию) проходит воздушный и водяной холодильники и охлажденный до $\sim 200^\circ$ подвергается дросселированию с 700 до 6 ат и поступает в конические емкости, откуда идет на переработку.

При работе блока жидкофазной гидрогенизации на каменном угле при давлении 700 ат перерабатывается около 37 м³/час угольной пасты (54 % жидкой пасты, 40 % густой пасты и 6 % затирочного масла¹). Температура продукта на выходе из трубчатой печи поддерживается около 420—450°, в I колонне 475—480°, во II, III и IV колоннах 480—485°, а в горячем сепараторе 445—460°.

Циркуляционного газа поступает 32 000—33 000 м³/час; около 85 % этого количества газа поступает через теплообменник, ~ 6 % непосредственно в трубчатую печь и ~ 9 % на охлаждение в сепаратор.

При гидрогенизации каменного угля для снятия тепла реакции непосредственно в колонны блока в зависимости от количества выделяющегося тепла подается 25 000—35 000 м³/час водорода (холодного газа), в том числе в I колонну подается ~ 30 %, во II ~ 20 %, в III ~ 16 %, в IV ~ 13 % и в сепаратор ~ 21 %.

В практической работе часто в связи со значительным перепадом температуры между трубчатой печью и I колонной, в то время как перепад температуры между II—III и III—IV колоннами невелик (5—10°), количество охлаждающего водорода, подаваемого в I колонну, снижают. В этом случае наибольшее количество охлаждающего газа подается во II колонну, несколько меньше в I и наименьшее количество в III и IV колонны.

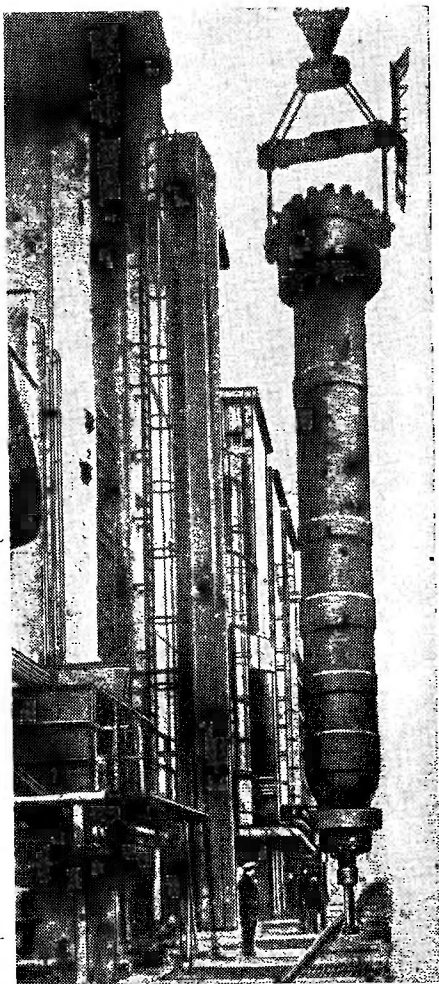
Потери давления по отдельным агрегатам блока, работающего при 700 ат, примерно таковы:

в теплообменнике	10 ат
в трубчатой печи	5 "
в колонне и сепараторе	5 "
в теплообменнике (обратный поток)	6 "
в холодильнике	4 "

Таким образом, общая потеря давления составляет около 30 ат, а в отдельных случаях может достигать 50—60 ат.

¹ Затирочное масло подается во время процесса для промывки отдельных узлов аппаратуры.

Современные циркуляционные газовые насосы создают перепад давления до 70 ат при 700 ат и представляют собой одноступенчатые дожимные компрессоры с небольшой степенью сжатия. Для обеспечения бесперебойной работы всего производства исключительно важна нормальная работа циркуляционной системы. Поэтому температура газа на участке циркуляционной системы от блоков высокого давления до аппаратов промывки не должна быть ниже 40—35°. Понижение температуры до 25° может привести к отложению в коммуникациях солей (например, углекислых) и образованию гидратов — кристаллических соединений углеводородных газов (например, пропана) с водой. В результате происходит образование пробок в коммуникациях. Поэтому циркуляционные линии от выхода из блоков высокого давления до входа в промыватель теплоизолируются; кроме того, для растворения солей на всасывающей циркуляционной линии в различных местах впрыскивается промывная вода в соответствующем количестве.



Фиг. 23. Блоки и колонна гидрогенизации.

После сжатия в циркуляционных насосах температура газа повышается, но она не должна превышать 55°. Время пробега блоков без чистки аппаратуры при гидрогенизации каменного угля составляет около 300—400 дней. Внешний вид блоков жидкофазной гидрогенизации изображен на фиг. 23.

При гидрогенизации зольного бурого угля под давлением 225—230 ат парциальное давление водорода равно 170—175 ат. Температура в блоке 475—480°. Блок обычно пропускает около 32 м³/час жидкой пасты. На это количество пасты по-

дается 25 000—26 000 $\text{м}^3/\text{час}$ циркуляционного газа. Для снятия выделяющегося тепла непосредственно в колонны подается до 20 000 м^3 холодного газа; из этого количества в I и II колонны поступает около 57%, а в III и IV колонны около 43% газа.

Некоторые показатели работы блоков жидкофазной гидрогенизации угля при давлении 230 и 700 ат, приведенные в табл. 44, показывают, что производительность при гидрогенизации бурого угля под давлением 230 ат больше, чем производительность при гидрогенизации каменного угля под давлением 700 ат. Для гидрогенизации бурых углей, как это было показано ранее, требуется меньшее давление, так как они ожижаются значительно легче.

Таблица 44

Показатели работы блока жидкофазной гидрогенизации угля

Показатели	Бурый уголь	Каменный уголь	
	рабочее давление 225 ат	рабочее давление 300 ат *	рабочее давление 700 ат
Температура процесса, °C	Около 475	460	Около 480 ²
Производительность, $\text{тм}^{-3} \text{ч}^{-1}$:			
по горючей массе угля	До 0,55	0,264	До 0,41
по пасте	" 1,39	—	" 1,02
по широкой фракции	" 0,24	—	" 0,24
Объемное соотношение между сырьем и циркуляционным газом (при нормальных условиях)	~ 800	—	~ 1000
Объемное соотношение между сырьем и суммарным циркуляционным газом (с учетом холодного газа)	~ 1400	—	~ 1700—2000
Подача холодного газа для снятия тепла в % к циркуляционному газу	До 75	—	70—100
Соотношение между безводным гидрогенизатором и шламом (в среднем)	64 : 36	—	55 : 45
Выходы с блока, $\text{тм}^{-3} \text{ч}^{-1}$:			
безводного гидрогенизатора	До 0,71	—	До 0,5
шлама	До 0,4 (концентрация твердых веществ 36%)	—	До 0,4 (концентрация твердых веществ около 25%)

* Гидрогенизация производилась в присутствии катализаторов: оксалата олова и NH_4Cl .

При гидрогенизации каменного угля под давлением 700 ат по сравнению с гидрогенизацией при 300 ат производительность по горючей массе возрастает на 55%.

По имеющимся литературным данным для некоторых легко-ожижаемых каменных углей при гидрогенизации их под давлением 700 ат производительность по горючей массе угля может быть поднята до 0,84 вместо 0,41 $\text{тм}^{-3} \text{ч}^{-1}$.

Следует также указать, что при гидрогенизации под давлением 700 ат по схеме работы с избытком тяжелого масла производительность по горючей массе угля смогла быть увеличена до 0,64 $\text{тм}^{-3} \text{ч}^{-1}$. Все приведенные цифры показывают, что та или иная производительность 1 м^3 реакционного объема зависит от химического состава угля и применяемых при процессе гидрогенизации условий (давления, температуры и др.).

Количество холодного газа, которое подается для снятия тепла в колоннах, неодинаково, так как при гидрогенизации различных углей выделяется разное количество тепла. Кроме того, при гидрогенизации даже одного и того же угля количество холодного водорода для снятия выделяющего тепла меняется, если изменено соотношение угля и масла в пасте, если увеличена или уменьшена дозировка катализаторов и т. п. Поэтому весьма важно соблюдать точную дозировку угля, катализатора и масла.

Для контроля за процессом учета перерабатываемого сырья и получаемой продукции, а также для автоматизации некоторых процессов на заводах гидрогенизации применяются многочисленные контрольные приборы — указывающие, регистрирующие, сигнализирующие и регулирующие.

На крупных гидрогенизационных заводах количество измерительных приборов доходит до 12 000 шт. К этим приборам относятся счетчики для учета подаваемых жидкости и газа, указывающие и регистрирующие манометры на давление до 1000—1200 ат, указывающие и регистрирующие термопары и т. п.

Для анализа циркуляционного газа применяются специальные приборы, указывающие и регистрирующие плотность газа, что дает возможность судить о содержании водорода в системе и регулировать ход процесса.

Для замера поступающей пасты и густой смолы служат специальные поршневые счетчики. В таком счетчике жидкость первоначально давит на поршень снизу и поднимает его до высшей точки; затем посредством переключателя открывается соответствующий клапан и жидкость подводится к поршню сверху и опускает его опять вниз. Это движение переносится гребенкой на счетчик ходов, который указывает количество пропущенного через прибор продукта в л/час или кг/час . Для замера жидкости и газа устанавливаются счетчики типа «кольцевые весы», рассчитанные на давление до 700 ат.

Управление процессом сосредоточено на специальном щите, монтируемом в отдельном зале; на щит помещают регистрирующие и указывающие приборы, позволяющие управлять процессом.

Для сжатия водорода на заводах гидрогенизации обычно устанавливают шестиступенчатые компрессоры на давление от 0,2 до 325 ат или от 10 до 700 ат с пропускной способностью 15 000—17 000 м³/час газа, работающие от обычно устанавливаемых на одном с ними валу синхронных электродвигателей мощностью 4600 кВт при 125 об/мин.

Сжатие водорода с 325 до 700 ат может быть произведено также в дожимных компрессорах. В этом случае часть водорода из магистрального газопровода под давлением 325 ат отводится в дожимные компрессоры, которые снабжены двумя плунжерами и делают 147 об/мин; производительность их около 10 000 м³/час. Они работают от асинхронных моторов мощностью ~600 кВт через редуктор.

Транспорт газов по системе осуществляется при помощи циркуляционных насосов. Для блоков жидкофазной гидрогенизации в случае работы при давлении 700 ат устанавливают циркуляционные насосы с перепадом давления до 70 ат и пропускной способностью до 65 000 м³/час газа, которые делают 100—130 об/мин и имеют электропривод с мотором мощностью около 650 кВт.

Для подачи пасты применяются плунжерные насосы двойного действия с гидравлическим приводом. Насосы забирают пасту из магистрального коллектора, находящегося под давлением 5—10 ат, и сжимают ее до давления 230, 300 или 700 ат. Паста должна быть тщательно освобождена от посторонних примесей во избежание быстрого износа шаровых клапанов насосов. Производительность насоса 10—20 м³/час пасты. Обычно угольный блок имеет пять пастовых насосов, каждый производительностью 10 м³/час. Насосы для подачи промывного и затирочного масел, шлама и катализаторной массы имеют производительность 4 и 6 м³/час.

Нефтяные остатки и смолы подаются насосами производительностью до 25 м³/час. Все эти агрегаты рассчитаны на подачу продукта под давлением до 700 ат. Для подачи сырья (промывного масла) и выдачи продукта с одновременным сбросом давления применяются детандер-машины. Детандер-машины работают за счет использования энергии сброса давления. Применяются они при масляной промывке газа жидкофазной гидрогенизацией. Производительность детандер-машины около 65 м³/час при 70 двойных рабочих ходах в час.

Для подачи промывной воды в трубопроводы применяются насосы производительностью до 6 м³/час, приводимые в действие мотором через редуктор. Для изготовления аппаратов и

трубопроводов высокого давления применяются специальные стали, так как водород действует на обычные стали, соединяясь с содержащимся в них углеродом. При этом уменьшаются предел текучести металла, прочность на излом, способность к удлинению, а также вязкость. Устойчивыми в условиях работы под высоким давлением водорода и при повышенных температурах являются специальные стали с добавками хрома, молибдена, ванадия, титана и других металлов, так как карбиды этих металлов оказывают стабилизирующее действие на карбид железа. Для труб, линз и прокладок, работающих под высоким давлением и при высокой температуре, применяются специальные стали, содержащие хром и молибден. Содержание хрома в различных сталях составляет от 3,0 до 5,5%, а молибдена — от 0,25 до 2,5%. При высоком содержании в сырье сернистых органических соединений количество выделяющегося сероводорода весьма велико и вода, имеющая кислую реакцию, корродирует трубы теплообменников и отдельные участки трубопроводов. Для предохранения от коррозии трубопроводы на участках, где проходит вода, богатая сероводородом, изготавливаются из оцинкованных труб.

Схемы теплообмена при жидкофазной гидрогенизации угля

Количество тепла, которое необходимо сообщить реакционной смеси в теплообменниках и трубчатой печи, составляет ~350 ккал/кг перерабатываемой пасты, а тепло реакции процесса гидрогенизации составляет 180—200 ккал/кг пасты. Таким образом, приходится затратить дополнительное количество тепла на нагрев реакционной смеси. Ввиду значительной стоимости теплообменной аппаратуры и печей высокого давления большое внимание уделяется вопросам регенерации тепла.

Существующие схемы регенерации тепла для различных заводских агрегатов, их недостатки и преимущества весьма обстоятельно рассмотрены И. Р. Черным. Здесь будут приведены лишь основные выводы по четырем существующим схемам с указанием их преимуществ и недостатков.

Схема 1 предусматривает регенерацию тепла паров и газообразных продуктов (парогаза) только для нагрева циркуляционного газа. Поэтому подогрев пасты и газа до температуры реакции осуществляется в трубчатой печи.

Для подогрева газа на блок из четырех реакционных камер требуется один газовый теплообменник, в котором циркуляционный газ подогревается до 400—420°, после чего смешивается с пастой, предварительно нагретой в первой секции трубчатой печи до 270—300°. Температура получаемой смеси около 350—360°. При такой схеме нагрева не требуется готовить два типа пасты и можно не опасаться явлений набухания угля.

При этой схеме степень регенерации тепла в теплообменниках низка, вследствие чего увеличивается тепловая нагрузка на печь

и в связи с поступлением в нее пасты с низкой температурой возрастает гидравлическое сопротивление печи. Схема 1 регенерации тепла осуществлена на некоторых гидрогенизационных заводах.

По схеме 2, также осуществленной на некоторых заводах гидрогенизации бурого угля, весь циркуляционный газ и вся паста нагреваются в теплообменниках за счет тепла парогаса. Это обеспечивает высокую регенерацию тепла и снижение тепловой нагрузки на трубчатую печь.

По схеме 3 около 70% всей пасты с таким же количеством водорода подогревается в теплообменниках и поступает в трубчатую печь, а остальные 30% пасты той же концентрации и водорода поступают непосредственно в трубчатую печь. Оба эти потока смешиваются во второй секции печи, где и подогреваются до нужной температуры.

Поэтому вследствие подогрева только части смеси расход тепла на печь больше, чем по схеме 2.

Схема 4 предусматривает работу блока жидкофазной гидрогенизации на двух пастах — жидкой и густой. Жидкая паста вместе с циркуляционным газом подогревается в теплообменниках и поступает для дальнейшего нагрева во вторую секцию трубчатой печи, а густая паста поступает для нагрева в первую секцию трубчатой печи. Оба потока затем смешиваются в трубчатой печи и нагреваются до необходимой температуры. Эта более сложная схема также была осуществлена на действующих заводах и имеет преимущества как в отношении более высокой регенерации тепла, так и в части предотвращения набухания угля.

Схема 2 в отношении регенерации тепла является наилучшей, так как при этой схеме расход тепла на трубчатую печь меньше, чем при остальных. Вместе с тем, при работе по схемам 1 и 2 наблюдается большой перепад давления в блоках, что является недопустимым, так как предельный перепад, на который рассчитаны циркуляционные насосы, составляет 70 ат. Снижение перепада может быть достигнуто либо за счет снижения количества газа, поступающего с пастой, либо путем увеличения диаметра труб.

Дальнейшее улучшение схем жидкофазной гидрогенизации угля, выражающееся в снижении тепловой нагрузки трубчатой печи высокого давления, может идти по различным направлениям. В частности, некоторые попытки были уже сделаны путем введения пятой реакционной камеры в блок, вследствие чего температура на выходе из трубчатой печи снижалась с 425 до 400°. Нагрузку трубчатой печи можно также снизить путем подачи во вторую колонну в качестве охлаждающего агента холодной или подогретой пасты вместо циркуляционного газа.

Наконец, следует еще указать на необходимость использования тепла шлама. В этом направлении предстоит еще большая кропотливая работа, которая позволит значительно повысить общий к. п. д. процесса гидрогенизации.

Пуск блоков гидрогенизации угля, их работа и неполадки при эксплуатации

По окончании монтажа блоки опрессовывают азотом под рабочим давлением. Под этим давлением блок оставляют на 1—2 часа, после чего производят проверку герметичности обмыливанием.

После сброса давления и устранения всех замеченных недостатков систему заполняют свежим водородом или циркуляционным газом, доводя давление до рабочего, и осторожно начинают нагрев трубчатой печи при циркуляции газов.

До 250—270° температуру повышают со скоростью 30—35° в час. Дальнейший нагрев ведут, повышая температуру на 10—20° в час.

По достижении в I колонне температуры 180—200° подают тяжелое масло 4—5 м³/час в теплообменники и около 3 м³/час в печь. Масло циркулирует через систему теплообменники — печь — реакционные колонны — горячий сепаратор. Из горячего сепаратора оно вновь возвращается в систему. После того, как температура в IV колонне поднимется до 320°, количество подаваемого масла увеличивают до 15 м³/час, в том числе 10 м³ масла подается через теплообменники и 5 м³ через печь. Получаемые при этом продукты собираются соответственно в горячем и холодном сепараторах. Продукты из этих сепараторов после сброса давления поступают соответственно в емкости шлама и гидрогенизата. В этот же период времени налаживают приборы, измеряющие уровни жидкости в горячем (на высоте 2 м) и холодном сепараторах. По достижении температуры в I колонне 410—420° и выравнивании температур по колоннам в систему начинают подавать пасту, густую — в трубчатую печь, а жидкую — в теплообменник и далее через трубчатую печь вместе с густой пастой в реакционные колонны.

Указать точно момент перехода на пасту и определить заранее количество подаваемой пасты в первый период пуска затруднительно. В каждом отдельном случае нужно ориентироваться по ходу процесса. Примерный переход на пасту сводится к следующему: уменьшают подачу затирочного масла и подают жидкую пасту (2—4 м³/час) на теплообменники и густую пасту около 5 м³/час непосредственно в трубчатую печь. Можно в первое время ограничиться подачей только жидкой пасты, постепенно уменьшая подачу затирочного масла.

При подаче угольной пасты температура в колонне в связи с экзотермичностью процесса повышается. Постепенно увеличи-

вают количество подаваемой пасты и уменьшают подачу масла. Температура в колонне повышается до 480—485°.

При выводе блока на рабочий режим (для чего требуется от 5 до 9 час.) регулирование температур в реакционных колоннах производят подачей холодного газа (водорода), которая должна быть отрегулирована к моменту достижения конечных температур процесса в колоннах.

По достижении рабочей температуры (480—485°) промывная вода подается в теплообменники со стороны поступления горячего продукта в количестве до 3 м³/час.

Все аварийные линии колонн, горячего сепаратора и теплообменников периодически промывают тяжелым маслом. Перед остановкой блока обязательно промывают маслом все шламовые и пастовые коммуникации. Во время работы необходимо тщательно следить за непрерывным выводом шлама и по показанию прибора за постоянством уровня в горячем сепараторе.

Содержание в каменноугольном шламе горячего сепаратора более 28—30 % твердых веществ, а в бурогоугольном шламе¹ более 40 % может привести к закоксовыванию колонн блока и горячего сепаратора. Повышение содержания твердых веществ в шламе происходит при нарушении температурного режима колонн. При повышении температуры в колонне более чем до 490—493° увеличивается образование среднего масла и уменьшается количество тяжелого масла в сепараторе. Последнее влечет за собой увеличение содержания твердых веществ в шламе.

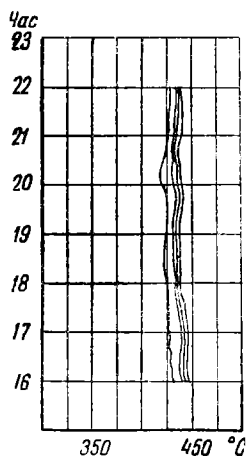
Причиной повышения температуры в колоннах может быть колеблющийся состав угля, идущего на приготовление пасты, и увеличение концентрации угля в пасте. Повышение температуры может быть вызвано также отложением твердых веществ в колонне, которое может повести к закоксовыванию.

Нарушение нормальной подачи циркуляционного газа или пасты (перерыв в подаче электрического тока или большой перепад давления) может также привести к образованию кокса или серьезной аварии. В случае нарушения нормальной подачи газа или пасты необходимо включить аварийное шламоудаление. Последним снабжены колонны, горячий сепаратор и теплообменники.

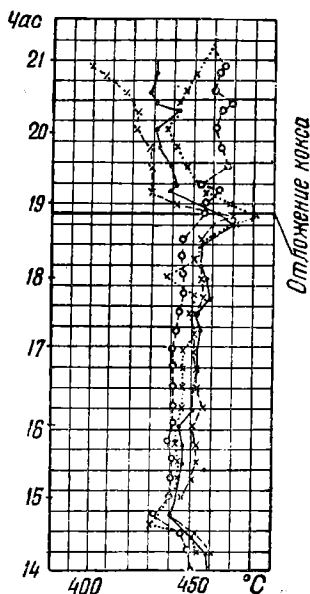
Закоксовывание может быть местным, т. е. иметь ограниченное значение, но может распространиться на всю колонну. О возникновении закоксовывания судят по показаниям термомпар. При этом наблюдается расхождение в показаниях соседних термомпар. На фиг. 24 и 25 изображены показания термомпар при нормальной и при аварийной работе колонны.

¹ Для бурого угля с зольностью 13—14 %.

Местные, небольшие, очаги образования кокса, если они возникают не на входе в первую реакционную колонну, не приводят к нарушениям процесса. Однако даже небольшие образования кокса на входе в первую реакционную колонну мешают нормальному протеканию процесса. Внизу, в конусной части первой реакционной колонны, при помощи группы сопел производится периодическое удаление песка и других примесей. Образование кокса в этом месте нарушает нормальную периодичность вывода примесей, уменьшает (сужает) реакционное пространство, вследствие чего ухудшается отвод тепла.



Фиг. 24. Температура в реакционной камере при нормальном процессе гидрогенизации (показания четырех термопар).



Фиг. 25. Температура в реакционной камере при нарушении нормального процесса гидрогенизации (показания четырех термопар).

Закоксовывание горячего сепаратора происходит постепенно. К числу причин, которые могут повлечь образование кокса, относятся: высокая концентрация твердых веществ в шламе вследствие чрезмерно высокой температуры в последней колонне; длительное пребывание шлама в сепараторе; высокий уровень шлама или недостаточное количество его и недостаточное перемешивание шлама в горячем сепараторе.

Нарушение работы горячего сепаратора может привести к попаданию шлама в газовые линии, в теплообменник и далее в холодильник и сепаратор, что вызывает не только нарушение процесса, но и вывод из строя аппаратуры. Следует также

отметить, что при значительном понижении уровня шлама в горячем сепараторе может произойти прорыв газа во время сброса давления.

В некоторых горячих сепараторах для перемешивания шлама применялась циркуляция горячего шлама. В сепараторах новых конструкций перемешивание шлама достигается за счет прямого ввода циркуляционного газа через нижнюю крышку сепаратора, в которую вставлено специальное устройство.

При необходимости остановки блока уменьшают подачу газа в горелки трубчатой печи, снижая температуру, и постепенно переходят на подачу тяжелого масла. После того, как температура в I колонне снижена до 410° , дальнейшее ее снижение производится со скоростью 10° в час до 360° и $20-30^{\circ}$ в час до 150° . При температуре 320° в последней колонне в блок подается только тяжелое масло.

Получаемый шлам с меньшим содержанием твердых веществ собирается отдельно. После того как температура реакционных колонн снизится до 150° , прекращают подачу тяжелого масла, блок выключают из циркуляционной системы и гасят горелки трубчатой печи. После этого удаляют из реакционных колонн и сепаратора шлам путем постепенного сброса давления; из реакционных колонн шлам должен быть удален начисто.

При снижении давления в блоке до $20-30$ ат необходимо провести продувку труб печи циркуляционным газом.

При аварийной остановке блока гасят горелки трубчатой печи, отключают подачу пасты и холодного газа и выключают циркуляцию. Открывают аварийные электрозадвижки на реакционных колоннах и горячем сепараторе для сброса давления. По достижении давления в системе 200 ат открывают задвижки на линиях подачи пасты в теплообменник и сбрасывают пасту, находящуюся в теплообменниках.

При 50 ат из системы сбрасывается давление и вся система продувается инертным газом (азотом).

После аварийной установки необходимо тщательно просмотреть все коммуникации, соединения, задвижки. Все линии, по которым проходила паста, рекомендуется промыть маслом.

ЦИРКУЛЯЦИЯ ГАЗА И ОЧИСТКА ЦИРКУЛЯЦИОННОГО ГАЗА

Циркуляция водорода (газа) имеет целью создать более тесное соприкосновение реагирующих веществ (например, пасты и водорода с катализатором), отвод продуктов реакции и т. д.

Под системой газовой циркуляции понимается система аппаратов и коммуникаций высокого давления (находящихся между нагнетательной и всасывающей сторонами циркуляционного насоса), по которым при помощи циркуляционного насоса транспортируется газ. В систему поступает газ с содержанием в среднем около 85% водорода.

Газ по выходе из циркуляционного газового насоса смешивается со свежим техническим водородом и по напорному газовому коллектору распределяется по блокам высокого давления. На каждом из ответвлений к блоку предусмотрены запорные устройства, в том числе быстродействующая задвижка с приводом от электромотора для быстрого отключения блока от циркуляционной системы. Циркуляционный газ поступает в теплообменники, затем следует в трубчатую печь, реакторы, горячий сепаратор и вместе с парообразными продуктами вновь поступает в теплообменник, холодильник и сепаратор. В последнем остаются сконденсированные жидкие продукты, а газ, пройдя промывку, поступает в циркуляционный насос. Перед включением циркуляции необходимо проверить, сняты ли на линии все заглушки, и продуть азотом аппараты, находящиеся на нагнетательной и всасывающей линиях.

Водород из компрессоров подается в циркуляционную систему после циркуляционного насоса, перед маслоотделителем. Перед включением циркуляционного насоса необходимо открыть вентиль на обводную линию между нагнетательной и всасывающей сторонами. После пуска циркуляционного насоса постепенно закрывают вентиль на обводной линии и открывают вентиль в систему. Перепад давления в циркуляционных насосах до включения блоков составляет 15—20 ат, а при работе блоков может доходить до 40 ат и более.

Нельзя допускать снижения температуры на приеме насосов ниже 35°, так как это может повлечь за собой, как было ранее указано, образование твердых гидратов пропана и углекислого аммония и выпадение солей. Образующиеся твердые вещества могут вызвать закупорку линии циркуляционной системы и нарушить нормальную работу. Обычно газ поступает в насос при температуре около 35—40°, а на выходе температура газа 50—55°. Чтобы температура газа не поднялась выше 55°, предусмотрено охлаждение его в водяных холодильниках.

В различные места всасывающей линии перед циркуляционным насосом впрыскивается вода для промывки газа от солей. При работе блока из емкостей, стоящих у приема и выдачи циркуляционного газового насоса, систематически спускается жидкость. Емкости на всасывающей стороне циркуляционного насоса обычно снабжены указателем уровня, что дает возможность поддерживать в них постоянный уровень жидкости.

При жидкофазной гидрогенизации каменного угля образуется до 15—18% газов, а при переработке смол и нефтяных остатков — до 8—10%; 70—80% этих газов остается в циркуляционном газе. Для того чтобы повысить парциальное давление водорода в системе, необходимо отмыть оставшиеся в циркуляционном газе углеводороды.

В качестве примера, позволяющего судить об эффективности

промывки, можно привести следующие данные одного из заводов, работающего под давлением 700 ат. На промывку поступает газ с содержанием (в %):

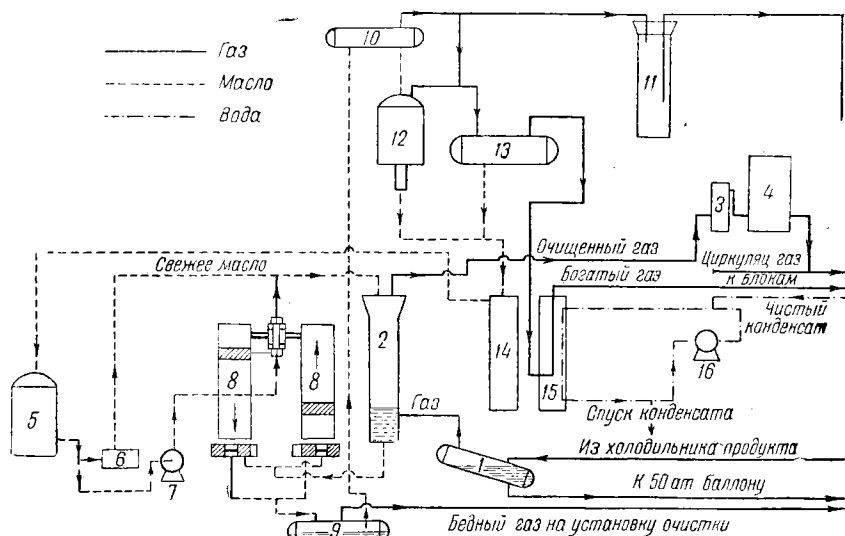
1) водорода	70
2) C_nH_{2n+2} ($n=1,6$)	20
3) N_2 , CO , CO_2	10

После промывания получается газ, содержащий (в %):

1) водорода	75
2) C_nH_{2n+2} ($n=1,2$)	12
3) N_2 , CO , CO_2	13

Для очистки циркуляционного газа в линию от холодного сепаратора до всасывающей стороны циркуляционного насоса включена установка для промывки газа. Эта установка обеспечивает отмывку углеводородных газов реакции, образующихся в процессе гидрогенизации.

Принципиальная схема промывки циркуляционного газа жидкофазной гидрогенизации приведена на фиг. 26.



Фиг. 26. Принципиальная схема промывки газа жидкофазной гидрогенизации.

1 — сепаратор; 2 — скруббер; 3 — емкость высокого давления; 4 — циркуляционный насос; 5 — сборник промывного масла; 6 — дополнительный насос на 700 ат; 7 — нагнетательный центробежный насос на давление до 60 ат; 8 — детандер-машина; 9 — емкость для дросселирования до 50 ат; 10 — емкость для дросселирования до 1 ат; 11 — предохранительный гидравлический затвор; 12 — емкость для масла; 13 — масляный сепаратор; 14 — гидравлический затвор; 15 — промыватель для газа; 16 — центробежный насос.

Для промывки применяется масло, кипящее в интервале $150\text{--}250^\circ$, обычно получаемое с блоков бензинирования (разложения). Промывка циркуляционного газа осуществляется по принципу противотока. Газ проходит колонну снизу вверх, а промывное масло поступает на колонну сверху. Температура газа, поступающего в колонну, около 35° ; для этого циркуляционный газ из холодного сепаратора с температурой около 60° поступает в холодильник циркуляционного газа, где охлаждается до нужной температуры, но не ниже 35° . Холодильник соединен с емкостью, куда собирается впрыскиваемая в различных местах циркуляционной системы (на всасывающей стороне) вода, а также увлекаемые газом продукты гидрогенизации. Жидкость из емкости непрерывно дросселируется.

После холодильника газ поступает на отмывку в промыватель-колонну высотой $12\text{--}15\text{ м}$ и внутренним диаметром 1 м . Колонна заполнена металлическими кольцами диаметром $70\text{--}80\text{ мм}$ (в свету), которые помещаются на опорной решетке. В нижней части промывателя, свободной от насадки, находится специальное устройство (регулятор уровня), позволяющее регулировать уровень масла.

Пропускная способность промывателя указанных размеров при 700 ат составляет до 70 тыс. м^3 газа в час; количество промывного масла составляет $40\text{--}70\text{ м}^3/\text{час}$. Подача масла и газа регулируется при помощи дроссельных клапанов. Степень промывки газа контролируется путем замера его плотности до и после промывки.

Циркуляционный газ по выходе из промывателя проходит емкость для отделения оставшихся следов масла, после чего поступает в циркуляционные насосы.

Для использования энергии сжатого масла, выходящего из промывателей, установка промывки газа имеет детандер-машину производительностью $65\text{ м}^3/\text{час}$, работающую на перепад давления от 700 до 45 ат . Свежее масло подается на детандер-машину многоступенчатым центробежным насосом под давлением $40\text{--}50\text{ ат}$, здесь дожимается до давления 700 ат и подается в промыватель. Часть промывного масла ($\sim 15\%$) подается насосами высокого давления непосредственно в промыватель. Выходящее из промывателя масло поступает на детандер-машину, где давление сбрасывается с 700 до 40 ат , и далее в емкость, рассчитанную на давление 50 ат . Выделившийся здесь бедный газ направляется в сеть бедного газа, а масло дросселируется затем в емкость до 1 ат , и при этом выделяется богатый газ. После этого масло для освобождения от газа подается на тарельчатую колонну, пройдя которую, поступает в емкость, откуда вновь подается на промыватель. По мере загрязнения часть масла выводится из системы и заменяется свежим. Из богатого газа путем промывки водой в водяных промывателях, наполненных керамическими коль-

цами, удаляют CO_2 , NH_3 и H_2S . Промытый газ вместе с богатым газом дросселирования блоков гидрогенизации поступает на установку разделения; при этом получают фракции C_5 , C_4 , C_3 , C_2 и остаточный газ. Последний вместе с бедными газами подвергается разделению на установке глубокого охлаждения.

ПЕРЕРАБОТКА ОСТАТКОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ (ШЛАМА)

Шлам, получаемый при жидкофазной гидрогенизации угля, состоит из золы, катализатора, непрореагировавших частиц угля и высококипящих масел. Путем отстаивания шлама нельзя отделить твердые вещества от высококипящих масел. Для отделения твердых частиц применяются центрифугирование и последующее полукоксование остатка от центрифугирования. Эти методы позволяют регенерировать наибольшее количество затирочного тяжелого масла. В результате сохраняется постоянный баланс затирочного масла.

Типичный угольный шлам, получаемый при гидрогенизации малозольного каменного угля, имеет следующую характеристику:

Плотность при 100°	1,19—1,21
Твердые вещества	20—25%
Зола в твердых веществах	40—50%
Асфальтены в масле	14—17%
Фракции, выкипающие до 325°	2—5%
Начало кипения при 12 мм рт. ст.	160°
55—58% выкипает при 12 мм рт. ст.	до 325°

Элементарный состав масла и твердого остатка, получаемых из шлама, приведен в табл. 45.

Таблица 45

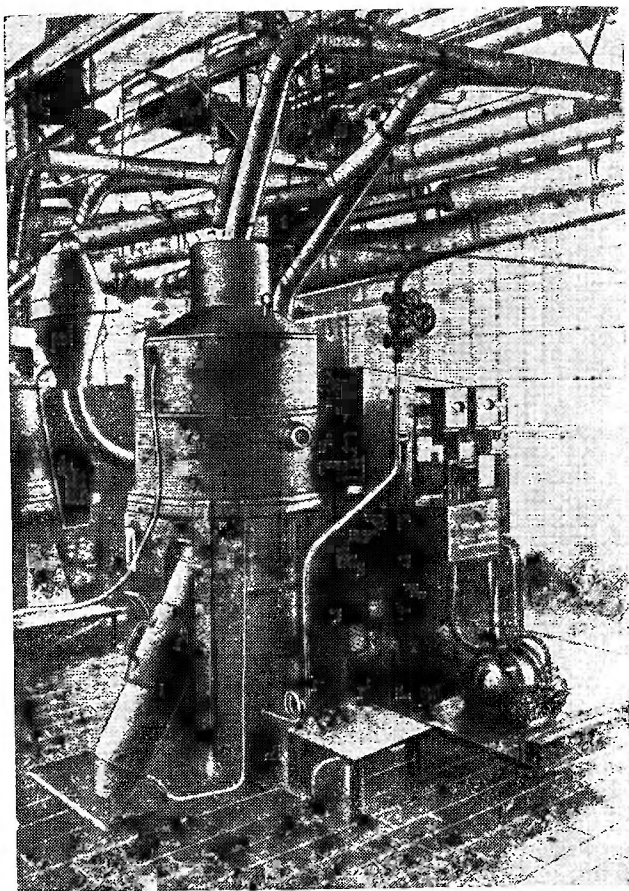
Элементарный состав масла и твердого остатка, получаемых из шлама (в %)

Наименование	C	H	O	S	N
Масло	~91,5	6,5—6,8	0,7—1,0	0,02—0,05	0,9—1,1
Твердые вещества (сухая масса)	35,0—47,0	1,7—2,1	0,4—0,7	4,9—5,9	0,4—0,7

Содержание твердых компонентов в шламе поддерживается на уровне около 25%. Повышение концентрации твердых может повлечь за собой их выпадение, что затруднит измерение уровня жидкости в горячем сепараторе. Содержание среднего масла в шламе должно поддерживаться на уровне 2—5%.

Количество шлама замеряется специальными счетчиками. Каждый блок жидкофазной гидрогенизации имеет свой резервуар сброса давления и счетчик.

Угольный шлам из емкостей шлама перекачивается в резервуар смешения, снабженный вращающейся мешалкой, куда поступает тяжелое масло, кипящее выше 325° , полученное при дистилляции продуктов жидкофазной гидрогенизации (предварительно подогретое до $190-200^{\circ}$). Тяжелого масла добавляется



Фиг. 27. Шламовая центрифуга.

около 45—55% в зависимости от содержания твердых веществ в шламе, но с таким расчетом, чтобы содержание твердых веществ в конечном продукте было не выше 12—16%.

Паровым насосом смесь подается в центрифугу, работающую под давлением около 1 ат. Общий вид центрифуги для шлама изображен на фиг. 27. В результате центрифугирования получается около 70% масла, содержащего твердых веществ от 6

до 9%, и 30% остатка с содержанием твердых веществ около 35—42%. Масло центрифугирования характеризуется следующими показателями: плотность при 100° в пределах 1,01—1,11, содержание твердых веществ 6—9% и золы в них 30—40%; оно употребляется как затирочное масло при приготовлении пасты, а остаток с плотностью при 100°, равной 1,3—1,35, содержащий 35—42% твердых веществ и до 60% золы в них, идет на дальнейшую переработку методом полукоксования.

Основная задача в разбавлении шлама при центрифугировании сводится к тому, чтобы не только отделить большую часть твердой фазы от жидкой, а главным образом разжижить шлам, резко снизив в нем содержание асфальтенов, так как при высоком содержании асфальтенов переработка шлама практически невозможна и приводит в дальнейших операциях к закоксовыванию печей.

Масла, получаемые при центрифугировании, и масла, выделенные из остатка после центрифугирования (предварительно освобожденные от твердых веществ), близки по составу.

Остаток после центрифугирования из емкости с мешалкой подается паровыми насосами под давлением в циркуляционный трубопровод, откуда поступает в полукоксовую установку. Перед входом в полукоксовую печь количество поступающего в нее продукта замеряется. Продукт, нагретый до $\sim 120^\circ$, поступает в два подогревателя, где нагревается до 320° и впрыскивается затем в печь через трубу, конец которой сплюснен.

Печь для полукоксования — наклонный вращающийся со скоростью 9—10 об/мин стальной барабан, внутренний диаметр которого 2,2 м, длина 11,7 м, толщина стенок 35 мм; вес его около 26 т. Барабан расположен под углом 2° к горизонту, опирается на ролики диаметром 700 мм и снабжен упорным подшипником, который удерживает барабан в нормальном положении. Внутри барабан разделен стенкой, снабженной прорезями и отверстиями, на две части; одна длиной 9 м заполнена крестообразными чугунными телами, а вторая часть длиной 2,7 м заполнена стальными стержнями.

При вращении барабана крестообразные тела и стержни обеспечивают перемешивание шлама, предохраняют от налипания шлама на поверхность барабана, разбивают куски образующегося кокса и т. д. Барабан снабжен обмуровкой, в верхней части которой над барабаном помещается пароперегреватель и подогреватель остатка.

Печь обогревается газом. Температура наружных стенок барабана $530\text{—}550^\circ$, а внутри барабана $\sim 450^\circ$. Производительность такой печи составляет около 3,3 т/час.

По трубке, снабженной прорезями шириной 4—6 мм и длиной 40 мм, остаток фугования подводится в барабан полукоксования путем разбрызгивания паром под давлением 18 ат. На

всем девятиметровом участке происходит процесс полукоксования; остаток продавливается через прорези стенки. Во второй секции печи происходит дополнительное измельчение остатка, а затем остаток при помощи имеющихся в конце барабана лопаток направляется на разгрузочный шнек.

Углистый остаток после полукоксования при помощи шнека выдается из печи, проходит водяную ванну и далее скребковыми транспортерами перегружается в вагонетку или вагон. Этот остаток содержит 98—99% твердого вещества, в котором 40—45% золы и только 1—2% масла. Углистый остаток используется как топливо; его теплотворность ~ 4000 ккал.

Для облегчения отвода образующейся парогазовой смеси к разгрузочному концу барабана подведен перегретый пар. Парогазовая смесь проходит пылеотделитель, орошаемый маслом, и систему конденсационной аппаратуры.

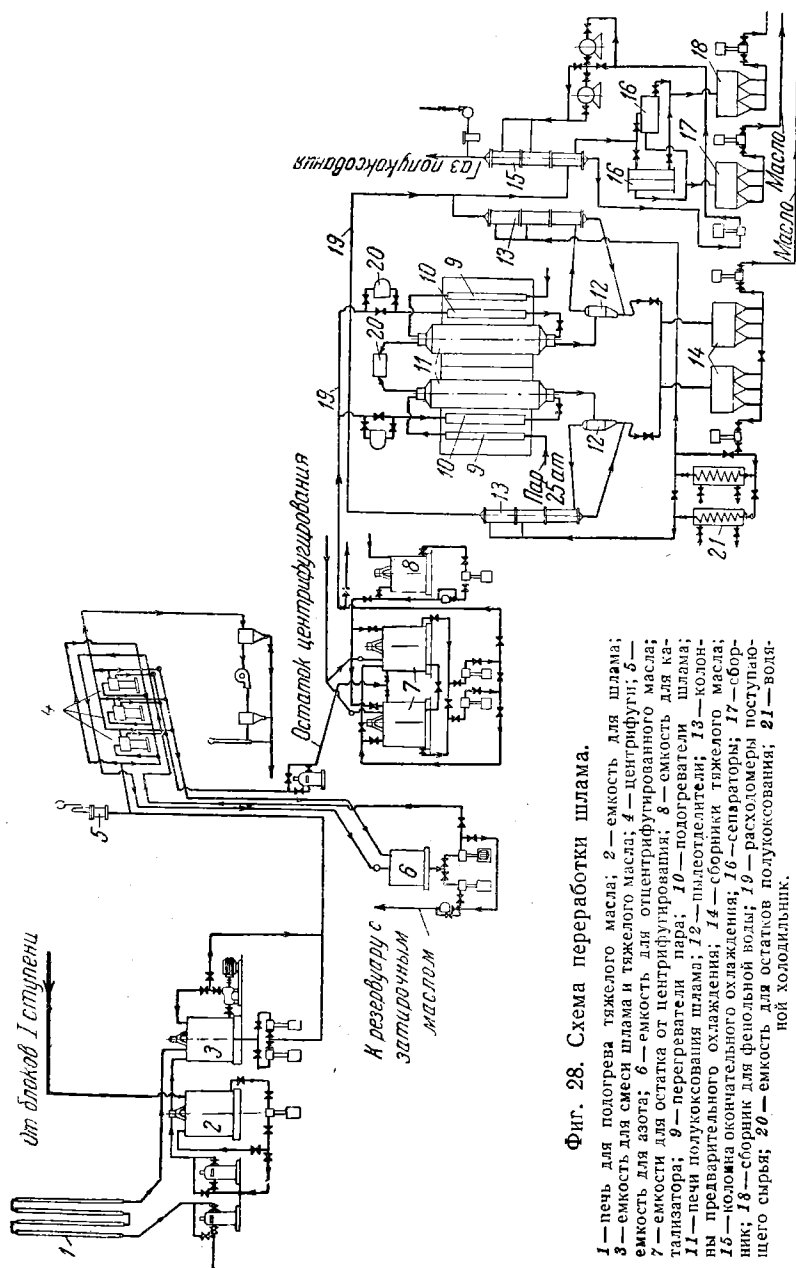
Конденсационная система печи устроена таким образом, что парогазовая смесь конденсируется и собирается в виде двух продуктов. Первый продукт, получающийся в количестве 75,0%, — тяжелая смола; плотность ее 1,03—1,06, до 325° перегоняется 3—5%, содержание твердых веществ около 1,0% и асфальтенов около 1,0%. Этот продукт, содержащий углерода около 90,0% и водорода около 8,0%, поступает в затирочное масло. Второй продукт — легкое масло, получающееся в количестве около 6,0%, идет на совместную дестилляцию с продуктом жидкофазной гидрогенизации. Вода реакции содержит фенолы, которые из нее извлекают.

Принципиальная схема переработки шлама представлена на фиг. 28.

Состав продукта, получаемого при полукоксовании, показывает, что большая часть асфальтенов шлама подвергается здесь крекингу, в результате чего получаемый продукт почти не содержит асфальтенов. Таким образом, частично достигается снижение содержания асфальтенов в конечном затирочном масле.

Баланс переработки шлама (фиг. 29) показывает, что при полукоксовании выход масла составляет только 44%, а выход остатка 50%. В отдельных случаях выход остатка может достигать и до 60%. Увеличение выхода остатка снижает выход масла, поэтому большое значение уделяется вопросу увеличения выходов жидких продуктов при полукоксовании остатков центрифугирования.

Один из путей, который позволяет увеличить выход масла при полукоксовании остатков, — применение в этом процессе катализаторов. В качестве катализаторов для полукоксования были испытаны гидраты окисей щелочных и щелочно-земельных металлов, окиси меди, хрома, никеля и др. Полукоксование в присутствии этих катализаторов не оказывало заметного

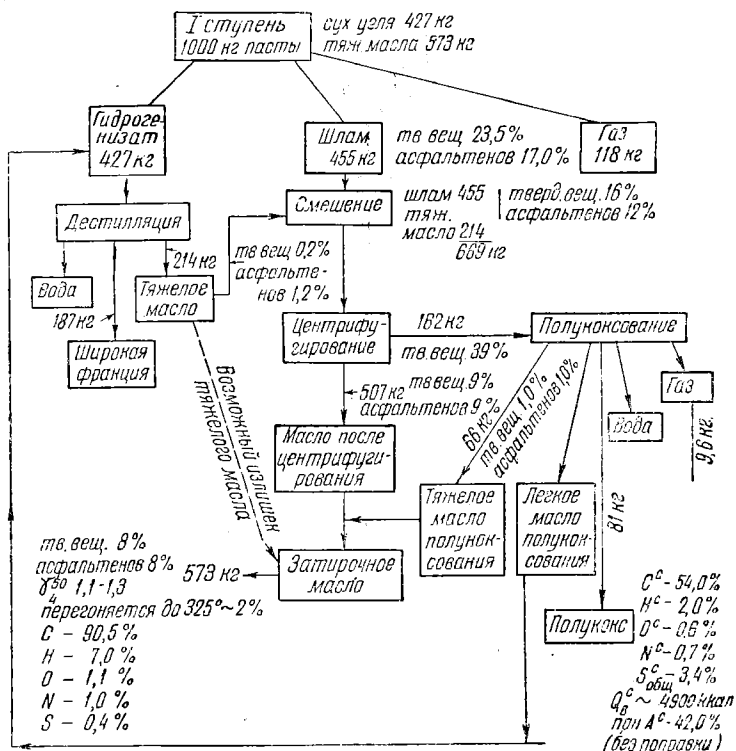


Фиг. 28. Схема переработки шлама.

1 — печь для подогрева тяжелого масла; 2 — емкость для шлама; 3 — емкость для смеси шлама и тяжелого масла; 4 — центрифуги; 5 — емкость для азота; 6 — емкость для отцентрифугированного масла; 7 — емкости для остатка от центрифугирования; 8 — емкость для катализатора; 9 — подогреватели пара; 10 — подогреватели шлама; 11 — печи полукислородной азотации; 12 — пылеотделители; 13 — колонны предварительного охлаждения; 14 — сборники тяжелого масла; 15 — колона окончательного охлаждения; 16 — сепараторы; 17 — сборник; 18 — сборник для фенольной воды; 19 — расходомеры поступающего сырья; 20 — емкость для остатков полукислородной азотации; 21 — водяной холодильник.

влияния на увеличение выходов жидких продуктов, — наоборот, даже наблюдалось их уменьшение.

Выход масел возрастает при полукоксовании, если применять в качестве катализатора теллур, селен или серу. При применении серы выход масла возрастает на 0,5—1%, при добавке селена на 1—2%, а при добавке теллура на 2,0—2,5%. При этом



Фиг. 29. Примерный баланс жидкофазной гидрогенизации с дистилляцией и шламопереработкой.

наблюдается не только увеличение выходов масла, но и сдвигается кривая его разгонки. Так, например, при полукоксовании шлама с катализатором выход фракций, кипящих от 250° до 300°, увеличился на 205% (по сравнению с переработкой шлама без катализатора).

Добавка серы оказывает существенное влияние только в количестве, не превышающем 1,2%; дальнейшее увеличение количества серы никакого влияния на увеличение выходов масла не оказывает.

Для промышленных целей при переработке каменноугольных шламов был рекомендован катализатор, состоящий из серы, сернистого натрия и соды в соотношениях 1 : 1 : 0,9.

На одном из заводов при переработке каменноугольного шлама в состав катализатора входили едкий натр в смеси с сернистым натрием в соотношении 1 : 0,6. Этот катализатор готовился в маленьких шаровых мельницах и добавлялся в количестве 5 л на 100 л остатка от центрифугирования. Вследствие этого возрастал выход масла и в нем увеличивалось содержание фракций, кипящих до 300°.

Печи для полукоксования работают удовлетворительно при загрузке остатка от центрифугирования, в котором соотношение между асфальтенами и твердыми веществами невелико.

На одном из заводов шлам, получающийся от гидрогенизации угля, содержал повышенное количество асфальтенов. Поэтому остаток после центрифугирования содержал много асфальтенов и при работе печей полукоксования было много неполадок.

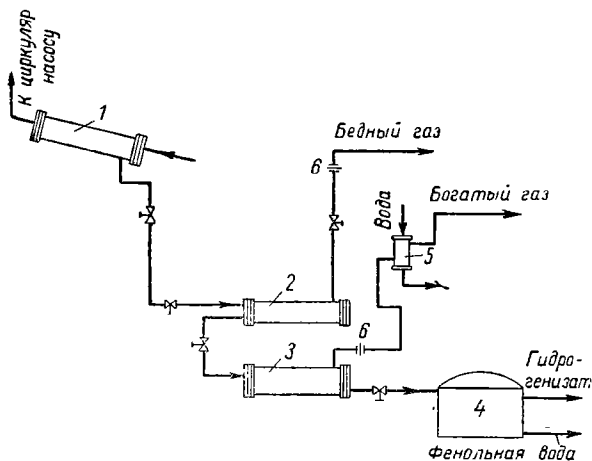
Задача переработки смоляных и нефтяных шламов при жидкофазной гидрогенизации смол и нефти решается значительно проще, так как нет необходимости выделять все высококипящие масла для сохранения баланса по тяжелому маслу. Этот баланс является совершенно обязательным при гидрогенизации угля. Поэтому смоляной и нефтяной шлам из блоков жидкофазной гидрогенизации частично возвращается в цикл вместе со свежим сырьем, к которому предварительно добавлен катализатор, а часть шлама подвергается дистилляции в вакууме для получения тяжелого масла. Последнее возвращается на жидкофазную гидрогенизацию, а остаток от дистилляции используется как топливо или после соответствующей обработки может быть использован для приготовления асфальта.

Температура в трубчатой печи вакуумной установки около 350°. Остаток от дистилляции выдается вниз колонны; при переработке смол или мазутов его температура плавления около 40°.

СТУПЕНЧАТОЕ ДРОССЕЛИРОВАНИЕ (СБРОС ДАВЛЕНИЯ) ГИДРОГЕНИЗАТА

Снижение давления гидрогенизата, собирающегося в продуктовом сепараторе, производится в две ступени (фиг. 30). Сначала давление снижается до 25—30 ат и продукт под этим давлением поступает в емкость 2 (первая ступень сброса давления). Здесь вследствие снижения давления из продукта частично выделяются растворенные в нем газы, бедные углеводородами и богатые водородом.

Этот газ получил название бедного газа. Выделяющийся бедный газ после замера диафрагмой его количества направляется в газгольдер бедного газа. Затем давление снижается до 1—2 ат и продукт из емкости 2 поступает в емкость 3, где из него выделяются растворенные газы, бедные водородом и богатые углеводородами (вторая ступень сброса давления). Этот газ получил название богатого газа. Богатый газ после замера его количества диафрагмой проходит промывку водой в промывателе 5 и поступает в газгольдер богатого газа.



Фиг. 30. Схема дросселирования гидрогенизата.

1 — продуктовый сепаратор; 2 — емкость на давление до 25—60 ат; 3 — емкость на давление 1—2 ат; 4 — отстойник; 5 — промыватель; 6 — диафрагма.

Гидрогенизат из емкости 3 поступает в отстойник 4, где отстаивается от фенольной воды. Фенольная вода замеряется счетчиком (не показан на фигуре) и поступает на переработку, а гидрогенизат откачивается из отстойника насосом через счетчик на склад промежуточных продуктов. Емкость сброса давления первой ступени представляет собой сосуд высокого давления. Емкость сброса давления второй ступени рассчитана на давление до 25—30 ат. Емкости снабжены автоматическими регуляторами уровня жидкости и давления.

ПРИМЕР РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНЫХ ПОТОКОВ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ¹

Трехступенчатая схема гидрогенизации в данном случае предусматривает переработку угля в виде пасты с добавкой

¹ Для наглядности расчет проводится на конкретном примере.

к ней тяжелой фракции смолы полукоксования¹, кипящей выше 325°; фракция смолы, кипящая до 325°, поступает вместе с широкой фракцией на парофазную гидрогенизацию.

Материальные расчеты по жидкофазной гидрогенизации

Ниже приводятся необходимые для материальных расчетов по процессу гидрогенизации исходные данные.

Исходные данные

1. Суммарное давление системы, ат	680
2. Парциальное давление водорода, ат	550
3. Температура в реакционных колоннах, °С	475—480
4. Объемная скорость по органической массе угля (ОМУ) в кг/час на 1 л реакционного объема	0,45
5. Влажность исходного угля W^p , %	10
6. Влажность подсушенного угля, %	2
7. Зольность сухого угля A^c , %	6
8. Зольность фракции полукоксовой смолы > 325°, %	0,1—0,08
9. Концентрация твердых в суммарной пасте, загружаемой в реакционные колонны, %	45
10. Максимальная концентрация твердых в густой пасте, %	52
11. Максимальная концентрация твердых в жидкой пасте, %	40
12. Количество промывной воды, м ³ на 100 т ОМУ	20
13. Количество промывного и транспортного масла, т на 100 т ОМУ	14 и 5
14. Расход катализатора в расчете на сухой уголь, %	3,2

В том числе:

красный шлам сухой	1,8
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,2
Na_2S	0,2

15. Материальный баланс жидкофазной гидрогенизации смеси каменного угля и фракции > 325° полукоксовой смолы в соотношении 100:15,5 (общий расход водорода подсчитан, исходя из расхода водорода на смолу 4,1% и на органическую массу угля 7,8%).

¹ Смола получается при полукоксовании угля попутно с целевым продуктом — полукоксом, являющимся сырьем для производства водорода.

Поступило (кг)	Получено (кг)
1) органическая масса угля (ОМУ) 100	1) среднее масло без C_5 62,75
2) тяжелая фракция смолы $> 325^\circ$ 15,5	2) не вошедший в реакцию уголь 6,0
3) водород в расчете на 100%-ный 8,435	3) вода реакции 10,0
	4) потери при переработке шлама 6,5
	5) газы (без C_5) 34,55
	В том числе:
	CO 1,71
	CO ₂ 1,71
	NH ₃ 0,78
	H ₂ S 1,61
	C ₁ 6,64
	C ₂ 7,45
	C ₃ 8,67
	C ₄ 5,98
	6) C ₅ и выше 3,63
	7) потери системы 0,505
Итого 123,935	Итого 123,935

16. Содержание твердых составляющих в шламе, % 22
 17. Содержание твердых составляющих в смеси фугования, % . . . 16—17
 То же — в остатке фугования, % 38—40
 18. Коэффициенты растворимости, $\text{нм}^3/\text{т}/\text{ат}$:

Компоненты	Промывное масло	Шламовое масло	Гидрогени- зат
H ₂	0,07	0,087	0,05
CO, N ₂	0,093	0,076	0,06
CO ₂ , H ₂ S	1,51	0,524	0,6
C ₁	0,36	0,152	0,16
C ₂	0,93	0,286	0,64
C ₃	1,40	0,305	1,45
C ₄	4,07	0,267	5,5
C ₅	11,60	0,30	15,0

19. Количество циркуляционного газа в нм^3 на 1 т ОМУ ~4000
 20. Промежуточное давление ступенчатого сброса давления, ат . . . 30
 21. Растворяется в воде NH₃, CO₂ и H₂S соответственно 100, 90 и 7% от общих их количеств
 22. Состав технического водорода (в % по объему):
 H₂ = 96,87; N₂ = 1,37; CO = 0,42; CO₂ = 0,28; CH₄ = 1,06

Данные материального баланса принимаются, как обычно, на основе результатов, полученных на опытных установках; отдельные показатели процесса принимаются на основе данных заводской работы. Расчет ведется, исходя из переработки 100 т ОМУ в час.

Баланс тяжелого масла

На установку размола и подсушки поступают:

- 1) уголь с $W^p = 10\%$ и $A^c = 6\%$;
- 2) красный шлам с $W^p = 10\%$; расход сухого красного шлама 1,8% от веса сухого угля;
- 3) железный купорос в виде 35%-ного водного раствора.

Смесь угля, красного шлама и раствора $FeSO_4$ подсушивается до остаточной влажности 2%.

Общий вес сухой смеси составляет 109,57 т.

Общее количество поступающей влаги 14,41 т.

Общее количество остаточной влаги 2,24 т.

Удаляется при сушке влаги 12,17 т.

Подсушенная смесь вместе с Na_2S в количестве 0,2% от веса сухого угля (что составляет 0,215 т) поступает на замес пасты. Общий вес смеси составляет $109,57 + 0,215 + 2,24 = 112,025$ т.

Для предварительного расчета потребного количества затирочного масла используем показатели 9, 12 и 13 исходных данных и принимаем по практическим данным, что содержание твердых в транспортном и затирочном маслах составляет 6,35%.

Если обозначить общее количество твердых, поступающих на замес пасты, через A и общее количество жидких составляющих через B , то при принятом содержании твердых (45%) в загрузке блока $B = 0,55 (A + B)$, где $A + B$ представляет собой суммарную загрузку блока.

Обозначая количество затирочного масла через x и учитывая, что промывная вода подается в систему теплообмена блоков высокого давления и не входит в баланс затирочного масла, находим:

Поступает в час:

смолы	15,5	} $B = 36,74 + x$
транспортного масла	14	
промывного масла	5	
воды с углем	2,24	
затирочного масла	x	
твердых затирочного масла	$\frac{6,35x}{93,65}$	} $A = 110,735 + 0,0678x$
твердых транспортного масла	$\frac{6,35 \cdot 14}{93,65}$	
ОМУ	100	
зола угля	6,38	
катализатора с кристаллизационной водой	3,405	

$(36,74 + x) = 0,55 (36,74 + x + 0,0678x + 110,735)$, откуда количество затирочного масла $x = 107,2$ т.

Суммарное количество затирочного, транспортного и промывного масел должно быть равно количеству тяжелых масел, поступающих при переработке шлама и дистилляции гидрогенизата.

Для расчёта количества масел, получаемых при переработке шлама, используем показатели 16 и 17 исходных данных и принимаем по практическим данным, что содержание твердых веществ в масле фугования составляет 8%, а в остатке 38%, потери (относятся на масло) — 0,1% ОМУ.

Подлежит выводу со шламом:

а) твердых затирочного масла	$\frac{6,35 \cdot 107,2}{93,65} = 7,27 \text{ т}$
б) твердых транспортного масла	$\frac{6,35 \cdot 14}{93,65} = 0,95 \text{ т}$
в) катализатора без кристаллизационной воды . . .	$3,405 - 0,58 = 2,825 \text{ т}$
г) непрореагировавшей ОМУ	6,0 т
В с е г о	23,425 т

При 22%-ной концентрации твердых веществ в шламе его количество составит $\frac{23,425}{0,22} = 106,5 \text{ т}$, в том числе масла $106,5 - 23,425 = 83,075 \text{ т}$.

Из общего количества твердых — 23,425 т твердые затирочного и транспортного масел в количестве $7,27 + 0,95 = 8,22 \text{ т}$ возвращаются на замес пасты и не выводятся из цикла. При фуговании шлама эти твердые переходят в масло фугования. Остальное количество, т. е. $23,425 - 8,22 = 15,205 \text{ т}$, выводится из цикла с остатком фугования, направляемым на полукоксование.

При принятом содержании твердых в масле и остатке фугования количества их составят:

	Всего	Масла	Твердых
Масло фугования, т	102,77 ¹	94,55	8,220
Остаток фугования, т	40,005 ¹	24,80	15,205
В с е г о	142,775	119,35	23,425

$$1 \quad \frac{8,22 \cdot 100}{8} = 102,77; \quad \frac{15,205 \cdot 100}{38} = 40,005.$$

С учетом потерь количество остатка фугования составит 39,905 т. Разность $119,35 - 83,075 = 36,275$ представляет собой так называемое масло разбавления, в качестве которого используется часть тяжелого масла, получаемого при разгонке гидрогенизата.

Опыт практической работы шламовых центрифуг показал, что наилучшие результаты могут быть получены при концентрации

твердых в исходной смеси, поступающей на фугование, 16—17%. С этим и связана необходимость разбавления шлама.

В нашем случае концентрация твердых в исходной смеси составит

$$\frac{23,425 \cdot 100}{142,775} = 16,42\%.$$

Для расчета количества масла, получаемого при полукоксовании остатка, учитываем, что потери при переработке шлама составляют 6,5 т на 100 т ОМУ, распределение потерь (по практическим данным) составляет:

в газ	40%	} Без учета масел остатка
в кокс	60%	

С учетом содержания масел в твердом остатке полукоксования 2% имеем:

1) выход масла полукоксования	24,8—6,5=18,3 т
2) количество твердого остатка полукоксования	19,195 т

в том числе:

кокса	3,62
масла	0,37
3) газа	2,41 т
Всего	39,905 т

Для определения количества газа, кокса и масла использованы следующие соотношения:

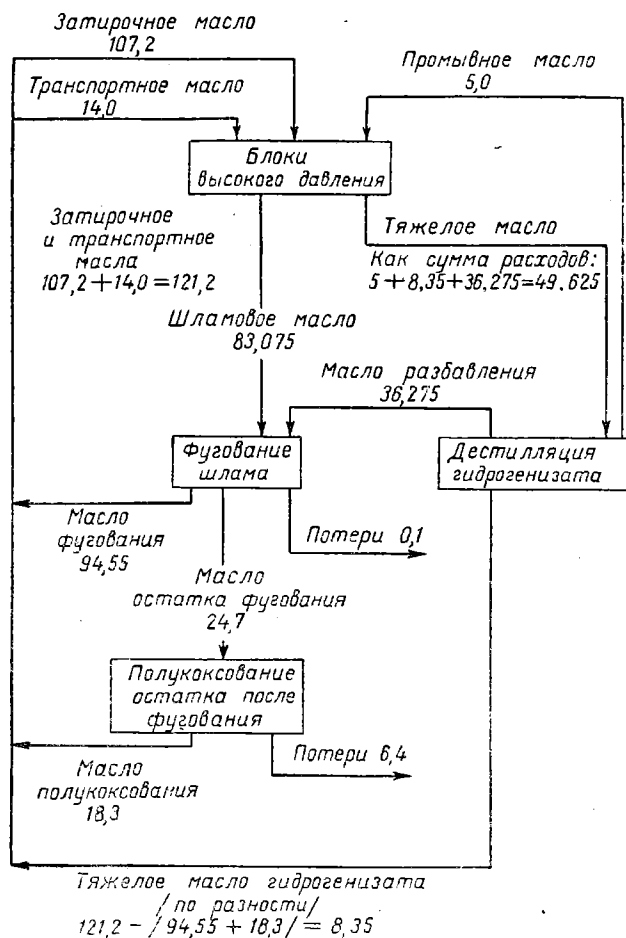
$$x + y + z = 6,4; \frac{x}{y} = \frac{60}{40}; z = (15,205 + x + z) \cdot 0,02,$$

где x — количество кокса; y — количество газа; z — количество масел в остатке.

Получаемое при полукоксовании остатка масло содержит часть фракций, выкипающих до 325°, однако для упрощения расчетов это не принимается во внимание.

Проведенные расчеты позволяют составить баланс затирочного масла, в котором единственной неизвестной величиной оказывается количество тяжелого масла из гидрогенизата. Определяя это количество по разности баланса, получаем возможность составить баланс тяжелого масла установки дистилляции гидрогенизата и тем самым общий баланс тяжелых масел, циркулирующих в системе.

Для наглядности указанные балансы в расчете на масла, не содержащие твердых, представлены в графической форме на фиг. 31.



Фиг. 31. Баланс тяжелых масел, циркулирующих в системе.

Полученные данные позволяют составить предварительный материальный баланс жидкофазной гидрогенизации сырья, принятого для расчетов (табл. 46).

Количество гидрогенизата, поступающего на разгонку, составляет $49,625 + 62,750 = 112,375$ т. На 1 т гидрогенизата приходится $83,075 : 112,375 = 0,739$ т шламового масла. Количество шлама составляет 106,5 т.

Таблица 46

Предварительный материальный баланс жидкофазной гидрогенизации угля (с добавкой тяжелой фракции смолы)

Поступает, т		Получено, т	
Смола тяжелая	15,50	Среднее масло (без C_5) .	62,75 ¹
Транспортное масло . .	14,95	Пентан C_5	3,63
В том числе:		Газы (без C_5)	34,55
масла	14,00	Воды	32,82
твердых	0,95	В том числе:	
Затирочное масло	114,47	вода угля	2,24
В том числе:		промывная вода . .	20,00
масла	107,20	реакционная вода . .	10,00
твердых	7,27	кристаллизационная	
Промывное масло	5,00	вода	0,58
ОМУ	100,00	Масло фугования с твер-	
Зола угля	6,38	дыми веществами без масла	
Вода с углем	2,24	разбавления	66,495
Катализатор с кристалли-		В том числе:	
зационной водой	3,405	масла	58,275
Промывная вода	20,00	твердых	8,22
Водород 100%-ный	8,435	Масло полукоксования . .	18,30
		Потери фугования . . .	0,10
		Остаток полукоксования	19,195
		В том числе:	
		ОМУ	6,00
		зола + катализатор . .	9,205
		кокс + масло	3,99
		Газ полукоксования . . .	2,41
		Потери системы	0,505
		Тяжелое масло гидроге-	
		низата	49,625
Итого . .	290,38	Итого . .	290,38

¹ См. п. 15 исходных данных.

Расчет растворенных газов и количества промывного масла

В ходе процесса деструктивной гидрогенизации происходит значительное газообразование. Кроме того, значительное количество газообразных компонентов вводится в процесс с техническим водородом. Все эти газы подлежат непрерывному выводу из системы, так как их накопление быстро привело бы к снижению парциального давления водорода и нарушению процесса.

Известная часть газов растворяется в гидрогенизате и шламовом масле и выводится из системы высокого давления вместе с ними. Однако при значительных газообразовании и расходе водорода обеспечить этим путем вывод из системы всего количе-

ства газов не удается и приходится прибегать к промывке циркуляционного газа. Путь сброса части циркуляционного газа с заменой его техническим водородом связан со значительным увеличением расхода водорода и не может быть использован ввиду высокой стоимости последнего.

В зависимости от глубины промывки циркуляционного газа, т. е. от расхода промывного масла, изменяется концентрация водорода в системе циркуляции и происходит перераспределение количеств газов, растворенных в промывном масле, гидрогенизате и шламовом масле.

Последующий расчет дает возможность определить количество промывного масла, обеспечивающего поддержание заданного парциального давления водорода, установить равновесный состав циркуляционного газа, а также количества и составы газов, растворенных в гидрогенизате, шламовом масле и промывном масле. Одновременно определяется расход технического водорода с учетом его растворимости. Для облегчения расчетов принимается ряд упрощающих допущений. Все расчеты проводятся, исходя из справедливости закона Генри, методом последовательного приближения. Условно принимается, что все компоненты газов, включая C_5 , целиком находятся в газовой фазе¹.

Таблица 47

Пересчет газообразования на 1 т гидрогенизата

Компонент	На 100 т, ОМУ	На 1 т гидрогенизата, кг	Плотность газа, кг/м ³	На 1 т гидрогенизата, м ³	Растворено в воде, %	Растворено в воде, м ³	Остаток на 1 т гидрогенизата, м ³
CO	1,71	15,20	1,25	12,16			12,16
CO ₂	1,71	15,20	1,965	7,74	90	6,96	0,78
NH ₃	0,78	6,95	0,759	9,16	100	9,16	—
H ₂ S	1,61	14,35	1,519	9,46	7	0,66	8,80
C ₁	6,64	59,18	0,715	82,85			82,85
C ₂	7,45	66,95	1,34	49,52			49,52
C ₃	8,67	77,20	1,965	39,30			39,30
C ₄	5,98	53,25	2,59	20,57			20,57
C ₅	3,63	32,35	3,215	10,06			10,06
$\sum G, \text{ кг}$	38,18	—	—	240,82	—	16,78	224,04
	—	340,63	—	—	—	21,48	319,15
Расход H ₂	8,435	75	0,0893	840,5	—	—	840,5

¹ В действительности в рабочих условиях процесса известная часть пентана, бутана и даже пропана находится в системе в виде жидкости.

Ввиду малой растворимости в воде газообразных углеводородов, азота и окиси углерода учитывается только растворимость аммиака, уголекислоты и сероводорода. Расчет ведется на 1 т гидрогенизата, что позволяет представить результаты в наиболее наглядной форме с последующим пересчетом на действительные расходы. В соответствии с этим компоненты газов и расход водорода на реакцию также пересчитываются на 1 т гидрогенизата. Результаты такого пересчета приведены в табл. 47, в которой одновременно даны результаты поправки на растворимость в воде, учитывая, что в воде растворяется 100% NH_3 , 90% CO_2 и 7% H_2S , а также сделан пересчет из весовых единиц в объемные.

Методика расчета растворенных газов

Введем обозначения:

P — общее давление системы;

A_k — компоненты газообразования (в том числе водород на реакцию — с отрицательным знаком) в $\text{м}^3/\text{т}$ гидрогенизата;

P_k — парциальные давления компонентов, ат;

B_k — компоненты суммарного растворенного газа в $\text{м}^3/\text{т}$ гидрогенизата;

B — расход водорода на реакцию и растворение в $\text{м}^3/\text{т}$ гидрогенизата;

b_k — объемные доли компонентов B ;

B_k — расход компонентов свежего водорода в $\text{м}^3/\text{т}$ гидрогенизата;

O — количество гидрогенизата в т ; принимаем $O = 1$;

E — количество шламового масла на $O \text{ т}$ гидрогенизата;

C — количество в т промывочного масла на $O \text{ т}$ гидрогенизата;

$$K = O + E + C.$$

Для каждого из компонентов суммарного растворенного газа имеем:

$$B_k = B_k + A_k \text{ (уравнение баланса);} \quad (1)$$

$$B_k = \alpha_k P_k K \text{ (уравнение закона Генри);} \quad (2)$$

α_k — коэффициенты растворимости компонентов;

$$P_k = \frac{B_k}{\alpha_k K} = \frac{B_k + A_k}{\alpha_k K} = \frac{b_k B}{\alpha_k K} + \frac{A_k}{\alpha_k K};$$

$$P_1 + P_2 \dots P_n = P = \sum P_k = \sum \frac{b_k B}{\alpha_k K} + \sum \frac{A_k}{\alpha_k K};$$

$$\begin{aligned} \frac{B}{K} \sum \frac{b_k}{a_k} &= P - \frac{1}{K} \sum \frac{A_k}{a_k}; \\ B &= \frac{PK - \sum \frac{A_k}{a_k}}{\sum \frac{b_k}{a_k}}; \end{aligned} \quad (3)$$

для водорода (считая его первым компонентом)

$$B_1 = b_1 B;$$

растворенный водород составит

$B_1 = A_1 + B_1$ (A_1 имеет отрицательный знак):

$$P_1 = \frac{A_1}{a_1 K} + \frac{B_1}{a_1 K} = \frac{A_1 + Bb_1}{a_1 K}. \quad (4)$$

При расчете задаются общее давление системы P , парциальное давление водорода P_1 перед вводом свежего технического

Расчет расхода промывочного масла и рас

З а д а н о: 1) коэффициенты растворимости α_k ;

2) относительное количество шламового масла $E=0,739 \text{ т/т}$;

3) состав технического водорода;

4) газообразование.

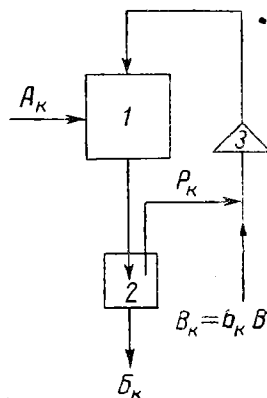
[illegible]

водорода (фиг. 32) и коэффициенты растворимости. Для расчета подбираем значение K , при котором будет удовлетворено уравнение (4), а тем самым и уравнение (3), которое используется для предварительной проверки расчета.

При расчете с помощью логарифмической линейки для повышения точности удобно преобразовать расчетные формулы с вынесением из них водородных слагающих.

В приведенных ниже таблицах дан числовой пример расчета. Первый раз расчет проводится, исходя из расхода промывного масла C , равного 4,2 т на 1 т гидрогенизата.

Порядок расчета следующий. Пользуясь заданными величинами, заполняем столбцы 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 11, 12 табл. 48.



Фиг. 32. Схема газовых потоков.

1 — блок высокого давления; 2 — сепаратор; 3 — циркуляционный насос.

Таблица 48

творенного водорода (на 1 т гидрогенизата)

Подлежит расчету: 1) расход водорода на растворение;
2) расход промывного масла C , т/т;
3) количество и составы растворенных газов.

ст. (7+8)		1/a _{кк}		A _к	b _к	A _к /a _{кк}		b _к /a _{кк}	
K=6,146	K=4,2	K=4,407	C=4,2			C=4,407	C=4,2	C=4,407	
9 ¹	10	10 ¹	11	12	13	13 ¹	14	14 ¹	
0,42279	14,546	14,537	—840,5	0,9687	—12225,91	—12218,35	14,0907	14,0820	
0,52606	11,720	11,683	—	0,0137	—	—	0,1606	0,1601	
0,52606	11,720	11,683	12,16	0,0042	142,52	142,07	0,0492	0,0491	
7,64184	0,810	0,804	0,78	0,0028	0,63	0,63	0,0023	0,0023	
7,64184	0,810	0,804	8,8	—	7,13	7,08	—	—	
1,85883	3,328	3,306	82,85	0,0106	275,72	273,90	0,0353	0,0350	
4,94985	1,248	1,242	49,52	—	61,80	61,50	—	—	
7,84520	0,786	0,783	39,3	—	30,89	30,77	—	—	
23,63381	0,261	0,260	20,57	—	5,37	5,35	—	—	
66,34290	0,093	0,093	10,06	—	0,94	0,94	—	—	
—	—	—	—616,46	1,0000	—11700,91	—11695,11	14,3381	14,3285	
—	—	—	224,04	0,0313	525,00	522,24	0,2474	0,2465	

Задаваясь величиной C , заполняем столбец 8 и затем последовательно остальные столбцы; при этом величина

$$Ka_{\text{кк}} = Oa_{\text{ко}} + Ea_{\text{ке}} + Ca_{\text{кк}}$$

и коэффициент $a_{\text{кк}}$ представляют собой средний коэффициент растворимости, отнесенный к 1 г суммы $O + E + C$.

После этого, пользуясь данными табл. 48, заполняем 1—9 строки табл. 49. Полученное значение $P_1 = 545,72$ ат отклоняется от заданной величины, что свидетельствует о необходимости повторить расчет с измененной величиной C .

Таблица 49

Вспомогательная таблица к расчету растворенных газов

1	Количество промывочного масла C	
	4,2	4,407
	Расчетные величины	
	2	3
1. PK	4038,52	4179,28
2. $\sum' \frac{A_{\text{к}}}{a_{\text{кк}}}$	525,0	522,24
3. Строка 1—2	3513,52	3657,04
4. $b_1 \left(PK - \sum' \frac{A_{\text{к}}}{a_{\text{кк}}} \right)$	3402,58	3542,57
5. $B_1 \sum' \frac{b_{\text{к}}}{a_{\text{кк}}}$	—207,94	—207,18
6. Строка 4+5	3194,64	3335,39
7. $\sum \frac{b_{\text{к}}}{a_{\text{кк}}}$	14,3381	14,3285
8. σ_1 (строка 6 : строку 7)	222,81	232,78
9. $P_1 = \frac{\sigma_1}{a_{1\text{к}} k}$	545,72	550,58
10. $B_1 = B_1 - A_1$	—	1073,28
11. B	—	1107,96
12. $b_1 \sum' \frac{A_{\text{к}}}{a_{\text{кк}}}$	508,57	—
13. $A_1 \sum' \frac{b_{\text{к}}}{a_{\text{кк}}}$	207,94	—
14. Строка 12+13	716,51	—
15. $b_1 (P - P_1)$	125,93	—
16. $-P_1 a_{1\text{к}} \sum' \frac{b_{\text{к}}}{a_{\text{кк}}}$	—9,35	—
17. Строка 15+16	116,58	—
18. $K = \text{строка 14} : \text{строку 17}$	6,146	—
19. $C = K - O - E$	4,407	—

Заполняя строки 12—19 табл. 49, получаем уточненное количество промывного масла $C = 4,407$. Пользуясь этим уточненным значением, заполняем столбцы 8¹, 9¹, 10¹, 13¹ и 14¹ табл. 48 и вновь заполняем первые 9 строк 3-го столбца табл. 49.

На этот раз $P_1 = 550,58$ ат, что настолько близко совпадает с заданной величиной, что дальнейшее уточнение расчета уже не имеет смысла.

Данные табл. 48 и 49 позволяют заполнить табл. 50. В этой таблице парциальное давление компонентов (столбец 5) получают путем деления данных столбца 4 табл. 50 на данные столбца 14¹ табл. 48, а столбец 3 табл. 50 заполняют на основании определенного расхода водорода и заданного его состава.

Совпадение суммы величин P_k с заданной величиной общего давления в системе подтверждает правильность расчета.

Для заполнения столбцов 6, 7 и 8 табл. 50 данные столбца 4, соответствующие величинам Ka_k , делят на части пропорционально величинам Oa_{kO} , Ea_{kE} , Ca_{kC} .

Дальнейший пересчет на весовые единицы, определение процентных составов циркуляционного и растворенных газов не представляют затруднений.

Таблица 50

Подсчет растворенных газов

Компо- ненты	A_k , m^3/m	B_k , m^3/m	E_k , m^3/m	P_k	Растворено в (m^3/m)		
					гидроге- низате	шламо- вом масле	промыв- ном масле
1	2	3	4	5	6	7	8
H ₂	—840,5	1073,28	232,78	550,58	27,53	35,40	169,85
N ₂	—	15,18	15,18	28,86	1,73	1,62	11,83
CO	12,16	4,65	16,81	31,96	1,92	1,79	13,10
CO ₂	0,78	3,10	3,88	0,51	0,30	0,20	3,38
H ₂ S	8,8	—	8,8	1,15	0,69	0,45	7,66
C ₁	82,85	11,75	94,60	50,90	8,14	5,72	80,74
C ₂	49,52	—	49,52	10,01	6,40	2,12	41,00
C ₃	39,3	—	39,3	5,01	7,26	1,13	30,91
C ₄	20,57	—	20,57	0,87	4,79	0,17	15,61
C ₅	10,06	—	10,06	0,15	2,28	0,03	7,75
	—616,46	1107,96	491,50	680,00	61,04	48,63	381,83

Расчет ступенчатого дросселирования

Растворенные в находящихся под рабочим давлением системы гидрогенизате, шламе и промывном масле газы при последующем сбросе давления выделяются из них. В первую очередь происходит выделение менее растворимых газов — водо-

рода, азота, окиси углерода, метана, и в соответствии с этим первые порции газа богаты водородом и бедны углеводородными компонентами.

Различием растворимостей различных газов в маслах пользуются для их предварительного разделения, осуществляемого путем ступенчатого сброса давления с раздельным отбором выделяющихся газов.

В производственной практике сброс давления обычно проводят в две ступени, отбирая сначала после сброса давления до 25—30 ат бедный углеводородными составляющими газ и затем после окончательного сброса давления — богатый газ.

Промежуточное давление выбирают, исходя из состава газов, принятой схемы дальнейшей переработки богатого и бедного газов и ряда других соображений. При расчете ступенчатого сброса давления, задача которого состоит в определении количества и состава бедного и богатого газов, условно принимают, что богатый газ представляет собой разность между суммарным газом, растворенным в продукте, и бедным газом, выделившимся после первой ступени сброса давления. Фактически часть газа остается растворенной и выделяется лишь при хранении продукта, его перегонке или стабилизации.

Для внесения в расчет соответствующих уточнений обычно используют данные практической работы.

Методика расчета ступенчатого дросселирования

Расчет ведется в предположении справедливости закона Генри. Введем обозначения:

A — количество растворенного газа в жидкости;

$A' = \sum A_k'$ — то же — после сброса давления;

$A'' = \sum A_k''$ — количество выделившегося газа.

Для каждого из компонентов газовой смеси

$$A_k = A_k' + A_k'' \quad (\text{уравнение баланса}); \quad (1)$$

$$A_k' = \alpha_k P_k L \quad (\text{уравнение закона Генри}), \quad (2)$$

где α_k — коэффициент растворимости компонента;

P_k — парциальное давление компонента;

L — количество поглотителя.

Обозначив промежуточное давление ступенчатого сброса давления через P , можем написать (по закону Дальтона)

$$P_k = P \frac{A_k''}{A''};$$

тогда

$$A_k' = \alpha_k P \frac{A_k''}{A''} L = \alpha_k A_k'' \left(\frac{PL}{A''} \right).$$

Обозначив величину $\left(\frac{A''}{PL} \right)$, постоянную для всех компонентов, через z , получаем

$$A_k' = \frac{\alpha_k}{z} A_k''; \quad \frac{A_k'}{A_k''} = \frac{\alpha_k}{z}. \quad (2a)$$

Решая систему уравнений (1) и (2a) относительно A_k'' , имеем:

$$A_k'' = \frac{z}{z + \alpha_k} A_k \quad \text{и} \quad A'' = \sum A_k'' = z \sum \frac{A_k}{z + \alpha_k}.$$

Так как $z = \frac{A''}{PL}$, можем написать

$$PL = \frac{A''}{z} = \sum \frac{A_k}{z + \alpha_k}.$$

Принимая количество растворителя за единицу, получаем

$$P = \sum \frac{A_k}{z + \alpha_k}. \quad (3)$$

Если давление P задано, систему уравнений (3) решают подбором, задаваясь значениями z .

При заданном распределении одного из компонентов определяют величину z , что дает возможность рассчитать промежуточное давление при сбросе давления.

Пример расчета ступенчатого сброса давления при заданном P дан в табл. 51.

Расчет ведется на 1 т гидрогенизата или промывного масла. Столбец 2 рассчитывается по данным таблицы 50 (столбец 8), исходя из количества промывного масла. Задаваясь величиной z , рассчитывают столбцы 4 и 5 и при достаточно близком совпадении величины P_k с заданной величиной промежуточного давления прекращают расчет.

Расчет столбцов 6—11, 13, 14 не требует пояснений.

Столбец 12 получается пересчетом данных столбца 2 на весовые единицы и служит для проверки расчета. Наличие больших расхождений между столбцами 11 и 12 объясняется ограниченной точностью расчета, проводимого при помощи счетной линейки.

Уточненный материальный баланс, составленный по данным изложенного выше примерного расчета, приводится в табл. 52.

Таблица 51

Ступенчатый сброс давления промывного масла (на 1 м)

Компоненты	1	2	3	4	5	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Состав, %	
															A_k	A_k
			u_k	$u_k + z, z = 2,45$	$P_k = \frac{u_k + z}{A_k}$	$u_k + z, z = 2,43$	$P_k = \frac{u_k + z}{A_k}$	$\frac{u_k + z}{z}$	A_k, m^3	A_k, m^3	$A_k, кг$	$A_k, кг$	$A_k = A_k' + A_k'', кг$	A_k по данным столбца 2, кг		
															13	14
H_2		38,46	0,07	2,52	15,27	2,50	15,40	0,972	37,34	1,12	3,33	0,095	3,425	3,44	51,08	7,87
N_2		2,68	0,093	2,543	1,05	2,523	1,16	0,962	2,58	0,10	3,23	0,125	3,355	3,55	3,53	0,74
CO		2,95	0,093	2,543	1,16	2,523	1,17	0,962	2,84	0,11	3,55	0,138	3,688	37,10	3,89	0,82
CO_2		0,77	1,51	3,96	0,19	3,94	0,20	0,617	0,48	0,29	0,94	0,57	1,51	1,51	0,66	2,16
H_2S		1,74	1,51	3,96	0,44	3,94	0,44	0,617	1,07	0,67	1,62	1,02	2,64	26,35	1,47	4,98
C_1		18,30	0,36	2,81	6,51	2,79	6,56	0,871	15,94	2,36	11,39	1,69	13,08	13,08	21,81	17,53
C_2		9,30	0,93	3,38	2,75	3,36	2,77	0,723	6,72	2,58	9,00	3,46	12,46	12,44	9,20	19,15
C_3		7,01	1,40	3,85	1,82	3,85	1,83	0,634	4,44	2,57	8,72	5,05	13,77	13,73	6,08	19,08
C_4		3,54	4,07	6,52	0,56	6,50	0,56	0,374	1,32	2,22	3,42	5,75	9,17	9,17	1,86	16,93
C_5		1,76	11,60	14,05	0,13	14,03	0,13	0,173	0,31	1,45	1,00	4,66	5,66	5,65	0,42	10,74
Σ		86,51	—	—	29,88	—	30,12	—	73,04	13,47	46,20	22,558	68,758	68,72	100	100
На 100 м ОМУ		42900	—	—	—	—	—	—	36225	6675	22870	11172	34042	—	—	—

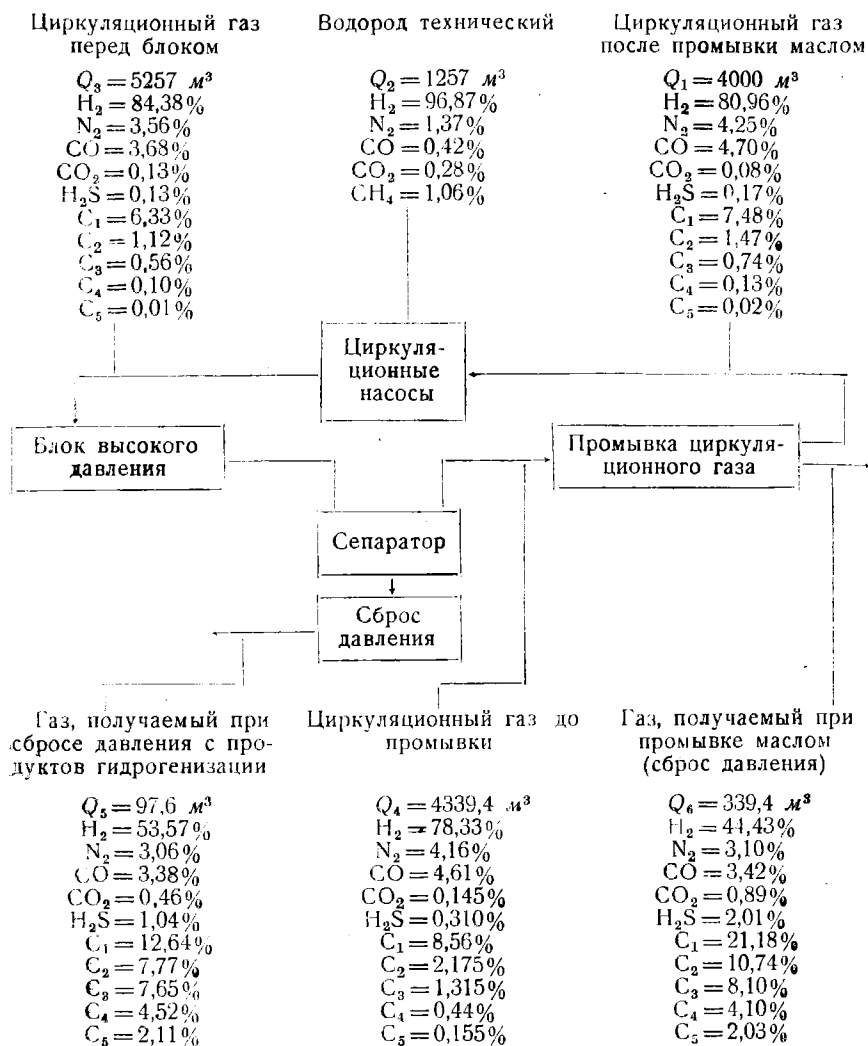
Таблица 52

Уточненный материальный баланс жидкофазной гидрогенизации угля (с добавкой тяжелой фракции смолы)

Поступило, т		Получено, т	
Смола тяжелая	15,50	Среднее масло (без C_5) .	62,75
Транспортное масло . . .	14,95	Вода	32,82
В том числе:		В том числе:	
масла	14,00	вода угля	2,24
твердых веществ . . .	0,95	промывная вода . . .	20,00
Затирочное масло	114,47	реакционная вода . . .	10,00
В том числе:		кристаллизационная	
масла	107,20	вода	0,58
твердых веществ . . .	7,27	Масло фугования с твер-	
Промывное масло	5,00	дыми веществами без масла	
ОМУ	100,00	разбавления	66,495
Зола угля	6,38	В том числе:	
Вода с углем	2,24	масла	58,275
Катализатор с кристал-		твердых веществ . . .	8,22
лизационной водой	3,405	Масло полукоксования . .	18,30
Промывная вода	20,00	Потери фугования	0,10
Водород 100%-ный	10,775	Остаток полукоксования	19,195
В том числе:		В том числе:	
на реакцию	8,435	ОМУ	6,00
на растворение	2,340	зола + катализатор . .	9,205
Примеси к водороду	4,413	кокс + масло	3,99
Итого	297,133	Потери системы	0,505
		Тяжелое масло гидроге-	
		низата	49,625
		Газообразование, включая	
		C_5 (растворенные газы) . .	42,502
		В том числе:	
		шламового газа	2,03
		бедного газа гидроге-	
		низата	3,41
		богатого газа гидроге-	
		низата	3,02
		бедного газа после	
		промывки маслом . . .	22,87
		то же — богатого газа	11,172
		Растворенные в воде	
		$NH_3 + H_2S + CO_2$	2,431
		Газ полукоксования . . .	2,41
		Итого	297,133

Газовая циркуляция блока жидкофазной гидрогенизации

На основании исходных данных для расчета и результатов, полученных при проведении материальных расчетов блока, можно определить состав и количество газовых потоков системы газовой циркуляции, схема которой представлена на фиг. 33.



Фиг. 33. Схема газовой циркуляции. Количество и состав газов (на 1 т ОМУ).

Состав циркуляционного газа после промывки маслом получается расчетом из данных столбца 5 табл. 50, а расход газа Q_1 задан исходными данными.

Количество технического водорода на 1 т ОМУ Q_2 может быть взято из баланса табл. 52, а состав его задан исходными данными.

Сумма Q_1 и Q_2 дает количество и состав циркуляционного газа перед блоком высокого давления. Часть этого газа вводится

в виде «рабочего» газа в смеси с пастой, другая часть вводится в виде «холодного» газа непосредственно в реакционные колонны блока для снятия тепла реакции.

В блоке высокого давления водород вступает в реакцию и выделяются углеводородные газы. Общее количество газа уменьшается, содержание в нем водорода делается меньше.

Выходящий из блока циркуляционный газ захватывает с собой на установку масляной промывки часть газообразных углеводородов, получаемых в процессе, и примеси к техническому водороду. Состав этого газа и его количество Q_4 могут быть определены суммированием газового потока Q_1 и газа промывки Q_6 . Количество и состав последнего определяются выходом гидрогенизата (112,375 т на 100 т ОМУ) и данными столбца 8 табл. 50. По данным столбцов 6 и 7 той же таблицы с учетом выхода гидрогенизата определяют состав и количество Q_5 газа, растворенного в шламе и гидрогенизате и выделяющегося из них при сбросе давления.

Последующий пересчет на весовые единицы или на действительную мощность блока трудностей не представляет.

Необходимо отметить, что при более точных расчетах следует учитывать перепад давления в блоке. Нужно отметить также известную условность расчета величин и составов газовых потоков, особенно Q_4 , связанную с условностью самого газового расчета.

ГЛАВА IX

ПАРОФАЗНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Основным назначением парофазной гидрогенизации является получение бензина. Сырьем для этого процесса служит широкая фракция, отбираемая в первой ступени, т. е. при жидкофазной гидрогенизации угля или других высокомолекулярных продуктов (смол, мазутов и т. п.), с к. к. 300—350°, в зависимости от перерабатываемого в первой ступени сырья. В отдельных случаях сырьем для парофазной гидрогенизации могут служить также средние масла с к. к. 300—325°, получаемые непосредственно при перегонке смол и нефтей, а также фенольные масла (например, креозотовое масло), получаемые при разгонке различных смол.

Продукты жидкофазной гидрогенизации содержат наряду со средним маслом и бензин, который после предварительной очистки от кислых, основных и легко осмоляющихся веществ может быть выпущен как товарный продукт. Этот бензин содержит значительное количество алкенов, часто до 20—25%. Сравнительно небольшой выход бензина при жидкофазной гидрогенизации и специфичность его очистки, связанной со значительным расходом реагентов, ставят под сомнение целесообразность его получения. Поэтому почти на всех заводских установках не предусматривается выделение бензина из продуктов жидкофазной гидрогенизации и они после отделения тяжелого масла, кипящего при температуре выше 325°, подвергаются предварительному гидрированию. При этом бензин насыщается водородом и затем при дистилляции может быть получен как вполне стабильный продукт, не требующий дополнительной очистки.

Следует остановиться также на получении низкокипящих фенолов в процессе гидрогенизации. Низкокипящие фенолы — фенол, крезол и частично ксиленолы — представляют большую промышленную ценность как сырье для химической промышленности. Продукты сухой перегонки угля и продукты гидрогенизации угля содержат значительное количество этих фенолов.

По исследованиям Волфолка, Орчина и других выход фенолов при гидрогенизации каменного угля составляет около 40 кг

с 1 т угля. Из этого количества фенолов около 12,9 кг состоят из (в кг):

Фенола	0,9
Крезолов (<i>o-m-p</i>)	4,4
Ксиленолов (2-4; 2-5; 3-5; 3-4)	2,62
Этилфенолов (<i>o-m-p</i>)	2,55
3-метил-5-этилфенола	1,1
4-инданола	0,8
5-инданола	0,5
Всего . . .	12,87 кг

По этим данным фенола в продуктах гидрогенизации каменного угля содержится около 0,1%, а крезолов — 0,5%, считая на органическую массу угля. Температура кипения этих веществ находится в пределах 180—205°, а при отборе ксиленолов температура повышается до 230°. Поэтому на отдельных гидрогенизационных заводах имеются установки для выделения из фракций среднего масла низкокипящих фенолов. В этом случае широкая фракция, или среднее масло, перегоняется с отбором фракций, кипящих в интервале 180—210° или 180—230° (в случае отбора также и ксиленолов). Эти фракции обрабатываются с целью выделения фенолов, а нейтральные масла после отделения фенолов смешиваются с остальными фракциями среднего масла и возвращаются обратно в процесс.

Широкая фракция жидкофазной гидрогенизации, или среднее масло, получаемое из различных смол в результате перегонки, содержит кислые, основные и нейтральные вещества — алканы, алкены, ароматические углеводороды и цикланы.

Для сохранения в течение длительного времени активности катализатора в ступени расщепления широкая фракция подвергается предварительному гидрированию под давлением 200—300 ат. При этом кислые, основные и сернистые соединения, так же как и другие органические вещества, подвергаются гидрированию с последующим разложением и образованием соответственно воды, аммиака, сероводорода и углеводородов.

Только в том случае можно отказаться от предварительного гидрирования, когда блок расщепления рассчитан на работу под давлением 700 ат (а не 300 ат).

Сырье после предварительного гидрирования, идущее на расщепление при давлении 300 ат, должно содержать фенолов не более 0,02% и оснований не более 3 мг/л.

Если после предварительного гидрирования в сырье все же осталось значительное количество оснований, то удаление их из масла производится путем обработки слабой серной кислотой.

Почти все гидрогенизационные заводы, перерабатывающие угольное или смолистое сырье под давлением 250—700 ат, имеют блоки предварительного гидрирования и расщепления,

работающие при давлении 200—300 ат, и только на одном заводе, работающем в первой ступени при давлении 700 ат, имеется блок расщепления, работающий также при 700 ат, поэтому блок предварительного гидрирования отсутствует. Ниже дается описание процесса при 300 ат.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

В процессе предварительного гидрирования гидрируются кислородные, азотистые соединения, алкены, ароматические соединения и органические вещества, содержащие серу.

Реакции гидрирования различных органических соединений (толуол, нафталин, фенол, тиофен) над катализаторами MoS_2 , NiS , CdS при температурах от 210 до 430° имеют кажущуюся энергию активации E , равную $23,0 \div 37,0$ ккал, и являются типичными каталитическими реакциями.

Относительные скорости гидрирования отдельных алкенов, приведенные в табл. 53, показывают, что с увеличением молекулярного веса алкена скорость гидрирования понижается. Так как средний молекулярный вес алкенов, содержащихся в широкой фракции, находится в пределах $130 \div 170$, то можно принять, что при процессе предварительного гидрирования широкой фракции скорость гидрирования алкенов будет не меньше половины скорости гидрирования этена.

Таблица 53

Относительные скорости гидрирования алкенов при атмосферном давлении над окисью хрома при 340°

(по М. С. Немцову)

Алкены	Относительная скорость гидрирования
Этен	1,0
Пропен	0,8
Изобутен	0,7
н-Октен	0,6

Таблица 54

Относительные скорости гидрирования конденсированных ароматических углеводородов над MoS_2 при 380° и давлении водорода 190 ат

(по М. С. Немцову)

Углеводороды	Относительная скорость α гидрирования
Нафталин	1,0
Аценафтен	1,2
Антрацен	3,0
Фенантрен	0,5
Дигидроантрацен	0,8

Примечание. Нафталин гидрируется, повидимому, до тетралина. аценафтен—до дигидро- или тетрагидропроизводного, антрацен и фенантрен—до дигидропроизводного и дигидроантрацен—до тетрагидроантрацена.

Приближенные значения относительных скоростей гидрирования ароматических углеводов, при условии, что относительная скорость гидрирования нафталина принята равной единице, приведены в табл. 54. Эти данные показывают, что относительная скорость гидрирования многокольчатых ароматических углеводов различна и подметить какую-либо закономерность между строением углеводов и присоединением водорода трудно. Во всяком случае эти данные позволяют считать, что и в условиях процесса предварительного гидрирования будет иметь место присоединение водорода к этим углеводородам.

Относительные скорости восстановления гидроксильной группы в фенолах приведены в табл. 55. Эти данные показывают, что если относительную скорость восстановления гидроксильной группы в феноле принять равной единице, то скорость восстановления только *м*- и *р*-крезолов α - и β -нафтолов больше единицы. Скорость восстановления всех остальных фенолов значительно меньше единицы.

Существенной зависимости между скоростью восстановления, числом, положением и величиной заместителей в молекуле не наблюдается.

Спиртовой группы, как правило, в продуктах восстановления фенолов не обнаруживается, так как скорость восстановления над MoS_2 соответствующих циклогексанолов во много раз больше скорости восстановления фенолов.

Об относительных скоростях гидрирования азотистых соединений почти ничего сказать нельзя, так как проведенные исследования весьма малочисленны и сделать из них достаточно надежные обобщающие выводы пока не представляется возможным.

На основе приведенных данных можно считать, что в процессе предварительного гидрирования происходят реакции гидрирования почти всех групп соединений. Восстановление кисло-

Таблица 55

Относительные скорости восстановления гидроксильной группы фенолов

Условия опыта: температура 350°, начальное давление водорода 31 ат, продолжительность 60 мин.; катализатор MoS_2

(по В. М. Бобышеву, М. К. Дьяковой и А. В. Лозовому)

Наименование соединений	Относительная скорость восстановления фенолов
Фенол	1,00
<i>о</i> -Крезол	0,61
<i>м</i> -Крезол	1,08
<i>р</i> -Крезол	1,26
Ксиленол-1, 2, 3	(0,70)
Ксиленол-1, 3, 5	0,65
Ксиленол-1, 3, 4	0,65
Тимол	0,66
Карвакрол	0,45
α -Нафтол	1,60
β -Нафтол	1,80

родных соединений приводит к образованию углеводов с отщеплением воды. Качественные наблюдения показывают, что относительная скорость распада гидрированных азотистых соединений при температурах процесса предварительного гидрирования меньше, чем скорость распада гидрированных кислородных соединений.

Наибольший интерес с теоретической и практической сторон представляет изучение условий гидрирования и деструктивной гидрогенизации многокольчатых (конденсированных) ароматических соединений, которые содержатся в различных видах сырья. В последнее время были проведены весьма интересные исследования Д. И. Орочко, Е. И. Сильченко и др. по изучению кинетики парофазной гидрогенизации газойлей. Примененные для процесса газойли представляли собой смеси углеводов, содержащих 51,0—58,0% ароматических и 35,0—45,0% метано-нафтеновых углеводов. Сырье № 1 имело плотность 0,9050, а сырье № 2 — 0,8959; н. к. сырья № 1 — 240°, а сырья № 2 — 200°; к. к. обоих видов сырья 350°.

Основная масса ароматических углеводов в этих газойлях представлена бициклическими и трициклическими ароматическими углеводородами. На этих образцах сырья авторами изучалось влияние давления, молярной концентрации водорода, температуры, объемной скорости и характера сырья в процессе парофазной гидрогенизации на катализаторе WS_2 в проточной системе¹.

Влияние давления было изучено на одном из образцов сырья. Как и следовало ожидать, при одной и той же температуре 380° с повышением давления возрастает глубина превращения ароматических и непредельных углеводов.

Так, например, при фиктивном времени реагирования $\omega = 0,5$ часа и давлении 50 ат глубина превращения составляет ~7% при 100 ат ~ 31%, при 200 ат ~ 54%, а при 300 ат ~ 80%.

Подсчет констант скоростей реакции гидрирования, приведенных в табл. 56, показывает, что увеличение давления с 50 до 100 ат ускоряет процесс гидрирования почти в 20 раз, а повышение давления со 100 до 300 ат ускоряет процесс в 5,5 раза.

Необходимость значительного повышения давления при исследовании объясняется главным образом наличием ароматических углеводов, так как алкены и сернистые соединения легко гидрируются и при низких давлениях.

Расщепление сырья в интервале давлений от 50 до 200 ат практически постоянно; некоторое ускорение реакций расщепления наблюдается при повышении давления до 300 ат.

¹ На непрерывно действующей установке.

Таблица 56

Влияние давления на процесс парофазной гидрогенизации ароматизированного газойля над катализатором WS_2 при 380° .

Отношение объемов водорода к сырью 10:13
(по данным Д. Орошко, Е. Сильченко и др.).

Показатели	Сырье	П о м е р о п ы т а									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Рабочее давление, ат . . .	—	50	50	50	100	100	100	200	200	300	300
Объемная скорость	—	0,642	1,18	2,0	0,716	1,55	2,45	0,754	2,65	2,03	2,78
Фиктивное время реагирования ω , часы	—	1,56	0,848	0,500	1,410	0,645	0,408	1,330	0,378	0,477	0,290
Иодное число	9,05	6,36	—	—	2,0	5,3	—	4,55	6,40	2,30	3,15
Выход фракций до 200° . .	Нет	1,0	2,0	—	10,0	4,0	1,0	12,0	6,0	17,5	12,0
Константа скорости реакции при $\beta = 1$:											
гидрирования ¹	—	0,014	0,015	—	0,252	0,232	0,294	0,632	0,485	1,33	1,3
расщепления	—	—	0,0030	—	0,0036	—	—	0,0044	—	0,073	0,0222

¹ Подсчет констант скоростей реакций гидрирования проведен по уравнению

$$a\omega = 2,3 \lg \frac{1}{1-y} - \beta y.$$

При прочих постоянных условиях ($P, T, V = \text{const}$) возрастание молярной концентрации водорода увеличивает скорость гидрирования непредельных и ароматических соединений. Достаточная селективность процесса наблюдается при молярных отношениях 10 : 1. Повышение молярных отношений до 15 : 1 одновременно сильно интенсифицирует реакции расщепления. Константа скорости реакции расщепления (при $\beta = 1$) при молярном отношении 15 : 1 — 0,135 против 0,048 при молярном отношении 10 : 1.

Изучение влияния объемной скорости на процесс гидрирования показало, что увеличение объемной скорости по сырью (при прочих постоянных условиях P, T и $C_{H_2} : C_c$) приводит к снижению глубины гидрирования. Повышение температуры процесса приводит к падению выхода гидрогенизата и возрастанию выхода газа (за счет увеличения расщепления). Таким образом, повышение температуры наряду с некоторым увеличением скорости гидрирования приводит к большему ускорению реакций расщепления, что снижает селективность процесса гидрирования.

Кинетические константы¹ парофазного гидрирования на катализаторе WS_2 , приведенные в табл. 57, показывают, что сырье № 1 при 360° гидрируется в 13,7 раза быстрее, а при 400° в два раза быстрее, чем сырье № 2.

Таблица 57

Кинетические константы парофазного гидрирования
(по Д. Орочко, Е. Сильченко и др.)

Показатели	Сырье № 1			Сырье № 2		
	300	380	400	360	380	400
Температура, °C	300	380	400	360	380	400
Константа скорости реакции при $\beta = 1$	0,52	1,32	2,07	0,38	0,909	1,014
K_t	—	1,25		1,55—1,06		
Кажущаяся энергия активации процесса, ккал/моль	—	19,5		42,2		

Имеющие место колебания в температурных коэффициентах и кажущейся энергии активации для различных видов сырья может быть объяснено только различием их химического состава.

Рассмотренное выше сырье являлось нефтяным сырьем, а не угольным и не содержало фенолов и оснований, поэтому следует

¹ Уменьшение K_t и кажущихся энергий активации процесса с температурой объясняется, повидимому, изменением адсорбционных условий с повышением температуры.

дополнительно выяснить, как будет влиять на процесс предварительного гидрирования (в присутствии WS_2 при 300 ат) применение широкой фракции с к. к. 360° из угольного сырья. Как показывают исследования Штица, применение такой широкой фракции вследствие наличия в последней полициклических углеводородов приводит к снижению глубины гидрирования сырья и глубины восстановления фенолов, а также к снижению степени расщепления сырья. Частично восстановить активность катализатора можно путем перехода на сырье с нормальным к. к. 325° . Активность катализатора не восстанавливается только в отношении фенолов; повидимому, в этом направлении процесс отравления катализатора проходит необратимо.

Процесс предварительного гидрирования проводится при температурах до 445° и давлениях от 200 до 300 ат. Для этого процесса применяют катализаторы, содержащие сернистый молибден или сернистый вольфрам. На заводах гидрогенизации основным катализатором для предварительного гидрирования служил чистый сернистый вольфрам, который применялся в виде таблеток.

При нормальной работе по мере падения активности этого катализатора требуется постепенное повышение температуры с 355° (начальный период работы этого катализатора) до 445° (конечный период работы).

Следует еще отметить катализатор, который также применялся на гидрогенизационных заводах. Он состоит из смеси 25% WS_2 и 5% NiS , высаженной на осажденной окиси алюминия.

Колонны блока предварительного гидрирования могут быть загружены либо чистым сернистым вольфрамом, либо смесью его с указанным выше катализатором, состоящим из сернистых вольфрама и никеля, либо в крайнем случае одним лишь катализатором (25% WS_2 + 5% NiS). При переработке средних масел предпочтительнее загружать колонны предварительного гидрирования чистым сернистым вольфрамом. Он более активен и служит более длительное время, в то время как катализатор, состоящий из сернистого вольфрама и сернистого никеля, требует замены уже через 1—1,5 года. Различие между этими катализаторами заключается еще и в том, что сернистый вольфрам можно применять для фазы расщепления, что и делалось одно время при выпуске бензина с невысоким октановым числом. Катализатор, состоящий из смеси WS_2 и NiS , на окиси алюминия нельзя применять для фазы расщепления, так как при этом высококипящие фракции плохо расщепляются.

РАСЩЕПЛЕНИЕ

Первые исследования в области парофазной гидрогенизации над высокоактивными катализаторами (М. С. Немцов и Г. Н. Маслянский) показали, что зависимость скорости разло-

жения от парциального давления продукта и водорода выражается следующим эмпирическим уравнением:

$$\frac{x^a}{100 - x} = K \tau P_{\text{H}_2}^m P_{\text{пр}}^{-n},$$

где x — содержание бензиновых фракций в продукте гидрогенизации;

a — показатель изменения содержания бензиновых фракций в гидрогенизате в зависимости от глубины превращения данного вида сырья;

P_{H_2} — парциальное давление водорода;

$P_{\text{пр}}$ — парциальное давление продукта;

m и n — коэффициенты, меняющиеся в зависимости от свойств сырья и применяемых катализаторов;

τ — время.

Изменения a , m , n в вышеприведенном уравнении, характеризуются следующими данными: показатель степени a для различных видов сырья меняется мало, m меняется в зависимости от сырья и катализатора в пределах от 1 до 2,3 и n во всех случаях близок к единице.

Из приведенного выше следует, что величина константы K зависит только от активности катализатора и термической стойкости сырья.

В приведенном уравнении показатель степени при $P_{\text{пр}}$ имеет отрицательный знак и близок к единице. Поэтому можно полагать, что кинетический порядок этой реакции относительно подвергающегося разложению сырья близок к нулевому.

Рассмотренная выше формула не может быть достаточно точной, так как величиной x не учитывается газообразование в процессе, которое изменяется непропорционально выходу бензина и степени общего превращения, а следует более сложным зависимостям, присущим консекутивным реакциям. Поэтому Д. И. Орочко считает, что при обычно применяемых больших избытках водорода против стехиометрических соотношений процесс парофазной гидрогенизации должен быть псевдомономолекулярным и определяется уравнением

$$a\omega = 2,3 \lg \frac{1}{1-y} - \beta y,$$

где a — константа скорости гетерогенной каталитической реакции в струе;

β — константа торможения, зависящая от свойств сырья и катализатора, а также условий опыта;

y — степень превращения исходного вещества в долях единицы;

ω — фиктивное время реагирования, равное $\frac{1}{v}$; v — объемная скорость подачи исходного вещества в зону катализа в молях на единицу объема реактора или в объемах на полезный объем аппарата в единицу времени.

Правильность этого уравнения была подтверждена расчетами и построением кривых $x-\omega$ для разных молекулярных концентраций водорода. Кривые почти сливаются между собой и весьма близки к получаемым при псевдомономолекулярном течении реакции.

Кажущиеся величины энергии активации E при гидрогенизации в паровой фазе над различными катализаторами различных продуктов колеблются в пределах 20,4—30,8 ккал, а температурные коэффициенты находятся в пределах 1,2—1,33. Следовательно, гидрогенизация в паровой фазе над расщепляющими катализаторами является типичным каталитическим процессом.

В свете современных представлений о каталитической поверхности наиболее вероятным является следующий механизм процесса. Молекулы углеводородов, адсорбируясь на поверхности кристаллической решетки катализатора, образуют неустойчивые адсорбционные комплексы, которые подвергаются различным превращениям.

Наиболее вероятными превращениями в этих условиях являются изомеризация и разложение с образованием новых соединений, имеющих более низкую температуру кипения. Наличие на поверхности катализатора адсорбированного водорода обеспечивает присоединение последнего по месту разрыва связи.

Реакции циклизации в этих условиях (температура реакции 380—450°, давление 300 ат, молибденовые и вольфрамовые катализаторы) будут занимать подчиненное место. Константы скорости расщепления различных видов сырья приводятся в табл. 58.

К сырью, поступающему для расщепления в паровой фазе, предъявляется ряд требований, в том числе:

- 1) сырье должно иметь четкий конец кипения, а именно: 325° в случае переработки угольного (и смоляного) сырья и 350° в случае переработки нефтяного сырья; анилиновая точка не должна быть ниже +50°; содержание фракций, кипящих до 200°, не должно превышать 2—3%;
- 2) сырье должно содержать не более 3 мг/л оснований;
- 3) сырье должно быть обязательно предварительно осернено, если оно не содержит сернистых соединений, но подвергается переработке над сернистыми расщепляющими катализаторами.

Нечеткий конец кипения или повышение температуры кипения угольного сырья приводят к попаданию ряда органических соединений в сырье, которые отравляют катализатор расщепле-

Таблица 58

**Константы скорости расщепления различных видов сырья
над катализатором WS₂**

(по Д. И. Орочко)

Наименование углеводородов	Константа скорости процесса при $\beta=1$ (приведено к 400°)
н-Гептан → низкокипящие углеводороды	0,0055 *
Изооктан → низкокипящие углеводороды	0,159 *
Парафиновые углеводороды с т. к. 260—320° → бензин с к. к. 180°	1,07 *
Декалин → бензин	1,18 *
Газойль с содержанием около 51% ароматических → бензин с к. к. 200°	0,121
Газойль с содержанием около 57% ароматических → бензин с к. к. 200°	0,209
Расщепление среднего масла → бензин с к. к. 180° (на промышленной установке)	0,39

* При подсчетах константы скорости процесса для этих видов сырья при 400° K_r условно принят равным 1,4.

ния. К таким соединениям относится, например, карбазол, кипящий при 354°.

Как показали исследования Ф. Штица, карбазол плохо гидрируется над катализатором предварительного гидрирования и резко снижает активность катализатора расщепления. Добавка карбазола даже в количестве 0,3% к маслу, полученному после ступени предварительного гидрирования, уже в течение нескольких часов работы катализатора расщепления вызывает заметное снижение его активности. Поэтому наивысший конец кипения, который может быть установлен для угольных и смоляных видов сырья, 325°.

Азотистые соединения, находящиеся в масле в виде первичных и вторичных аминов, аминофенолов, третичных аминов и гетероциклических соединений оказывают отрицательное влияние на катализатор расщепления (WS₂ на активной алюмосиликатной глине), снижая его активность.

Установлено, что при содержании в сырье для ступени расщепления, работающей под давлением 300 ат, около 20 мг оснований на 1 л сырья необходимо для сохранения той же глубины расщепления несколько поднять температуру, а содержание ~100 мг оснований на 1 л сырья полностью дезактивирует ка-

тализатор. При кратковременной работе катализатора на сырье с повышенным содержанием оснований можно еще восстановить активность катализатора, переведя его на работу с сырьем, не содержащим азотистых соединений. Тогда через некоторый промежуток времени активность катализатора восстанавливается и может быть вновь установлена та же температура, при которой катализатор работал раньше.

Фенолы (фенол, о-крезол, смеси фенолов среднего масла), добавленные в количестве до 1% к сырью, поступающему на расщепление, не оказывают отрицательного влияния на активность катализатора (если эти фенолы не содержат органических оснований). Добавление к сырью фенолов, выделенных из угольного среднего масла и содержащих некоторое количество пиридиновых оснований, вызвало резкое снижение активности катализатора. Повидимому, фенолы как таковые не оказывают отрицательного влияния на активность катализатора расщепления, но при значительном их содержании они легко связываются с основаниями. Очевидно, поэтому установлено требование о минимальном содержании фенолов в сырье не более 0,02%.

Если процессу расщепления подвергать сырье, не содержащее сернистых соединений и предварительно не осерненное, то заметное снижение активности расщепляющего катализатора наблюдается только через 84 часа, а через 156 час. от начала работы на неосерненном сырье плотность гидрогенизата возрастает на 0,030.

Для того чтобы восстановить активность катализатора, необходимо перейти на подачу осерненного сырья. Активность в этом случае восстанавливается только через 255 час. Необходимое содержание серы в сырье, поступающем на расщепление, должно быть около 0,3%.

Получаемые в фазе расщепления бензины содержат в основном алканы и цикланы; содержание ароматических углеводородов невысокое.

Получение бензина с более высоким содержанием ароматических углеводородов возможно лишь при осуществлении процесса расщепления при 500—540°. При этих температурах происходит дегидрирование гидропроизводных и равновесие сдвигается в сторону накопления ароматических углеводородов. Как показали расчеты, при парциальном давлении водорода около 140 ат уже при 500° 1,2,4-триметилциклогексан на 86% превращается в псевдокумол. Однако для дегидрирования циклогексана метилциклогексана соответственно в бензол и толуол на 60—80% температура должна быть поднята до 530—540°. Поэтому бензины, полученные при гидрогенизации в паровой фазе при 500—540°, содержат более высокий процент ароматических углеводородов. Очевидно, что при отборе от дистиллата, полученного при высокой температуре, бензина с к. к. 175—180°

октановое число последнего будет на 4—6 единиц больше, чем октановое число бензина с к. к. 150—160°.

Однако применение столь высоких температур при давлениях 200—300 ат вызывает большие трудности в части изготовления специальных сталей для оборудования. Поэтому от применения высоких температур при парофазной гидрогенизации отказались и стадию получения ароматизированного бензина вынесли в самостоятельный агрегат, который работает при низких парциальных давлениях водорода и высоких температурах. При этом происходит ароматизация бензина за счет реакции дегидрирования гидропроизводных и частичной циклизации алканов.

В отличие от жидкофазной гидрогенизации при расщеплении не имеет места тормозящее влияние водорода на распад углеводородов. При 540° в присутствии окисного катализатора изменение относительной молярной концентрации водорода с 7,5 до 18,8 сопровождается ростом константы скорости образования бензина K_1 с 4,2 до 7,3. При этом плотность бензина понижается с 0,738 до 0,721, а содержание в нем алкенов и ароматических углеводородов понижается с 18,0 до 11,5%.

Следовательно, увеличение парциального давления водорода при парофазной гидрогенизации над активными катализаторами увеличивает скорость разложения углеводородов, причем сохраняется достаточная глубина гидрирования алкенов. Процесс расщепления в паровой фазе может проводиться при давлениях 200, 300 и 700 ат и температурах от 380 до 550° в присутствии активных катализаторов.

К катализаторам, представляющим практическую ценность для процесса расщепления в паровой фазе, должны быть отнесены соединения молибдена и вольфрама с различными добавками, высаженные на активированной природной алюмосиликатной глине.

Сопоставление активности различных катализаторов по их способности расщеплять креозотовое среднее масло на бензин представляет известный практический интерес (табл. 59).

Производительность чистого сернистого вольфрама при расщеплении этого масла на 15% меньше, чем производительность сернистого вольфрама, высаженного на алюмосиликатной глине.

Для катализаторов — сернистый вольфрам на носителе — требуется предварительное гидрирование сырья. По групповому составу бензина выделяется катализатор WS_2 на носителе, если пропускать над ним сырье, не подвергнутое предварительному гидрированию. Как показывают результаты анализа бензина, полученного над последним катализатором, содержание ароматических углеводородов очень высоко, вследствие чего возрастает и октановое число бензина. Однако, как уже отмечалось,

Таблица 59

**Результаты парофазной гидрогенизации креозотового масла
на бензин над различными катализаторами
(по Гордону)**

Показатели	Процесс расщепления		
	одноступенчатый над WS_2 (чистый)	двухступенчатый с предварительным гидрированием над WS_2 и расщеплением над WS_2 , высаженным на носителе ¹	одноступенчатый процесс над катализатором WS_2 , высаженным на носителе ¹
Получаемый продукт	Бензин с содержанием фракций, кипящих до 100°, — 45°/о	Бензин с содержанием фракций, кипящих до 100°, — 45°/о	
Производительность по сырью, $m^3/час$	1,1	1,3	
Производительность по бензину, $m^3/час$	0,59	0,85	
Подача циркуляционного газа к сырью, $m^3/т$	2000	1600	
Подача холодного газа к сырью, $m^3/т$	1700	900	
Концентрация водорода во входящем газе, % объемн.	85,0	83,0	
Давление в колонне, $ат$	256	256	
Средняя температура реакции в катализаторной зоне, °C	420	400	
Превращение сырья, %	54	65	
Выход бензина, % от превращенного масла (без C_4)	86,5	88,5	
Выход бутана, % от превращенного масла	3,5	3,5	
Суммарный выход, %	90,0	92,0	
Выход газа, % от превращенного масла	16,8	14,5	
Водород, вступивший в реакцию, % от превращенного масла	8,4	8,5	
Октановое число бензина из креозотового масла, определенное по методу CFR	68	75	80
Состав бензина, % объемн.:			
ароматические углеводороды	3,0	7,0	43,0
цикланы	50,0	54,0	33,0
изоалканы	31,0	33,0	7,0
алканы	16,0	6,0	14,0
алкены	0,0	0,0	3,0

¹ Природная алюмосиликатная глина.

применение сырья, не прошедшего предварительного гидрирования, сильно уменьшает срок службы этого катализатора.

Основные требования, предъявляемые к катализаторам, таковы: 1) высокая активность, 2) устойчивость при длительной работе и 3) малая чувствительность к ядам.

На химическом составе бензина, получаемого при парофазной гидрогенизации, сказывается характер исходного сырья.

Дестиллаты с большим содержанием алканов дают бензины, содержащие в основном алканы, дестиллаты, в состав которых входят циклические углеводороды, дают бензины, содержащие цикланы и ароматические углеводороды.

Аналогичная картина наблюдается и для угольного сырья. Дестиллатные фракции, полученные из богхедов, дают бензины с большим содержанием алканов, а дестиллатные фракции, полученные из каменных углей, — бензины с повышенным содержанием цикланов и ароматических углеводородов.

Бензины, полученные из парафинистого сырья, имеют более низкие октановые числа (50—58), чем бензины, полученные из дестиллатов, содержащих цикланы и ароматические углеводороды (67—72).

Получение из указанных обоих видов сырья ароматизированного бензина почти аналогичного химического состава возможно при дальнейшей обработке бензинов гидрогенизации над специальными ароматизирующими катализаторами. Такая обработка позволяет получить из бензина любого химического состава бензин с содержанием до 50% ароматических углеводородов. Одновременно при этой обработке получают углеводородные газы.

ПАРОФАЗНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ, ЕЕ ПУСК, РАБОТА И ОСТАНОВКА

Предварительное гидрирование. Блок предварительного гидрирования обычно состоит из трех колонн, каждая высотой 18 м и внутренним диаметром 1 м*, одной трубчатой печи для нагрева сырья, обогреваемой газом или снабженной электрообогревом, двух теплообменников, холодильника, сепаратора для жидкого продукта, жидкостных и циркуляционных (газовых) насосов.

Газовая циркуляция блоков должна быть самостоятельной.

Колонны предварительного гидрирования загружаются таблетированным катализатором в количестве около 8 м³, находящимся в специальных контейнерах, которые последовательно (друг на друга) опускаются в колонну. Емкость каждого контейнера 1,0—1,15 м³ таблетированного катализатора. Таблетки имеют диаметр 9—10 мм и высоту 9—10 мм.

* При меньших размерах колонн блок может состоять из четырех колонн.

Нижний контейнер опускается на опорную решетку, находящуюся над конусной защитной гильзой выходной части колонны. Обечайки контейнеров образуют защитную гильзу футеровки корпуса колонны. Между собой обечайки соединяются при помощи специальных уплотняющих устройств. Холодный водород поступает через верхнюю крышку колонны, проходит по трубкам, проложенным в слое футеровки, и вводится между секциями загрузки в 5—6 точках, расположенных на различной высоте колонны.

Кроме того, имеется ввод холодного газа между трубчатой печью и первой колонной. При загрузке принимаются меры предосторожности, чтобы воспрепятствовать самовозгоранию катализатора¹. После этого колонну закрывают и продувают азотом сначала сверху вниз, а затем снизу вверх. Такая продувка необходима для удаления катализаторной пыли. После окончательной сборки всего блока его продувают азотом и производят испытание на герметичность азотом путем повышения давления до 300 ат. Блок считается пригодным к работе, если падение давления не превышает 5 ат в час.

В случае обнаружения утечек газа устранять их надо так, как это описано для блока жидкофазной гидрогенизации. При отсутствии утечек газа сбрасывают постепенно давление азота², вынимают поставленные на время испытания (там, где это требуется) заглушки, продувают азотом те участки, которые из-за заглушек не были продуты, и постепенно подают в систему циркуляционный газ. Циркуляционный газ для подъема давления должен подаваться осторожно, так как свежезагруженный сернистый вольфрам при соприкосновении с водородом разогревается, а при интенсивном повышении температуры происходит растрескивание катализатора. По отдельным данным допустимый предел повышения температуры катализатора около 90°. В среднем для свежезагруженного катализатора время, потребное для подъема давления, распределяется следующим образом:

От 1 до 30 ат	около 2 часов
" 30 " 100 "	1,5 "
" 100 " 300 "	от 2 до 2,5 "

После поднятия давления включают нагрев трубчатой печи. Скорость повышения температуры до 220° составляет 20° в час и до 300° — по 16° в час. По достижении температуры 300° скорость нагрева снижают до 10° в час. При этой скорости нагрева температуру в трубчатой печи повышают до 360° и подают

¹ Обычно загрузка производится в токе инертного газа.

² Резкого сброса давления в блоках второй и третьей ступеней производить нельзя (за исключением аварийных случаев) во избежание разрушения таблеток катализатора.

сырье в первую камеру. Первоначальная подача сырья составляет около $0,02 \text{ м}^3$ сырья на 1 м^3 катализатора в час; подачу постепенно увеличивают до $0,1 \text{ м}^3$ сырья на 1 м^3 катализатора в час, а затем производительность блока доводят до нормальной.

Как только в блок начинают подавать сырье, сейчас же включают подачу воды в холодный теплообменник и в различные участки всасывающей стороны циркуляционной системы. Подача воды необходима, чтобы избежать образования пробок вследствие возможного выделения углекислого аммония, кислого углекислого аммония, сернистого аммония и т. п. Эти соли легко выпадают при снижении температуры, что обычно имеет место во втором теплообменнике. Туда специально подается при нормальной эксплуатации $0,3\text{—}0,5 \text{ м}^3/\text{час}$ воды.

Показателями качественного проведения процесса предварительного гидрирования является содержание в гидрогенизате не более $0,1\%$ фенолов и 3 мг/л азотистых веществ (оснований). Глубина гидрирования определяется анилиновой точкой, которая после отгонки бензина от гидрогенизата не должна быть ниже $+50^\circ$. Так как основной реакцией является гидрирование, то при надлежащей конструкции теплообменников, обеспечивающих достаточно полное использование тепла, при наличии активного катализатора в колоннах и при работе с повышающейся температурой от колонны к колонне процесс предварительного гидрирования может быть автотермичным.

Блок предварительного гидрирования обычно состоит из трех колонн, хотя применение четырехколонных блоков было бы предпочтительнее. Необходимость применения трех колонн в блоке вызывается только гидродинамическими соображениями (большой поддув холодного водорода для снятия тепла реакции вызывает большие потери напора).

Сырье, поступающее на предварительное гидрирование, должно иметь, как было указано ранее, четкий конец кипения. В случае применения сырья, богатого водородом (нефтяные дестиллаты), конец кипения может быть поднят до 350° ; в случае применения сырья, бедного водородом (дестиллаты каменноугольных смол, широкая фракция, полученная при гидрогенизации углей, смол и т. п.), конец кипения должен быть около $320\text{—}325^\circ$.

Сырье не должно содержать твердых примесей, как нерастворимых, так и растворимых. Растворимые примеси появляются в сырье при переработке дестиллатов, богатых фенолами, так как кислые вещества растворяют железо. Поэтому нужно избегать длительного хранения в емкостях средних масел, содержащих фенолы.

При работе блока парофазной гидрогенизации необходимо учитывать особенность применяемых сернистых катализаторов — снижение их активности в случае применения для процессов

предварительного гидрирования или расщепления сырья, не содержащего серы. Поэтому во избежание снижения активности катализатора должно применяться сырье, содержащее 0,3—0,4% серы.

В случае переработки сырья с меньшим содержанием серы необходимо предварительное осернение его сероводородом. Для этого сырье пропускают через башни, в которые подается сероводород, до тех пор, пока содержание серы в масле достигнет 0,3—0,4%. Можно также производить осернение, пропуская сырье при 40—60° через башни, загруженные серой¹.

Для предварительного гидрирования буроугольных масел можно применять давление 200 ат, но при этом температура реакции должна быть повышена и срок службы контакта уменьшается; поэтому целесообразнее применять давление 300 ат. Для масел, получаемых из каменноугольных смол, необходимо применять давление 300 ат.

В начале работы температура на катализаторе держится на уровне 360°, а затем по мере «усталости» катализатора температура постепенно повышается до 445—450°. Продолжительность работы катализатора для предварительного гидрирования около 1—2 лет и зависит от качества сырья, подаваемого на переработку, и правильной эксплуатации блока. Попадание из добавляемого свежего водорода окиси углерода свыше 0,1% в циркуляционный газ вызывает выделение большого количества тепла вследствие протекания реакции метанирования. Нельзя допускать таких тепловых всплесков на поверхности катализатора.

Перепад давления в циркуляционной системе допускается до 40 ат, но обычно составляет около 30 ат, что вполне достаточно для обеспечения нормальной работы блока. Продукт гидрогенизации, собирающийся в наклонном сепараторе, дросселируется в емкость до давления 30 ат, а затем в емкость до давления 1 ат. Выделяющийся при первом дросселировании бедный газ собирается в газгольдер и поступает на очистку от сероводорода и далее в зависимости от технологической схемы завода идет на переработку.

Богатый газ, получаемый при дросселировании с 30 до 1 ат, проходит промывку водой, очистку и поступает на установку разделения.

Продукт гидрогенизации после дросселирования (сброса давления) поступает в емкость, откуда подается на дестилляционную установку для отгонки бензина и получения остатка, который направляется на переработку в блок расщепления. Если

¹ Башни для осернения серой имеют высоту 19 м. В башне помещены на трех полках три слоя измельченной серы; продукт для осернения подается сверху и выводится снизу.

при дистилляции отбирается автомобильный бензин, то конец кипения его может быть повышен, если же отбирается авиационный бензин, то конец кипения его должен быть не выше 160—165°.

В случае выпуска ароматизированного компонента авиабензина отбирается дистиллат с концом кипения 170° и этот бензин с дистилляционной установки собирается в отдельную емкость, откуда поступает на переработку в установку ароматизации.

Производительность блоков предварительного гидрирования по сырью колеблется и находится в прямой зависимости от качества перерабатываемого сырья и его конца кипения. Так, при переработке дистиллатов жидкофазной гидрогенизации бурого угля и буроугольной смолы производительность составляет 0,8 т/м³ час, а при переработке дистиллатов, получаемых при жидкофазной гидрогенизации каменного угля или дистиллатов нефти, характеризующихся более высоким концом кипения, производительность снижается на 20 %.

Соотношение между сырьем и циркуляционным газом различно и доходит до 2000 объемов (при нормальных условиях) газа на объем сырья в час. Количество холодного газа, подаваемого для снятия тепла реакции, находится в прямой зависимости от химического состава сырья и достигает от 50 до 100 % по отношению к циркуляционному газу.

Повышенная экзотермичность процесса в блоке предварительного гидрирования зависит от состава сырья, либо является следствием повышенного содержания окиси углерода, если таковая оказалась в техническом водороде. Поэтому расход газа для снятия тепла реакции может доходить до очень больших величин, например до 200 % от нормы. Нормальный расход водорода на блок распределяется следующим образом: на первую колонну подается до 27 %, на вторую и третью колонны по 30 % и между нагревателем и первой колонной около 13 %.

В табл. 60 приведены для сравнения данные по переработке сырья на двух заводах, показывающие основные параметры процесса, характеристику перерабатываемого сырья и получаемого гидрогенизата.

Обычно производительность при предварительном гидрировании дистиллатов, полученных в результате гидрогенизации каменных углей, достигает 0,6—0,65 т/м³ час. Выход гидрогенизата составляет 96—97 %, так как выход газа небольшой — 2—3 % от перерабатываемого углерода, введенного с сырьем.

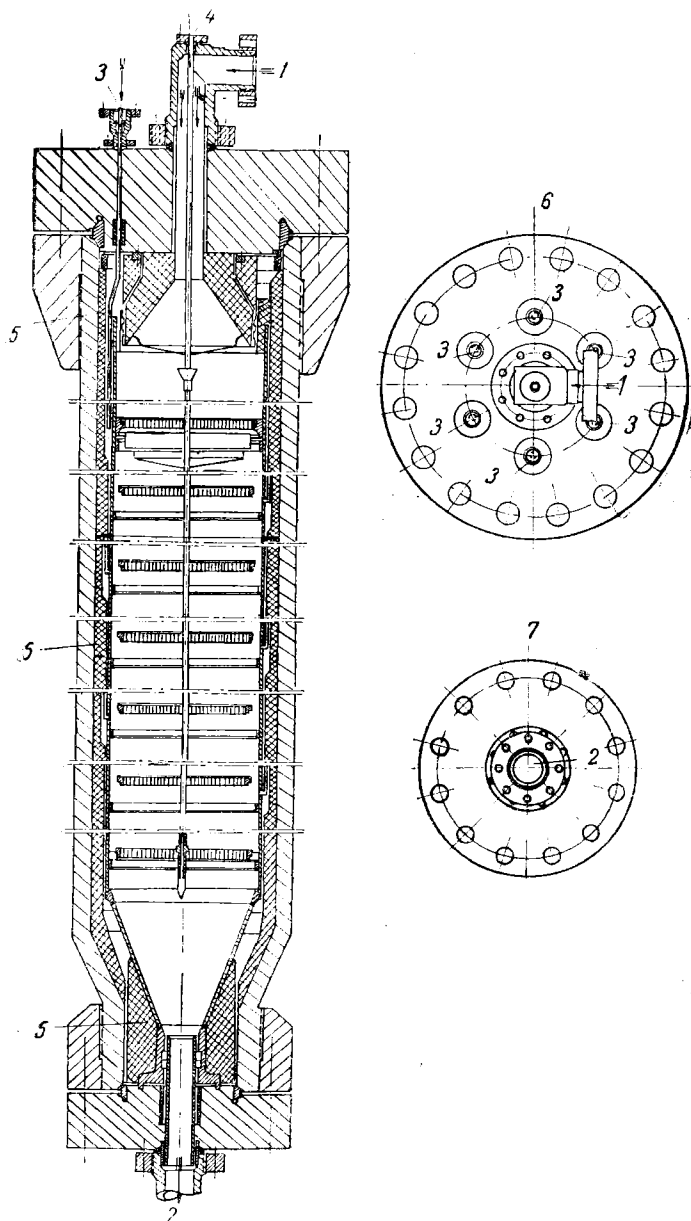
Пропускная способность блока по сырью различна и зависит от состава сырья. На блок требуется один циркуляционный насос производительностью 50 000 м³ газа в час и один жидкостной насос производительностью около 25 м³ сырья в час. К этим насосам необходимо иметь 50 %-ный резерв, а практически приходится ставить еще по одному насосу для каждого вида пода-

Таблица 60

Показатели предварительного гидрирования различных продуктов на заводах гидрогенизации

Показатели	Сырье	
	фракция, выкипающая до 325°, полученная при гидрогенизации каменного угля	фракция, выкипающая до 325°, полученная при гидрогенизации бурого угля и буроугольной смолы
Общее давление в системе, ат	300	230
Парциальное давление H_2 , ат	240	170
Расход водорода на свежий продукт, m^3/t	406,9	427
То же, %	3,62	3,28
Состав катализатора	WS_2	WS_2
Насыпной вес катализатора, t/m^3	2,4	2,4
Температура реакции, °C	360—440	355—445
Производительность, $m^3 \cdot m^{-3} \cdot ч^{-1}$	0,73	0,93
Производительность, $tm^{-3} \cdot ч^{-1}$	0,65	0,80
Общее количество подаваемого газа на 1 m^3 сырья (при нормальных условиях), $m^3/час$	2600—3200	1700—1900
В том числе циркуляционного газа на 1 m^3 сырья, $m^3/час$	1700—2000	900—950
В том числе холодного газа для снятия тепла реакции на 1 m^3 сырья, $m^3/час$	900—1200	800—950

Характеристика сырья и гидрогенизата	Сырье	Гидрогенизат	Сырье	Гидрогенизат
Плотность	0,894	0,807	0,868	0,798
Н. к., °C	67	71	—	—
Выкипает при температуре, °C				
10% объемн.	142	114	130	117
20% "	178	137	165	145
40% "	227	178	215	182
60% "	268	220	255	230
80% "	305	269	295	275
95% "	337	316	320	290
к. к., °C	344 (98,0%)	328 (98,0%)	325 (99,0%)	325 (98,0%)
остаток + потери, %	2,0	2,0	1,0	2,0
Содержание, %:				
кислых веществ	10,5	0,01	8,64	0,01
C	87,0	—	—	—
H	11,0	—	—	—
O	1,3	—	—	—
N	0,47	—	—	—
S	0,23	—	—	—
Анилиновая точка, °C	—	56,4	—	—
Выход гидрогенизата, %	—	97,0	—	96,5



Фиг. 34. Колонна парофазной гидрогенизации.

1 — вход продукта; 2 — выход продукта; 3 — вход холодного газа; 4 — карман для термомпары; 5 — диатомитовая изоляция; 6 — верхняя крышка; 7 — нижняя крышка.

ваемого продукта. На больших заводах этот резерв может быть снижен до 20—25 %.

Расщепление. Блок расщепления состоит из трех теплообменников, трубчатой печи, четырех колонн, холодильника, сепаратора и емкости для дросселирования гидрогенизата из сепаратора. Блоки расщепления имеют свои отдельные циркуляционные и сырьевые насосы.

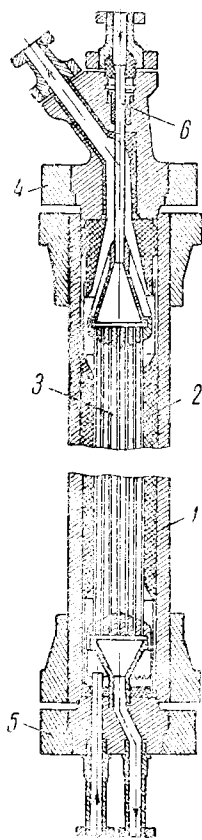
Обычно реакционные колонны (фиг. 34) имеют высоту 18 м и диаметр 1 м, внутри изолированы диатомитом. Иногда ставятся колонны высотой 12 м и диаметром 1,2 м. В колонне имеются специальные устройства, куда загружают катализатор (диаметр зерен 9 мм). Карман для термопар диаметром 24/33 мм проходит через центр колонны. Холодный водород подается под каждый контейнер с катализатором, для чего предусмотрены специальные подводы водорода.

Для использования тепла реакции служат трубчатые теплообменники. Общий вид трубчатого теплообменника на одном из действующих гидрогенизационных заводов приведен на фиг. 35. Этот теплообменник состоит из стального, изолированного внутри диатомитом корпуса (толщина изоляции 30 мм), в который вставлена трубчатка из труб диаметром 14/23 мм. Трубчатка жестко прикрепляется к нижней головке, а устройство в верхней головке компенсирующего сальника для подводящей трубы обеспечивает возможность температурных деформаций. Продукт, снимающий тепло, поступает снизу и поднимается вверх, а конденсат, отдающий тепло, идет сверху вниз.

Поверхность нагрева трубчатой печи, состоящей из ребристых труб, различна и составляет около 2000—2500 м². Температура в камере сгорания печи 1200°, в камере смешения 625°. Производительность газодувки 50 000—100 000 м³/час газа.

Для парофазной гидрогенизации устанавливают циркуляционные газовые насосы, рассчитанные на давление до 325 ат, с перепадом 42 ат и подачей до 72 000 м³/час газа. Мощность моторов 550 квт.

Для подачи продукта служат насосы производительностью около 25 м³/час при давлении до 325 ат. Применяются насосы и меньшей производительности — до 6 м³/час.

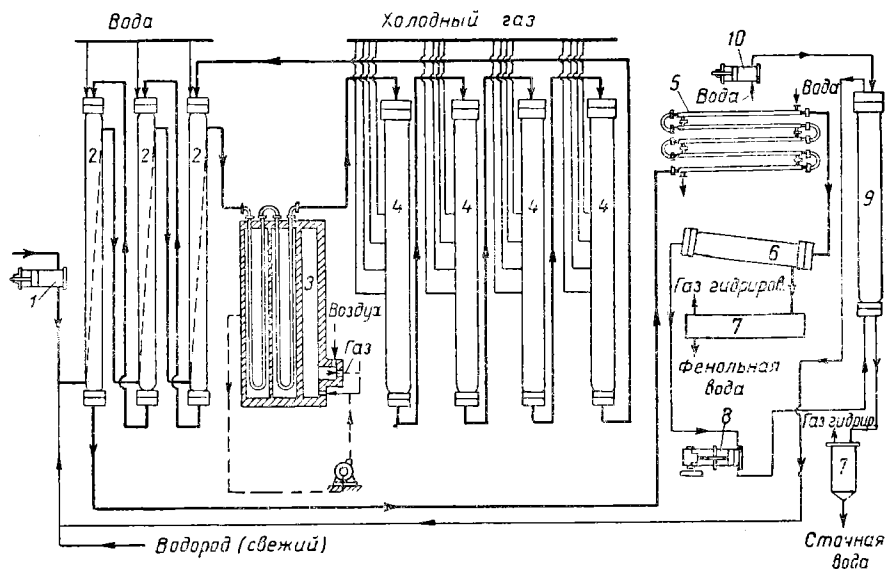


Фиг. 35. Трубчатый теплообменник.

1 — корпус; 2 — изоляция; 3 — трубчатка; 4 — верхняя крышка; 5 — нижняя крышка; 6 — сальниковое уплотнение.

Сырьем для расщепления в паровой фазе служат:

а) среднее масло предварительного гидрирования после отгона из него бензина на отдельной дестилляционной установке; это среднее масло поступает на склад промежуточных продуктов, откуда оно подается в емкость при блоке паровфазной гидрогенизации;



Фиг. 36. Схема блока расщепления.

1 — сырьевой насос; 2 — теплообменники; 3 — трубчатая печь; 4 — реакторы (колонны); 5 — холодильник; 6 — сепаратор; 7 — емкости сброса давления; 8 — циркуляционный насос; 9 — промыватель; 10 — насос.

б) остаток после разгонки на дестилляционной установке гидрогенизата, полученного в процессе расщепления в паровой фазе; этот остаток, называемый возвратным маслом, подается в емкость на смешение со средним маслом предварительного гидрирования, после чего смесь масел, пройдя предварительно счетчик для замера сырья, башню для насыщения серой или сероводородом и фильтр (под давлением 2—3 ат), подается к жидкостным насосам высокого давления.

На случай выхода из строя счетчиков, башни для насыщения серой или фильтров должны быть предусмотрены соответствующие обводные линии.

Сырье по выходе из насоса 1 смешивается с циркуляционным газом. Эта смесь поступает в последовательно расположенные теплообменники 2 (фиг. 36), где нагревается за счет пара-газа, идущего из колонн 4, и далее в трубчатую печь 3 с газовым нагревом или электронагревом. Из трубчатой печи сырье

в парообразном состоянии вместе с циркуляционным газом поступает в четыре последовательно расположенные колонны 4, заполненные катализатором WS_2 , высаженным на носителе. Смесь паров из колонн направляется в теплообменники 2 в обратной последовательности и отдает тепло поступающему сырью. Затем продукты направляются для охлаждения в холодильник высокого давления 5 и далее в наклонно расположенный сепаратор 6. В последнем собираются жидкие продукты, а газ, освободившись от жидкости, пройдя отбойники, поступает на прием циркуляционных насосов 8 и далее на промывку водой в промыватель 9; вода подается насосом 10. В линию циркуляционного газа поступает свежий водород. Жидкие продукты из сепаратора, находящиеся под давлением 300 ат, дросселируются в емкость 7 до давления 30 ат. В емкости отделяется бедный газ, а жидкий продукт из емкости под давлением 30 ат дросселируется в емкость до давления 1 ат; при этом отделяется богатый газ. Получаемый гидрогенизат поступает на склад промежуточных продуктов, откуда поступает на дистилляционную установку при блоке расщепления для отгонки бензина. Отработанная вода из промывателя 9 дросселируется в емкость 7, где отделяются растворенные газы.

Бензины, полученные с обеих ступеней парофазной гидрогенизации, промывают слабым раствором щелочи и водой, после чего они поступают на стабилизацию для отделения растворенных газов и затем на склад готовой продукции. Со склада готовой продукции бензин поступает на смесительную станцию для приготовления разных сортов товарного бензина.

В процессе расщепления, так же как и при предварительном гидрировании, в теплообменники подается промывная вода во избежание образования солевых пробок.

Температура реакции в блоках бензинирования (расщепления) поддерживается в пределах 360—460°. По мере «уставания» катализатора температуру постепенно повышают. При правильной эксплуатации блока через 2—3 года температура достигает 460°, после чего катализатор подлежит замене.

Так как катализатор, кроме расщепляющего, оказывает и изомеризирующее действие, то бензины имеют более высокое октановое число, а бутаны, содержащиеся в газах гидрогенизации, состоят на 70% из изобутана.

Производительность по конечному продукту одного блока расщепления составляет 16 т автобензина или 14,45 т авиабензина в час.

Сравнительные данные по расщеплению различных продуктов на заводах гидрогенизации приводятся в табл. 61.

В блоке расщепления температура от колонны к колонне, начиная с первой колонны, должна на несколько градусов увеличиваться. Экзотермичность процесса невелика, так как происхо-

Таблица 61

Сравнительные данные по расщеплению различных продуктов на действующих заводах

Показатели	Сырье	
	каменный уголь	бурый уголь и буроугольная смола
	среднее масло предварительного гидрирования с возвратным маслом	среднее масло предварительного гидрирования с возвратным маслом
Общее давление в системе, ат	300	230—250
Парциальное давление H_2 , ат	240	170—200
Расход водорода на свежее сырье, m^3/m	258,3	—
То же, %	2,3	—
Состав катализатора	10% WS_2 на носителе	10% WS_2 на носителе
Насыпной вес катализатора, m/m^3	0,86	0,86
Температура реакции, °C	360—460	—
Производительность, $m^3 m^{-3} ч^{-1}$	1,2	1,2
То же, $mm^{-3} ч^{-1}$	~1	~1
Общее количество подаваемого газа на 1 m^3 сырья (при нормальных условиях), $m^3 ч^{-1}$	1100	До 1000
В том числе циркуляционного газа на 1 m^3 сырья (при нормальных условиях), $m^3 ч^{-1}$	800	650—800
В том числе холодного газа для снятия тепла реакции на 1 m^3 сырья (при нормальных условиях), $m^3/час$	300	350—200

Характеристика сырья	Сырье	Гидро- генизат	Сырье	Гидро- генизат
Плотность	0,831	0,738	0,819	0,755
Н. к., °C	159	34	—	—
Выкипает при темпе- ратуре, °C:				
10% объемн.	176	62	205	75
20%	188	76	225	100
40%	209	107	245	135
60%	233	144	260	180
80%	269	186	282	230
95%	314	260	300	275
к. к., °C	328—98%	—	320—98%	308—97%
Остаток + потери, %	2,0	5,0	2,0	3,0

Продолжение табл. 6

Характеристика сырья	Сырье	Гидро- генизат	Сырье	Гидро- генизат
Содержание, г/л:				
кислых веществ . . .	$> 0,01$	—	—	—
оснований	Следы	—	—	—
Анилиновая точка, °C	60,2	56,7	—	—
Содержание, %:				
С	86,2	—	—	—
Н	13,7	—	—	—

дят и расщепление и гидрирование. Нормальный расход холодного газа составляет до $350 \text{ м}^3/\text{час}$, т. е. около 38% холодного газа от всего циркуляционного газа подводится в колонны. В случае необходимости максимальная подача холодного газа может доходить до $4000 \text{ м}^3/\text{час}$. Ввод холодного газа, кроме колонн, предусмотрен также между трубчатой печью и первой колонной, между колоннами и после последней колонны. Соотношение между сырьем и возвратным маслом зависит от перерабатываемого сырья, условий процесса и выпускаемых конечных продуктов.

При работе на буроугольном сырье под давлением 230 ат и выпуске автобензина соотношение между сырьем и возвратным маслом около 56 : 44, при выпуске авиабензина около 68 : 32; при работе под давлением 300 ат на каменноугольных продуктах это соотношение равно 70 : 30.

Выход газа при расщеплении с целью получения автобензина с к. к. 190° составляет около 10—12%, а при получении авиабензина с к. к. 150° около 16—20%.

Следует остановиться на перспективах повышения давления ступени расщепления до 700 ат. Повышение давления позволяет отказаться от ступени предварительного гидрирования и перерабатывать дестиллатное сырье жидкофазной гидрогенизации непосредственно в блоках расщепления. Целесообразность этого должна решаться для каждого отдельного случая. Судя по имеющимся в литературе отдельным данным, применение при расщеплении давления в 700 ат позволяет при соответствующих катализаторах получать бензин в 3—4 раза более ароматизированный, чем при гидрогенизации под давлением 300 ат.

Катализаторами при расщеплении под давлением 700 ат служили сернистый вольфрам, высаженный на активированной алюмосиликатной глине (с соотношением 10 : 90), и катализатор, состоящий из Mo—Cr—Zn , осерненный и высаженный на активированной алюмосиликатной глине (примерный состав: 0,6% $\text{Mo} + 2\% \text{Cr} + 5\% \text{Zn} + \text{носитель}$). Этот катализатор вос-

становивается водородом при 350° в течение 4 час. Установлено, что увеличение содержания хрома в катализаторе приводит к увеличению глубины расщепления, а увеличение содержания молибдена — к увеличению глубины гидрирования.

При работе на этом катализаторе под давлением 700 ат при температуре около 480° на сырье широкой фракции, получаемой при жидкофазной гидрогенизации, с пропускной способностью единицы реакционного объема $0,8 \text{ т м}^{-3} \text{ ч}^{-1}$ глубина превращения составляла около 40%. В получаемом бензине с к. к. 150—160° содержалось около 50—60% ароматических углеводородов.

Неполадки и аварии, которые могут иметь место при парофазной гидрогенизации, разнообразны. Несмотря на то, что все агрегаты блоков снабжены указывающими и регистрирующими приборами, отмечающими температуру и давление, сепараторы снабжены указателями уровня, все же происходят отдельные неполадки и аварии, которые можно разделить на две категории: аварии общего порядка и аварии, имеющие местное значение.

К первой категории аварий следует отнести следующие.

1. Прекращение подачи электроэнергии. В этом случае быстро выключают все агрегаты, работающие с электроприводом, блоки отключают от циркуляции путем закрытия вентилей на напорной и всасывающей сторонах, прекращают подачу сырья, а продукт из блоков дросселируется.

2. Большие пропуски в аппаратуре и коммуникациях, угрожающие возникновением пожара. В этом случае выключают подачу сырья и воды, отключают циркуляцию и продукт реакции сбрасывают в аварийную емкость. При пуске блока рекомендуется вновь продуть его азотом.

3. Большое тепловыделение в блоке, угрожающее резким подъемом температуры. При этом немедленно прекращают подачу сырья, блок отъединяют от циркуляции с всасывающей и напорной сторон и продукт дросселируют в аварийную емкость, контролируя температуру в блоке.

4. Прекращение подачи топливного газа в трубчатую печь. При этом немедленно выключают горелки, и если нет возможности вести процесс автотермично, то отключают подачу сырья.

5. Переполнение гидрогенизатором сепаратора, могущее привести к остановке всего блока из-за попадания жидкости в циркуляционную систему. В этом случае отключают подачу сырья и принимают меры к удалению жидкости из циркуляционной системы, предварительно отключив ее.

К авариям, имеющим местное значение и заслуживающим рассмотрения, следует отнести выход из строя циркуляционного насоса; в этом случае включают резервный циркуляционный насос, а остановленный насос отъединяют от системы и ставят в ремонт.

При выходе из строя жидкостных насосов необходимо температуру в колоннах снизить до 360° , сохранив циркуляцию газа. Если засорились фильтры, вышли из строя счетчики, опорожнилась емкость для осернения и т. п., то в этих случаях продукт на короткий срок может быть пропущен по обводным линиям, которые должны быть обязательно предусмотрены при монтаже блока.

При необходимости остановки блока на ремонт постепенно прекращают подачу сырья, снижая в течение первых пяти часов производительность, а затем в течение последующих двух часов совсем прекращают подачу сырья, после чего снижают температуру в блоке в течение трех часов до 360° , увеличивая подачу циркуляционного газа на 25—30%.

Дросселируют продукт и температуру блока медленно, по $10\text{--}12^{\circ}$ в час, снижают до 300° , после чего дальнейшее снижение температуры до 75° производится со скоростью 25° в час. Затем блок отъединяют от циркуляции, сбрасывают давление и продувают азотом до тех пор, пока анализом не будет установлено содержание в газе менее 4% горючих. Колонны отключают от системы и во избежание самовозгорания катализатора оставляют под давлением 2—3 ат азота.

При остановке блока особое внимание надо обратить на катализатор; необходимо, чтобы катализатор при остановке блока был хорошо «высушен», т. е. чтобы на него не попало сырье. Для этого рекомендуется при остановке блока в течение двух часов пропускать циркуляционный газ при 350° .

При гидрогенизации угля и жидких продуктов в отдельных ступенях процесса требуются различные реакционные объемы. Наибольшими реакционными объемами характеризуется жидкофазная гидрогенизация, затем следует вторая ступень (предварительного гидрирования) и на последнем месте стоит третья ступень (расщепления).

Примерное соотношение реакционных объемов различных ступеней при гидрогенизации угля при условии, что реакционный объем третьей ступени (расщепления) принят равным единице, составит для ступени предварительного гидрирования 1,25, а для жидкофазной гидрогенизации 2,7.

ДЕСТИЛЛЯЦИЯ ГИДРОГЕНИЗАТА, ПРОМЫВКА И СТАБИЛИЗАЦИЯ БЕНЗИНА

Для каждой ступени гидрогенизации имеются самостоятельные дестилляционные установки, так как перегонка на одной дестилляционной установке продуктов, получаемых с различных ступеней процесса, приводит к загрязнению продукта и нарушению нормальной работы катализаторов. Так, например, если в блок расщепления поступит сырье, перегнанное на дестилля-

ционной установке, предназначенной для перегонки продуктов жидкофазной гидрогенизации, то катализатор быстро потеряет свою активность из-за отравления смолами и другими продуктами, которые растворяются в кипящей до 325° фракции при ее отгонке.

Дистилляционная установка для перегонки продуктов жидкофазной гидрогенизации имеет своей целью получение широкой фракции с к. к. 325° или 350° в зависимости от перерабатываемого сырья. В случае гидрогенизации жидкого сырья, например первичных смол, на этой же дистилляционной установке предварительно перегоняется и свежее сырье, причем отбирается широкая фракция с к. к. 325° или 350° для ступени предварительного гидрирования, а остаток, кипящий выше 325° или 350°, является сырьем для жидкофазной гидрогенизации.

Дистилляционные установки для гидрогенизаторов ступеней предварительного гидрирования и расщепления предназначены для получения из гидрогенизаторов бензинов с различным концом кипения (в зависимости от выпускаемого сорта бензина) и остатка.

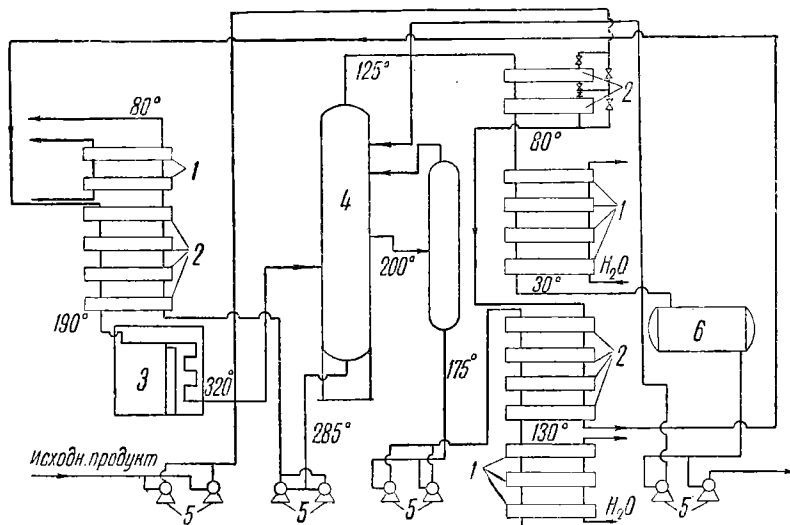
Дистилляционные установки состоят из трубчатой печи для нагрева сырья, ректификационных колонн для разделения сырья на фракции, теплообменников, холодильников, сепараторов и насосов.

Принципиальная схема одной из дистилляционных установок для перегонки продукта жидкофазной гидрогенизации приводится на фиг. 37. Гидрогенизатор насосом 5 прокачивается через ряд теплообменников 2, где сырье предварительно нагревается за счет тепла бензиновой фракции, фракций среднего масла и тяжелого масла. Затем нагретое до 190° сырье поступает в радиантно-конвекционную трубчатую печь 3. Из печи продукт, нагретый до температуры 320°, поступает в среднюю часть ректификационной колонны 4 (колпачкового типа). На всем пути до колонны продукт находится под давлением, которое постепенно снижается за счет сопротивления системы, и на выходе из печи оно составляет 7—9 ат. На входе продукта в колонну сбрасывается давление до 0,3—0,5 ат; при этом происходит испарение продукта и его охлаждение, в результате чего смесь разделяется на фракции бензина, среднего масла и тяжелого масла.

Пары бензиновой фракции выходят сверху колонны, проходят теплообменник и холодильник, и образовавшийся конденсат поступает в сепаратор 6, где от него отделяется вода, а бензин откачивается насосом в емкость; часть бензина возвращается на орошение колонны. Среднее масло при 200° отводится из ректификационной колонны на несколько тарелок выше ввода сырья и поступает во вспомогательную отпарную колонну, в нижнюю часть которой подается пар. Масло стекает по тарелкам отпарной колонны сверху вниз и по выходе из нее при помощи насосов прокачивается через теплообменник и холодильник и далее

поступает в промежуточные емкости. Пары воды и бензина отводятся из отпарной колонны сверху и поступают в основную ректификационную колонну (куда также подается водяной пар) и насосами прокачивается через теплообменники и холодильник, поступая затем на склад промежуточных продуктов.

Раздельный отбор бензина и среднего масла имеет своей целью обеспечить лучшее отстаивание бензина от воды и некоторое снижение расхода тепла на дистилляцию.



Фиг. 37. Схема дистилляционной установки для продуктов жидкофазной гидрогенизации.

1 — холодильники; 2 — теплообменники; 3 — трубчатая печь; 4 — ректификационная колонна; 5 — насосы; 6 — сепаратор.

Дистилляционные установки для продуктов парофазной гидрогенизации мало отличаются от описанной установки. Так как в этом случае на дистилляцию поступают более легкие продукты, то на ряде дистилляционных установок для продуктов парофазной гидрогенизации предусмотрены для подогрева сырья паровые трубчатые нагреватели. Кроме того, для разгрузки основной колонны от выделяющихся при нагреве растворенных газов на некоторых установках предусматривается подача выделяющихся легких паров и газов на отдельную вспомогательную колонну, которая обычно снабжена сверху парциальным конденсатором, обеспечивающим подачу орошения. Несконденсировавшаяся в парциальном конденсаторе парогазовая смесь поступает в газовый холодильник, где конденсируется легкий бензин, и далее в сепаратор, в котором бензин отделяется от воды и газа. Газ

отводится в сеть богатого газа, а вода направляется в емкость сточных вод. Конденсат из нижней части вспомогательной колонки при помощи сифона перетекает в основную колонну.

Получаемые при дистилляции гидрогенизата первой ступени продукты могут рассматриваться как промежуточные, так как тяжелое масло идет вновь в процесс в смеси со свежим сырьем, а широкая фракция поступает на ступень предварительного гидрирования.

Получаемые при дистилляции продуктов парофазной гидрогенизации бензины рассматриваются как конечные продукты. Эти бензины содержат около 0,1% сероводорода в пересчете на серу. Удаление сероводорода из бензинов производится щелочью. Вначале бензин в смесителе промывается 10—15%-ным раствором едкого натра (в отношении 1:0,05) и смесь поступает в емкость для отстаивания. Затем бензин откачивается из емкости насосом и поступает на промывку водой в отдельном смесителе. После отстоя от воды бензин поступает на стабилизацию.

К стабилизационной колонне бензин поступает под давлением, пройдя предварительно подогреватели. Наверху стабилизационной колонны температура около 50°, а внизу около 150°. В верхней части колонны отгоняется пропан и бутан, а бензин отводится снизу колонны и поступает в хранилище бензина. Выход пропан-бутана составляет около 10% от бензина ступени расщепления.

ПРИМЕР РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНЫХ ПОТОКОВ ПАРОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Принципиальная технологическая схема парофазной гидрогенизации предусматривает совместную переработку отмытой частично от фенолов широкой фракции гидрогенизата первой ступени и фракции до 325° полукоксовой смолы.

Необходимые для материальных расчетов исходные данные приведены ниже.

Исходные данные

1. Суммарное давление системы, ат 300
2. Парциальное давление водорода, ат 240
3. Температура в реакционных колоннах, °С 360—440
4. Объемная скорость, кг/л/час:

предварительного гидрирования	0,55
расщепления	0,70

5. Катализаторы:

предварительного гидрирования	WS ₂
расщепления	WS ₂ на носителе

6. Материальный баланс на 100 частей суммарной загрузки:

а) Предварительного гидрирования

Поступило		Получено	
1. Сырье	100,0	1. Гидрогенизат (без C_5) . . .	93,500
2. Водород 100%-ный	4,4	2. C_5	1,105
		3. Реакционная вода	2,680
		4. Газы	7,115
		В том числе:	
		NH_3	1,555
		H_2S	0,406
		C_1	0,423
		C_2	0,716
		C_3	2,122
		C_4	1,893
Всего . . .		Всего . . .	104,4

б) Расщепления

Поступило		Получено	
1. Рабочее сырье	100,0	1. Гидрогенизат (без C_5) . . .	87,00
2. Водород 100%-ный	2,0	2. C_5	3,65
		3. Газы	11,55
		В том числе:	
		C_1	0,049
		C_2	0,071
		C_3	2,760
		C_4	8,670
Всего . . .		Всего . . .	102,2

7. Концентрация бензина в % (без C_5) до 180°:

в гидрогенизатах предварительного гидрирования	30
расщепления	55

8. Количество циркуляционного газа в расчете на 1 т загрузки, $нм^3$ 2500

9. Промежуточное давление при сбросе давления в сепараторах, ат . 30

10. Коэффициенты растворимости в гидрогенизатах, $м^3/т ат$:

Таблица 62

Компоненты	H_2	CO/N_2	CO_2/H_2S	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Предварительного гидрирования	0,09%	0,157	3,0	0,6	2,17	5,06	13,86	17,00
Расщепления	0,153	0,255	5,747	0,958	7,342	11,494	30,651	37,00

11. Для упрощения расчетов принимаем циркуляцию, общую с раздельным сбросом давления с гидрогенизатов второй и третьей ступеней,

Процесс предварительного гидрирования проводится обычно без применения циркуляции остатка, т. е. «за один проход». В соответствии с этим для уточнения материального баланса оказывается достаточным провести расчеты по растворению газов и ступенчатому сбросу давления гидрогенизата с определением при этом равновесного парциального давления водорода и состава циркуляционного газа.

Значительно меньшее газообразование здесь дает возможность отказаться от специальной промывки циркуляционного газа; в этом случае компоненты газообразования и примеси технического водорода удаляются вместе с гидрогенизатом.

Если равновесное парциальное давление водорода все же оказывается ниже заданного, то можно повысить его до необходимого уровня путем сравнительно небольшого сброса циркуляционного газа, величина которого определяется подбором.

При общей циркуляции во второй и третьей ступенях (предварительное гидрирование и расщепление) в сбросе обычно нет необходимости, так как равновесная концентрация водорода в циркуляционном газе ступени расщепления получается выше необходимой, и смешение газов циркуляции ступеней предварительного гидрирования и расщепления обеспечивает необходимое содержание водорода в суммарном циркуляционном газе.

Процесс расщепления проводится с возвратным маслом, с полной переработкой свежего сырья на бензин. Приведенный в исходных данных баланс отнесен к загрузке, состоящей из свежего сырья и возвратного масла, соотношение между которыми определяется концентрацией бензина в гидрогенизате путем следующего расчета. Имеем:

$$\frac{1}{K} (100 + x) = 0,87 \cdot (100 + x) = z;$$

$$x = (1 - \alpha)z = (1 - 0,55)z,$$

где x — количество возвратного масла (фракции выше 180°);
 z — общее количество загрузки в расчете на 100 частей свежей загрузки;

α — доля бензина до 180° в гидрогенизате;

K — продуктовый фактор, показывающий расход сырья на 1 т гидрогенизата.

Решение этой системы уравнений дает

$$z = \frac{100}{K - (1 - \alpha)} = \frac{100}{1,15 - 0,45} = \frac{100}{0,7};$$

$$x = 0,45 \cdot \frac{100}{0,7}.$$

При известном соотношении свежего сырья и возвратного масла и заданной производительности по исходному свежему сырью производят соответствующий пересчет материального баланса. Для выполнения газовых расчетов ступени расщепления используются непосредственно данные материального баланса, приведенные в «исходных данных».

Методика газовых расчетов процесса паровфазной гидрогенизации остается такой же, как и при жидкофазной гидрогенизации. Газообразование пересчитывается на 1 т гидрогенизата, вносятся поправки на растворимость в воде и далее расчет ведется в табличной форме аналогично уже рассмотренному расчету при жидкофазной гидрогенизации.

При совместной циркуляции составляется сводный баланс обеих ступеней паровфазной гидрогенизации и дальнейший расчет ведется условно на 1 т гидрогенизата предварительного гидрирования, что дает возможность примерной оценки среднего равновесного состава объединенного газа циркуляции паровфазной гидрогенизации.

Пример расчета при совместной циркуляции приведен в табл. 63, 64 и 65. Пример расчета ступенчатого дросселирования не приводится ввиду его полной аналогии с расчетом при жидкофазной гидрогенизации.

Порядок расчета следующий: производится пересчет газообразования из приведенных выше «исходных данных» на 1 т соответствующего гидрогенизата, причем вносятся поправки на растворимость отдельных компонентов в воде. На основании полученных данных заполняются столбцы 2 и 3 табл. 63. Пользуясь величиной, показывающей, сколько тонн гидрогенизата расщепления приходится на 1 т гидрогенизата предварительного гидрирования, заполняют столбец 4. Сумма столбцов 2 и 4 дает столбец 5.

Пользуясь коэффициентами растворимости, приведенными в «исходных данных», и величиной γ , заполняют столбцы 6—10, причем $K=1+\gamma$ и $Ka_{\text{нн}}=1a_{\text{н.пг}}+\gamma a_{\text{н.б}}$ и коэффициент $a_{\text{нн}}$ представляет средний коэффициент растворимости, отнесенный к 1 т суммы гидрогенизатов.

После заполнения столбцов 11—14 табл. 63 заполняется табл. 64. Полученная в строке 9 величина парциального давления водорода, равная 246,5 ат, показывает, что при совместной циркуляции заданное давление обеспечивается с превышением.

Данные табл. 63 и 64 позволяют заполнить табл. 65, являющуюся по существу продолжением табл. 64. Дальнейший пересчет в весовые единицы и на 100 т исходной ОМУ не представляет затруднений.

Таблица 63

Расчет растворенных газов при совместной циркуляции (парофазная гидрогенизация)

Общее давление системы 300 ат

 $\gamma = 1,012$ · тонна гидрогенизата расщепления
тонна гидрогенизата предварительного гидрирования

Компоненты	Газообразование				A_K	b_K	$\alpha_K, \text{н.м}^3/\text{т ат}$				$\alpha_{KK}, \text{ст. (7+9)}$	$1/\alpha_{KK}$	$\frac{A_K}{\alpha_{KK}}$	$\frac{b_K}{\alpha_{KK}}$
	предварительное гидрогенирование, $\text{м}^3/\text{т}$	расщепление		$\alpha_K, \text{пр}$			α_K, δ	$\alpha_K, \delta\gamma$						
		$\text{м}^3/\text{т гидрогенизата}$	$\text{м}^3/\text{т гидрогенизата}$											
									4	3				
2	4	5	6	7	8	9	10	11			12	13	14	
H_2	-526,5	-286,2	-283,0	-812,7	0,9687	0,096	0,153	0,155	0,251	0,125	-8,01	-6582,9	7,759	
N_2	—	—	—	—	0,0137	0,157	0,255	0,258	0,415	0,2065	4,845	—	0,0663	
CO	—	—	—	—	0,0042	0,157	0,255	0,258	0,415	0,2065	4,845	—	0,0204	
CO_2	—	—	—	—	0,0028	3,0	5,747	5,807	8,807	4,38	0,228	—	0,301	
H_2S	2,97	1,02	1,01	3,99	—	3,0	5,747	5,807	8,807	4,38	0,228	0,91	—	
C_1	6,34	0,81	0,8	7,15	0,0106	0,6	0,978	0,97	1,57	0,781	1,281	9,16	0,0137	
C_2	5,72	0,61	0,6	6,33	—	2,17	7,342	7,43	9,6	4,778	0,2093	1,33	—	
C_3	11,56	16,39	16,2	27,95	—	5,06	11,494	11,62	16,68	8,30	0,1206	3,37	—	
C_4	7,82	38,85	38,4	46,67	—	13,86	30,651	31,05	44,91	22,34	0,0148	2,09	—	
C_5	3,68	13,17	13,02	16,85	—	17,00	37,00	37,43	54,43	27,06	0,037	0,62	—	
Σ	-488,41	-215,35	-212,97	-703,76	—	—	—	—	—	—	—	-6565,42	7,8595	
Σ	38,09	70,85	70,03	108,94	1,000	—	—	—	—	—	—	17,48	0,1005	

Таблица 64

Вспомогательная таблица к расчету растворенных газов (парофазная гидрогенизация)

№ п/п		Расчетные величины	№ п/п		Расчетные величины
1	P_K	603	7	$\sum \frac{b_K}{a_{KK}}$	7,8595
2	$\sum' \frac{A_K}{a_{KK}}$	17,48	8	$\sigma_1 = \text{строка (6:7)}$	61,8
3	Строка 1—2	585,52	9	$P_1 = \frac{\sigma_1}{a_K K}$	246,5
4	$b_1(1-2)$	567,3	10	$B_1 = \sigma_1 - A_1$	874,5
5	$-A_1 \sum' \frac{b_K}{a_{KK}}$	-81,68	11	B	902,8
6	Строка 4+5	485,62	12	$B - B_1$	28,3

Таблица 65

Подсчет растворенных газов

Компоненты	A_K	B_K	B_K	P_K	Растворено, m^3 на 1 m гидрогенизата		Состав газа, растворенного в гидрогенизате, %	
					предвар. гидрирование	расщепление	предвар. гидрирование	расщепление
H_2	-812,7	874,5	61,8	246,5	23,6	37,80	34,73	29,16
N_2	—	12,4	12,4	29,9	4,68	7,64	6,89	5,88
CO	—	3,8	3,8	9,2	1,44	2,34	2,12	1,80
CO_2	—	2,53	2,53	0,3	0,86	1,65	1,27	1,27
H_2S	3,99	—	3,99	0,45	1,36	2,60	2,00	2,01
C_1	7,15	9,57	16,72	10,39	6,39	10,22	9,42	7,88
C_2	—	—	6,33	0,66	1,43	4,85	2,10	3,74
C_3	—	—	27,95	1,69	8,48	19,36	12,5	14,84
C_4	—	—	16,67	1,04	14,41	31,93	21,22	24,58
C_5	—	—	16,85	0,31	5,26	11,46	7,75	8,84
$\sum$	-703,76	902,8	199,04	299,7	67,91	129,85	100,0	100,0
$\sum'$	108,94	28,3	137,24	—	—	—	—	—

ГЛАВА X

МАТЕРИАЛЬНЫЕ БАЛАНСЫ ПО РАЗЛИЧНЫМ СХЕМАМ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ

Целевыми продуктами переработки бурых и каменных углей, а также смол и нефтяных остатков методом гидрогенизации могут быть: а) авиабензин и дизельное топливо; б) автобензин и дизельное топливо; в) авиабензин, дизельное топливо и мазут; г) автобензин, дизельное топливо и мазут, т. е. возможен выпуск комплекса различной продукции в зависимости от потребности в том или ином продукте. Это положение является одним из существенных преимуществ процесса гидрогенизации.

Процесс гидрогенизации углей в первой ступени может проводиться в трех вариантах: 1) с замкнутым балансом по тяжелому маслу; 2) при недостатке тяжелого масла; 3) при избытке тяжелого масла.

Работа по первому варианту позволяет выпускать авиабензин или автобензин; одновременно может выпускаться и дизельное топливо. В этом случае часть среднего масла ступени предварительного гидрирования выводится из процесса и выпускается как дизельное топливо; при этом загрузка блоков расщепления снижается из-за уменьшения количества сырья, поступающего на переработку.

При работе по второму варианту, т. е. при недостатке тяжелого масла, для сохранения баланса пастообразователя можно добавлять смолу. Конечными будут те же продукты, что и при первом варианте.

Наконец, при работе по третьему варианту — при избытке тяжелого масла — конечными продуктами являются не только авиабензин и дизельное топливо или автобензин и дизельное топливо, но и тяжелое топливо, если нет необходимости в его переработке.

Ниже приводятся показатели по наиболее существенным схемам гидрогенизации и для некоторых из них приведены примерные материальные балансы.

В табл. 66 сопоставлены показатели работы и расходные коэффициенты по четырем схемам гидрогенизации бурого угля и бурого угля и смолы. Добавка смолы к углю составляет во всех случаях около 10,8%.

Таблица 66

Результаты гидрогенизации бурого угля и смолы по различным схемам

Показатели	Схема 1. Гидрогенизация бурого угля на автобензин	Схема 2. Гидрогенизация бурого угля и смолы на автобензин	Схема 3. Гидрогенизация бурого угля и смолы на автобензин и дизельное топливо	Схема 4. Гидрогенизация бурого угля и смолы на авиабензин и дизельное топливо
Давление, ат	225—250	225—250	225—250	225—250
Температура, °C:				
жидкофазная гидрогенизация	~ 480	~ 480	~ 480	~ 480
предварительное гидрирование	380—440	380—440	380—440	380—440
расщепление	360—450	360—450	—	360—450
Соотношение между органической массой угля и смолы в первой ступени . . .	—	89,2 : 10,8	89,2 : 10,8	89,2 : 10,8
Соотношение между углем и возвратным тяжелым маслом	47,3 : 52,7	45 : 55 ²	45 : 55 ²	45 : 55 ²
Соотношение между свежим сырьем и возвратным маслом в третьей ступени .	60 : 40	60 : 40	60 : 40	55 : 45
Суммарный расход водорода ¹ на органическую массу сырья, %	10,2	9,1	8,2	8,9
То же, м ³	1150	1022	923	1000
Расход водорода, % (от общего расхода на органическую массу сырья ¹):				
в первой ступени . . .	—	67,3	75,5	68,7
во второй ступени . . .	—	21,4	24,5	21,8
в третьей ступени . . .	—	11,3	—	9,5
Выходы продуктов, % на органическую массу сырья:				
автобензин	44,0	47,6	10,3	—
авиабензин	—	—	—	31,9
дизельное топливо . . .	—	—	41,0	14,4
СН ₄	5,60	5,27	—	—
С ₂ H ₆	3,90	3,72	—	—
С ₃ H ₈	6,00	5,85	—	—
С ₄ H ₁₀	6,45	6,73	—	—
С ₅ H ₁₂ и выше	4,23	4,27	—	—
Суммарный выход газов .	43,5	41,5	36,9	42,6

¹ Расход водорода дан с учетом растворившегося в продуктах гидрогенизации.

² С учетом добавленной смолы.

15 И. Б. Рапопорт.

Из сопоставления показателей схем 1 и 2 видно, что при гидрогенизации одного лишь бурого угля (схема 1) суммарный расход водорода на 12,1% выше, а выход автобензина на органическую массу меньше. При гидрогенизации по схеме 2 выход бензина больше, снижается расход водорода и уменьшается выход газов.

Основное количество водорода — 67,3% — расходуется в процессе жидкофазной гидрогенизации; 21,4% от всего введенного водорода расходуется в ступени предварительного гидрирования и только 11,3% в третьей ступени (расщепления).

При гидрогенизации с целью получения автобензина или авиабензина и дизельного топлива (схемы 3 и 4) расход водорода и выход газа по схеме 4 возрастают, так как получается авиабензин.

Примерный пооперационный материальный баланс по схеме 1 приведен в табл. 67.

Выход бензина в ступени расщепления на 5,0—6,5% больше, чем бензина в ступени предварительного гидрирования. Если учесть количество водорода, растворенного в продуктах гидрогенизации, то расход водорода по схеме 1 составит 10,20%, а на 1000 кг бензина 2610 м³; на сумму бензин + C₅ расход водорода достигает 2390 м³.

Основная масса CO₂ и CO, так же как и газообразные углеводороды, в большом количестве получается при жидкофазной гидрогенизации. Если условно принять содержание C₂ в газах за единицу, то относительное содержание C₁, C₂, C₃ и C₄ при работе по схеме 1 выразится как 1,43 : 1 : 1,53 : 1,65.

Примерный баланс гидрогенизации каменного угля по заводским данным приводится в табл. 68.

При гидрогенизации каменного угля выход бензина на 21,4% выше, чем при гидрогенизации бурого угля, а расход водорода больше почти на 32%. Выход газа составляет около 32,6% против 43,5% для бурого угля.

Примерный суммарный материальный баланс гидрогенизации каменного угля при давлении 700 ат в первой ступени процесса и 300 ат во второй и третьей ступенях с основными расходными показателями приведен в табл. 69.

В случае гидрогенизации каменного угля с избытком по тяжелому маслу получаемое избыточное тяжелое масло может быть переработано путем жидкофазной гидрогенизации над стационарным катализатором. Для этих целей тяжелое масло должно быть предварительно перегнано в вакууме. Процесс гидрогенизации проводится под давлением 700 ат при 440—460° на сырье, состоящем из тяжелого и возвратного масел в соотношении около 100 : 67. Производительность единицы реакционного объема по рабочему сырью в среднем около 0,65, а по свежему сырью около 0,4 тм⁻³ ч⁻¹. Расход водорода на свежее сырье

Таблица 67

**Примерный пооперационный материальный баланс гидрогенизации
бурого угля на автобензин (схема I)
(по заводским данным)**

Продукты	Дано, кг	Продукты	Получе- но, кг
Жидкофазная гидрогени- зация			
Сухой бурый уголь ($A^c - 13,0\%$)	1000,0	Гидрогенизат	1092,2
Катализатор	90,7	Шлам	737,8
Вода	54,7	Вода реакции	35,0
Тяжелое масло	1121,2	Вода введенная	54,7
Водород	50,5	Газы реакции:	
Итого	2316,1	N_2	23,4
		CO	16,2
		CO_2	82,3
		H_2S	26,8
		CH_4	47,4
		C_2H_6	33,3
		C_3H_8	46,7
		C_4H_{10}	28,4
		C_5H_{12}	23,4
		Потери	69,4
		Итого	2316,1
Переработка шлама			
Исходный шлам	737,8	Масло фугования	509,0
Масло на разбавление	329,1	Остаток полукоксования	268,6
Итого	1066,9	Тяжелое масло полукоксования	249,1
		Легкое масло полукоксования	24,2
		Газ + потери	16,0
		Итого	1066,9
Дистилляция продуктов			
Гидрогенизат	1092,2	Сырье для предварительного гидрирования, фракция до 325°	424,2
Легкое масло полукок- сования	24,2	Тяжелое масло, кипящее выше 325°	692,2
Итого	1116,4	Итого	1116,4
Предварительное гидри- рование			
Исходное сырье	424,2	Гидрогенизат	411,0
Водород на реакцию	16,0	Газ ¹ + потери	29,2
Итого	440,2	Итого	440,2
Дистилляция продуктов² предварительного гидри- рования			
Сырье	411,0	Бензин	185,0
Итого	411,0	Остаток	226,0
		Итого	411,0

Продолжение табл. 67

Продукты	Дано, кг	Продукты	Получе- но, кг
Расщепление			
Сырье	226,0	Гидрогенизат	358,0
Рисайкл	161,2	Газы (предварительного гидри- рования и расщепления):	
Водород	8,4	N_2	1,0
Итого	395,6	CO_2	0,9
		H_2S	0,9
		CH_4	1,3
		C_2H_6	0,7
		C_3H_8	5,7
		C_4H_{10}	27,9
		C_5H_{12}	13,4
		Потери	14,8
		Итого	424,8 ³
Дестилляция продуктов ² расщепления			
Гидрогенизат	358,0	Бензин	196,8
		Возвратное масло	161,2
Итого	358,0	Итого	358,0
На 1000 кг ОМУ			
		Выход бензина, кг	440,0
		Выход бензина + C_5H_{12} , кг	482,3
		Расход водорода на реакцию, кг	86,2
		То же, м ³	970,0
		Расход водорода в м ³ на 1000 кг:	
		бензина	2200
		бензина + C_5H_{12}	2050

¹ Учтены в составе газов расщепления.² Газы, выделяющиеся при дестилляции, не показаны.³ Баланс расщепления получился с избытком 29,2 кг за счет газов предварительного гидрирования.

Таблица 68

Примерный баланс гидрогенизации каменного угля
(по заводским данным)

Продукты	Дано, кг	Продукты	Получе- но, кг
Жидкофазная гидрогени- зация			
Сухой и беззольный каменный уголь	1000,0	Гидрогенизат	1214,0
Катализатор + зола	84,0	В том числе:	
Тяжелое масло	1360,0	бензин	166,0
Вода	21,0	среднее масло	474,0
Водород	107,4	тяжелое масло	474,0
Итого	2572,4	Шлам	965,0
		Вода введенная	21,0
		Вода реакции	94,5
		Газ	220,0
		Потери	58,0
		Итого	2572,4
Предварительное гидри- рование			
Бензин	166,0	Вода	8,7
Среднее масло	474,0	Бензин с к. к. 150°	201,0
Водород	23,8	Среднее масло	407,0
Итого	663,8	Газ	22,4
		Потери	24,7
		Итого	663,8
Расщепление			
Среднее масло	407,0	Бензин с к. к. 150°	333,0
Возвратное масло	220,0	Возвратное масло	220,0
Водород	12,6	Газ	83,4
Итого	639,6	Потери	3,2
		Итого	639,6
На 1000 кг ОМУ:			
выход бензина с к. к. 150° без			
C ₅			
общий расход водорода, кг			
то же, м ³			
расход водорода, вступившего			
в реакцию, кг			
то же, м ³			
На 1000 кг бензина с к. к. 150°:			
общий расход водорода, кг			
то же, м ³			
расход водорода, вступившего			
в реакцию, кг			
то же, м ³			

Таблица 69

Примерный суммарный баланс гидрогенизации каменного угля под давлением в первой ступени 700 ат и во второй и третьей ступенях 300 ат

Продукты	Дано, кг	Продукты	Получено, кг
Горючая масса угля . . .	1000,0	Бензин предварительного гидрирования . . .	188,0
Зола + катализатор . . .	152,3	Бензин расщепления . . .	291,0
Пастообразователь . . .	1230,0	Вода введенная . . .	10,6
Вода	10,6	Вода реакции	108,7
Водород	118,3	Зола + катализатор . . .	100,0
Итого . . .	2511,2	Пастообразователь . . .	1244,0
Показатели процесса		Непрореагировавшая масса угля	29,2
Выход безводного гидрогенизата, % от переработанного сырья:		Газы гидрогенизации:	
первая ступень	88,0	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$. . .	38,2
вторая ступень	92,8	CO	17,0
третья ступень	73,0	CH_4	99,9
Давление, ат:		C_2H_6	66,3
первая ступень	650	C_3H_8	114,2
вторая и третья ступени	300	C_4H_{10}	96,9
Температура, °C:		C_5H_{12}	34,7
первая ступень	470—475	Потери	72,5
третья ступень	360—440	Итого	2511,2
Объемная скорость, $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$:			
первая ступень по органической массе угля	0,70		
вторая ступень	0,55		
третья ступень (по свежему сырью)	0,42		
Соотношение сырья и возвратного масла в ступени расщепления	60 : 40		

Продолжение табл. 69

Показатели процесса

Объемная скорость по сырью, $тм^{-3} ч^{-1}$:			На 1000 кг горючей массы угля:
первая ступень . . .	1,68	(по органической массе)	выход бензина с к. к. 180°, кг 479,0
предварительное гидрирование	0,55		выход бензина с к. к. 180° + C ₅ , кг 513,7
расщепление	0,70		расход водорода, кг ~118,3
			то же, м ³ ~1630
			выход газа, кг ~467,1
			На 1000 кг бензина:
			расход водорода, кг ~247,0
			то же, м ³ ~2780
			На 1000 кг бензина + C ₅ :
			расход водорода, кг ~231,0
			то же, м ³ ~2590
Газы гидрогенизации, % вес. на горючую массу угля:	Первая ступень	Вторая и третья ступени	
CO ₂ + NH ₃ + H ₂ S . . .	1,80	2,02	
CO	1,70	—	
CN ₄	6,6	3,39	
C ₂ H ₆	6,2	4,3	
C ₃ H ₈	9,10	2,32	
C ₄ H ₁₀	3,21	6,88	
C ₅ H ₁₂	—	3,47	
Соотношения $n:i$ бутанов, % объемн.	78:22	49:51	

составляет около 6,4%. Материальный баланс гидрогенизации приводится в табл. 70.

В газах гидрогенизации содержится значительное количество бутана. Выход последнего может быть увеличен за счет изменения фракционного состава сырья, поступающего на гидрогенизацию. При отборе от гидрогенизата бензина с более низким концом кипения больше легкого сырья поступает на фазу расщепления, и процесс протекает с большим газообразованием.

В табл. 71 приведены данные по разложению креозотового среднего масла, предварительно подвергнутого гидрированию, с отбором бензина, характеризующегося различным концом кипения.

Эти данные показывают, что при снижении конца кипения бензина до 133° выход бутана возрастает почти на 260%, при увеличении выхода C₁, C₂ и C₃ — на 320%. Расход водорода при этом возрастает на 15,5%.

Таблица 70

Материальный баланс гидрогенизации тяжелого масла

Продукты	Дано, кг	Продукты	Получено, кг
Тяжелое масло	1000,0	Легкое и среднее масло	930,0
Возвратное масло	625,0	Возвратное масло	625,0
Водород	64,2	Вода реакции	40,0
		$C_1 + C_2$	44,0
Итого	1689,2	$C_3 + C_4$	36,0
		Потери	14,2
		Итого	1689,2

Таблица 71

Влияние глубины разложения на выход газообразных углеводородов при гидрогенизации предварительно гидрированного креозотового среднего масла

Показатели	Конец кипения бензина, °C			
	200	180	160	133
Отгоняется до 100°, %	35	45	55	72
Выход, % вес. от сырья:				
бензина	92,0	88,5	84,5	75,0
C_4	8,0	11,5	15,0	21,0
$C_1 + C_2 + C_3$	2,5	3,0	4,0	8,0
$C_1 + C_2 + C_3 + C_4$	10,5	14,5	19,0	29,0
Расход водорода, % вес. от сырья .	8,4	8,8	9,2	9,7

Получающийся при гидрогенизации бутан представляет смесь *n*-бутана и изобутана. При жидкофазной гидрогенизации углей выход изобутана составляет примерно 12—20% от суммы бутанов, а в третьей ступени около 60—65%.

Рассмотренные схемы переработки углей и смол имеют топливное направление, так как конечным продуктом здесь является жидкое топливо. В настоящее время доказано, что более перспективным и экономически целесообразным является получение при гидрогенизации наряду с топливом и различных органических веществ, являющихся сырьем для производства ценных продуктов. К таким веществам относятся фенолы (фенол, крезолы и ксиленолы), основания (пиридин, пикколины и т. п.) и ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, этилбензол и др.).

Для получения фенолов и оснований необходимо из гидрогенизата первой (жидкофазной) ступени при его дестилляции

на фракции до 325° и $> 325^{\circ}$ выделить соответствующие более узкие фракции; например, в случае получения фенолов фракцию $170-225^{\circ}$, для получения оснований фракцию $100-160^{\circ}$. Из фракции $170-225^{\circ}$ путем соответствующей обработки (например, экстракцией метанолом) выделяют фенолы. Из сырых фенолов после соответствующей обработки и дистилляции получают затем товарные продукты. Оставшиеся нейтральные масла после выделения фенолов и оснований вновь смешивают с фракцией гидрогенизата, кипящей до 325° , и направляют на вторую ступень гидрогенизации (предварительное гидрирование).

Выход низших фенолов может быть увеличен, если дополнительно при дистилляции гидрогенизата первой ступени выделять также фракцию $225-275^{\circ}$. Из этой фракции путем экстракции метанолом выделяют высококипящие фенолы, которые при повторной гидрогенизации могут быть превращены в низшие фенолы. Таким путем выход низкокипящих фенолов может быть значительно увеличен. Обесфеноленная фракция $225-275^{\circ}$ возвращается в сырье, поступающее на вторую ступень гидрогенизации. Дополнительное количество фенолов, в том числе и двухатомных (например, резорцин), может быть получено из сточных вод жидкофазной гидрогенизации путем экстракции фенолов из этих вод бутилацетатом.

Бензин гидрогенизации или его отдельные фракции служат сырьем для получения ароматических углеводородов — бензола, толуола, ксилола и т. д. Для этих целей бензин или его отдельные фракции подвергают ароматизации (гидроформингу, платформингу) с целью повышения содержания ароматических углеводородов. Последние выделяют путем экстрагирования селективными растворителями или дистилляцией. Получаемые при процессах ароматизации газообразные углеводороды вместе с газообразными углеводородами, получаемыми в процессе гидрогенизации, поступают на очистку от углекислоты и сернистых соединений и затем на разделительную установку с целью получения отдельных фракций C_1 , C_2 , C_3 и C_4 .

Эти углеводороды служат источником для получения ценных органических продуктов (ацетилен, метиловый спирт, формальдегид, этиловый спирт, ацетон, метилэтилкетон, синтетический каучук и т. д.).

Такая схема переработки угля и смол, где наряду с моторным топливом получается сырье для органического синтеза ценных продуктов, является топливно-химической схемой, которая значительно экономичнее, чем чисто топливная схема.

Некоторые данные по выходам продуктов по топливно-химической схеме гидрогенизации угля приведены в табл. 72.

Топливо-химическая схема гидрогенизации нефтяных остатков отличается только отсутствием в продуктах гидрогенизации фенолов и оснований.

Т а б л и ц а 72

**Выходы продуктов при переработке угля
по топливно-химической схеме гидрогенизации
(фенолы выделяются из фракции 170—225°)**

Продукты	Весовой % от всей продукции
Сырые фенолы:	
фенол	1,1
о-крезол	0,2
мета- и пара-крезол	2,5
ксиленолы	1,6
Ароматические углеводороды:	
бензол	8,3
толуол	14,0
ксилолы	15,5
этилбензол	2,8
Смеси ароматических углеводородов	6,9
Нафталин	3,7
Автомобильный бензин	15,7
Авиационный бензин	11,2
Ожижаемые газы	16,5
Итого	100

В последнее время в литературе появились сообщения о новых катализаторах парофазной гидрогенизации, которые позволяют получать бензины с высоким содержанием ароматических и изопарафиновых углеводородов. Такие бензины имеют более высокие октановые числа, и при их производстве должен снизиться расход водорода, а следовательно, уменьшаются капиталовложения и эксплуатационные расходы.

Как показывают технико-экономические расчеты, капиталовложения и эксплуатационные расходы в производство водорода для процесса гидрогенизации составляют почти 40—50% от всех затрат. Поэтому, наряду с совершенствованием технологических схем гидрогенизации и катализаторов для нее, неотложной задачей является разработка более рациональных и экономичных способов производства водорода для резкого снижения его стоимости.

Литература приведена в конце главы XII.

ГЛАВА XI

ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ СХЕМЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ СМОЛ, РАЗЛИЧНЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ И ДРУГОГО ЖИДКОГО СЫРЬЯ

ОБЩИЕ ДАННЫЕ

Гидрогенизация различных видов жидкого сырья в промышленности в зависимости от его химической природы и ассортимента конечных продуктов может проводиться по различным схемам, а именно по:

- 1) схеме трехступенчатой гидрогенизации — высокотемпературной гидрогенизации;
- 2) схеме двухступенчатой гидрогенизации — среднетемпературной гидрогенизации;
- 3) схеме одноступенчатой гидрогенизации — низкотемпературной гидрогенизации: а) с получением бензина, дизельного топлива и других продуктов и б) с получением только бензина;
- 4) схеме, сочетающей гидрогенизацию с термическим или каталитическим крекингом и каталитическим облагораживанием бензинов.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ СМОЛ И СМОЛЯНЫХ ПРОДУКТОВ

Схема трехступенчатой гидрогенизации (высокотемпературной гидрогенизации) получила наибольшее распространение в промышленности, так как, во-первых, эта схема была разработана еще в самом начальном периоде создания процесса гидрогенизации и, во-вторых, по этой схеме можно перерабатывать сырье любого химического состава с выпуском различного ассортимента конечной продукции. По этой схеме, аналогичной схеме гидрогенизации угля, процесс осуществляется в три ступени: первая — жидкофазная гидрогенизация, вторая — предварительное гидрирование и третья — расщепление или бензинирование (фиг. 38).

Конечными продуктами по этой схеме являются автомобильный или авиационный бензин. Не исключена возможность за счет уменьшения выходов бензина выпуска дизельного топлива и флотского мазута.

В первой ступени процесс проводится под давлением 225—

700 ат и температуре 475—485° над суспендированным катализатором и из сырья получается широкая фракция.

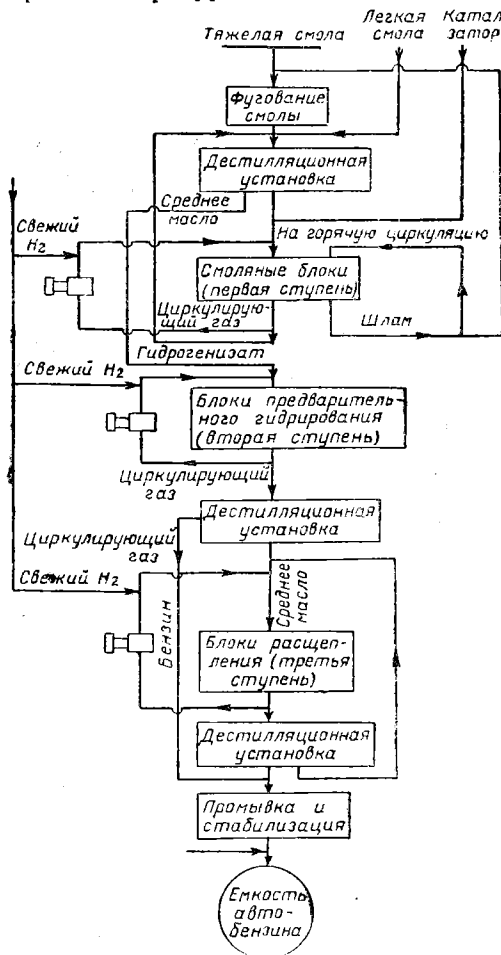
Во второй ступени процесс проводится под давлением 300 ат при температуре 360—400° над стационарным катализатором.

Основное назначение этой ступени процесса — предварительное гидрирование широкой фракции, полученной при жидкофазной гидрогенизации.

Третья ступень — расщепление или бензинирование — проводится под давлением 300 ат и температуре 380—440° над стационарным катализатором. Назначением этой ступени является переработка среднего масла (полученного во второй ступени) в бензин.

Процессы в первой и третьей ступенях проводятся на сырье, состоящем из свежего и возвратного масла. Как видно, эта схема полностью воспроизводит аналогичную схему гидрогенизации угля, рассмотренную ранее. Основное отличие гидрогенизации смолы от гидрогенизации угля заключается в первой ступени процесса — в стадиях подготовки сырья и переработки шлама.

Жидкое сырье для гидрогенизации освобождается от механических примесей, воды и легко-



Фиг. 38. Схема потоков высокотемпературной гидрогенизации смолы.

кипящих веществ при помощи фугования и дистилляции (см. главу VI).

После фугования и дистилляции получают:

1) фракцию, кипящую до 320°, содержащую бензин и среднее масло — сырье для ступени предварительного гидрирования, а в дальнейшем и бензинирования;

2) сырье для жидкофазной гидрогенизации, которое представляет собой смесь свежего тяжелого масла и возвратного масла, полученного при фуговании шлама.

После добавки к этому сырью катализаторной пасты получают рабочее сырье для первой ступени.

Катализаторная паста 25—30 %-ной, а иногда и 40 %-ной концентрации готовится путем измельчения катализатора и замеса его с тяжелым маслом в шаровой или коллоидной мельнице.

Крупность помола катализатора должна быть такой, чтобы остаток на сите 10 000 отверстий на 1 см^2 составлял не более 1 %.

Как уже было указано, на первых этапах развития гидрогенизации катализатором в первой ступени служили соединения молибдена. Обычно молибденовокислым аммонием пропитывалась угольная пыль, образующаяся при газификации и термической переработке угля, так, чтобы в этой пыли содержалось 2 % MoO_3 , считая на сухое вещество.

Позднее в качестве катализатора стали применять соединения железа, нанесенные на активированную угольную пыль, получаемую при такой же обработке угля. Расход этого катализатора в 2—4 раза больше расхода молибденового катализатора.

Блоки для гидрогенизации жидких продуктов, как и для гидрогенизации угля, состоят из следующих аппаратов высокого давления: трех теплообменников, одной трубчатой печи, трех или четырех колонн, одного горячего сепаратора, одного холодильника и одного продуктового сепаратора. Размеры аппаратуры такие же, как и аппаратуры для гидрогенизации угля.

Переработка жидких продуктов (буроугольных, каменноугольных смол, нефтяных и крекинг-остатков) не представляет особых трудностей, и технологическое оформление процесса значительно проще, чем при переработке твердых горючих ископаемых.

При гидрогенизации жидких продуктов необходимо установить качество поступающего сырья и выбрать для этого сырья оптимальное давление, при котором надлежит вести процесс. При переработке смол на первую ступень должно поступать сырье постоянного фракционного состава, так как при изменении фракционного состава изменяется производительность реакционных колонн по сырью. Изменение химического состава сырья, например, увеличение содержания в нем твердых алканов или небольшое увеличение содержания фенолов, не имеет существенного значения, но увеличение содержания твердых алканов при повышенном содержании асфальтенов может привести к выпадению последних в горячем сепараторе.

Первичные смолы с высоким содержанием фенолов дают при гидрогенизации более высокий тепловой эффект. Поэтому эти смолы должны быть хорошо перемешаны с другими смолами, содержащими меньше фенолов (при этом нужно следить за тем, чтобы не выпадали осадки), или со шламом из горячего сепаратора. Такое смешение необходимо, чтобы избежать повышенного выделения тепла в колоннах.

Следует также отметить, что повышение содержания асфальтенов приводит к более частой смене катализатора. Поэтому нельзя допускать, чтобы содержание асфальтенов в шламе было выше 5%.

Как показали исследования, смолы с содержанием асфальтенов ниже 4% можно подвергать гидрогенизации при 200—230 ат. Смолы, содержащие более 4% асфальтенов и около 20% фенолов, целесообразнее перерабатывать при давлении 300 ат, так как при этом производительность на единицу реакционного объема больше и расход катализатора меньше, чем при давлении 200 ат.

Смолы, нефтяные крекинг-остатки и гудроны, богатые асфальтенами, а также пеки перерабатывают при давлениях до 700 ат. Применение более высоких давлений объясняется необходимостью интенсифицировать реакции гидрирования в направлении: а) максимально возможного снижения в продуктах гидрогенизации асфальтенов, конденсированных полициклических углеводородов и б) возможности повышения температуры для ускорения процесса.

Тепловой эффект реакции при гидрогенизации уменьшается по мере снижения содержания в сырье кислородных, азотистых, сернистых соединений и ненасыщенных соединений. Содержание пыли в исходной смоле не должно быть выше 0,1%. Повышенное содержание пыли снижает активность катализатора, а кроме того, повышает содержание твердых веществ в шламе. Присутствие воды нарушает нормальный температурный режим блока.

В табл. 73 приводятся показатели и сводный баланс трехступенчатой гидрогенизации буроугольной смолы. Буроугольные смолы и нефтяные остатки независимо от применяемого в процессе давления перерабатываются практически с одинаковыми объемными скоростями от 1,0 до 1,1 $\text{м}^3 \text{ч}^{-1}$ по рабочему сырью и 0,33—0,39 по свежей смоле с постоянной степенью превращения 33—35% при 465—480°. Эти данные показывают, что процесс гидрогенизации в промышленных реакторах протекает практически с одной и той же интенсивностью.

Этот эффект достигается путем поддержания необходимой концентрации катализатора в реакторах, которая для различных видов сырья меняется. Регулирование концентрации катализатора в реакторах, по данным В. И. Каржева и Д. И. Орочко,

достигается путем рециркуляции части холодного и горячего шлама и вводом определенного количества (для каждого вида сырья) свежего катализатора.

Таблица 73

Показатели и материальный баланс трехступенчатой гидрогенизации буроугольной смолы

Наименование	Показатели		
	первая ступень	вторая ступень	третья ступень
Условия процесса			
Рабочее давление, ат	300	300	300
Температура, °С	465—470	360—440	380—450
Производительность, $т \cdot м^{-3} \cdot ч^{-1}$:			
по рабочей смеси	1,0	0,8	0,85
по свежему сырью	0,36	—	—
Соотношение между газом и рабочим сырьем, $нм^3 \cdot т^{-1} *$	700—1000	3800	1550
Весовые соотношения свежего сырья и возвратного масла	0,54 : 0,46	—	0,60 : 0,40

Сводный материальный баланс

Поступило, кг:	
свежего сырья	1000
водорода	97,7
катализатора	9,2
Итого	1106,9
Получено, кг:	
бензина с к. к. 200°	646,0
сырых фенолов	15,9
реакционной воды	76,0
$C_3 + C_4$	77,8
изобутана	11,9
$C_1 + C_2$	212,7
сероводорода	12,1
Потери	55,5
Итого	1106,9

* С учетом газов циркуляции и охлаждения.

Обычно в заводских условиях в рабочем сырье содержится около 8% повторно используемого катализатора, а подача свежего катализатора (на рабочее сырье) изменяется в пределах от 0,1 до 0,68% (0,3—2,0% на исходное сырье). Расход свежего катализатора для смол изменяется в зависимости от содержания

асфальтенов в сырье. При высоком содержании асфальтенов (10% и выше) расход свежего катализатора 0,68%. Такой же повышенный расход катализатора требуется в случае переработки нефтяных остатков.

Количество холодного газа, подаваемого для отвода тепла, составляет от 25 до 35% от количества циркуляционного газа и может значительно меняться в зависимости от диаметра колонны. В колонне большего диаметра расход холодного водорода больше, чем в колонне меньшего диаметра. Весьма большое значение оказывает также режим работы первой колонны.

При работе колонны с перепадом температур между входом и выходом продукта расход холодного газа снижается, а при работе колонны на температурном режиме без перепада расход холодного газа возрастает.

Блоки, в которых перерабатывается сырье с большим тепловым эффектом (уголь), работают на режимах с возрастающей температурой в первой колонне, а блоки, в которых перерабатывается сырье с низким тепловым эффектом, должны иметь высокую температуру сырья уже на входе в колонну (нефтяные мазуты).

Для максимального использования реакционного пространства, вообще говоря, крайне важно поддерживать высокую температуру сырья на входе в колонну, однако для сырья, переработка которого сопровождается большим тепловым эффектом, это невозможно, так как высокая температура на входе повлечет перегрев внутри колонны и нарушение режима.

При гидрогенизации смолы отбирается фракция с концом кипения 325°, которая идет на дальнейшую переработку во вторую и третью ступени, а остаток поступает на гидрогенизацию в блок первой ступени. В случае гидрогенизации нефтяного сырья конец кипения фракции для направления на паровую гидрогенизацию в зависимости от состава может быть повышен до 350°.

Количество колонн в блоке при гидрогенизации смол и мазутов обычно четыре; в отдельных случаях число колонн снижается до трех. Температура в реакционных колоннах жидкофазной гидрогенизации может доходить до 490°, а в горячем сепараторе температура на 40—100° ниже, чем в последней реакционной колонне.

При пуске блок заполняют водородом или циркуляционным газом. Если система ранее уже работала, то при заполнении водородом целесообразно зажечь горелки трубчатой печи, чтобы избежать в секциях ребристых труб закупорок вследствие загустевания смолы при низкой температуре.

По заполнении всей системы водородом или циркуляционным газом включают циркуляционные насосы для подачи газа и начинают разогрев трубчатой печи.

При достижении в первой колонне температуры $160\text{--}180^\circ$ начинают подачу тяжелого масла около $4\text{ м}^3/\text{час}$, из них 50% поступает через теплообменники, а остальные непосредственно в трубчатую печь. По достижении в горячем сепараторе необходимого уровня жидкости устанавливают циркуляцию горячего шлама. Вначале по циркуляционной линии подается около $2\text{ м}^3/\text{час}$, затем подача шлама увеличивается до $10\text{ м}^3/\text{час}$. После того, как температура в первой реакционной колонне достигнет $300\text{--}350^\circ$ (в зависимости от перерабатываемого сырья), начинают подачу рабочего сырья с одновременной подачей катализаторной пасты не менее $500\text{ л}/\text{час}$ (10%-ная паста), чтобы быстрее получить нужную концентрацию катализатора в сырье. Нормальная дозировка катализатора, как уже указывалось, в зависимости от химического состава сырья колеблется от 0,3 до 2,0% на исходное сырье.

Необходимая концентрация катализатора в колоннах может быть скорее достигнута, если блок запускать на смоляном шламе, оставшемся от предыдущего периода работы.

По мере повышения температуры в колоннах количество подаваемого свежего сырья постепенно увеличивают и одновременно уменьшают количество подаваемого шлама. При подаче свежего сырья температура повышается и увеличивается выход гидрогенизата.

Концентрация твердых веществ в шламе при гидрогенизации пеков и каменноугольных смол составляет $\sim 25\text{--}30\%$, а при гидрогенизации буроугольных смол и нефтей $\sim 18\text{--}22\%$. Если концентрация твердых веществ в шламе начинает возрастать, то необходимо увеличить подачу свежего сырья, что приведет одновременно к разбавлению катализатора в реакционных колоннах.

Поддержание постоянной температуры в реакционных колоннах блока и ее регулирование осуществляют медленной подачей холодного водорода. При интенсивной подаче водорода возможно опоражнивание реакционной колонны, переполнение горячего сепаратора, вследствие чего шлам может попасть в теплообменники и холодильники. Кроме того, может произойти вспенивание шлама и нарушение работы горячей циркуляции вследствие образования в последней газовых пробок. Эти неполадки приводят к нарушению работы всей системы.

При нормальной работе блока происходит постоянная горячая циркуляция шлама. Шлам из сепаратора отбирается горячим насосом и подается в среднюю секцию трубчатой печи. Таким образом, шлам вновь проходит трубчатую печь и колонны. Количество шлама, поступающего на горячую циркуляцию, колеблется и в зависимости от условий процесса составляет от 6 до $12\text{ м}^3/\text{час}$.

Для горячей циркуляции применяется пастовый насос специальной конструкции. Кроме цикла горячей циркуляции шлама имеется еще цикл так называемой холодной циркуляции.

Для холодной циркуляции применяется шлам, который выводится из горячего сепаратора, охлаждается и дросселируется; 3—5 м³/час такого шлама подается в теплообменник вместе со свежей смолой, содержащей свежую порцию катализатора. Таким образом, основным назначением циркуляции шлама является:

- 1) поддержание заданной концентрации катализатора в реакторах с целью сохранения постоянной средней активности катализатора;

- 2) сохранение постоянной степени превращения сырья около 33—35% и смягчение протекания реакции гидрирования.

Кроме того, циркуляция шлама обеспечивает сохранение постоянного количества твердых веществ и катализатора в горячем сепараторе, его перемешивание и тем самым избегается возможность возникновения местных перегревов, могущих в итоге привести к закоксуыванию горячего сепаратора.

Температура в реакционных камерах в зависимости от сырья колеблется от 470 до 490°. Во избежание повышения температуры и для съема тепла реакции в колонны подается холодный водород (циркуляционный газ). Холодный водород подается на входе в первую колонну, т. е. между трубчатой печью и первой колонной и в реакционные колонны. Подача холодного водорода в реакционные колонны осуществляется через штуцеры, расположенные в корпусе колонны, или через крышку колонны. Обычно в колонне имеется 4—6 точек подвода холодного водорода, расположенных на различной высоте.

Соотношение между свежим сырьем и возвратным маслом для различных видов жидкого сырья и различных условий гидрогенизации может колебаться от 40 : 60 до 65 : 35.

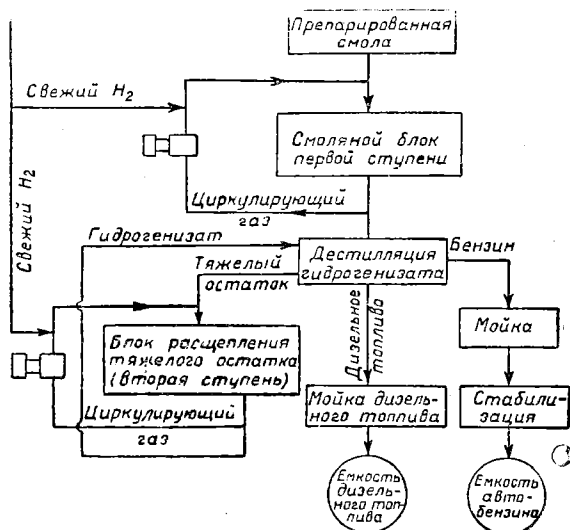
При нормальной остановке смоляного блока вначале снижают температуру со скоростью 10—15° в час до тех пор, пока температура в колонне достигнет 350—375°, соответственно снижая и загрузку. При температуре в реакционных колоннах ~400° в трубчатую печь и теплообменники вместо смолы подают тяжелое масло; одновременно прекращают подачу на циркуляцию шлама, — вместо него подают тяжелое масло гидрогенизации. В дальнейшем температуру понижают со скоростью 25—35° в час. Получающийся шлам, содержащий меньше твердых веществ, может быть направлен на дистилляцию. Как только температура в реакционных колоннах снизится до 150—175°, подачу сырья прекращают, отключают от блока циркуляционную систему, тушат горелки трубчатой печи, удаляют шлам из реакционных колонн, постепенно снижая давление каждый раз на 30—40 ат. После сброса давления блок рекомендуется

продуть азотом. При давлении в блоке 30 ат необходимо также продуть трубчатую печь циркуляционным газом с тем, чтобы по возможности очистить от сырья секции ребристых труб.

При эксплуатации блоков могут быть случаи нарушения отдельных соединений, в соединениях могут появиться неплотности, наконец, может быть отключена подача электроэнергии. В этих случаях прибегают к аварийному шламоудалению.

При аварии, связанной с необходимостью остановки блока, надо выключить обогрев трубчатой печи, прекратить подачу сырья и холодного газа, отъединить циркуляцию газа от блока и открыть аварийные вентили на колоннах и горячем сепараторе, освободить теплообменники от жидкости, открыв вентили, и при 30—50 ат сбросить давление (в атмосферу). После сброса давления систему продувают азотом. Ремонт может быть начат после продувки системы азотом при наличии в ней до 3—4 % горючих газов.

Схема двухступенчатой гидрогенизации в промышленности осуществляется над стационарным катализатором в обеих ступенях жидкофазной гидрогенизации и расщепления (фиг. 39),



Фиг. 39. Схема потоков двухступенчатой гидрогенизации смолы.

что обеспечивает более эффективное протекание реакций гидрогенизации с меньшим образованием газа и одновременным получением бензина и дизельного топлива.

Наличие ступени расщепления обеспечивает получение бензина с повышенным октановым числом, так как в этой ступени

применяется катализатор, ускоряющий реакции расщепления и изомеризации.

Сырье для процесса должно быть освобождено от воды, механических примесей и минеральных солей во избежание отложения твердых веществ на катализаторе, что повлечет за собой его дезактивацию. Удаление примесей достигается фугованием, промывкой водой и вторичным фугованием для возможно полного отделения механических примесей и воды. Приготовленная таким образом смола (препарированная) содержит менее 4 мг зольных веществ в 1 л, не более 0,01 % механических примесей и не более 0,25 % воды.

При переработке по схеме двухступенчатой гидрогенизации смол, содержащих фенолы, необходимо, чтобы смола после последней стадии подготовки хранилась минимальное время в емкостях во избежание образования соединений фенолов с железом. При содержании твердых веществ, превышающих норму, неизбежно их оседание в реакционной колонне, так как стационарный катализатор является своего рода фильтром. Накопление твердых веществ приведет к невозможности правильно и своевременно отводить тепло реакции, что повлечет за собой образование кокса и вывод колонны из работы.

В случае содержания в препарированной смоле около 3 % асфальтенов процесс гидрогенизации может проводиться под давлением 300 ат. При более высоком содержании асфальтенов в смоле надлежит повысить давление.

Жидкофазная гидрогенизация над стационарным катализатором высокомолекулярного жидкого сырья, по данным работ И. С. Динера и М. С. Немцова, Д. И. Орочко, является типичной каталитической реакцией.

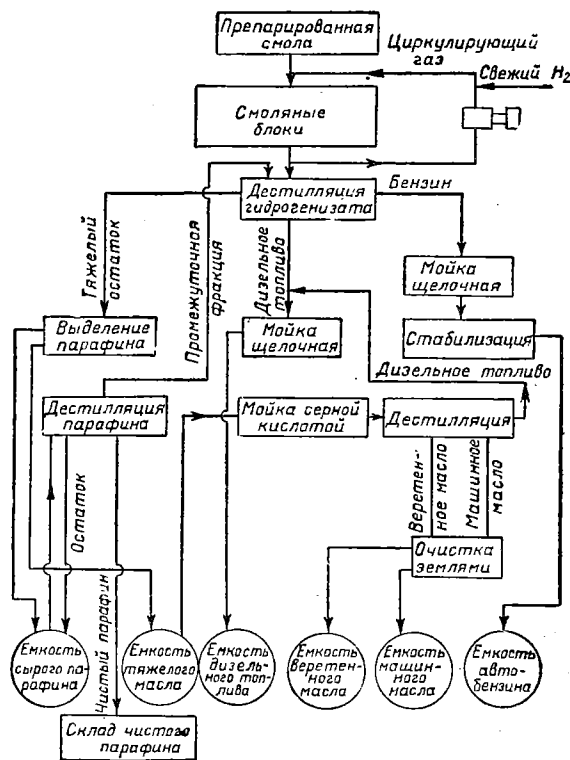
Кажущаяся энергия активации (E) для различных видов сырья при гидрогенизации под давлением 200 ат колеблется от 28,5 до 46,5 ккал. Значение температурного коэффициента колеблется от 1,43 до 1,54 ($t_{cp} = 460-470^\circ$) и даже выше.

Блоки как первой, так и второй ступени состоят из теплообменников, трубчатой печи, реакционных колонн, холодильников, сепараторов, жидкостных и циркуляционных насосов и т. д. Регулирование температуры в колоннах осуществляется так же, как это описано в разделе паровфазной гидрогенизации. Процесс в обеих ступенях проводится при 300 ат с циркулирующей газом, с непрерывной подачей свежего водорода. Колонны блока первой ступени загружаются сернистым вольфрамом, а второй ступени — расщепляющим катализатором (10% WS_2 — 90% природной активированной алюмосиликатной глины).

В первой ступени процесс проводится при 400—420°, а во второй ступени при 375—400°. По мере снижения активности катализатора температура в колоннах обоих блоков постепенно повышается и достигает 440—460°.

Жидкие продукты реакции первой ступени — гидрогенизат — после сброса давления направляются в емкости, откуда поступают на дистилляцию. При дистилляции отбирается бензин, дизельное топливо (200—350°) и остаток, кипящий выше 350°.

Бензин после промывки щелочью, водой и стабилизации, а дизельное топливо после промывки щелочью и водой направляются в емкости готового продукта. Тяжелое масло — остаток, кипящий выше 350°, поступает во вторую ступень на повторную гидрогенизацию над расщепляющим катализатором. Полученный здесь гидрогенизат после сброса давления поступает в емкость, а оттуда на дистилляцию. Получаемые бензин и дизельное топливо после соответствующей промывки и стабилизации (бензина) направляются на склад готовой продукции.



Фиг. 40. Схема потоков одноступенчатой гидрогенизации смолы.

Схема одноступенчатой гидрогенизации (первичных смол) осуществляется (фиг. 40) в одну ступень под давлением 300 ат над стационарным катализатором WS_2 с объемной скоростью по

катализатору в среднем $0,4 \text{ тм}^{-3} \text{ ч}^{-1}$. Температура процесса на свежем катализаторе 340° , а по мере снижения активности катализатора температура постепенно повышается и через 1,5—2 года достигает 400° .

К сырью для гидрогенизации по этой схеме предъявляются такие же требования, как и к сырью для ранее рассмотренной двухступенчатой схемы гидрогенизации. При высоком содержании асфальтенов в сырье необходимо повысить давление до 500—700 ат.

Таблица 74

Оперативные условия и материальные балансы по различным схемам переработки смолы над стационарным катализатором под давлением 300 ат

(по данным В. И. Каржева и Д. И. Орочко)

Показатели	Двухступенчатая схема	Одноступенчатая схема
Температура, $^\circ\text{C}$	Первая ступень 420—450 Вторая ступень 375—400	340—400
Производительность по свежему сырью, $\text{тм}^{-3} \text{ ч}^{-1}$ на единицу реакционного объема	0,4	0,4
Соотношение между циркуляционным газом и рабочим сырьем, $\text{нм}^3 \text{ т}^{-1}$	2000—2500	2500
Материальный баланс		
Поступило, кг:		
смолы	1000,00	1000,00
водорода	84,80	32,60
Итого	1084,80	1032,60
Получено, кг		
бензина	369,00	122,50
дизельного топлива	563,00	512,50
парафина	—	88,20
веретенного масла	—	59,20
машинного масла	—	42,00
Остаток от переработки тяжелых масел	—	108,50
$\text{C}_3 + \text{C}_4$	3,45	2,15
$\text{C}_1 + \text{C}_2$	111,50	26,90
потери + вода	37,85	70,65
Итого	1084,80	1032,60

Подготовленное сырье поступает в блок гидрогенизации, который оборудован аналогично блокам парофазной гидрогенизации. Низкая температура процесса и небольшая производительность блока обеспечивают достаточную глубину гидрирования. Продукты реакции почти не содержат фенолов и асфальтенов.

Гидрогенизат подвергается дистилляции и получаемые бензин и дизельное топливо после промывки щелочью и водой и стабилизации (бензина) поступают в емкость готовой продукции. Высококипящие фракции служат источником для получения парафина, веретенного и машинного масел.

В табл. 74 приводятся показатели и материальные балансы процесса по двухступенчатой и одноступенчатой схемам гидрогенизации смолы. К недостаткам этих схем следует отнести необходимость тщательной подготовки сырья и повышенный расход катализатора, в состав которого входит дефицитный металл.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Трехступенчатая гидрогенизация. Гидрогенизация нефтяных остатков прямой гонки, крекинг-остатков и т. п. по схеме трехступенчатой гидрогенизации осуществляется аналогично схеме гидрогенизации, описанной для первичных смол.

Подготовка сырья для жидкофазной гидрогенизации с суспендированным катализатором производится так же, как и для смол. Выбор в этой ступени рабочего давления 300 или 700 ат определяется главным образом содержанием асфальтенов и химическим составом перерабатываемых нефтяных остатков. Вторая и третья ступени работают под давлением 300 ат над стационарными катализаторами.

В табл. 75, 76 приведены результаты исследования исходного нефтяного сырья и конечных продуктов, а также материальные балансы процесса гидрогенизации по данным, заимствованным у В. И. Каржева и Д. И. Орочко.

По данным указанных таблиц, перерабатываемые нефтяные остатки имеют парафинистый характер, а получаемый бензин имеет низкое октановое число. Выход бензина по рассматриваемой схеме около 70 %, а с учетом жидких газов ($C_3 + C_4$) — 81,2 % от перерабатываемых нефтяных остатков.

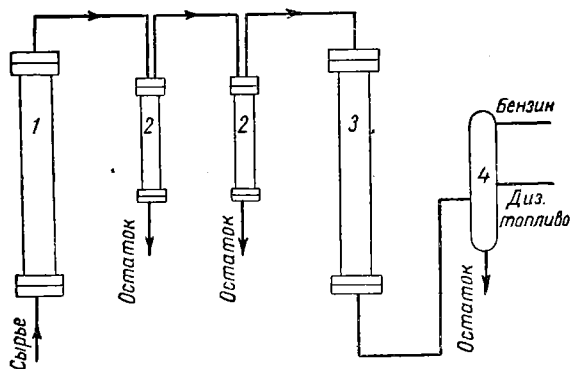
Совмещенная схема двухступенчатой гидрогенизации. Принципиальная совмещенная схема двухступенчатой гидрогенизации нефтяных остатков приведена на фиг. 41. Первая ступень — жидкофазная гидрогенизация — проводится при давлении 600 ат в присутствии суспендированного катализатора. Сырье в смеси с катализатором нагревается до требуемой температуры и поступает в реакционную колонну первой ступени. Высококипящие остатки продуктов гидрогенизации вместе с катализатором соби-

Таблица 75

Физико-химическая характеристика нефтяного сырья и конечного продукта гидрогенизации

Наименование	Показатели
С ы р ь е	
Плотность при 50°	0,905
Механические примеси, %	0,3
Асфальтены, %	5,0
Перегоняется, %:	
до 200°	0,5
до 325°	41,0
Содержание, %:	
С	86,9
Н	11,9
(O+N+S)	1,2
Б е н з и н	
Плотность при 20°	0,717
Перегоняется до 100°, %	43
Конец кипения, °С	200
Октановое число	54,5
Содержание серы, %	0,04

раются в двух горячих сепараторах, откуда затем при помощи специальных дроссельных устройств выводятся и после соответствующей переработки могут быть вновь возвращены со свежим сырьем на первую ступень.



Фиг. 41. Принципиальная схема совмещенной двухступенчатой гидрогенизации нефтяных остатков.

1 — колонна первой ступени; 2 — горячий сепаратор; 3 — колонна второй ступени; 4 — дестилляционная колонна.

Несконденсировавшийся в горячих сепараторах продукт поступает в колонну гидрогенизации второй ступени, заполненную

Таблица 76

**Условия процесса жидкофазной гидрогенизации
нефтяных остатков и материальный баланс**
(по В. И. Каржеву и Д. И. Орочко)

Наименование	Показатели
Условия процесса	
Рабочее давление, ат	700
Температура, °С	470
Производительность единицы реак- ционного объема, $т \cdot м^{-3} \cdot ч^{-1}$:	
по рабочей смеси ¹	1,1
по свежему сырью	0,3
Соотношение между газом и рабо- чим сырьем, $нм^3 \cdot т^{-1}*$	1220
Материальный баланс	
Поступило, кг:	
сырье с н. к. 325°	1000,0
возвратное масло	1000,0
катализатор	18,0
водород	46,0
Итого	2064,0
Получено, кг:	
среднее масло и бензин	797,0
возвратное масло	1000,0
отработанный катализатор	18,0
реакционная вода	16,5
газы	150,1
Потери	82,4
Итого	2064,0

¹ С учетом горячей циркуляции шлама.

* Циркуляционный газ + газ охлаждения.

стационарным катализатором. Катализатором может служить сернистый вольфрам, высаженный на природной алюмосиликатной глине, или непосредственно алюмосиликатная глина, или, наконец, окись алюминия. Лучшие результаты получаются при применении в качестве катализатора алюмосиликатной глины.

Вторая ступень гидрогенизации проводится при давлении 600 ат и 460°; процесс может протекать с применением или без применения возвратного масла; возвратным маслом служит фракция с н. к. 180° и выше.

Продукты гидрогенизации второй ступени подвергаются дроселированию, а затем поступают на дистилляцию. При необходимости процесс может быть направлен в сторону получения бензина или бензина и дизельного топлива. Сырье, применяемое для второй ступени, на 50—52 % кипит выше 350°. При работе с возвратным маслом с н. к. от 180° и выше выход бензина составляет около 90 % по весу (или 107 % по объему).

Суммарный выход продуктов при работе по совмещенной схеме гидрогенизации выше, а суммарный реакционный объем меньше, чем при гидрогенизации по трехступенчатой или обычной двухступенчатой схеме.

Тяжелое масло, перерабатываемое во второй ступени над стационарным катализатором, имеет анилиновую точку +76, выкипает на 48 % до 350° и во фракции выше 350° содержится до 23 % твердого парафина. Приведенные в табл. 77 результаты гидрогенизации этого сырья над стационарным катализатором во второй ступени за один проход, а также с применением в качестве рабочего сырья смеси свежего тяжелого масла с возвратным маслом, показывают, что при втором виде сырья объемная скорость увеличивается на 25 %; следовательно, возрастает производительность агрегата.

Таблица 77

Гидрогенизация над стационарным катализатором нефтяных продуктов
(по данным М. Пира)

Показатели	Тяжелое масло жидкофазной гидрогенизации мазута прямой гонки		
	однопроходный процесс	процесс с применением возвратного масла	однопроходный процесс
Давление, ат	600	600	275
Температура, °С	460	460	460
Объемная скорость, $м\text{м}^{-3} \text{ ч}^{-1}$	0,8	1,0	0,45
Производительность по бензину, $м\text{м}^{-3} \text{ ч}^{-1}$	0,35	0,44	0,20
Содержание бензина в гидрогенизате, % вес.	50	50	52
Выход газа от суммарного выхода бензина и газа, % вес.	12	12	13
Содержание $C_3 + C_4$ в газе, % вес.	80	80	—

Снижение давления с 600 до 275 ат, как и следовало ожидать, вызывает снижение объемной скорости и производительности единицы реакционного объема по бензину.

В табл. 78 приводится характеристика бензинов, получаемых при работе по совмещенной схеме. Возвратное масло характеризуется плотностью от 0,813 до 0,820, перегоняется до 350°—93,5%. Анилиновая точка 75,5—76,0.

Таблица 78

Характеристика бензинов, полученных при гидрогенизации различного нефтяного сырья

Показатели	Бензин из тяжелого масла	Бензин из сырой нефти	Бензин из отбензинен- ной нефти
Плотность при 15°	0,735	0,720	0,720
Анилиновая точка	+51	+52	+50,5
Перегоняется до 100°, %	38	46	46
Октановое число	60	62	61
Октановое число с добавкой 0,4 мл/л ТЭС	72	74	73

Одноступенчатая гидрогенизация. Эта схема гидрогенизации сырой или отбензиненной нефти, осуществляемая над стационарным катализатором, представляет несомненный интерес, так как, по данным Пира, обеспечивается возможность получения более высоких выходов в единицу времени на единицу реакционного объема по сравнению с жидкофазной гидрогенизацией над спендированным катализатором.

Некоторые трудности при осуществлении процесса по этой схеме вызываются наличием золы в нефтях. Поэтому для освобождения от золы в технологическую схему был вначале включен реактор, заполненный соответствующим активным или инертным веществом, при помощи которого удалялись зольные части, содержащиеся в нефти; в дальнейшем представилась возможность работать без применения реактора, заполненного инертным материалом.

Рабочие условия процесса гидрогенизации и полученные результаты приведены в табл. 79.

При гидрогенизации сырой нефти в одну ступень получается тот же эффект, что при работе по совмещенной (двухступенчатой) схеме гидрогенизации. По данным Пира, суммарный выход бензина и газообразного моторного топлива составляет 98% вес.

Процесс непосредственной гидрогенизации сырой нефти по одноступенчатой схеме в направлении получения бензина или бензина и дизельного топлива представляет большой промышленный интерес, тем более что имеется возможность путем применения вновь разработанных катализаторов получить бензин с более высоким октановым числом (на 8—10 пунктов).

Таблица 79

**Условия и результаты процесса гидрогенизации нефти
над стационарным катализатором в одну ступень**

(По данным М. Пира)

Показатели	Сырая нефть	Отбензиненная нефть
Давление, ат	600	275
Температура, °С	450	475
Объемная скорость, $тм^{-3} ч^{-1}$	1,1	0,6
Производительность по бензину, $тм^{-3} ч^{-1}$	0,53 ¹	0,31
Содержание бензина в гидрогенизате, % вес.	—	60
Выход газа от суммарного выхода бензина и газа, % вес.	14	14
Содержание $C_3 + C_4$ в газе, % вес.	80—90	—

¹ С учетом бензина, введенного с сырой нефтью; без учета этого бензина производительность 0,37.

Большой практический интерес представляет также переработка нефти путем сочетания процессов гидрогенизации, термического, каталитического крекинга и каталитической очистки бензина.

Схемы переработки нефти комбинированием (сочетанием) различных термических и каталитических процессов. В целях снижения расхода водорода и затрат на его производство, улучшения качества конечных товарных продуктов, снижения расхода дорогостоящих легированных сталей, более эффективного использования гидрогенизационного оборудования и т. д. целесообразно, как показывают исследования, ввести в схему гидрогенизационного завода такие процессы, как термический или каталитический крекинг и каталитическое облагораживание бензинов. Получаемые в результате термических процессов газообразные продукты могут быть использованы совместно с газами гидрогенизации как дополнительные ресурсы сырья для производства различных химических продуктов и топливных компонентов.

По таким комбинированным схемам могут быть переработаны различные нефти и нефтяные остатки, первичные смолы и даже продукты гидрогенизации угля. Одна из подобных схем переработки нефти представлена на фиг. 42.

Здесь процессы предварительной дистилляции с целью выделения бензина и термический крекинг высококипящих фракций

литического крекинга поступает на гидрогенизацию. Получаемый при дистилляции гидрогенизата бензин поступает в емкость, высококипящие фракции с к. к. 350° вновь возвращаются на каталитический крекинг, а остаток — возвратное масло — вместе со свежим сырьем (т. е. мазутом и остатками каталитического крекинга) поступает на гидрогенизацию.

В этом случае также возможно выпускать в качестве товарных продуктов бензин или бензин и дизельное топливо с соответствующим уменьшением количества сырья, поступающего на переработку в некоторые агрегаты.

Процесс гидрогенизации может быть осуществлен как над суспендированным, так и над стационарным катализатором. В последнем случае необходима только тщательная подготовка сырья (освобождение его от твердых веществ).

Данные по выходам продуктов и их качеству по различным схемам переработки нефти, приведенные в табл. 80 и 81, показывают, что совмещение с процессом гидрогенизации термического крекинга и термического риформинга бензина позволяет

Таблица 80

Выходы продуктов в процентах по весу при переработке кувайтской нефти (Средний Восток) по разным схемам

(по данным К. Виссель)

Продукты	Перегонка	Перегонка + термический риформинг	Перегонка + крекинг до кокса	Перегонка + термический риформинг + крекинг	Перегонка + гидрогенизация	Перегонка + термический риформинг + гидрогенизация	Перегонка + термический крекинг + термический риформинг + гидрогенизация	Перегонка + термический крекинг + гидрогенизация
Бензин	22,0	17,8	44,9	40,9	64,6	60,9	59,5	63,3
Дизельное топливо	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Котельное топливо	52,0	52,6	3,4	3,4	—	—	—	—
Ожижаемые газы	—	1,7	4,5	6,3	4,2	6,0	6,9	5,1
Топливный газ	—	1,7	3,9	5,6	5,7	7,4	7,6	5,8
Кокс	—	—	16,3	16,6	—	—	—	—
Сера	—	—	—	—	0,8	0,8	0,6	0,6
Потери	1,0	1,2	2,0	2,2	2,3	2,5	2,5	2,3
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	102,6*	102,6*	102,1*	102,6*

* С учетом водорода, пошедшего на реакцию.

Таблица 81

Октановые числа бензинов, полученных по различным схемам,
с добавкой 0,04% объемн. ТЭС

(октановые числа даны по исследовательскому методу)

Наименование	Перегонка	Перегонка + термический риформинг	Перегонка + крекинг до кокса	Перегонка + термический риформинг + крекинг	Перегонка + гидрогенизация	Перегонка + термический риформинг + гидрогенизация	Перегонка + термический крекинг + термический риформинг + гидрогенизация	Перегонка + термический крекинг + гидрогенизация
Бензин до 100° . . .	—	75	—	75	—	75	75	—
Бензин до 200° . . .	56,5	—	56,5	—	56,5	—	—	56,5
Бензин термического риформинга .	—	81	—	81	—	81	81	—
Бензин крекинга . .	—	—	74,5	74,5	—	—	75,5	75,5
Бензин гидрогенизации	—	—	—	—	77	77	82	82
Суммарный бензин	56,5	79,1	65,6	76,8	70	77,4	80	72,4

получать из нефти до 91,4% полезных продуктов (59,5% бензина, 25% дизельного топлива и 6,9% ожиженных газов) при расходе водорода около 2,1%. Получаемый при этом суммарный бензин имеет октановое число около 80 (по исследовательскому методу).

Рассмотренная комбинированная схема может быть также применена при гидрогенизации угля и смол. В этом случае целесообразнее совместить процесс гидрогенизации с каталитическим крекингом, который ставится вместо ступени расщепления. Таким образом, в схеме остаются процессы жидкофазной гидрогенизации, предварительного гидрирования и каталитического крекинга. Остатки каталитического крекинга можно подвергать переработке либо в первой ступени (жидкофазная гидрогенизация), либо во второй ступени (предварительное гидрирование).

Если процесс гидрогенизации смолы осуществлен над стационарным катализатором, тогда сырьем для каталитического крекинга служат фракции, получаемые при разгонке продукта гидрогенизации, а остатки каталитического крекинга перерабатываются вместе со свежим сырьем в блоке жидкофазной гидрогенизации.

Во всех рассмотренных схемах переработки необходимо предусматривать также получение изооктана из бутанов, что позволяет обеспечить выпуск бензина более высокого качества.

Остальные компоненты газа (C_1 , C_2 , C_3) могут быть использованы как сырье для производства различных ценных органических продуктов.

Рассмотренные выше схемы переработки нефтяного, смоляного и угольного сырья (совмещенная двухступенчатая схема, одноступенчатая схема гидрогенизации, комбинированные схемы) позволяют повысить термический к. п. д. процесса, однако наиболее важной задачей при применении этих схем является изыскание путей повышения экономичности процессов. Первоочередными задачами являются: а) разработка способов получения наиболее дешевого водорода и б) выпуск наряду с моторным топливом сырья и полупродуктов для синтеза ценных органических продуктов (ароматические углеводороды, фенолы, этилен, бутилен, этиловый и бутиловый спирты и т. п.). Выпуск различных химических продуктов совместно с моторным топливом должен значительно удешевить стоимость моторных и других специальных видов жидкого топлива.

Литература — см. в конце главы XII

ГЛАВА XII

ХАРАКТЕРИСТИКА ОТДЕЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ. ОБЩАЯ ПОТОЧНАЯ СХЕМА ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОГО ЗАВОДА. РАСХОДНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Ранее по ходу изложения приводилась характеристика шлама и отдельных продуктов, получаемых при его переработке. Поэтому в данной главе приводится в основном характеристика гидрогенизаторов, получаемых при процессах жидкофазной гидрогенизации, предварительного гидрирования и расщепления. В табл. 82 приводятся данные, характеризующие состав гидрогенизаторов первой ступени, получаемых из различного вида сырья. Наименьшую плотность имеет гидрогенизатор, получаемый при переработке нефти и нефтяных остатков (0,879), наибольшую — при переработке каменного угля (1,024). В гидрогенизаторах, получаемых на промышленных объектах, содержание фракций, кипящих до 325°, около 37—41 %.

Полученный на укрупненно-лабораторной (пилотной) установке гидрогенизатор характеризуется более легким фракционным составом. Например, в гидрогенизаторе из каменного угля содержание фракций, выкипающих до 325°, составляет 61,7 %.

Содержание углерода в гидрогенизаторах около 85—88 %, водорода около 8,9—9,6 %, кислорода около 2,1 %. Более богат водородом гидрогенизатор, полученный из нефти.

Содержание бензина с к. к. 160° в гидрогенизаторах первой ступени колеблется от 8 до 15 %. Плотность бензинов колеблется от 0,729 до 0,790. Эти колебания зависят главным образом от исходного сырья и условий ведения процесса. Бензины жидкофазной гидрогенизации углей и смол содержат фенолы и основания. Содержание фенолов колеблется от 3 до 12 %; столь большие колебания определяются главным образом характером перерабатываемого сырья и концом кипения отбираемого бензина. Бензины содержат значительное количество непредельных соединений, они не стабильны и требуют очистки. Групповой состав бензинов, полученных из различного исходного сырья, приведен в табл. 83.

Таблица 82

Характеристика гидрогенизатов первой ступени

Исходное сырье	Плотность гидрогенизата ρ	Выход фракций, кипящих до 325°, % вес. от гидрогенизата	Элементарный анализ гидрогенизата, %					
			C	H	O	N	S	100 H : C
Гидрогенизат из каменного угля	1,024	40,9	88,1	8,9	2,1	0,88	0,02	10,1
Гидрогенизат из каменноугольной смолы и пека ¹	1,024	40,4	87,5	9,6	2,1	0,82	0,02	10,9
Гидрогенизат из нефтяного остатка ² , кипящего выше 325°	0,879	37,5	85,9	13,1	0,7	0,25	0,07	15,3
Гидрогенизат из каменного угля, полученный на пилотной установке	0,968	61,7	—	—	—	—	—	—
Гидрогенизат бурого угольной смолы	0,950	41,5	—	—	—	—	—	—

¹ Состав исходного сырья: C=91%, H=6,3%, O=1,4%, N=1,0%, S=0,3%, 100 H : C = 6,9.

² Состав исходного сырья: C=86,9%, H=11,9%, O=0,5%, N=0,35%, S=0,35%, 100 H : C = 13,7.

Таблица 83

Групповой состав бензинов

Исходное сырье	Содержание в бензине после удаления кислых веществ, % объемн.		
	ароматические углеводороды + алкены	цикланы	алканы
Уголь	33,5	39,0	27,5
Смола и пек	38,0	42,0	20,0
Нефтяные остатки	19,5	41,0	39,5

Фракция гидрогенизата из углей и смол, кипящая от 160 до 325°, имеет плотность 0,95—0,97 и содержит от 10 до 25% фенолов. Плотность этой же фракции, полученной при гидрогенизации нефтяных продуктов, колеблется от 0,830 до 0,870.

Из фракции 160—230° можно выделить путем соответствующей обработки низкокипящие фенолы (фенол, крезолы и ксиленолы). Выход фенолов при гидрогенизации бурых углей — до 3,5%, а при гидрогенизации каменных углей — около 4,0%, считая на уголь. Содержание их может изменяться и зависит от условий процесса.

Фракции гидрогенизата из углей и смол, кипящие выше 325°, имеют плотность около 1,05 (при 50°), а эти же фракции из нефтяных продуктов — около 0,90. Вязкость этих фракций при 50° колеблется от 5—7° Е, а содержание асфальтенов от 0,2 до 1,0%.

В шламе, получаемом из нефти, содержится около 2—4% фракций, кипящих до 325°. Содержание асфальтенов в нем невысоко и может колебаться в зависимости от исходного сырья и условий гидрогенизации.

Сырье для предварительного гидрирования (масло первой ступени), получаемое из каменных углей, содержит углерода около 87,0%, водорода около 11,0%, кислорода около 1,3%, азота и серы около 0,7%, а получаемое из бурых углей — содержит меньше углерода (около 84—85%), немного больше водорода (около 11,5—11,7%) и больше кислорода (около 2,0%), остальное приходится на долю азота и серы. Сырье, получаемое из нефтей, содержит углерода около 85,7%, водорода около 13,9%, на долю кислорода, азота и серы приходится 0,4%.

Плотность сырья, получаемого из нефтей, бурых и каменных углей, колеблется в зависимости от группового состава этого сырья, содержания в нем кислых веществ и конца его кипения. Так, среднее масло, получаемое из нефти, имеет плотность 0,816—0,825, из угля от 0,840 до 0,900. Содержание кислых веществ в угольном среднем масле колеблется от 8 до 25% объемных.

Фракционный состав этого масла в %:

выкипает до 150°	10—14
" " 200°	25—30
" " 250°	50—55
" " 320—330°	98

Приведенные данные дают приближенную характеристику и могут изменяться в зависимости от перерабатываемого сырья.

Среднее масло, получаемое при предварительном гидрировании, характеризуется данными, приведенными в табл. 84.

Бензины предварительного гидрирования, получаемые при гидрогенизации дистиллатов из каменного угля, имеют удельный вес от 0,730 до 0,790. Большое колебание удельного веса бен-

Таблица 84

Характеристика среднего масла, получаемого при предварительном гидрировании

Показатели	Среднее масло, полученное из			
	бурого угля	каменного угля	нефтяных остатков	сланцевой смолы
Плотность	0,820	0,840—0,860	0,820	0,810
Анилиновая точка, °С	64,5	50—54	67,5	69
Содержание:				
фенолов, %	0,01	0,01—0,03	—	0,03
оснований, мг/л	1,2	до 5,9	—	—
Н. к., °С	180	180	180	200
К. к., °С	325	325	350	330
Содержание, %				
алкенов	—	~ 1,0	—	—
ароматических углеводородов	—	~ 5,0	—	—
цикланов	—	~ 40,0	—	—
алканов	—	~ 54,0	—	—

зина объясняется только его концом кипения: чем ниже к. к., тем ниже плотность бензина. Эти бензины содержат до 3,0% алкенов, до 20% ароматических углеводородов, до 52% цикланов и до 25% алканов. При более глубоком гидрировании снижается содержание ароматических углеводородов и увеличивается содержание цикланов. Бензины стабильны, не требуют очистки; октановое число их колеблется от 65 до 69 (по моторному методу). По фракционному составу бензины укладываются в существующие стандарты.

Характеристика бензина, получаемого в третьей ступени (расщепления), приводится в табл. 85.

В табл. 86 приводятся характеристики некоторых образцов бензина, полученных при гидрогенизации различных видов горючих ископаемых, показывающие, что химический состав сырья сказывается на групповом составе бензинов только в части содержания алканов и суммы цикланов и ароматических углеводородов. Так, например, бензины, полученные из нефтей парафинистого основания, содержат до 65% алканов, а ароматических углеводородов и цикланов до 25%. Бензины, полученные из каменных углей, имеющих полициклический характер, содержат около 41% алканов, а цикланов и ароматических углеводородов около 56—57%.

Из отдельных групп соединений, входящих в состав бензина, выделены из алканов: *n*-пентан, гептан, гексан, октан, нонан, изопентан и другие изоалканы; из цикланов: циклогексан, метил-, диметил- и этилциклогексаны, циклопентан, метил-циклопентан;

Таблица 86
Характеристика бензинов, получаемых при гидрогенизации различных топлив

Показатели	Бензин из					буроуголь- ной смолы ¹
	каменного угля	бурого угля	нефтяных остатков парафини- стого основания	эстонских сланцев	шотланд- ских сланцев	
Плотность	0,748	0,720	0,710	0,732	0,712	0,720
Содержание, %:	—	—	84,95	—	—	—
С	—	—	14,85	—	—	—
Н	—	—	0,04	—	—	—
S	50,7	—	51,6	50	59	—
Анилиновая точка, °С	—	—	—	—	—	—
Содержание, %:	—	—	—	—	—	—
алкенов	2,0	—	0,0	1,0	1,0	—
ароматических углеводородов	8,0	15,0	5,0	9,0	5,0	—
цикланов	48,7	—	30,0	31,5	18,5	—
алканов	41,3	—	65,0	58,5	73,5	64
Октановое число	69,5	70,0	65,0	66,0	65,0	—
Октановое число с добавкой	0,14%, ТЭС 89,0	0,12%, ТЭС 87,0	—	0,09%, ТЭС 83,0	0,09%, ТЭС 84,0	—
Н. к., °С	—	40	41	—	—	40
Перегоняется до 70° % объемн.	10,0	—	23,0	18,0	18,0	—
Перегоняется до 10° % объемн.	38,0	—	48,0	42,0	42,5	38
Перегоняется до 150° % объемн.	81,0	—	91,0	81,0	81,5	—
К. к., °С	180	145	175	185	187	200

¹ По схеме трехступенчатой гидрогенизации.

Таблица 87

Характеристика товарных продуктов гидрогенизации
буроугольной смолы

Показатели	Двухступенчатая схема гидрогенизации	Одноступенчатая схема гидрогенизации
Бензин		
Плотность	0,738	0,748
Н. к., °С	49	42,5
Перегоняется до 100°, % вес.	38,0	43,0
К. к., °С	200	170
Упругость паров, мм рт. ст. .	520	520
Октановое число	54,3	62,4
Дизельное топливо		
Плотность	0,837	0,855
Н. к., °С	198	199
К. к., °С	346	350
Температура застывания, °С .	-16,2	-15,0
Температура вспышки, °С . .	+66,0	+67,5
Вязкость	1,29	1,35
Цетановое число	52,4	47,8
Содержание фенолов, % вес.	—	0,21
Зола, % вес.	—	0,20

углекислота, сероводород, фенолы и аммиак. Наибольшее количество вод и наибольшее содержание в них этих веществ наблюдается при жидкофазной гидрогенизации сырья. Воды, получаемые при предварительном гидрировании, бедны фенолами, но богаты сероводородом и аммиаком. Воды процесса расщепления содержат мало сероводорода, аммиака и фенолов.

Характеристики вод, получаемых при гидрогенизации различных видов сырья в первой ступени, и вод, получаемых в ступенях предварительного гидрирования и расщепления, приведены в табл. 88.

Таблица 88

Характеристика вод гидрогенизации

Ступени гидрогенизации	Содержится, г/л			
	CO ₂	H ₂ S	фенола	NH ₃
Жидкофазная гидрогенизация:				
угля	22,00	1,50	4,00	22,60
смолы	11,44	6,63	3,00	25,50
нефти	6,16	4,42		
Предварительное гидрирование (угольное сырье)	4,40	19,72	0,07	40,29
Расщепление	1,23	0,48	0,001	1,19

Эти воды перед спуском в канализацию должны пройти очистку. Очистка с целью получения фенолов производится смесью изоамил- и изобутилацетатов. После такой очистки вода еще содержит около 1 г/л фенолов. Эта вода после удаления растворителя разбавляется и подвергается дополнительной очистке, после чего она может быть спущена в общий канал сточных вод. Ацетат отгоняется от фенолов, и фенолы после соответствующей ректификации выпускаются как товарные продукты.

Как ранее было указано, агрегаты гидрогенизации, производящие автомобильный или авиационный бензин из различных видов сырья, могут быть переключены на выпуск бензина и дизельного топлива. Производство дизельного топлива может быть осуществлено на базе продуктов, получаемых в ступени предварительного гидрирования; при этом в зависимости от количества выпускаемого дизельного топлива блок расщепления частично или полностью отключается, так как уменьшается количество сырья, поступающего в эту ступень (фиг. 43, вариант 1).

Предусматривается также, чтобы дестилляционная колонна, перерабатывающая продукты блоков предварительного гидрирования, обеспечила возможность при дестилляции отбирать фракции с к. к. 120°, 180° и выше 180°. Это обязательно в том случае, когда возникает необходимость в выпуске наряду с дизельным топливом и компонента авиационного бензина (фиг. 43, вариант 2).

В этом случае блоки расщепления загружаются частично сырьем, состоящим из тяжелого бензина (фракция 120—180°) в смеси с частью среднего масла, кипящего выше 180°. Получаемый в ступени расщепления бензин в смеси с легким бензином из блоков предварительного гидрирования (фракция до 120°) позволяет получать авиабензин, который после добавки этиловой жидкости имеет октановое число 87.

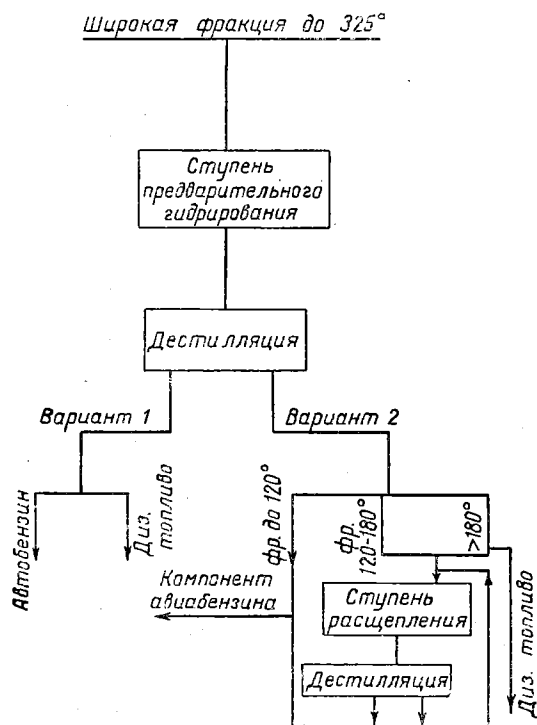
Дизельное топливо, получаемое при гидрогенизации угольных продуктов, должно быть промыто щелочью, слабой серной кислотой и водой. Это топливо имеет плотность от 0,856 до 0,876, н. к. около 190° и к. к. 305—310°; температуру застывания ниже —35°; вязкость при 20° Е — 1,085; цетановое число 40—43.

Наряду с выпуском бензина и дизельного топлива может быть осуществлен также выпуск и топлива для реактивных двигателей.

Кроме получения основных продуктов гидрогенизации, весьма существенной является также переработка побочных продуктов, получаемых при процессе гидрогенизации, каковыми являются газообразные углеводороды, например CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , некоторые кислородсодержащие вещества, например фенолы, получаемые при переработке смол, углей и др.

Газообразные углеводороды служат сырьем для производства как топливных продуктов, например, для получения изооктана

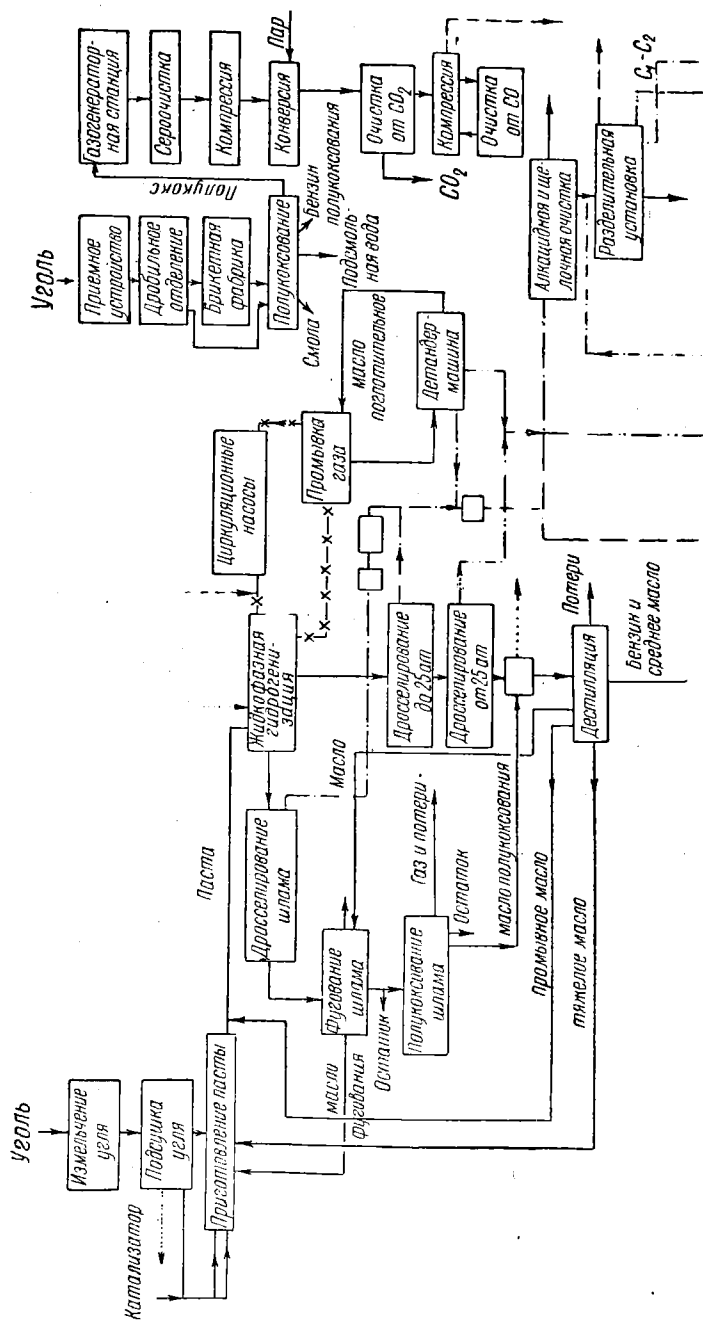
из бутанов, так и для синтеза ценных органических продуктов. Например, метан может служить сырьем для получения методами термического крекинга, или электрокрекинга, ацетилена, который в свою очередь является сырьем для получения ряда органических продуктов (синтетический каучук и т. п.). Этап при окислительном или термическом крекинге дает этен, который может являться сырьем для получения ценных высококаче-

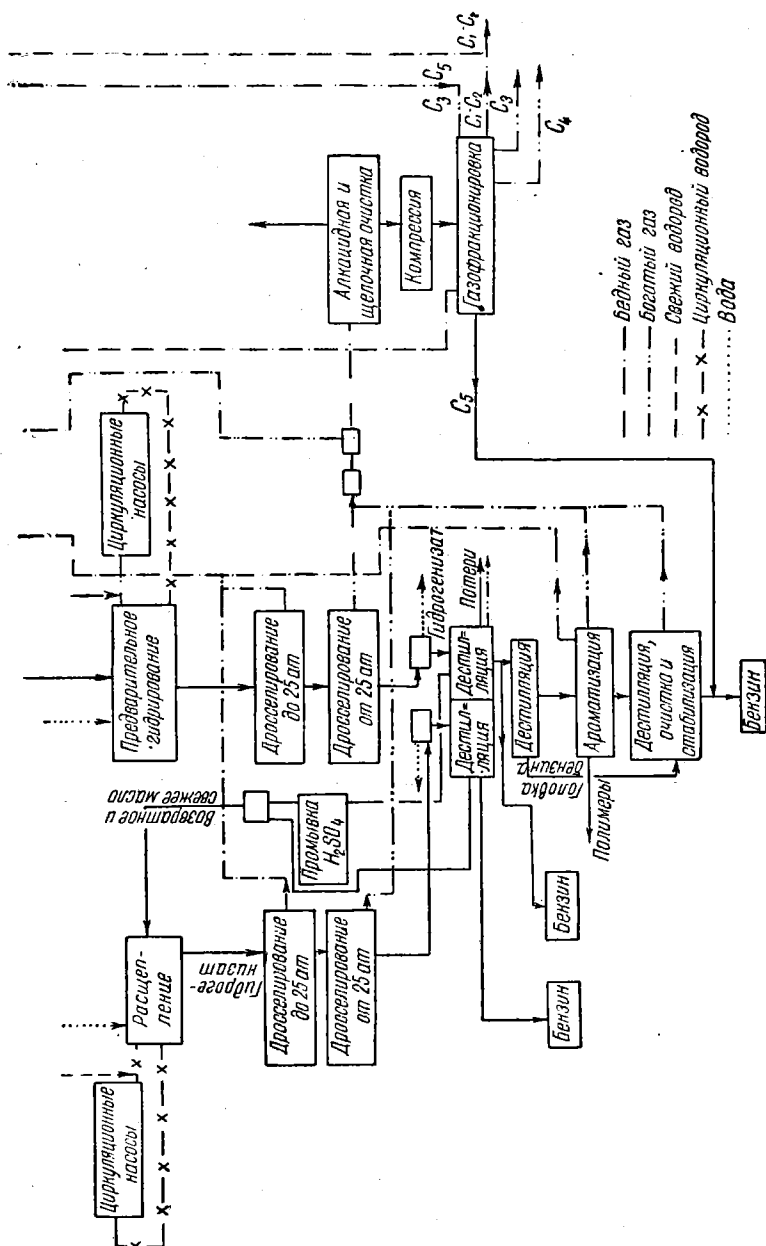


Фиг. 43. Варианты переработки широкой фракции с выпуском бензина и дизельного топлива.

ственных смазочных масел, этилового спирта и различных других органических продуктов. Из пропана при термическом или окислительном крекинге можно получить смесь пропена и этена, которые в свою очередь служат сырьем для производства разнообразных продуктов органического синтеза. В отдельных случаях бутаны могут быть подвергнуты разделению, причем *n*-бутан, как известно, является сырьем для получения дивинила — исходного сырья для производства синтетического каучука.

Выход разнообразных алканов тесно связан с ассортиментом выпускаемой продукции. Чем больше выпускается





Фиг. 44. Поточная схема гидрогенизационного завода.

ароматизированного бензина, тем больше выход газообразных углеводородов. Так, например, на заводе, производящем автобензин из угля, получается около 10 % вес. метана, около 7,5 % этана, 11 % пропана и ~10,5 % бутанов, а на заводе, выпускающем ароматизированный бензин, получается около 16 % метана, 14 % этана, 25 % пропана и 17 % бутанов.

Таким образом, на заводе гидрогенизации, поточная схема которого приведена на фиг. 44, можно получать различный ассортимент жидкого топлива, смазочных масел и сырья для производства ценнейших продуктов органического синтеза.

Для осуществления процесса гидрогенизации требуются определенные затраты пара, воды, электроэнергии и топлива. Расход сырья и водорода на тонну бензина, полученного из жидких продуктов (смола, мазутов), как это видно из табл. 89, меньше, чем на тонну бензина из твердых горючих ископаемых, точно так же суммарный расход топлива (считая на условное топливо теплотворностью 7000 ккал) для производства бензина из твердых горючих ископаемых на 70—76 % больше, чем из жидких. Вместе с тем приведенные данные показывают, что расход сырья на собственно гидрогенизацию угля составляет только 36—37 % от всего топлива, расходуемого на заводе, а остальные 64—63 % всего расхода топлива идет на вспомогательные процессы, производство водорода, отопительного газа, энергетику и т. п. Для гидрогенизации жидких продуктов этот процент ниже.

Таблица 89

Расходные показатели на тонну бензина

Показатели	Расход на тонну бензина, полученного из					
	первичной буроуголь- ной смолы	первичной каменно- угольной смолы	креозото- вого масла	нефтяных остатков	бурого уг- ля (сухого беззольно- го)	каменного угля
Сырье на про- цесс гидрогениза- ции, т	1,22—1,30	1,40	1,2—1,3	1,2—1,4	До 2,15	1,60—1,80
Водород, м ³ . . .	До 1000	До 1500	900—950	700—1000	До 2500	До 2900
Суммарный рас- ход топлива с уче- том топлива, иду- щего на гидроге- низацию, в каче- стве сырья на по- лучение водорода отопительный газ, энергетические нужды и т. д., т условного топлива	3,09	—	—	—	5,24	5,43

Заводы гидрогенизации имеют мощность от 150 000 до 1 000 000 т в год по бензину; для гидрогенизации смол имеются заводы мощностью от 150 000 до 300 000 т; для заводов гидрогенизации угля мощность по бензину обычно составляет около 500 000—700 000 т в год, и только отдельные заводы имеют мощности около 900 000 т в год. Такие мощные заводы обычно располагают блоками, перерабатывающими как уголь, так и смолы, и даже нефтяные остатки.

В каждом отдельном случае выбор мощности завода гидрогенизации и ассортимента выпускаемой продукции зависит от качества и количества перерабатываемого сырья, технологической схемы процесса и потребности народного хозяйства в тех или иных продуктах.

В заключение следует отметить, что на протяжении последних лет ведутся работы по упрощению и удешевлению всей технологической схемы гидрогенизационных заводов и повышению общего термического к. п. д. По отдельным литературным сообщениям общий к. п. д. новых схем гидрогенизации уже удается повысить до 48% против 33%, которыми характеризовался к. п. д. действующих заводов до 1945 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтман Л. С. и Немцов М. С. ЖФХ, 6, 228, 1935.
2. Деструктивная гидрогенизация топлив. Сборник статей, Гостоптехиздат, 1934.
3. Динер И. С. и Немцов М. С. ХТТ, 3, 855, 1932, 5, 438, 1934.
4. Елович С. Ю. и Жаброва Г. М. Теоретические основы гидрирования жиров. Изд. АН СССР, 1948.
5. Ипатьев В. В., Теодорович и Левина. Нефт. хоз., 12, 1936.
6. Лозовой А. В. и Дьякова М. К. Гидрогенизация топлив в СССР. Изд. АН СССР, 1940.
7. Каржев В. И. и Сильченко Е. И. Труды ВНИГИ, вып. I. Гостоптехиздат, 1948. Каржев В. И. и Орочко Д. И. Труды ВНИГИ, вып. III, 71, 1951.
8. Каржев В. И., Касаткин Д. Ф., Орочко Д. И. Труды ВНИГИ, вып. V, 43, 1953.
9. Маслянский Г. Н. и Шендерович Ф. С. ЖФХ, 9—10, 1301, 1940.
10. Молдавский Б. Л. и Кумари З. И. ЖОХ, 4, 298, 1934.
11. Молдавский Б. Л. и Лившиц С. Е. ЖОХ, 3, 608, 1933.
12. Немцов М. С. Неф. хоз., 9, 19, 1937; Усп. химии, 11, 1653, 1938.
13. Обрядчиков С. Н. Технология нефти, ч. II. Под редакцией и с дополнениями Д. И. Орочко. Гостоптехиздат, 1952.
14. Орочко Д. И. Кинетические расчеты проточных реакционных устройств для процессов синтеза жидких топлив. Гостоптехиздат, 1947.
15. Орочко Д. И. Труды ВНИГИ, вып. III, 117, 1951.
16. Орочко Д. И., Сильченко Е. И., Шаволина Н. В. Труды ВНИГИ, вып. IV, 97, 1952.
17. Орочко Д. И. Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив. Гостоптехиздат, 1951.
18. Петров А. Д. Химия моторных топлив. Акад. наук СССР, 1953.

19. Татарский С. В., Папок К. К. и Семенидо Е. Г., Неф. хоз., 1, 54, 1946; 2, 52, 1946.
 20. Berthelot. Le genie civil, IX, 13, 5260, 1936.
 21. Garner F. J. Inst. of Petr., 33, 678, 1947.
 22. Gordon. J. Inst. of Petr., 33, 469, 1947. Chem. Age, 761, 1946.
 23. Haslam R., Russel R., Asbury. Refiner, 12, 373, 1938.
 24. Pier M. Ost. Chem. Zt., 2, 1939; Br. Ch. № 9/10. 129, 1951; Erdöl и Kohle, 4, 277, 1951; Ibid. № 6, 693, 1953.
 25. Storch H. Ind. Eng. Chem., 4, 340, 1945; Ibid. № 7, 1444, 1953.
 26. Stitz F. Ostereich. Chemiker Zeit., № 3/4, 86, № 5/6, 113, 1947.
 27. Oil a. Gas, 44, 41, 92 и 114, 1946.
 28. Wissel K. Erdöl u. Kohle, № 11, 696, 1953.
 29. Ind. Eng. Chem., № 5, 870, 1949.
 30. Donath E. Ind. Eng. Chem. 46, № 10, 2032, 1954.
 31. Pelipetz M. и др. Chem. Eng. Progress, 50, № 12, 626, 1954.
 32. Skinner L. C. и др. Petr. Refiner, 29, № 7, 83, 1950.
 33. Free G. Erdöl u. Kohle, 3, 162, 1952.
 34. Becker R. Third Wld. Petroleum, Congr. Sect. IV, 8, Leiden, 1951.
 35. Oettinger W. Erdöl u. Kohle, 11, 693, 1953.
-

ГЛАВА XIII

ТЕПЛОТА РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Процесс гидрогенизации складывается из ряда процессов, из которых основными являются гидрирование и расщепление. Очевидно, тепло реакции, выделяемое при гидрогенизации, является суммой тепла, выделяемого при этих обоих процессах.

По данным В. А. Кистяковского, теплоты гидрирования некоторых индивидуальных соединений выражаются величинами, представленными в табл. 90. В. А. Кистяковским установлено, что с увеличением числа замещающих алкильных групп в этене теплота гидрирования последовательно уменьшается, а именно: для монозамещенных — на 2,7 кал, для дизамещенных — на 4,2 кал (цис.) и 5,2 (транс.), для тризамещенных — на 5,9 кал и тетразамещенных — на 6,2 кал.

Из приведенных в табл. 90 данных можно видеть, что: 1) разветвленность цепи углеродных атомов, смежных с двойной связью, оказывает влияние на теплоту реакции гидрирования; 2) теплота реакции гидрирования ароматических соединений меньше теплоты реакции гидрирования алкенов и алкадиенов, что может быть объяснено наличием в ненасыщенных циклических соединениях энергии резонанса, обеспечивающей резонирование двойных связей между различными положениями; 3) количество тепла, выделяющегося при гидрировании одной двойной связи, в зависимости от строения составляет от 27,69 до 30,39 кал/моль. Эта величина довольно близко совпадает с расчетной величиной.

По расчетным данным теплота реакции гидрирования алкенов определена Н. А. Бутковым в 28,8 кал/моль. Для расчета Бутковым был составлен следующий энергетический баланс:

1) Переход связи $C=C \rightarrow C-C$	+52,8 кал
2) $H_2 \rightarrow 2H$	+102,4 кал
3) Образование двух новых связей $C-H$	$-92 \times 2 = -184$ кал
$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$	-28,8 кал/моль

Следовательно, при присоединении 1 кг водорода к алкенам выделяется 14 400 кал тепла.

Теплоты реакций каждого из этих процессов в отдельности не определены и подсчитаны быть не могут. Тепловой эффект реакций может быть определен на основании составления материального и теплового балансов процессов. В данном случае обычно составляются оба баланса для реакционной колонны. Для составления теплового баланса колонны необходимо определить теплотопотери отдельных поверхностей колонны в окружающую среду путем замера температуры поверхностей в различных точках колонны термометром, либо термопарой касания.

В. И. Каржев, Е. И. Сильченко и Я. И. Зардалишвили при определении потерь тепла колонны пользовались уравнением

$$Q = F_1 a_1 \Delta t_1 + \dots + F_n a_n \Delta t_n,$$

где Q — общие потери колонны, ккал/час ;

F_i и F_n — поверхность отдельных частей колонны, м^2 ;

a_i — общий коэффициент теплопередачи, $\text{ккал/м}^2 \text{час}^\circ\text{C}$,
определенный как сумма коэффициентов теплопередачи конвекцией и радиацией, т. е. $a_i = a_i^k + a_i^r$;

Δt — разность температур между поверхностью, теряющей тепло, и окружающим воздухом, $^\circ\text{C}$.

Коэффициент теплопередачи конвекцией

$$a_i^k = 2,2 \sqrt{t_{F_i} - t_{\text{возд}}},$$

коэффициент радиации

$$a_i^r = \frac{\left(\frac{t_F - 273}{100}\right)^4 - \left(\frac{t_{\text{возд}} - 273}{100}\right)^4}{t_F - t_{\text{возд}}},$$

где t_F — температура поверхности, $^\circ\text{C}$;

$t_{\text{возд}}$ — температура окружающего воздуха, $^\circ\text{C}$.

По полученным ими данным общие теплотопотери колонны опытного завода в среднем составляют 20 000—21 000 ккал/час . Теплотопотери промышленных реакционных колонн, определенные экспериментальным путем, составляют около 150 000 ккал/час .

Зная теплотопотери колонны в окружающую среду, количество тепла, подведенное с сырьем и выведенное с продуктом, можно определить тепло реакции. Теплота реакции гидрогенизации в пересчете на горючую массу, по отдельным определениям Каржева, Сильченко и Зардалишвили, колебалась от 425 до 474 ккал на 1 кг превращенного угля при глубине превращения 94,5%. В среднем теплота реакции ими принимается в 450 ккал/кг .

Ранее С. Н. Обрядчиков определил теплоту реакции гидрогенизации каменного угля на опытной установке меньшего масштаба в 425—440 ккал/кг при глубине превращения 92—93,5%.

Таким образом, можно принять, что при жидкофазной гидрогенизации угля выделяется около 450 ккал тепла на 1 кг. Эти цифры близко совпадают с литературными данными.

Теплота реакции жидкофазной гидрогенизации для первичной смолы по отдельным данным определяется в 150—200 ккал/кг, а для нефтяных остатков в 100—120 ккал/кг.

В последующих ступенях гидрогенизации происходят предварительное гидрирование и расщепление предварительно гидрированного сырья.

При предварительном гидрировании в основном происходит присоединение водорода к ненасыщенным углеводородам и к кислород-, азот- и серосодержащим веществам с последующим их разложением. Некоторые данные по теплотам гидрирования отдельных индивидуальных соединений приведены в табл. 91.

Таблица 91
Теплота реакции гидрогенизации на 1 кг
присоединенного водорода

Наименование соединений и тип реакции	Тепло реакции на 1 кг присоединенного водорода, ккал
$ \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CCH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{14} \quad \dots \dots \dots \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} $	8 200
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3 \quad \dots \dots \dots$	8 200
$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12} \quad \dots \dots \dots$	7 500
$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{18} \quad \dots \dots \dots$	7 360
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \quad \dots \dots \dots$	8 800
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2\text{O} \quad \dots \dots \dots$	8 600
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \dots \dots \dots$	9 900
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} \quad \dots \dots \dots$	11 100
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH} + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{18} + \text{H}_2\text{O} \quad \dots \dots \dots$	8 000

Отсутствие ряда экспериментальных данных по теплотам гидрирования азотистых и сернистых соединений и сведений о точном групповом составе сырья, поступающего на предварительное гидрирование, не позволяет подсчитать суммарную теплоту реакции. Поэтому тепло реакции в ступени предварительного гидрирования приводится на основе опытных данных, полученных при практическом осуществлении процесса.

При гидрировании широкой фракции гидрогенизата¹, кипя-

¹ Молекулярный вес 160, плотность 0,920, иодное число 13,8, содержание фенолов 23%, содержание оснований 3,2%.

щей до 320°, выделяется, по данным Каржева, Сильченко и Зардалишвили, около 143 ккал тепла на 1 кг исходного сырья. Глубина гидрирования в этих опытах составляла по фенолам 76,5%, по алкенам 72,2% и по основаниям 55,5%. При 100%-ной глубине гидрирования непредельных соединений и фенолов теплота реакции составит около 187 ккал/кг.

При расщеплении предварительно гидрированного сырья теплота реакции определяется суммой реакций гидрирования и крекинга. Так как сырье содержит различные группы соединений, то подсчитать теплоту реакции можно, только зная точный групповой состав сырья. Очевидно, что подсчет будет приближенным.

По литературным данным, сведенным в табл. 92, теплота превращения среднего масла в бензин определяется в 400 ккал/кг исходного продукта. Эта величина дает суммарную теплоту реакции на ступени предварительного гидрирования и расщепления.

Теплота гидрогенизации креозотовых масел в бензин на 35—40% больше теплоты гидрогенизации среднего масла.

Таблица 92

Теплота реакции гидрирования и гидрогенизации

Реакция	Теплота реакции		Источники
	ккал/кг исходного продукта	ккал/час с 1 м ³ кон- тактного простран- ства	
Каменный уголь + H ₂ → среднее масло	450	—	Пир Обрядчиков Каржев и Сильченко
Каменный уголь + H ₂ → среднее масло	425—440	—	
Каменный уголь + H ₂ → среднее масло	450	—	
Бурый уголь + H ₂ → среднее масло . .	—	0,11 · 10 ⁶	Шваб Краух и Пир
Каменноугольное среднее масло + + H ₂ → бензин	400		
Каменноугольное среднее масло + + H ₂ → бензин	—	0,22 · 10 ⁶	Бютерфиш
Высшие фракции нефти + H ₂ → сма- зочные масла	50	—	
Креозот + H ₂ → бензин	540—590	—	Шмидт Гордон
CO + H ₂ → CH ₃ OH	700	2 · 10 ⁶	
CO + H ₂ → синтин	—	0,049 · 10 ⁶	Шваб Бутков Войтехов. Орочко, Хейфен
Зеленое масло + H ₂ → бензин	265,7		
Мазут + H ₂ → бензин	75—100	—	

Литература — см. в конце главы XIV.

ГЛАВА XIV

ГАЗЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ. ВОДОРОД ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Газы, получаемые при гидрогенизации, содержат CO_2 , CO , H_2S , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ и C_mH_{2m} . Часть из них находится в циркуляционном газе, а часть вымывается жидкими продуктами, которые, конденсируясь, собираются в сепараторах.

Углеводородные газы, остающиеся в циркуляционном газе, постепенно накапливаются и снижают парциальное давление водорода, а, как известно, с падением парциального давления водорода процесс гидрирования затухает. Обычно парциальное давление водорода на гидрогенизационных заводах, работающих при давлении 225 ат, поддерживают в пределах 180—170 ат, а на заводах, работающих при 700 ат, — в пределах 570—600 ат. Снижение давления нарушает нормальный ход процесса. Поэтому удаление углеводородных газов, накапливающихся в циркуляционном газе, должно производиться непрерывно. Это удаление может производиться либо непрерывной отдувкой части циркуляционного газа и подводом взамен этого в систему свежего водорода (что связано с повышенным расходом водорода и дополнительной компрессией газа, а следовательно, с большими энергетическими и другими затратами), либо промывкой циркуляционного газа маслом под тем же рабочим давлением. Последнее является обычным методом предотвращения накапливания углеводородных газов в системе.

Газы, вымываемые жидкими продуктами гидрогенизации, растворяются в них и выделяются при дросселировании. К вымыванию газообразных продуктов реакции гидрогенизатом добавляется еще специальная промывка циркуляционного газа от углеводородных газов дестиллятным маслом. Такая промывка необходима при жидкофазной гидрогенизации, где образуется наибольшее количество газа.

Газ, выделяющийся при нормальном дросселировании гидрогенизата жидкофазного процесса с 225 ат до атмосферного давления, содержит в среднем 27—33% (объемн.) водорода и 56—60% (объемн.) углеводородов ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. В гидрогенизате парофазной ступени содержание алканов выше и может доходить до 70% объемн.

При спуске из сепараторов жидких продуктов одновременно выделяются и растворимые в них газы. Эти газы представляют смесь углеводородов, водорода, азота и углекислоты. С целью разделения газов на газ, бедный алканами, а следовательно, обогащенный водородом, и на газ, богатый алканами, содержащий мало водорода, применяется ступенчатый сброс давления. Это позволяет получать бедные и богатые алканами газы и значительно упрощает дальнейшую их переработку.

Опыты по ступенчатому сбросу давления показали (табл. 93), что при сбросе давления с 220 до 75 ат выделяется около 18% растворенного газа с содержанием около 67,5% (объемн.) водорода. Сброс давления с 75 до 25 ат мало меняет концентрацию водорода при выделении еще около 18% растворенного газа.

Таблица 93

Состав растворенных газов при ступенчатом сбросе давления
(по Каржеву и Сильченко)

Показатели	Раствори- мость при 0° и 760 мм рт. ст.		Состав газа в гидрогенизате первой ступени, % объемн.						
	л/л гидро- генизата	л/кг гидро- генизата	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂	CO ₂	CO	C _m H _{2m}	O ₂
При сбросе дав- ления:									
от 220 до 75 ат	5,20	5,45	67,49	22,50 (n=2,08)	5,20	0,62	3,21	0,76	0,21
" 75 " 25 "	5,10	5,39	62,49	28,05 (n=1,76)	3,72	0,86	3,94	0,72	0,22
" 25 " 1 "	18,10	19,10	15,64	72,70 (n=2,35)	3,37	3,93	1,85	2,30	0,21
Общая раство- римость	28,40	29,94	33,48	55,60 (n=2,20)	3,77	2,78	2,41	1,75	0,21
Состав газа рав- новесной газовой фазы	—	—	82,12	9,84 (n=1,41)	3,58	1,12	3,09	0,05	0,20

Резкое изменение в составе газа наступает при сбросе давления с 25 до 1 ат. Концентрация водорода снижается до 15,64%, а концентрация алканов возрастает до 72,7%. При этом выделяется до 64% растворенного газа. Таким образом, при ступенчатом сбросе давления необходимо дросселирование проводить соответственно с 220 ат, или 300 ат, или 700 ат (в зависимости

от условий ведения процесса) до 30 ат или 25 ат и с 30 ат или 25 ат до 1 ат.

Средние значения коэффициентов растворимости газов по заводским данным приводятся в табл. 94.

Таблица 94

Коэффициенты растворимости газов в гидрогенизатах
($m^3/m/at$)
(по заводским данным)

Газы	Жидкофазная гидрогенизация		Предварительное гидрирование	Расщепление
	гидрогенизат	шлам		
CO ₂	0,985	0,524	3,0	5,75
H ₂ S	0,985	0,524	3,0	5,75
H ₂	0,049	0,087	0,0960	0,150
CO	0,054	0,076	0,160	0,260
N ₂	0,054	0,076	0,157	0,260
CH ₄	0,178	0,152	0,600	0,960
C ₂ H ₆	0,442	0,286	2,170	7,340
C ₃ H ₈	0,787	0,305	5,060	11,490
C ₄ H ₁₀	5,500	0,267	13,860	30,650

Составы бедных и богатых газов, получаемых на промышленных предприятиях при ступенчатом сбросе давления шлама и гидрогенизатов первой, второй и третьей ступеней, сведены в табл. 95, 96.

В шламе, продукте с высоким молекулярным весом, растворяется меньше газообразных алканов, чем в гидрогенизате. Так, содержание алканов в богатом шламовом газе составляет только около 18,3%, в то время как гидрогенизат первой ступени содержит алканов около 64—65% объемн., а гидрогенизат третьей ступени около 83—84% объемн.

Циркуляционный газ первой ступени при гидрогенизации угля содержит до отмывки около 72—75% водорода и 15—17% алканов, а после отмывки около 78—80% водорода и 10—12% алканов.

Следует еще указать, что на промышленных предприятиях газы, богатые алканами, выделяются при дистилляции продуктов предварительного гидрирования и расщепления. Так, отходящий газ дистилляции продуктов предварительного гидрирования содержит около 5,0% пропана, 9,0% изобутана и изобутена, 8,0% *n*-бутана и бутена, а газы бензинирования — около 8,5—9,0% пропана, 42,0—44,0% изобутана и изобутена и 23—25% *n*-бутана и *n*-бутена.

Получаемые богатые и бедные газы поступают на соответствующую очистку и переработку.

Таблица 95

Состав богатых и бедных газов в гидрогенизатах

Компоненты газа	Жидкофазная гидрогенизация				Предварительное гидрирование		Расщепление			
	бедные газы (30 ат)		богатые газы (1 ат)		бедный газ (20 ат)	богатый газ (1 ат)	бедный газ (20 ат)	богатый газ (1 ат)		
	уголь	смола	нефть	уголь					смола	нефть
CO ₂ , %	3,80	0,70	0,60	10,40	3,40	0,70	0,10	0,10		
H ₂ S, %	0,10	0,15	0,40	0,80	1,70	0,90	0,30	0,90		
H ₂ S, г/м ³	1,72	1,95	4,86	10,89	23,20	11,79	10,74	12,58		
NH ₃ , %	0,40	0,60	0,10	14,40	9,90	1,70	0,60	—		
NH ₃ , г/м ³	2,79	4,36	0,99	102,40	69,88	12,18	4,33	0,02		
CO, %	2,20	2,00	1,40	0,30	0,30	0,50	0,20	0,10		
H ₂ , %	52,70	55,00	63,90	8,30	7,30	29,90	23,70	11,20		
N ₂ , %	5,60	7,20	7,10	1,30	1,60	3,10	9,80	4,30		
CH ₄ , %	{ 34,8 (n=1,74) =1,74	{ 33,80 (n=1,77) =1,74	{ 25,6 (n=1,78) =1,78	8,70	7,00	12,00	{ 13,90 (n=1,45) =1,45	{ 16,50 11,60 =11,60	{ 12,00 (n=2,44) =2,44	
C ₂ H ₆ , %				9,30	15,20	9,50				
C ₂ H ₄ , %				0,10	0,10	2,20				
C ₃ H ₈ , %				16,20	13,90	9,30				
C ₃ H ₆ , %				0,30	0,30	0,40				
i-C ₄ H ₁₀ , %	3,30	4,60	15,00	9,40	12,60	15,00	{ 17,20 10,40 ¹ 5,40 ² =10,40	{ 21,70 33,70 ¹ 8,90 ² =8,90		
n-C ₄ H ₁₀ , %	0,80	0,70	0,90							
i-C ₄ H ₈ +n-C ₄ H ₈ , %	16,30	21,40	15,90							
C ₅ H ₁₂ , %	709,80	935,00	698,00							
C ₅ H ₁₀ , %	—	—	—							
C _m H _{2m} , %	0,40	0,55	0,90	1,8469	2,0509	1,5534	0,30	—		
Плотность	—	—	—	—	—	—	—	2,0000		

¹ Изобутан+изобутен.

² n-Бутан+n-бутен.

Состав богатых и бедных газов
(шламовый газ и газ масляной промывки)

Компоненты газа	Жидкофазная гидрогенизация	Промывка циркуляционного газа жидкофазной гидрогенизацией	
	богатый шламовый газ (1 ат)	бедный газ (30 ат)	богатый газ (1 ат)
CO ₂ , %	0,40	0,96	0,70
H ₂ S, %	—	0,10	0,50
H ₂ S, г/м ³	0,06	0,96	6,33
NH ₃ , %	0,30	—	—
NH ₃ , г/м ³	2,33	0,80	6,11
CO, %	2,20	2,50	2,50
H ₂ , %	70,00	53,00	7,60
N ₂ , %	8,40	8,20	1,70
CH ₄ , %	—	22,40	16,30
C ₂ H ₆ , %	—	9,20	26,50
C ₃ H ₈ , %	—	2,60	28,00
C ₄ H ₁₀ , %	18,30	0,70	—
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ + <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ , %	(<i>n</i> = 1,66)	—	2,00
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ + <i>i</i> -C ₄ H ₈ , %	—	—	10,00
C ₅ H ₁₂ , %	—	0,40	4,20
C ₅ H ₁₂ , г/м ³	—	19,5	154,90
C _м H _{2м} , %	0,40	—	—
Плотность	—	0,5280	1,4762

Богатый газ до разделения должен пройти сероочистку. Из методов, которые применяются для очистки газа от сернистых соединений (сероводорода), на заводах гидрогенизации наибольшее распространение получил метод очистки так называемыми растворами алкацида (замещенные аминокислоты типа аланина, имеющие амфотерный характер). Существуют два типа алкацидных растворов: калийная соль метилаланина $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOK}$

|
NHCH₃

, применяемая для абсорбции H₂S, и ка-

лиевая соль диметилгликоля $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOK}$, служащая для абсорбции H₂S и CO₂. Принцип очистки состоит в пропускании газа, содержащего H₂S и CO₂, через калиевую соль диметилгликоля при 20—50°, поглощения при этой температуре H₂S и CO₂ и обратного выделения этих веществ при нагреве.

Кроме алкацида, для очистки газа могут применяться и другие амины, например этаноламины.

Состав богатого газа может несколько колебаться. В среднем для угольного сырья состав этого газа (в %):

$\text{CO} + \text{N}_2$	1,0	C_2H_6	22,0
CO_2	0,2	C_3H_8	21,0
H_2S	10,8	C_4H_{10}	16,0
H_2	6,0	C_5H_{12}	3,0
CH_4	20,0		

Содержание органических сернистых соединений, г/м³ ~ 0,050

Кроме того, богатый газ может содержать следы бензина, аммиака, фенола и других примесей. Вначале богатый газ первой ступени (фиг. 45) подвергают сжатию (в ступени низкого давления компрессора до 2,5 ат и охлаждению). Получаемый при этом бензин после очистки его от H_2S добавляют к продукту ступени предварительного гидрирования. После отделения от бензина газ поступает на алкацидную установку, где очищается от H_2S . Содержание сероводорода в газе снижается до 0,001 г/м³. Если в дальнейшем имеется необходимость очистки газа от органических сернистых соединений¹, то производится каталитическая очистка. При этом из органических сернистых соединений образуется сероводород, который вместе с богатыми газами парофазной гидрогенизации² вновь проходит алкацидную установку и дополнительно отмывается щелочью. Из этих газов компрессией выделяется газовый бензин, после чего газ сжимается до 25 ат и поступает на установку разделения газов, работающую при низких температурах (до -183° в случае выделения водорода). Обработка газов при столь низких температурах требует тщательной предварительной очистки газов от CO_2 , H_2S , воды и ацетиленов во избежание забивания трубопроводов и аппаратуры кристаллами угольной кислоты и воды, а также коррозии ее сероводородом. На установке разделения газов при ректификации получается C_1 , C_3 , C_2 и остаточный газ (C_1).

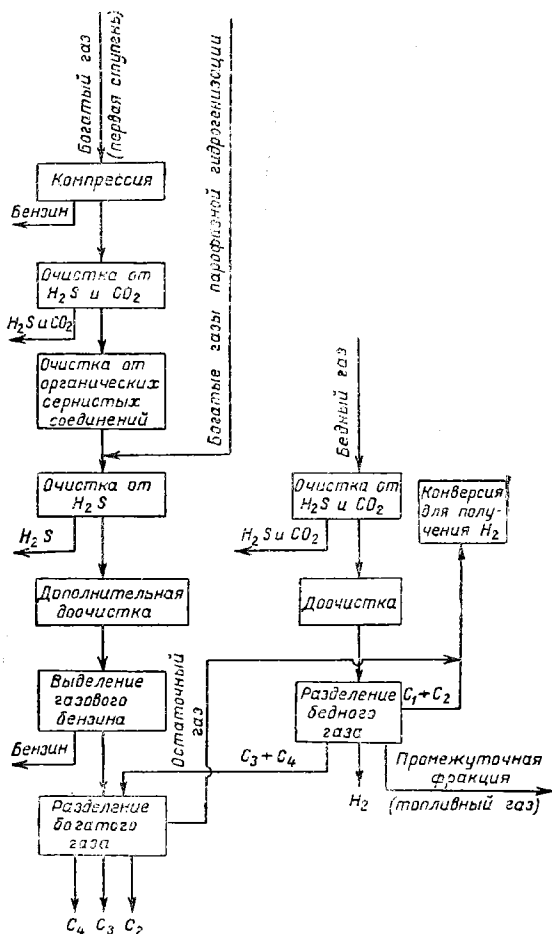
Бутан и пропан, каждый в отдельности, подаются в хранилища для жидких газов. В том случае, когда на заводе имеется производство алкилата, бутаны поступают на разделительную установку для получения *n*-бутана и изобутана. Пропан используется как жидкий газ, а этан — для производства этена. Остаточный газ, содержащий в основном метан с примесями C_2 и C_3 , может быть использован как источник получения водорода вместе с бедным газом или как отопительный газ. В том случае, когда алкилат не производится, получаемые бутан и пропан хранятся в отдельных резервуарах и используются как моторный газ (топливо) в баллонах под давлением около 25 ат. Состав моторного газа колеблется в зависимости от времени года. Некоторые гидрогенизационные заводы выпускали моторный газ со-

¹ Это один из многих возможных вариантов.

² Эти газы почти не содержат органических сернистых соединений.

става (в % вес.): C_2 — 3,0; C_3 — 49,0; C_4 — 43,5; C_5 — 4,4; CO_2 , CO и N_2 — 0,1. Содержание алкенов ~ 2,0% объемн., плотность газа 1,759.

Для наполнения баллонов имеется отдельный цех.



Фиг. 45. Принципиальная схема переработки газов гидрогенизации.

Бедный газ, содержащий около 55% водорода, 30% метана, 6% этана, 1% пропана, около 0,3% бутанов и пентанов и около 9,7% окиси углерода, азота и сероводорода, поступает на алкацидную установку для очистки от сероводорода. До очистки содержание сероводорода в бедных газах гидрогенизации угля составляет до 30 г/м³ (фиг. 45).

После очистки газ содержит сероводорода около $0,05 \text{ г/м}^3$. Промывка газа алкацидным раствором производится в колоннах с колпачковыми тарелками. Алкацидный раствор, применяемый для очистки газов от сероводорода, регенерируется кипячением при $105\text{--}110^\circ$ в дегазационных колоннах (тарельчатых или насадочных).

При $105\text{--}110^\circ$ выделяются сероводород и углекислота, которые проходят систему, состоящую из каплеотделителя, конденсатора и холодильника. Конденсирующаяся жидкость содержит сероводород и направляется на отдельную переработку совместно со сточными водами завода. Выделенный из алкацидного раствора газ, содержащий сероводород и CO_2 , перерабатывается для получения серы; 1 объем алкацидного раствора может абсорбировать до 50 объемов сероводорода. Практически в зависимости от содержания сероводорода и степени очистки расход алкацидного раствора на 1000 м^3 газа составляет около $1,2 \text{ м}^3$.

После промывки от сероводорода бедный газ может перерабатываться по следующим вариантам: либо к нему подмешивается остаточный газ, получаемый после выделения C_2 , C_3 , C_4 и C_5 из богатого газа, и эта смесь поступает на установку конверсии для получения водорода, либо бедный газ поступает на установку разделения для получения фракции, богатой C_4 и C_3 , которая примешивается к богатому газу, и фракций C_2 и C_1 , которые перерабатываются отдельно. Кроме того, из остаточного газа выделяется водород, а часть газа, обогащенная азотом¹, сбрасывается в отопительный газ. Водород возвращается в цикл и примешивается к свежему водороду.

Для процесса гидрогенизации высокомолекулярного сырья требуется, как известно, затрата большого количества водорода, который, входя в состав получаемого жидкого моторного топлива, может рассматриваться так же, как один из компонентов сырья для производства этого топлива.

Расход водорода составляет примерно $1100\text{--}1600 \text{ нм}^3$ на 1 т бензина, получаемого из смолы, и $\sim 2500\text{--}3000 \text{ нм}^3$ на 1 т бензина из угля. Для завода средней мощности, выпускающего, например, 500 тыс. т бензина в год (из угля), потребуется до 180 тыс. нм^3 водорода в 1 час.

Такая значительная цифра уже сама по себе говорит о большой роли водорода в технике и экономике процесса гидрогенизации топлива. Достаточно сказать, что стоимость израсходованного водорода в ряде случаев составляет не менее половины стоимости выпускаемого заводом бензина.

Покрытие потребности гидрогенизационного завода в водороде осуществляется различными способами. Как было указано выше, часть водорода получается на заводе путем переработки

¹ Промежуточная фракция.

газов гидрогенизации — непосредственно при разделении бедного газа и путем конверсии углеводородных газов (главным образом C_1 , а иногда и C_2), поступающих из установок по переработке богатого и бедного газов.

Однако количество получаемого при переработке газов гидрогенизации водорода не покрывает всей потребности, и на заводе приходится организовать дополнительное производство водорода одним из существующих способов в зависимости от наличия того или иного сырья, наличия дешевой электроэнергии, масштабов производства и др.

Наиболее распространенными методами производства водорода являются:

а) конверсионный и железо-паровой методы получения водорода из водяного газа (получаемого обычно путем газификации твердого топлива);

б) конверсионный и термический методы получения водорода из углеводородных газов (например, природного газа);

в) метод глубокого охлаждения и разделения газов, богатых водородом (например, коксового);

г) электролитический метод (при наличии дешевой электроэнергии).

В рамках настоящего учебного пособия перечисленные методы производства водорода не могли быть рассмотрены, поэтому для ознакомления с ними следует воспользоваться соответствующей технической литературой.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВАМ XIII—XIV

1. Бутков Н. А. Неф. хоз., 12, 29, 1936.
2. Каржев В. И. и Сильченко Е. И. Труды ВНИГИ, вып. I, Гостоптехиздат, 1948.
3. Кистяковский В. А. J. Am. Chem. Soc., 57, 876, 1935; 58, 137, 1936.
4. Обрядчиков С. Н. Технология нефти, ч. II, под редакцией и с дополнениями Д. И. Орочко. Гостоптехиздат, 1952.
5. Шишаков Н. В. Основы производства горючих газов, Госэнергоиздат, 1948.

ГИДРИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ОЧИСТКИ И ОБЕССЕРИВАНИЯ БЕНЗИНОВ

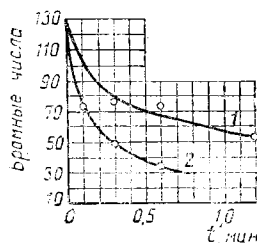
ГИДРООЧИСТКА

Под гидроочисткой понимаются процессы присоединения водорода (гидрирование) к органическим веществам без изменения их углеводородного скелета. Гидрирование возможно как для непредельных, так и для ароматических соединений. Термодинамические данные показывают, что гидрирование является низкотемпературным процессом. Обычно гидроочистка применяется для очистки бензинов крекинга от непредельных соединений (алкенов, алкадиенов, цикленов и т. п.) и имеет целью получение моторного топлива, стабильного при хранении.

Скорости гидрирования алкенов и алкадиенов и их производных различны. При гидрировании бензинов, содержащих различные по химическому характеру непредельные соединения, большая часть их гидрируется очень быстро; гидрирование последних оставшихся еще не прогидрированными непредельных соединений протекает медленно и требует затраты значительного количества времени.

Процесс гидроочистки для каждого сорта бензина, по данным Д. И. Орочко, характеризуется особой кинетической кривой. Пример такой кривой приводится на фиг. 46¹. С увеличением давления водорода, так же как и концентрации водорода, скорость гидрирования растет.

По данным А. В. Агафонова, при гидроочистке в присутствии молибденового катализатора оптимальными условиями являются: давление 40 ат, температура 400—420°, отношение объемов про-



Фиг. 46. Кинетические кривые гидрирования непредельных бензинов над MoS_2 .

1 — для 320°; 2 — для 360°;
 $P = 20 \text{ ат}$; отношение молярных концентраций бензина и водорода $C_{\text{пр}} : C_{\text{H}_2} = 1 : 3$.

¹ По Б. Л. Молдавскому, В. Н. Покорскому и И. Л. Андриевскому.

дукта к объемам водорода от 1:3 до 1:6. В результате гидрирования октановые числа бензинов снижаются. Легкая фракция бензинов (до 60°) после гидроочистки и стабилизации и добавки к ней 3 мл/кг этиловой жидкости Р-9 имеет октановое число около 100 и может заменить изопентан в авиатопливах.

Гидроочистка обычно применяется для бензинов высокотемпературного крекинга при получении из них базового¹ компонента.

Кроме очистки бензинов, гидрирование применяется также в производстве изооктана из диизобутена. Диизобутен при содержании не более 0,0005% S может быть гидрирован в изооктан при 200° под давлением 5 ат в присутствии Ni, высаженного на кизельгуре. В случае значительного содержания в диизобутене сернистых соединений процесс гидрирования проводится над сернистым катализатором при 350—400° и давлении 200 ат.

ОБЕССЕРИВАНИЕ ПУТЕМ ГИДРИРОВАНИЯ

Исследованиями в области обессеривания в процессе гидрирования, которые проводятся уже около 30 лет, была показана возможность почти полного удаления сернистых соединений.

Процесс удаления органических сернистых соединений из различных бензинов и керосинов изучался при различных температурах — от 300° и выше, давлениях от 20 ат и выше и в присутствии различных катализаторов. Одновременно с удалением сернистых соединений протекает гидрирование непредельных соединений. По данным Б. Л. Молдавского и В. Н. Покорского, каменноугольные и сланцевые бензины уже под давлением 20 ат при 400° в присутствии $\text{MoS}_2 + \text{ZnO}$ или Cr_2O_3 вполне удовлетворительно обессериваются. При этом наблюдается некоторое увеличение в выходе фракций, кипящих до 100°.

Обессеривание бензиновых и керосиновых фракций уральских нефтей в присутствии MoS_2 или Cr_2O_3 протекает удовлетворительно при температуре около 360—420° (табл. 97), под давлением около 20 ат, при времени контактирования около 10 сек. и расходе водорода 0,2%. Процесс обессеривания сопровождается значительным облегчением фракционного состава; повидимому, одновременно с распадом сернистых соединений идет разложение углеводородов. Катализаторами для этого процесса могут служить MoS_2 как в чистом виде, так и с различными добавками, а также Cr_2O_3 . Особые преимущества этот процесс имеет для получаемых в результате термических процессов продуктов, содержащих не только сернистые соединения, но и непредельные углеводороды, так как в этом случае наряду

¹ Основного компонента, который, в смеси с добавками дает авиатопливо.

с обессериванием происходит процесс гидроочистки. В результате получается стабильный и не содержащий сернистых соединений продукт.

Таблица 97

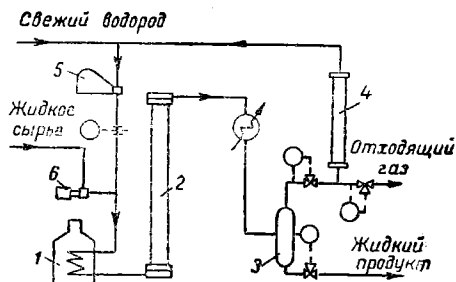
Обессеривание различных нефтяных дистиллатов

(по Б. Молдавскому и В. Покорскому)

Наименование продуктов	Характеристика сырья		Условия опытов					Содержание серы в готовом продукте, %
	содержание S, %	т-ра кипения, °C	P, атм	время контакта, мин.	т-ра, °C	катализатор	объемное соотношение паров $C_{10}H_{22} : C_2H_6$	
Бензино-керосиновый дистиллат	0,73	47—280	20	0,17	420	Cr_2O_3	1 : 3,5	0,02
			20	1,15	420	MoS_2	1 : 3,5	0,02
Бензин	0,40	47—200	5	0,15—0,30	360	Cr_2O_3	1 : 2,0	0,03
Керосиновый дистиллат	1,00	160—280	20	1,20	420	MoS_2	1 : 3,5	0,09
			20	1,20	420	Cr_2O_3	1 : 3,5	0,08
	1,29	200—280	20	1,20	420	Cr_2O_3	1 : 3,5	0,06
			20	0,15	420	Cr_2O_3	1 : 3,5	0,08

Для обессеривания бензиновых фракций применяется также катализатор, состоящий из $WS_2 + NiS$. Обессеривание проводится в паровой фазе над стационарным катализатором. Принципиальная схема установки приведена на фиг. 47. Сырье вместе с водородом проходит подогреватель и поступает в реактор. По выходе из реактора катализат конденсируется и собирается в сепараторе. Циркуляционный газ по выходе из сепаратора промывается в скруббере щелочью для удаления сероводорода и поступает в смеси со свежим сжатым водородом в циркуляционный насос. Предусмотрен сброс части циркуляционного газа во избежание повышения содержания в нем метана.

Как показывают исследования, проведенные по изучению процесса обессеривания бензина над катализатором $WS_2 + NiS$,



Фиг. 47. Принципиальная схема установки для гидрообессеривания.

1 — подогреватель; 2 — реактор; 3 — сепаратор высокого давления; 4 — скруббер; 5 — циркуляционный насос; 6 — сырьевой насос.

повышение общего давления оказывает положительное влияние. При низких давлениях быстро снижается активность катализатора и уменьшается глубина превращения. Наиболее целесообразно применять давление 45—50 ат.

Реакция обессеривания над катализатором $WS_2 + NiS$ начинается при 235—260°; наиболее эффективно процесс обессеривания протекает при 320° и выше. Обычно в процессе работы катализатор снижает свою активность. Для поддержания активности катализатора температуру постепенно повышают до 425°. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению активности катализатора и необходимости его регенерации. Обессеривание является реакцией экзотермической; одновременно выделяется еще дополнительное количество тепла за счет гидрирования алкенов.

Для процесса обессеривания требуется применение водорода с концентрацией не менее 80%. Соотношение между объемами сырья и водорода около 1:1420. В промышленности обычно применяются объемные скорости по сырью от 5 до 15 об/об катализатора в час.

На механическую прочность катализатора $WS_2 + NiS$ оказывает влияние высокая концентрация сероводорода в газе, поэтому при работе с высокосернистыми продуктами необходимо удалять сероводород из циркуляционного газа.

В процессе длительной работы катализатора имеет место отложение на его поверхности продуктов конденсации и полимеризации (смолоподобных продуктов), что вызывает снижение активности катализатора. Частичная регенерация катализатора проводится путем продувки водородом в течение нескольких часов при 490—540°. Такая частичная регенерация обычно оказывает эффект 2—3 раза, а затем необходима полная регенерация катализатора, которую обычно проводят после пропуска около 20 000 л сырья на 1 л катализатора.

Процесс регенерации ведется в токе пара с добавкой 2% кислорода при атмосферном давлении и температуре 460—510°.

После выжига продуктов уплотнения катализатор обрабатывают при 510° сероводородом с одновременной подачей пара во избежание повышения температуры. После нескольких регенераций такого рода катализатор вследствие потери механической прочности образует значительное количество пыли, которую необходимо отделять путем рассева.

В последнее время в литературе появилось сообщение о возможности гидрообессеривания над $Mo-Co$ катализатором, высаженным на боксите. Этот катализатор отличается высокой прочностью и длительным сроком службы, а в отношении глубины обессеривания не уступает катализатору $WS_2 + NiS$. Процесс обессеривания над этим катализатором был осуше-

ствлен под давлением 50 ат при 360—400°. Катализатор загружался в реактор слоями, расположенными друг над другом, и сырье в реактор подавалось сверху. Процесс ведется при соотношении сырья к водороду как 1 : 1420.

Процесс гидроочистки и обессеривания применяется также и для продуктов, получаемых при коксовании, например, для бензола. Катализатором здесь служит смесь соединений молибдена, магния и цинка, высаженная на глиноземе. Процесс проводится под давлением от 35—45 ат и выше, в присутствии водорода или газов, богатых водородом, например коксового газа. Технологическая схема процесса предусматривает: а) отделение от сырого бензола легко осмоляющихся веществ путем их предварительной полимеризации, б) последующее испарение бензола и в) очистку его от сернистых, азотистых и кислородных соединений в присутствии катализатора под ранее указанным давлением при 350°. Выход очищенного бензола составляет 97—98 % по весу против 85 %, получаемых при обычном методе сернокислотной очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Молдавский Б. Л., Покорский В. Н. и Андриевский И. Л. Нефт. хоз. 2, 52, 1935.
2. Зиновьева А. П., Орочко Д. И. Труды ВНИГИ, вып. II, 262, Гостоптехиздат, 1950.
3. Орочко Д. И. Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив, Гостоптехиздат, 1951.
4. Агафонов А. В. Труды ЦИАТИМ, вып. I, стр. 164. Гостоптехиздат, 1941.
5. Молдавский Б. Л., Покорский В. Н. ХТТ, VI, 943, 1935; Нефт. хоз. № 1, 48, 1936.
6. Лавровский К. П., Арбузов В. С. и Пучков П. В. Нефт. хоз., № 8, 69, 1935.
7. Cole R. and Davidson D. Ind. Eng. Chem., т 41, № 12, 2711 1949.
8. Scherwood P. Erdöl und Kohle, № 10, 617, 1953.
9. Urban W. Erdöl und Kohle. 5, 279, 1951.
10. Nonnemaher, Reitz, Schmidt, Erdöl u. Kohle, 6, 407, 1955,

ГЛАВА XVI

АРОМАТИЗАЦИЯ БЕНЗИНОВ

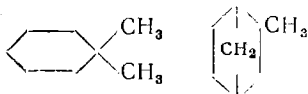
ХИМИЗМ И ОБЩИЕ ДАННЫЕ ПРОЦЕССА

В основе процесса ароматизации бензинов лежат реакции дегидрирования цикланов, впервые открытые и исследованные академиком Н. Д. Зелинским и его учениками, и реакции циклизации парафиновых углеводородов, открытые Б. Л. Молдавским с соавторами и почти одновременно и независимо от них В. И. Каржевым с соавторами.

В 1911 г. Н. Д. Зелинским было показано, что шестичленные нафтеновые углеводороды в присутствии палладия, платины и никеля при атмосферном давлении и температуре 280—300° дегидрируются, превращаясь в ароматические углеводороды. При этих температурных условиях равновесие сдвигается в сторону образования ароматических углеводородов.

Равновесные соотношения продуктов дегидрирования циклогексана, метилциклогексана, этил- и пропилциклогексана, а также 1-2-4-триметилциклогексана при атмосферном давлении, вычисленные А. А. Введенским с соавторами (табл. 98), показывают, что с повышением температуры равновесие реакций сдвигается в сторону полного дегидрирования. При этом для замещенных гомологов циклогексана уже при 275° реакция дегидрирования протекает на 86,5—98,3% (для циклогексана — на 69,6%). При 300° гомологи циклогексана на 98—99% превращаются в соответствующие ароматические углеводороды, а для циклогексана и его гомологов температура полной дегидрогенизации ~350°.

Из шестичленных цикланов не дегидрируются только те, в которых оба водородных атома, находящиеся у одного из углеродных атомов, замещены какими-либо радикалами, или цикланы, имеющие внутренний мостик. Примером таких соединений могут служить гемдиметилциклогексан, 2-метилэндометиленициклогексан:



Пятичленные и семичленные циклы при этих условиях не дегидрируются, поэтому реакция каталитического дегидрирования протекает избирательно.

Н. Д. Зелинским эта реакция была использована для отделения шестичленных нафтеновых углеводородов от пятичленных при изучении химического состава бензинов.

Таблица 98

Равновесные соотношения продуктов дегидрирования некоторых нафтеновых углеводородов при атмосферном давлении (в %)

Температура, °С	Циклогексан	Метилциклогексан	Этилциклогексан	Пропилциклогексан	1-2-4-триметилциклогексан
150	1,31	1,86	2,04	2,06	3,50
200	7,15	10,40	11,50	11,70	22,00
250	35,30	52,90	58,00	59,00	86,00
275	69,60	86,50	91,00	91,00	98,30
300	93,40	97,80	98,20	98,35	99,70
350	99,80	99,94	99,95	99,96	99,99

В дальнейшем эта реакция была применена для дегидрирования отдельных фракций нефтяных бензинов с целью обогащения их ароматическими углеводородами.

Исследования, проведенные Н. Д. Зелинским и Н. И. Шуйкиным, позволили выявить влияние объемной скорости и температуры на глубину дегидрирования над катализаторами платина на угле и никель, высаженный на окиси алюминия. Позднее эта же реакция была осуществлена над окисью хрома. При этом наряду с образованием ароматических углеводородов образуются и алкены. Дегидрирование над хромовым катализатором протекает при 450—500°.

Реакция дегидрирования, открытая Н. Д. Зелинским, послужила основой для промышленного осуществления процессов дегидрирования цикланов, в частности, получения толуола из метилциклогексана, и является одной из основных реакций в процессах ароматизации бензинов.

В 1934 г. Н. Д. Зелинским, Б. А. Казанским и А. Ф. Плате было показано, что производные циклопентана с числом углеродных атомов более шести превращаются в ароматические углеводороды в присутствии платинированного угля, а в 1937 г. Б. А. Казанский и А. Ф. Плате показали, что платиновый катализатор в присутствии водорода размыкает пентаметиленовое кольцо с образованием алкана, превращая его в шестичленное кольцо, которое при дегидрировании переходит в ароматический углеводород. Процесс этот протекает при 300—310° с выходом за пропуск до 10% ароматических углеводородов. Активность катализатора во времени снижается.

Первыми Б. Л. Молдавский и его сотрудники показали в 1937 г. возможность превращения нормальных алканов в ароматические углеводороды в присутствии окиси хрома при 460°. При этих условиях из *n*-октана за проход получается до 60% ароматических углеводородов.

Одновременно В. И. Каржев с соавторами осуществил процесс циклизации алканов в присутствии хромово-медно-фосфорного катализатора из фракции грозненского авиабензина, предварительно лишённого ароматических углеводородов; при 500—550° был получен катализат с содержанием до 37% ароматических углеводородов.

После опубликования работ советских ученых, в зарубежных химических журналах появляются работы, посвященные изучению процессов циклизации алканов.

Превращение алканов в ароматические углеводороды может протекать по следующим схемам:

- 1) алкан → ароматический углеводород
- 2) алкан → циклан → ароматический углеводород
- 3) алкан → алкен → ароматический углеводород
- 4) алкан → алкен → циклан → ароматический углеводород

Термодинамически возможна любая из этих схем, и то или иное направление будет зависеть от скорости отдельных реакций, определяемых природой катализатора.

Установлено, что скорость ароматизации возрастает с увеличением числа углеродных атомов в молекуле (табл. 99). Местоположение двойной связи в алкенах также сказывается на скорости циклизации. Так, превращение гексана-1 в ароматические углеводороды достигает 31%, а превращение гексана-2 при тех же условиях только 18%.

Таблица 99

Относительные скорости ароматизации
углеводородов с различным числом
углеродных атомов

Число атомов в молекуле	Алканы	Цикланы	Алкены
6	19,5	40,0	31,0
7	36,0	49,0	69,0
8	46,0	84,0	57,0
9	58,0	—	

Разветвленные углеводороды при условии сохранения возможности непосредственного образования шестичленного кольца циклизуются легче, чем нормальные углеводороды. Так, напри-

мер, *n*-гексан ароматизируется на 19,5%, 2-метилгексан на 31%, а 2,5-диметилгексан на 52%.

Рассмотренные выше реакции дегидрирования гексаметиленовых углеводородов, реакции превращения пентаметиленовых углеводородов и реакции циклизации алканов являются основой современных каталитических процессов производства толуола и ароматизированных бензинов. Процессы каталитической переработки бензинов с целью обогащения их ароматическими углеводородами и повышения октанового числа получили общее название процесса ароматизации бензинов. Бензины некоторых нефтей после дегидрирования могут служить для получения не только ароматизированных бензинов, но и для производства ароматических углеводородов — бензола, толуола и ксилолов. Из этих трех ароматических углеводородов производство толуола представляет наибольший интерес.

Получение толуола может быть осуществлено различными путями, а сырьем могут служить как продукты сухой перегонки угля, так и отдельные нефтяные фракции.

Для ароматизации бензинов могут быть применены не только платиновые и никелевые, но также хромовые и молибденовые катализаторы.

Над окисью хрома, так же как и над окисью молибдена, процесс ароматизации идет не избирательно и имеет место образование алкенов.

Каталитической ароматизации можно подвергать как отдельные фракции бензина, так и весь бензин и лигроин. При этом процессе происходят не только реакции дегидрирования цикланов и циклизации алканов, но и реакции распада углеводородов, причем глубина распада зависит от условий процесса. Наряду с реакциями распада с образованием более низкокипящих углеводородов протекают и реакции уплотнения, которые приводят к образованию смолистых продуктов и кокса, отлагающихся на поверхности катализатора. Отложение продуктов уплотнения на катализаторе приводит к падению его активности, сокращению срока службы, а следовательно, к усложнению технологического оформления процесса.

Осуществление этого процесса под давлением водорода создает лучшие условия для работы катализатора — удлиняется срок его работы и уменьшается время, потребное для регенерации.

Процесс каталитической ароматизации под давлением водорода нашел большое применение в промышленности производства высокооктановых компонентов авиабензина (ароматизированного бензина). Вначале ароматизации подвергалось лигроиновое сырье с целью получения ароматизированных бензинов. Позднее этот процесс стал применяться для ароматизации бензинов и отдельных узких бензиновых фракций, например фрак-

ций, содержащих метилциклогексан, с целью получения толуола.

Этот процесс сопровождается образованием продуктов уплотнения, отлагающихся на поверхности катализатора. Простейшим примером подобного рода реакции является конденсация бензола с образованием дифенила, протекающая по уравнению.



По данным А. В. Фроста, для температуры 500° повышение парциального давления водорода с 1 до 50 ат снижает образование дифенила с 7,7 до 0,15%. Следовательно, для уменьшения и предотвращения реакций уплотнения процесс надлежит вести при более высоких давлениях водорода, но увеличение концентрации водорода при реакции дегидрирования будет сдвигать равновесие в сторону возрастания концентрации исходных продуктов. Поэтому выбор давления водорода должен быть ограничен определенными пределами, при которых в найденных температурных условиях давление водорода не препятствовало бы ароматизации сырья.

Так как ароматизация протекает за счет дегидрирования цикланов и циклизации алканов, то для понимания процесса необходимо рассмотреть равновесные соотношения некоторых из этих углеводородов при реакции ароматизации в зависимости от температуры и давления.

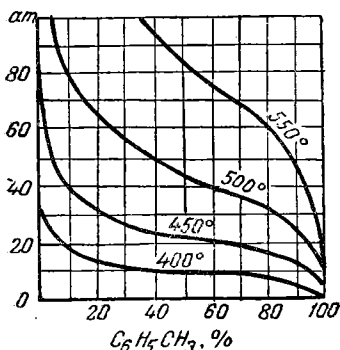
Таблица 100

Значение логарифма констант равновесия реакции ароматизации
(по Г. Н. Маслянскому)

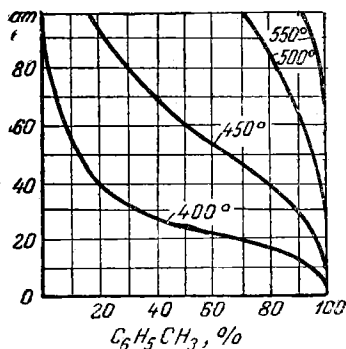
Система	K_p при температурах			
	400°	450°	500°	550°
<i>n</i> -Гексан → бензол	2,66	4,10	5,36	6,47
<i>n</i> -Гептан → толуол	4,11	5,47	6,66	7,70
<i>n</i> -Октан → <i>m</i> -ксилол	4,21	5,57	6,76	7,81
Циклогексан → бензол	3,70	4,88	5,91	6,82
Метилциклогексан → толуол	4,19	5,36	6,38	7,28
Этилциклогексан → этилбензол	4,23	5,36	6,34	—
<i>n</i> -Пропилциклогексан → пропилбензол	4,26	5,39	6,37	—

Значение логарифма констант равновесия для циклизации алканов и дегидрирования цикланов с 7, 8 и 9 углеродными атомами показывает (табл. 100), что константы равновесия для реакции *n*-гексан—бензол меньше, чем для реакции *n*-гептан—толуол и *n*-октан—*m*-ксилол. Для двух последних реакций константы равновесия близки. Аналогичная закономерность наблюдается и для случая дегидрирования шестичленных цикланов,

т. е. константы равновесия реакции дегидрирования циклогексан — бензол по величине отличны от константы равновесия реакций дегидрирования шестичленных цикланов с семью и более углеродными атомами. Начиная с углеводородов с семью углеродными атомами и выше, константы равновесия для реакции алкан — ароматический углеводород и циклан — ароматический углеводород мало изменяются с увеличением молекулярного веса. Поэтому при выборе термодинамически наиболее бла-

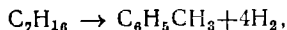
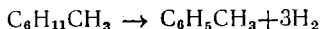


Фиг. 48. Содержание толуола (%) в равновесной смеси толуола и метилциклогексана при разных парциальных давлениях водорода.



Фиг. 49. Содержание толуола (%) в равновесной смеси толуола и *n*-гептана при разных парциальных давлениях водорода.

гоприятных условий для реакции ароматизации под давлением водорода можно воспользоваться в первом приближении данными для равновесий двух углеводородов, а именно:



имеющих число углеродных атомов, равное 7.

Равновесные концентрации толуола для этих реакций при температурах от 400 до 550° и давлении водорода от 1 до 100 ат, приведенные на фиг. 48 и 49, показывают, что при одинаковых условиях температуры и давления водорода большая глубина превращения может быть достигнута для реакции метилциклогексан — толуол, чем для реакции гептан — толуол. При давлении водорода 50 ат и температуре 500° метилциклогексан на 95% превращается в толуол, а для той же глубины превращения гептана в толуол при давлении водорода в 50 ат требуется поднять температуру на 60° выше. Следовательно, процесс ароматизации алканов при этих условиях, кроме того, будет идти с повышенным газообразованием. Такой же глубины превраще-

ния для реакции гептан — толуол можно достигнуть при 500°, но при снижении давления водорода до 25 ат.

В подтверждение рассмотренных выше положений в табл. 101 приведены опытные данные, освещающие влияние давления на ароматизацию бензинов различного группового химического состава. Во всех опытах условия процесса регулировались так, чтобы при изменении давления до 50 ат выход ароматических углеводородов в катализате был постоянным — около 60% (объемн.). Как видно из данных табл. 101, при ароматизации бензинов с содержанием алканов около 43% (образец № 1) повышение давления с 15 до 50 ат приводит к значительному ускорению реакций расщепления, что связано с уменьшением выхода катализата, увеличением в нем фракций, кипящих до 100°, и увеличением выхода газа на 8—10% (по сравнению с опытом при 15 ат). Одновременно с повышением давления снижается выход продуктов уплотнения.

Иная картина наблюдается в случае применения бензина с высоким содержанием цикланов (образцы № 2 и 3). Здесь повышение давления с 15 до 30 и даже 50 ат ввиду малого содержания алканов не вызывает столь резкого нарастания реакций расщепления, и выходы катализата и газа изменяются в меньшей степени; в то же время коксообразование снижается в 1,5—2,5 раза.

Поэтому для сырья с большим содержанием алканов, или сырья смешанного парафиново-нафтенowego основания, повышение давления выше 15 ат в большинстве случаев нецелесообразно, так как коксообразование снижается мало и процесс приходится вести короткими циклами.

Для сырья с высоким содержанием цикланов целесообразно вести процесс при более высоком давлении (30—50 ат), так как повышенное давление водорода снижает коксообразование и тем самым появляется возможность работать с более длинными циклами.

Весьма существенное значение для процесса ароматизации имеет также фракционный состав бензина. Обычно ароматизации подвергается бензин с пределами кипения 80—180°. Как известно, фракции, кипящие до 80°, содержат в основном углеводороды с пятью и шестью атомами углерода в молекуле; в производственных условиях такие углеводороды увеличивают потери с газом и снижают пропускную способность агрегатов. Так, например, применение сырья с н. к. 60° вызывает уменьшение выхода катализата на 4% и даже более. Поэтому обычно фракции, кипящие до 80°, предварительно отгоняются.

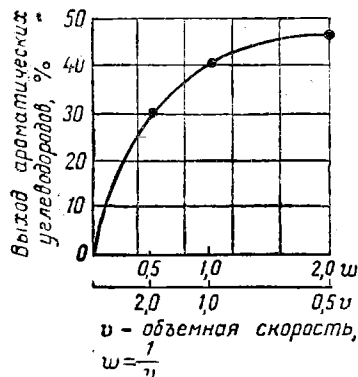
Наличие фракций, кипящих выше 180°, также нежелательно, так как может привести к получению нафталина и его гомологов за счет дегидрирования соответствующих гидропроизводных; присутствие нафталина в авиабензинах нежелательно. Кроме

Таблица 101

Влияние давления на процесс ароматизации
(по данным В. Каржева, Д. Орочко и Е. Хейфеца)

Показатели	Химический состав сырья (групповой)				Условия опытов				Выходы продуктов, % вес.				Качество катализата		
	алкены	ароматические соединения	цикланы	алканы	давление, атм	объемная скорость, $v/v_{\text{час}}$	температура, °C	продолжительность опыта, часы	катализат до 165°	полимеры	кокс	газ+потери	выкипает до 100%, %	ароматические соединения, %	бромное число
Фракция 60—165° нефтяного бензина прямой гонки (образец № 1)	0,5	15,5	40,5	43,5	15 30 50	0,73 0,75 0,75	472—494 486—502 494—510	33,5 34,5 61,5	80,9 73,3 72,5	3,2 2,6 1,6	0,29 0,23 0,19	15,61 23,87 25,71	22,5 32,0 34,0	62,0 65,0 58,5	2,8 1,9 2,2
	0,5	14,0	66,0	19,5	15 30 50	0,73 0,76 0,74	476—502 472—502 484—494	23,5 43,0 38,0	84,9 81,9 81,1	4,8 3,8 3,3	0,25 0,15 0,10	11,05 14,15 14,50	12,0 13,0 26,0	60,0 59,5 60,0	9,3 3,3 4,8
	—	12,0	73,0	15,0	15 30	0,75 0,76	464—494 469—503	57 64	83,6 79,5	4,6 2,2	0,18 0,11	11,62 18,19	25,0 25,5	61,5 62,5	2,6 2,1

того, фракции, кипящие выше 180° , дают в процессе ароматизации повышенные выходы газа и кокса. Нежелательно также наличие в бензине веществ, содержащих кислород, азот и серу. В процессе ароматизации кислородсодержащие вещества повышают коксообразование, азотсодержащие являются ядами и снижают активность катализатора, а серусодержащие вещества реагируют с катализатором и при регенерации последнего выделяются в виде сернистого ангидрида, корродирующего аппаратуру.



Фиг. 50. Влияние объемной скорости на глубину ароматизации (по В. И. Каржеву, Д. И. Орочко и Е. М. Хейфецу).

Допускается содержание кислородных соединений около 0,1%, а предельное содержание азотистых и сернистых соединений — до 0,01%.

Влияние других факторов (температуры, объемной скорости, молярного соотношения водорода и сырья и т. д.) на процесс ароматизации бензинов и превращения лигроинов в ароматизированные бензины показывает, что с повышением температуры выход катализатора падает, а содержание ароматических углеводородов возрастает. При этом одновременно наблюдается увеличение выхода газа и коксообразования. Последнее приводит к

сокращению числа рабочих циклов.

Поэтому в производстве избегают повышения температуры выше $515-540^\circ$.

В общем виде влияние объемной скорости на выход ароматических углеводородов в процессе ароматизации может быть иллюстрировано данными, приведенными на фиг. 50.

Увеличение объемной скорости (при сохранении постоянной степени ароматизации катализата) сопровождается повышением температуры процесса, что в свою очередь приводит к повышенному образованию продуктов уплотнения (кокса) на катализаторе в единицу времени. Повышенное образование кокса уменьшает длительность периода работы катализатора, поэтому для каждого вида сырья оптимальная объемная скорость должна быть установлена экспериментальным путем.

Наличие водорода в процессе ароматизации оказывает существенное влияние на снижение коксообразования. Г. Н. Маслянский с соавторами изучалось влияние молярных соотношений водорода и сырья ($M_v : M_c$) на процесс в присутствии хромовых и молибденовых катализаторов. Было установлено, что в случае применения хромовых катализаторов увеличение значения $M_v : M_c$ наряду с уменьшением коксообразования приводит

также к снижению выхода катализата и содержания в последнем ароматических углеводородов.

При применении молибденовых катализаторов увеличение значения $M_a : M_c$ снижает только коксообразование, почти не оказывая влияния на степень превращения сырья. По промышленным данным количество циркулирующего водорода (с содержанием $H_2 = 50-70\%$) колеблется в пределах 700—1200 л на 1 кг сырья.

В зависимости от перерабатываемого сырья и применяемого давления цикл работы катализатора бывает длительным (до 200 час. и более) или более коротким.

Таким образом, процесс ароматизации бензинов и превращение лигроинов в ароматизированные бензины наиболее правильно осуществлять под давлением водорода, так как это обеспечивает более длительный срок работы катализатора. В случае ароматизации при атмосферном давлении происходит более быстрое закоксование катализатора.

В промышленности процесс ароматизации узких бензиновых фракций и бензинов, а также превращения лигроинов в ароматизированные бензины осуществляется под давлением водорода.

Условия процесса ароматизации бензинов и превращения лигроинов в ароматизированные бензины, т. е. температура процесса и давление, таковы, что избежать образования продуктов уплотнения не представляется возможным. Отложение кокса на поверхности катализатора предопределяет необходимость периодической работы с постоянным чередованием периодов работы и периодов регенерации катализатора. Поэтому катализатор для такого процесса не только должен обладать дегидрирующей и циклизирующей способностью, но также должен в течение длительного промежутка времени выдерживать сменно-циклическую работу, т. е. периоды работы и регенерации. Регенерация катализатора проводится в среде, содержащей кислород, а это исключает возможность применения каких-либо катализаторов, кроме окисных, которые мало подвержены изменениям при сменно-циклической работе.

В результате проведенных исследований установлено, что наиболее активными катализаторами являются соединения Mo и Cr , высаженные на активной окиси алюминия.

Над хромовыми катализаторами процесс ароматизации в лабораторных условиях протекает при более высоких температурах — 535—510°, в то время как над молибденовыми — при температуре 505—470°.

Для того чтобы процесс ароматизации бензина протекал при 510°, необходимо, чтобы содержание Cr_2O_3 в катализаторе было не менее 25%. Понижение содержания Cr_2O_3 в катализаторе

требуется повышения температуры реакции (для одинаковой глубины ароматизации).

Исследования процесса циклизации алканов установили необходимое содержание Cr_2O_3 в катализаторе, длительность цикла, степень чистоты солей, применяемых для приготовления катализатора. Более высокая температура ароматизации и большее коксообразование над хромовыми катализаторами делают их менее пригодными для процесса ароматизации.

Практическое применение для этого процесса нашли молибденовые катализаторы, высаженные на окиси алюминия.

Установлено, что окись алюминия и двуокись молибдена каждая в отдельности не активны. Двуокись молибдена, нанесенная на Al_2O_3 путем пропитки последнего молибденовокислым аммонием, позволяет получить активный катализатор. Окись алюминия является не только носителем, она образует с NH_3 и MoO_3 комплексное соединение, из которого окись молибдена трудно восстанавливается до более низшего окисла или до металла, что позволяет получать катализатор, сохраняющий постоянную активность в длительные промежутки времени.

Исследования показали, что активность молибденалюминиевых катализаторов находится в зависимости от содержания в них MoO_3 . С увеличением содержания последнего с 2 до 10% постоянное содержание ароматических углеводородов в катализаторе может быть достигнуто при более низкой температуре (470° вместо 505°). Дальнейшее повышение содержания MoO_3 не увеличивает активности катализатора. На активность этих катализаторов оказывает влияние также удельная поверхность Al_2O_3 . Опыты, проведенные с различными образцами Al_2O_3 , отличающимися друг от друга удельной поверхностью и количеством нанесенной на них окиси молибдена, показали, что активность катализатора находится в линейной зависимости от степени заполнения (В. А. Каржев, Д. И. Орочко, Е. М. Хейфец).

Исследования, проведенные по изучению различных солей алюминия, пригодных для получения активной окиси алюминия, показали, что наибольшей активностью обладают катализаторы, приготовленные на носителях из $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Al}(\text{ONa})_3$.

Все остальные соли алюминия не позволяют получать катализатор требуемых по активности параметров. Для активации окиси алюминия применяют прокаливание, либо пептизацию.

Для окиси алюминия, полученной осаждением, пептизация дает лучший эффект, чем прокаливание. Для пептизации обычно применяют муравьиную, уксусную и азотную кислоты. Применяемый в промышленности для ароматизации молибденовый катализатор представляет собой, как уже было указано, MoO_3 , высаженный на активной окиси алюминия.

Порошок активной окиси алюминия таблетуют с добавкой графита в таблетки или формуют в виде кубиков. В случае

приготовления катализатора в виде кубиков увлажненную активную окись алюминия подвергают пептизации крепкой азотной кислотой в смесительных аппаратах. Кубики сушат на воздухе при комнатной температуре в течение 24 час.

Проявленные кубики или таблетки сушат в паровой сушилке и прокаливают в печи для удаления окислов азота. Кубики размером $15 \times 15 \times 15$ мм или таблетки размером 10×10 мм помещают в алюминиевые корзины, затем погружают в емкость около 1 м³, заполненную раствором молибденовокислого аммония (концентрация MoO_3 около 25%). Продолжительность пропитки устанавливается предварительными опытами и зависит от концентрации раствора и пористости носителя. Продолжительность пропитки должна обеспечить нанесение 10% MoO_3 на носитель. По окончании пропитки катализатор извлекают из корзин, переносят на противни и сушат при 180° в токе циркулирующего воздуха. После сушки катализатор отсеивают от пыли, мелочи и хранят в герметически закрытой таре во избежание увлажнения.

При соблюдении точных рецептурных условий приготовления катализатора последний получается стойким для продолжительной сменно-циклической работы.

По данным В. И. Каржева, Д. И. Орочко и Е. М. Хейфеца, кажущаяся энергия активации процесса ароматизации над катализатором MoO_3 на Al_2O_3 под давлением водорода в полужаводских реакторах определяется величиной 17 000—18 000 кал-моль⁻¹, что в два раза меньше наблюдавшегося значения кажущейся энергии активации на том же катализаторе при работе на лабораторных установках (около 39 000 кал-моль⁻¹).

Причиной пониженного значения кажущейся энергии активации в полужаводских реакторах, по мнению этих авторов, являются крупные размеры гранул катализатора 10—15 мм, при которых могут возникнуть диффузионные осложнения, влекущие за собой снижение кажущейся энергии активации и температурного коэффициента.

По данным Г. Н. Маслянского, для превращения лигроинов в ароматизированные бензины оптимальная температура процесса около 520—540°, давление водорода в зависимости от химического состава сырья колеблется от 15 до 30 ат при молярном соотношении сырья и водорода 1:6.

При этих условиях производительность составляет около 0,5—0,6 объемов сырья на 1 объем катализатора в час. Получаемые при этом бензины в зависимости от состава исходного сырья содержат от 40 до 50% ароматических углеводородов.

Промышленная установка, построенная на заводе в Тексасе, перерабатывала в сутки 1000 т лигроина (октановое число 40—45) с выходом бензина до 80% от сырья с октановым числом

около 80. В отличие от превращения лигроинов в ароматизированные бензины ароматизация бензинов производится с сырьем, кипящим в пределах 80—180°.

Процесс ароматизации бензина является процессом эндотермическим. Тепловой эффект этого процесса колеблется в широких пределах от —80 кал на 1 кг для сырья, богатого алканами, до —150 кал для цикланового сырья. Таким образом, колебания теплового эффекта зависят от химического состава сырья, глубины ароматизации и оперативных условий процесса. Отрицательный тепловой эффект реакции увеличивается с уменьшением давления водорода и уменьшается с повышением давления, так как повышение давления водорода способствует реакции гидрирования, которая сопровождается положительным тепловым эффектом.

Процесс ароматизации, как уже указывалось, складывается из ряда реакций, главнейшими из которых являются дегидрирование, дегидроциклизация и деструктивная гидрогенизация. Первые две реакции характеризуются отрицательным тепловым эффектом, а последняя реакция — положительным; суммирующий тепловой эффект процесса будет определяться соотношением глубины отдельных приведенных выше реакций.

Исходя из изложенного, А. А. Войтехов и Д. И. Орочко для вычисления теплового эффекта реакции ароматизации (q_p) предложили следующее приближенное уравнение:

$$q_p = \gamma b - (4,5 a_1 + 5,36 a_2 + 5,45 c),$$

где a_1 и a_2 — выход ароматических углеводородов в вес. % от исходного сырья соответственно из цикланов и алканов;

b — выход газа, вес. %;

c — выход кокса, вес. %;

γ — тепловой коэффициент, зависящий от состава газов деструкции.

Процесс ароматизации из-за необходимости периодической регенерации катализатора не является непрерывным. Максимальная продолжительность рабочего периода катализатора составляет 180—200 час. Чем дольше длится рабочий период, тем больше времени требуется для регенерации; кроме того, при длительном рабочем периоде значительно снижаются выходы конечного продукта и ухудшается его качество. Обычно отношение рабочего времени к времени регенерации составляет 3:1, в отдельных случаях оно может доходить до 7:1.

Давление, применяемое для процесса ароматизации бензина, как было указано, зависит от химического состава сырья. В случае применения сырья, богатого цикланами, процесс проводится при давлении 30—50 ат со сравнительно длительными рабочими

циклами — продолжительностью 150—200 час., а для сырья, богатого алканами, применяется давление 15—20 ат и короткие циклы работы. Первая схема, применяемая главным образом для бензинов гидрогенизации, получила в промышленности название «дегидрирования под давлением водорода» — ДВД (DHD), а вторая, применяемая для парафинистых бензинов, лигроинов, получила название гидроформинга.

Регенерация катализатора по схеме ДВД предусматривает периодическую остановку всей системы, что обычно производится через 6—10 суток в зависимости от активности катализатора.

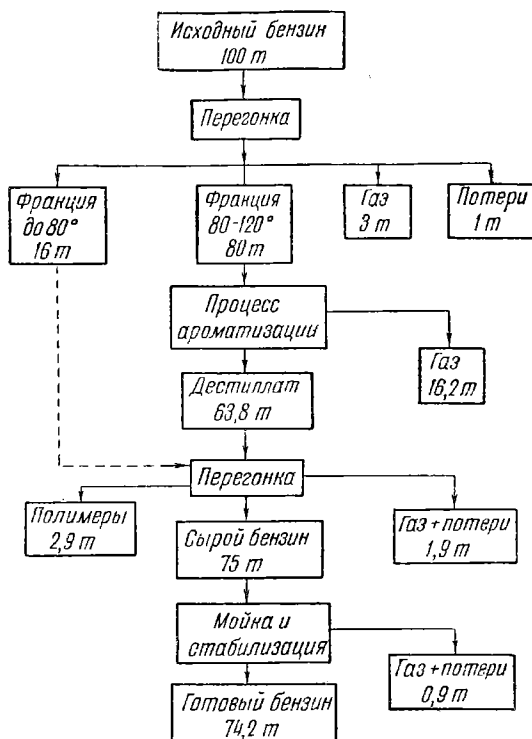
Регенерация катализатора по схеме гидроформинга производится через каждые 6—10 час., поэтому в промышленных условиях предусматривается наличие резервных дублирующих реакторов, периодически переключаемых с рабочего цикла на цикл регенерации с сохранением непрерывности работы всей системы.

Обычно для ароматизации применяется бензин, полученный при предварительном гидрировании; в отдельных случаях применяется также бензин, полученный с блоков бензинирования (расщепления). Условия для процесса ароматизации бензинов, богатых цикланами, следующие: давление — 40—50 ат, температура — 510—530°, производительность — 0,30—0,40 кг/л катализатора в час; соотношение между сырьем и циркуляционным газом составляет на 1 т сырья примерно 1000—1300 м³ циркуляционного газа. Концентрация водорода в циркуляционном газе колеблется и в среднем приближается к 60—65%. При этих условиях выход катализата составляет 80—82%, а выход газов около 20—18%, в том числе углеводородных газов (C₁, C₂, C₃, C₄ и C₅) около 85—90%.

Бензин ароматизации, получаемый из угольного бензина ступени предварительного гидрирования, содержит около 60—65% ароматических углеводородов; октановое число такого бензина около 85—86. При смешении этого бензина с головкой (фракция, кипящая до 80°), отогнанной перед процессом ароматизации, получается бензин с содержанием ароматических углеводородов около 45—48% и алкенов около 1,0%. Октановое число такого бензина около 82—83.

Ароматизация бензина, получаемого из блоков расщепления при гидрогенизации каменного угля, дает бензин с содержанием ароматических углеводородов на 25% меньше, и октановое число такого бензина около 81—82.

Готовый бензин, получаемый после процесса ароматизации бензинов из блоков предварительного гидрирования и расщепления, имеет плотность около 0,75—0,77, содержит алкенов около 1,0%, ароматических углеводородов около 38—41%, цикланов около 32—29% и алканов около 29%; октановое число



Фиг. 51. Примерный баланс процесса ароматизации бензина.

такого бензина 81—82. Этот бензин обладает хорошей приемистостью к ТЭС. Примерный материальный баланс ароматизации бензина, полученного из каменного угля, на 100 т исходного сырья представлен на фиг. 51.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА БЛОКА АРОМАТИЗАЦИИ БЕНЗИНА (ДВД)

Бензин из ступени предварительного гидрирования подвергается разгонке на установке предварительной дестилляции, где от него отгоняется легкий бензин с к. к. 80°. Бензин, кипящий в интервале 80—180°, поступает в емкость 5, откуда насосом подается в теплообменники 7 (фиг. 52).

Перед теплообменниками к бензину подмешивается циркуляционный газ, и в теплообменники поступает смесь бензина и газа. Эта смесь из теплообменников далее идет в печь 10 и поступает в первый реактор ароматизации 8; пройдя его, сырье поступает вновь в печь и в следующий реактор. Нагревательная

бензин ароматизации смешивается с легким бензином (до 80°), проходит щелочную промывку и стабилизацию и поступает в емкость готового бензина.

Колонны для ароматизации бензина загружаются катализатором в зависимости от их объема, а колонна очистки загружается на $\frac{3}{4}$ объема тем же катализатором и на $\frac{1}{4}$ (на выходе из колонны) активной землей¹, оказывающей полимеризующее и абсорбирующее действие.

Реакция ароматизации наиболее глубоко протекает в первых по ходу процесса колоннах. Поэтому здесь имеет место наибольшее падение температуры реакционной смеси. В связи с этим первые секции нагревательной печи имеют большие размеры и рассчитаны на более интенсивный обогрев. Первые колонны блока имеют меньший размер, что позволяет более равномерно распределить ход реакции по колоннам.

Промышленные цехи ДВД состоят обычно из нескольких блоков. В блок из шести колонн загружается катализатора около 45 м³, или 37 т. Производительность каждого блока 15—18 т/час бензина.

Рабочее давление перед блоком ароматизации 40 ат, за блоком 33 ат. Средний цикл работы около 200 час.; регенерация катализатора вместе с подготовительными операциями 24—26 час.

Групповой состав бензина после колонн, приведенный в табл. 102, показывает, что в I и II колоннах происходит более быстрое образование ароматических углеводородов, в III колонне наблюдается некоторое снижение глубины ароматизации по сравнению с I и II колоннами, а в IV колонне глубина ароматизации резко снижается.

Таблица 102

Изменение группового состава бензина ароматизации по колоннам

Продукт	Групповой состав, % вес.			
	алкены	ароматические углеводороды	цикланы	алканы
Исходный бензин	1,2	10,2	52,0	36,6
Бензин после:				
I колонны	1,6	29,5	34,5	34,4
II "	1,8	48,0	18,4	31,8
III "	2,2	62,0	10,1	25,7
IV "	2,5	67,8	7,1	22,6

¹ Отбеливающей (сукновальной) глиной.

Таким образом, в I, II и III колоннах происходит основной процесс ароматизации, а в IV колонне реакции ароматизации заканчиваются. Поэтому потребность в тепле отдельных колонн выражается примерно соотношениями 44 : 31 : 21 : 4.

Часть избыточных газов, образующихся при процессе ароматизации, сбрасывается из циркуляционного газа, а часть их выводится с продуктами и выделяется при сбросе давления. Контроль за глубиной процесса ароматизации может осуществляться после каждой колонны путем отбора проб и их анализа. Данные по температурному режиму колонн приведены в табл. 103.

Таблица 103

Температурный режим колонн (°C)

Показатель	I колонна	II колонна	III колонна	IV колонна	Колонна очистки
Вход	508	520	528	530	305
Выход	451	476	524	524	308
Середина . .	480	493	525	525	—

Как было ранее указано, гидроформинг — каталитическая ароматизация низкооктановых лигроинов с большим содержанием алканов и пятичленных цикланов — проводится под давлением 15—20 ат при 510—550° над Mo—Al катализатором и сопровождается значительным коксообразованием. Продолжительность рабочих циклов установок гидроформинга составляет 6—10 час.; производительность установок 40—50 т/час. Эти установки используются также для получения толуола, для чего они дополнительно оснащаются колоннами четкой ректификации и азеотропной или экстракционной перегонки; последние необходимы для извлечения толуола из ароматизированного бензина. Для непрерывности работы установок гидроформинга число реакторов доводят до 4 (и даже 6), из которых два находятся в работе, а два на регенерации. Переключение реакторов производится автоматизированными задвижками.

Значительное количество тепла, выделяющегося от выжига кокса при регенерации катализатора, используется, для чего установки гидроформинга осложнены довольно громоздкой системой регенерации тепла.

Пуск установок ароматизации описывается применительно к установке ДВД. После монтажа или ремонта установка продувается инертным газом, опрессовывается азотом на соответствующее давление, после чего часть азота сбрасывают и добавляют водород с тем, чтобы в системе получилась смесь азота и водорода в соотношении 1 : 1. После продувки систему можно сразу заполнить до необходимого давления циркуляционным

газом, затем включают газовые циркуляционные насосы, разжигают трубчатые печи и постепенно повышают температуру.

В этот период, целью которого является сушка катализатора, в реакторах температура держится невысокой. Сушка катализатора контролируется по количеству выделившейся воды. Из свежего катализатора загруженного в блок, обычно выделяется несколько кубических метров воды. Сушку катализатора необходимо вести осторожно. Постепенно по мере сушки катализатора давление повышается и доводится до рабочего давления. По мере повышения давления из катализатора удаляются новые количества водяных паров.

По окончании сушки катализатора температуру повышают со скоростью 20—25° в час. Перед переводом блока на рабочий режим проверяют подводы холодного газа, работу обратных клапанов и т. п.

После того как температура на входе в реактор будет на 25° ниже нормальной рабочей температуры, начинают подачу сырья. В течение первых 2 час. подача сырья составляет 4—5 м³/час, через 2 часа подачу сырья увеличивают и доводят до 8—10 м³/час. Примерно через 5 час. подачу сырья доводят до 21—23 м³/час. Одновременно с увеличением подачи сырья повышают температуру реакторов до заданного режима. После вывода блока на нормальный рабочий режим, показатели которого зависят от химического состава исходного сырья и глубины ароматизации, ведется нормальная эксплуатация.

Нормальное протекание процесса требует постоянства группового химического состава и однородности сырья. За температурным режимом блока следят по плотности катализатора и его анилиновой точке. Косвенно о правильном поддержании режима и активности катализатора можно судить по плотности циркуляционного газа. Практические данные показывают, что в случае повышения плотности газа на 25% по сравнению с начальной блок следует выключить и произвести регенерацию катализатора в реакторах.

При нормальной эксплуатации блока регулирование температурного режима реакторов следует вести путем регулировки температуры трубчатой печи. Следует наблюдать за равномерной выдачей катализата, сбросом избыточного газа из системы циркуляции и т. п.

По окончании рабочего периода отключают подачу сырья и одновременно снижают температуру до 460°. Циркуляцию газа продолжают в течение 1—3 час. для удаления продуктов реакции, оставшихся в аппаратуре и сорбированных катализатором. Продукты реакции конденсируются в холодильниках, усиленно орошаемых водой. Затем тщательно продувают линии подачи сырья и отбора катализата, тщательно освобождают сепаратор и одновременно отключают автоматические регуляторы уровня.

После этого из системы сбрасывают давление и продувают ее инертным газом. Сброс давления производится медленно во избежание разрушения таблеток; обычно на этот процесс требуется 1—2 часа. Во избежание задержки горючих газов в отдельных частях системы производится повторное заполнение системы инертным газом до максимально допустимого давления и затем сброс газа.

Перед началом регенерации необходимо тщательно проверить отключение блока от всех коммуникаций и емкостей с горючими газами и жидкостями. При температуре 440° приступают к выжигу коксовых отложений в отдельных реакторах. С этой целью в циркуляционную систему блока воздушным компрессором подается воздух с таким расчетом, чтобы в газовой смеси содержалось не более 1,0—1,2% кислорода.

В целях сокращения времени, необходимого для регенерации катализатора, процесс выжига кокса ведут одновременно в двух, но не рядом расположенных реакторах, например, в первом и четвертом, втором и пятом и третьем и шестом. Процесс горения кокса в реакторе протекает в узкой зоне и постепенно перемещается по высоте реактора. Ход процесса контролируется термоэлементами и автоматическим газоанализатором и регулируется количеством подаваемой газовой смеси. Температура регенерации должна быть около 530 — 540° , не должна повышаться выше 560° и снижаться ниже 350° , так как при дальнейшем снижении температуры прекращается горение кокса, что может повлечь за собой нарушение процесса.

Во время процесса горения кокса в теплообменники и холодильники подается вода или слабый раствор щелочи с целью улавливания SO_2 и SO_3 . Последние образуются за счет сгорания серы, содержащейся в исходном сырье и улавливаемой катализатором.

Конец выжига кокса в реакторе определяется концентрацией кислорода на выходе из реактора. Если содержание кислорода на входе и выходе из реактора не изменяется, то выжиг кокса можно считать законченным. Все же, как показали наблюдения, на катализаторе остается еще небольшое количество кокса, для выжига которого дополнительно в течение 60 мин. пропускается газовая смесь с содержанием кислорода 0,8%.

Температурный режим реакторов при регенерации катализатора приводится в табл. 104. Количество воздуха, подаваемого в реакторы, составляет от 3000 до 4000 $\text{м}^3/\text{м}^3$ объема реактора в час.

После окончания регенерации катализатора отключаются приборы, прекращается подача воздуха, воздушные коммуникации продуваются инертным газом; прекращают подачу воды, блок отключают от циркуляции. Для удаления следов кислорода снижают давление и реакторы продувают инертным газом под

давлением 10 ат. После продувки инертным газом систему заполняют циркуляционным газом (из газгольдеров) и постепенно поднимают температуру.

Таблица 104

Температурный режим регенерации катализатора

(по данным В. Каржева, Д. Орочко и Е. Хейфеца)

№ реакторов	Объем реактора, м ³	Температура, °С	
		на входе	на выходе
1	7	420	550
2	7	440	491
3	7	460	495
4	9	480	507
5	9	500	520
6	9	435	470

Затем давление в реакторах повышают до заданного по режиму, поднимают температуру до 470—480° и вновь начинают подачу сырья и нормальную эксплуатацию блока.

Примерная продолжительность отдельных операций при работе и регенерации катализатора блока ДВД приводится в табл. 105.

Таблица 105

Продолжительность рабочего периода и регенерации катализатора блока ДВД

Наименование операций или периода	Время	
	часы	минуты
Рабочий период	200—230	—
Подготовка к регенерации	5	15
В том числе:		
охлаждение реакторов	2	30
сброс давления	1	00
продувка системы	—	30
сброс давления	—	15
заполнение инертным газом с повышением давления	1	00
Регенерация	14	00
Подготовка блока к работе	5	45
В том числе:		
сброс давления	1	00
продувка, наполнение инертным газом, продувка, сброс давления	—	45
наполнение циркуляционным газом	1	00
нагрев и подъем температуры	3	00
Итого:		
рабочий период	200—230	00
период регенерации	25	00

Характеристика газов, получаемых в процессе ароматизации, приведена в табл. 106, а исходных и конечных продуктов ароматизации — в табл. 107.

Таблица 10

Выход и характеристика газов процесса ароматизации (ДВД)

Газы	Выход, % объемн.			
	циркуляци- онный газ	газ при сбросе дав- ления ката- лизата	газ, получа- емый при ре- дистилляции	газ, получа- емый при стабили- зации
CH ₄	27,3	25,3	—	—
C ₂ H ₆	9,5	41,2	23,3	7,3
C ₃ H ₈	4,7	24,2	41,4	33,5
i-C ₄ H ₁₀	0,9	2,4	7,1	16,8
n-C ₄ H ₁₀	—	5,2	14,7	35,0
C ₅ H ₁₂ и выше	—	1,7	13,5	7,4
H ₂	57,6	—	—	—
Плотность газа	0,453	1,35	2,0	2,20
Выход газа, л/кг сырого бензина	171,7	31,1	8,3	29,0

Таблица 107

Характеристика исходных и конечных продуктов ароматизации

Показатели	Легкий бензин	Тяжелый бензин	Катализат (продукт ароматиза- ции)	Остаток дистилляции	Бензин редестил- ляции
Плотность	0,675	0,768	0,800	0,998	0,777
Н. к., °C	33	84	35	203	55
Отгоняется, %: до 50°	33,0	—	—	До 225° отгоняется 77,3%	—
" 75°	95,0	—	—	—	—
К. к., °C	76 (97,0%)	—	—	370 (98,0%)	—
Остаток, %	1,0	—	—	—	—
Потери, %	2,0	—	—	—	—
Содержание, % рес.:					
алкенов	0,6	1,2	0,6	—	0,6
ароматических углеводоро- дов	3,7	10,2	67,4	—	52,0
цикланов	47,6	52,0	7,7	—	16,1
алканов	48,1	36,6	24,3	—	31,3
Октановое число	74,5	50,5	Отогнанного до 175° и стабилизи- рованного— 84	—	78

Продолжение табл. 107

Показатели	Легкий бензин	Тяжелый бензин	Катализат (продукт ароматизации)	Остаток дистилляции	Бензин редестилляции
Отгоняется до температуры, °С:					
10%		105	66	—	70
20%		115	82	—	78
30%		118	100	—	85
40%		124	110	—	95
50%		132	120	—	105
60%		140	130	—	116
70%		150	139,5	—	127
80%		160	152	—	139
90%		—	—	—	154
95%		173	179	—	168
к. к., °С		186	230 (97,5%)	—	175
		(98%)			(98%)
остаток, °С		1,0	1,0	—	1,0
потери, %		1,0	1,5	—	1,0

Жидкие продукты ароматизации не рассматриваются как товарные продукты; они используются обычно или в качестве основного компонента при приготовлении авиационного бензина, или как сырье для получения ароматических углеводородов. Примерное содержание ароматических углеводородов, содержащихся в продуктах ароматизации цикланового и алканового сырья, по данным В. И. Каржева, Д. И. Орочко и Е. М. Хейфеца, приводится в табл. 108.

Таблица 108

Содержание ароматических углеводородов в продуктах ароматизации (в %)

Наименование ароматических углеводородов	Сырье	
	циклановое	алкановое
Бензол	12,6	3,4
Толуол	38,4	18,6
Ксилолы	30,0	25,1
Высокомолекулярные ароматические углеводороды	12,8	47,1
Промежуточные фракции и потери	6,2	5,8
Итого	100,0	100,0

Готовые бензины, получаемые при ароматизации, имеют октановое число около 80. При добывке к ним 2 мл ТЭС октановое число их поднимается до 92. Приготавливаемые на основе этих бензинов авиабензины путем добавки к ароматизированным бензинам 20% технического алкилата и 2% ТЭС имеют октановое число 97—99,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ботников. Труды ЦИАТИМ, т. IV, 80, 1947.
2. Зелинский Н. Д. ЖРФХО, 43, 1220, 1911.
3. Зелинский Н. Д. и Казанский Б. А., Бер., 64, 2265, 1941.
4. Зелинский Н. Д., Казанский Б. А., Платэ А. Ф., ЖОХ, IV, 168, 1934.
5. Зелинский Н. Д. и Шуйкин Н. И. ЖОХ, 4, 981, 1934; Изв. АН, 297, 1935; ЖПХ, 9, 260, 1936.
6. Зелинский Н. Д. и Юрьев Ю. К. Докл. АН СССР, 225, 1935.
7. Казанский Б. А. и Платэ А. Ф. ЖОХ, VII, 328, 1937.
8. Каржев В. И., Северьянова М. Г. и Сиова А. Н. ХТТ, 7, 282, 559, 1936.
9. Маслянский Г. Н., Межебовская и Холявко. Труды ЦИАТИМ, т. IV, 98, 1947; Неф. хоз., 9—10, 1946.
10. Молдавский Б. Л., Камушер и Кобыльский. ЖОХ, 1, 167, 1937.
11. Обрядчиков С. Н. Избирательный катализ в переработке нефти, Гостоптехиздат, 1946.
12. Платэ А. Ф. Успехи химии. XII, 190, 1934; Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов. Изд. АН СССР, 1948.
13. Фрост А. В. ХТТ, 4, 177, 1933.
14. Каржев В. И., Орочко Д. И., Хейфец Е. М. Труды ВНИГИ, вып. II, 104, Гостопттехиздат, 1950.
15. Масина М. П., Орочко Д. И. Труды ВНИГИ, вып. II, 185, Гостоптехиздат, 1950.
16. Войтехов А. А., Орочко Д. И. Труды ВНИГИ, вып. II, 206. Гостоптехиздат, 1950.
17. Обрядчиков С. Н. Технология нефти. Ч. II, под редакцией Д. И. Орочко. Гостоптехиздат, 1952.

ГЛАВА XVII

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВЫХ ДОБАВОК (АЛКИЛАТА)

Общие сведения

Изоалканы и ароматические углеводороды обладают наибольшей антидетонационной стойкостью. Методы получения ароматизированных бензинов и ароматических углеводородов были освещены ранее. В данной главе рассматривается (кратко) производство высокооктановой добавки — технического изооктана¹.

Основным сырьем для производства технического изооктана, иначе называемого алкилатом, являются бутаны, которые получают в значительных количествах при процессе гидрогенизации твердых и жидких высокомолекулярных продуктов. Выход бутанов увеличивается при производстве ароматизированного бензина из бензинов гидрогенизации или при специальных режимах получения бутанов как целевых продуктов (см. гл. XVI).

Получаемые в результате процессов гидрогенизации и ароматизации бутаны представляют смесь *n*-бутана и изобутана в соотношениях, почти не требующих дополнительной изомеризации.

В процессе алкилирования из 1 л изобутана и 0,858 л *n*-бутана получается 1,41 л алкилата.

Получение изооктана может быть осуществлено на базе изобутана или на базе изобутана и бутена.

Изобутан получается путем выделения его из газов гидрогенизации или из газов переработки нефти. Выделенный изобутан подвергается дегидрированию в изобутен над хромоалюминиевыми катализаторами при 500—570°.

Получаемый изобутен подвергается полимеризации при 200° под давлением 40 ат в присутствии фосфорной кислоты, высаженной на носителе (силикагель, кизельгур, пемза и т. п. вещества)². Образующиеся в процессе полимеризации ди-триизобу-

¹ Другие методы переработки C_4 освещаются в главе XXVI второй части.

² Впервые синтез диизобутена из изобутена в присутствии H_2SO_4 был осуществлен А. М. Бутлеровым.

тены и высшие полимеры разделяются дистилляцией; полученный диизобутен подвергается гидрированию над никелевым катализатором при 200° и давлении до 5 ат или над сернистыми катализаторами при 350—400° и давлении 200 ат. Продукт реакции содержит около 55% 2-2-4-триметилпентана вместе с другими изомерами изооктана. Октановое число такого продукта около 97—98.

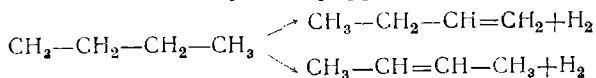
Алкилирование изобутана бутеном осуществляется в присутствии серной или фтористоводородной кислот. В присутствии серной кислоты процесс идет при низких температурах (около 0°) и без применения давления. Этот процесс получил большее распространение в промышленности. В присутствии фтористоводородной кислоты алкилирование в промышленности осуществлено при температуре 24—46° и давлении 7—10 ат. Применение невысокого давления дает возможность вести процесс в жидкой фазе.

При алкилировании изобутана бутеном получается технический алкилат с октановым числом 92—94. В случае осуществления процесса алкилирования в надлежащих условиях можно получать технический алкилат, октановое число которого около 97.

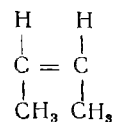
После того как был разработан метод получения технического изооктана алкилированием изобутана бутеном, производство изооктана методом полимеризации изобутена приобрело второе значение. Причина этого заключается в том, что ресурсы изобутана невелики, специальных методов получения его пока нет, а потому процесс алкилирования, который позволяет использовать для производства изооктана не только изобутан, но и *n*-бутан, обладает большим преимуществом, так как значительно расширяет ресурсы сырья для производства изооктана.

Дегидрирование бутана в бутен

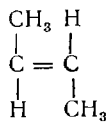
Для алкилирования изобутана бутеном в присутствии серной кислоты необходимо подвергнуть *n*-бутан дегидрированию с целью получения бутена. Дегидрирование бутана производится над хромоалюминиевым катализатором при 600° и атмосферном давлении. При этом образуется смесь α - и β -бутенов в соотношении около 3 : 2 по следующему уравнению:



β -бутен имеет цис- и транс-изомеры



цис-изомер



Транс-изомер

Процесс дегидрирования сопровождается побочными реакциями, влекущими за собой отложение углерода на поверхности катализатора и образование углеводородов с числом углеродных атомов от 1 до 3. Газ, получаемый после дегидрирования, содержит до 25% алкенов.

Дегидрирование бутана может быть осуществлено либо при высокой температуре (термическое дегидрирование), либо в присутствии катализатора (каталитическое дегидрирование).

При проведении реакции дегидрирования бутана в бутен необходимо достичь возможно большего превращения бутана на единицу реакционного объема за один цикл.

Для термического дегидрирования бутана требуется высокая температура, и выходы бутена получаются невысокие, тогда как каталитическое дегидрирование позволяет вести процесс при значительно более низкой температуре. Поэтому в промышленности применяется процесс каталитического дегидрирования над хромо-алюминиевым катализатором (окись хрома, высаженная на окиси алюминия). В процессе дегидрирования на поверхности катализатора отлагается кокс, образующийся в результате побочной реакции. Образование кокса снижает активность катализатора. Поэтому периодически происходит регенерация катализатора осторожным выжиганием кокса.

Дегидрирование бутана и регенерация катализатора могут производиться в одном и том же реакторе. Этот процесс можно осуществить и с непрерывной выдачей катализатора из зоны реакции и регенерацией его в отдельном реакционном устройстве. В этом случае время пребывания катализатора в зоне реакции составляет примерно 30—40% от всего времени, потребного для полной потери активности катализатора. Полная потеря активности при нормально протекающем процессе наступает через 12—13 час. Сокращенное время пребывания катализатора в зоне реакции облегчает условия регенерации и дает возможность иметь резерв времени для работы катализатора в случае аварии разгрузочного механизма.

Катализатор из непрерывно действующего реактора может выводиться непрерывно или периодически. При непрерывной выгрузке катализатора без его охлаждения требуется полная изоляция катализатора от соприкосновения с воздухом, так как отлагающийся на катализаторе углерод при доступе воздуха уже при 380° самовозгорается. При периодической выгрузке катализатора требуются его предварительное охлаждение и последующее нагревание в начале регенерации. Однако эта периодичность работы катализатора не влечет периодичности процесса, так как и катализатор и газ поступают в аппарат непрерывно, — активность катализатора сохраняется в течение нескольких часов, а выгрузка с предварительным охлаждением занимает около одного часа. Катализатор охлаждается до

200—230° в специальных камерах, находящихся внизу печи и охлаждаемых циркуляционной водой. Перед выгрузкой камера продувается азотом. Охлажденный катализатор выгружается на элеватор и поступает в печь регенерации. Одновременно регенерированный катализатор другим элеватором подается в специальную камеру, расположенную сверху печи дегидрирования, откуда он затем поступает в эту печь.

Во время выгрузки и загрузки катализатора в специальные камеры печи дегидрирования процесс дегидрирования продолжается итти за счет резерва остаточной активности катализатора.

Катализатор для дегидрирования имеет вид шариков диаметром около 6 мм.

Процесс дегидрирования *n*-бутана состоит из следующих основных операций:

- 1) испарение и дросселирование жидкого *n*-бутана;
- 2) подогрев газа в теплообменнике;
- 3) дегидрирование в обогреваемых трубчатых реакторах;
- 4) охлаждение газа в теплообменниках и очистка его от пыли на фильтрах;
- 5) окончательное охлаждение газа в водяных холодильниках.

Принципиальная технологическая схема дегидрирования *n*-бутана представляется в следующем виде.

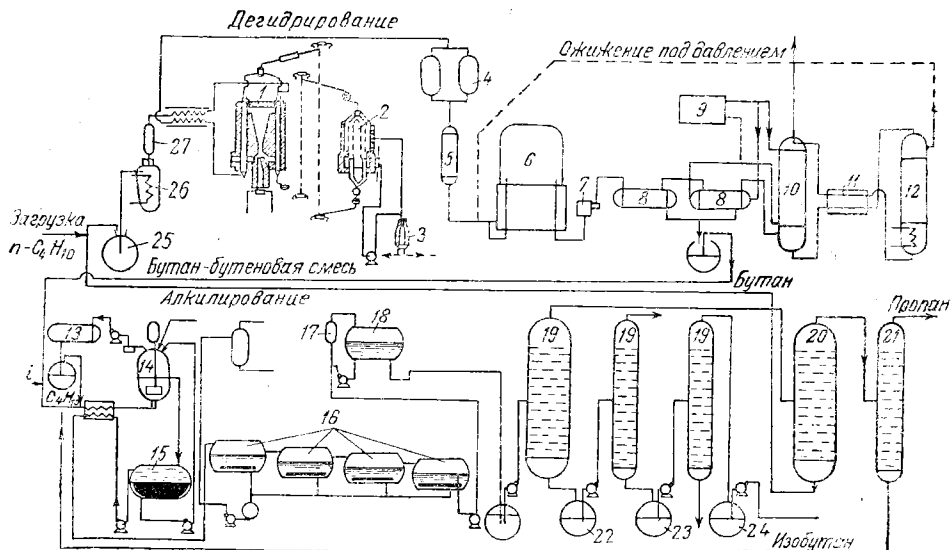
Свежий и циркуляционный *n*-бутаны (фиг. 54), находящиеся в жидком виде в емкости 25 под давлением 6 ат, передавливаются в испаритель-подогреватель 26, где бутан испаряется и подогревается до 105°. Испаренный бутан проходит через четыре трубчатых теплообменника, где нагревается до 480—500° за счет тепла бутан-бутеновой фракции, выходящей из печи дегидрирования. Нагретый газ поступает в печь дегидрирования 1. В печи газ распределяется по кольцеобразно расположенным реакционным трубам, куда непрерывно поступает катализатор. Реакционные трубы печи обогреваются дымовыми газами.

Газ дегидрирования содержит непрореагировавший *n*-бутан, *n*-бутен, водород и небольшое количество метана, этана и пропана. Этот газ проходит через теплообменники 27, очищается от пыли на коксовых фильтрах 4, окончательно охлаждается в водяных холодильниках и собирается в газгольдере.

Превращение бутана за один проход составляет 25%. Общий выход бутена на прореагировавший бутан составляет около 85%. Процесс дегидрирования бутана протекает с объемной скоростью около 700 при температуре 500°. Так как при 450° и выше сталь оказывает каталитическое действие на разложение бутана до сажи, то трубчатая часть третьего теплообменника, весь четвертый теплообменник, а также секции печи дегидрирования выполнены из специального сплава, содержащего кремний — сикромалей; последний содержит 8% хрома и 1—2% кремния.

Печь дегидрирования 1 имеет форму вертикального цилиндра, в центре его находится газораспределительное устройство, а по окружности расположены восемь трубчатых секций в огнеупорной футеровке. В трубах находится катализатор и сюда поступает бутан для дегидрирования.

Каждая секция состоит из шестнадцати расположенных кольцом двухдюймовых труб длиной до 7 м.



Фиг. 54. Схема получения изоктана методом сернокислотного алкилирования.

1 — реактор (печь дегидрирования); 2 — печь для регенерации катализатора; 3 — газодувка; 4 — коксовые фильтры; 5 — холодильник; 6 — газгольдер; 7 — компрессор; 8 — холодильник; 9 — аммиачная установка для охлаждения и разделения газа; 10 — колонна для промывки маслом; 11 — теплообменник; 12 — башня для выделения газа; 13 — холодильник; 14 — реактор для алкилирования; 15 — сепаратор; 16 — отделители для серной кислоты; 17 — смеситель; 18 — емкость для щелочной промывки; 19 — дестилляционная и стабилизационная колонны; 20 — разделительная колонна для бутанов; 21 — депропанатор; 22 — емкость сырого алкилата; 23 — емкость полимеров; 24 — емкость алкилата; 25 — емкость бутанов; 26 — испаритель-подогреватель; 27 — теплообменник.

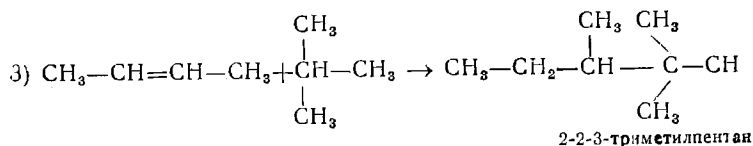
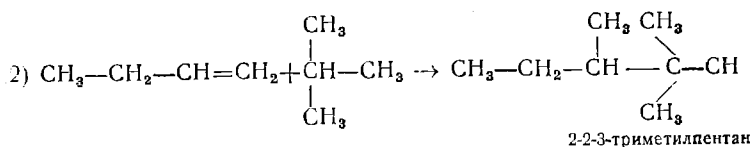
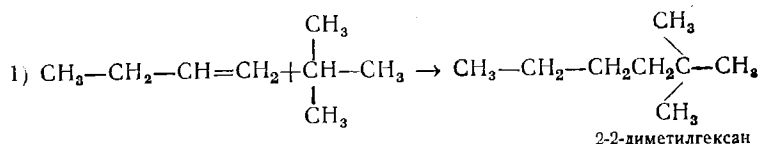
Свежий катализатор поступает в реакционные трубы непрерывно. Отработанный катализатор выходит внизу реактора, предварительно охлаждаясь до 230°. Выгруженный катализатор поступает в печь регенерации. Регенерация производится дымовыми газами с добавкой небольшого количества кислорода. После регенерации катализатор перед загрузкой в реактор для дегидрирования должен быть отделен от пыли и высушен.

Перед процессом алкилирования от газов дегидрирования отделяют водород, метан и этан (см. фиг. 54). Для этого газ сжимается до 8 ат, часть газа охлаждается, а неожиженная часть поступает на промывку маслом под давлением до 8 ат при

+5° с целью удаления из газа увлеченных пропана и бутана. Газы, выделенные из масла, вновь возвращаются на установку.
Алкилирование изобутана бутеном в присутствии серной кислоты

Смесь бутан-бутеновой фракции вместе с изобутаном обрабатывается при сильном перемешивании 96 %-ной серной кислотой. Температура процесса во время реакции поддерживается около 0°. Выделяющееся тепло реакции снимается путем испарения части бутана. Испарившийся бутан сжимается, сжижается и как холодный бутан вновь поступает в реакционную смесь.

Взаимодействие α - и β -бутена с изобутаном приводит к образованию следующих изооктанов:



Однако в процессе алкилирования образуются не только приведенные выше продукты, но также 2-2-4-, 2-3-4- и 2-3-3-триметилпентаны. Кроме изооктанов, образуются также продукты реакции с числом углеродных атомов пять, семь и более.

Как показывают исследования технических изооктанов, полученных над различными катализаторами, при различных условиях процесса количество 2-2-4-, 2-3-3-, 2-2-3- и 2-3-4-триметилпентанов колеблется от 24 до 52%. Это позволяет считать, что при реакции алкилирования происходит и реакция изомеризации.

На выходе алкилата и соотношения в нем отдельных изомеров оказывают влияние соотношение изобутана и бутена, продолжительность контактирования, применяемый катализатор, концентрация кислоты, соотношение кислоты и углеводородов, температура и скорость перемешивания.

Обычно газ, идущий на алкилирование, содержит в среднем 55% изобутана, 10% *n*-бутена, 33% *n*-бутана и 2% пропана и этана. Время контактирования при реакции алкилирования измеряется минутами; в заводских условиях оно значительно больше.

При температуре 0° и концентрации серной кислоты около 90%¹ соотношение между кислотой и углеводородами должно быть около 1:1. Но колебания этого соотношения до 2:1 не оказывают существенного влияния на процесс алкилирования. Соотношение изобутана и бутана около 5:1.

Весьма существенным моментом при алкилировании является тщательное перемешивание газов с кислотой.

Принципиальная технологическая схема процесса сернокислотного алкилирования с предварительным дегидрированием бутана представляется в следующем виде (см. фиг. 54): бутан-бутеновая фракция, полученная при дегидрировании, смешивается с чистым изобутаном и «холодильным» бутаном, проходит теплообменники и поступает в алкилатор. Избыток изобутана должен составлять не менее 45% от смеси.

Алкилатор представляет собой вертикальную цилиндрическую емкость объемом около 25 м³, снабженную мешалкой и изолированную снаружи. Наличие мешалки в алкилаторе обеспечивает перемешивание кислоты с реакционной газовой смесью. Дополнительное перемешивание с одновременным охлаждением алкилатора также производится при отсосе бутана. Имеются и другие конструкции алкилаторов.

Газовая смесь поступает в алкилатор снизу, а свежая и циркуляционная серная кислота подаются сверху алкилатора. Реакция протекает при 0° при тщательном перемешивании.

Тепло, образующееся при реакции алкилирования, отводится за счет испарения части реакционной смеси, которая после охлаждения и конденсации вновь поступает в систему.

Продукты реакции алкилирования вместе с серной кислотой перетекают в емкость для разделения. Отделившаяся серная кислота снова перекачивается в алкилатор, при этом часть кислоты отводится и заменяется кислотой крепостью 96% для того, чтобы постоянно поддерживать концентрацию 88—90%.

Алкилат совместно с бутаном проходит ряд отстойников и для окончательного удаления остатков серной кислоты промывается 10%-ным раствором щелочи.

Сырой алкилат подвергается предварительной дистилляции для отделения от него бутанов, которые после разделения нормального бутана и изобутана вновь возвращаются в производство. Полученный алкилат подвергается вторичной ректификации для удаления полимеров и проходит стабилизацию.

Аппаратура выполняется из обычного металла, так как концентрация серной кислоты не снижается ниже 82—88%. Отработанная кислота подвергается регенерации с предварительным

¹ Концентрация 90% поддерживается за счет ввода свежей 96%-ной серной кислоты и вывода части отработанной кислоты.

выделением кислой смолы, и концентрация кислоты вновь доводится до 96 %, после чего она возвращается в цикл.

Готовый технический изооктан характеризуется следующими показателями: плотность 0,694—0,702, начало кипения 69°, отгоняется до 100° — 33 %, до 110° — 84 %, до 120° — 97 % и к. к. 128° (98,5 %); октановое число 92—94. Полимеры перегоняются в интервале 175—300°, их плотность около 0,800.

Алкилирование изобутана бутеном в присутствии фтористоводородной кислоты

Существует несколько вариантов технологических схем алкилирования изобутана бутеном в присутствии фтористоводородной кислоты. В качестве примера далее кратко приводится описание одной из этих схем.

Бутан-бутеновая фракция после очистки от сернистых соединений (сероводорода и меркаптанов) раствором щелочи и осушки активированным бокситом смешивается с рециркулирующим изобутаном в таком количестве, что соотношение изобутана и бутена составляет 8 : 1.

Приготовленное сырье смешивается с жидкой безводной фтористоводородной кислотой в объемном соотношении 40 : 60 и проходит последовательно три центробежных смесителя. Реакция ведется при 32—35° и невысоком давлении. Время контактирования около 20 мин.

Продукт реакции из смесителей поступает в отстойники для отделения от кислоты. Кислота вновь возвращается в цикл. От алкилата отгоняются *n*-бутан и изобутан и при дальнейшей ректификации алкилат разделяется на авиационный и тяжелый алкилат.

Авиационный алкилат очищается бокситом от следов фтористоводородной кислоты и примешивается к бензину для получения стооктанового бензина, а тяжелый алкилат может быть использован как присадка к автомобильному бензину. Реакция алкилирования изобутана бутеном в присутствии фтористоводородной кислоты экзотермична. При этом выделяется 333,3 ккал на 1 кг вступившего в реакцию алкилированного алкена. Тепло реакции из реактора отводится циркулирующей по змеевику охлаждающей жидкостью.

Изомеризация бутана

Для процесса алкилирования применяется бутен, получаемый при дегидрировании бутана, и изобутан в соотношении от 1 : 3 до 1 : 5. В том случае, когда такое соотношение не может быть выдержано, часть бутана подвергается изомеризации с целью получения изобутана. Процесс изомеризации можно вести в паровой фазе в присутствии безводного хлористого алюминия или

в жидкой фазе в присутствии смеси хлористого алюминия и треххлористой сурьмы. Смесь в определенных соотношениях хлористого алюминия и хлористой сурьмы является жидкостью, вследствие чего достигается лучшее перемешивание с изомерируемым жидким бутаном. Процесс изомеризации над хлористым алюминием может быть также осуществлен с непрерывным вводом в процесс хлористого алюминия и хлористого водорода.

Процесс изомеризации в паровой фазе в присутствии хлористого алюминия протекает при 120° и давлении около 14 ат. За один пропуск выход изобутана составляет около 40%. При рециркуляции *n*-бутана выход изобутана составляет около 96—98%.

Установка для изомеризации бутана над хлористым алюминием состоит из реакторов для изомеризации *n*-бутана, дистилляционной установки, в которой происходит отделение от бутан-изобутановой смеси хлористого водорода, вновь возвращаемого в процесс, и установки щелочной промывки, в которой смесь бутанов подвергается промывке до поступления в колонну разделения газов (фиг. 55).

Бутан перед поступлением на изомеризационную установку предварительно подсушивается 96%-ной серной кислотой. Кислота меняется периодически при достижении концентрации в 88—90%. После просушки *n*-бутан закачивается насосами в испаритель высокого давления, подогреваемый паром. Отходящие пары *n*-бутана смешиваются с хлористым водородом и поступают в реактор. Обогрев реактора производится паром и необходим только в начальной стадии, при запуске процесса. При нормальной работе обогрев излишен, так как тепловые потери реакторов компенсируются теплотой реакции изомеризации.

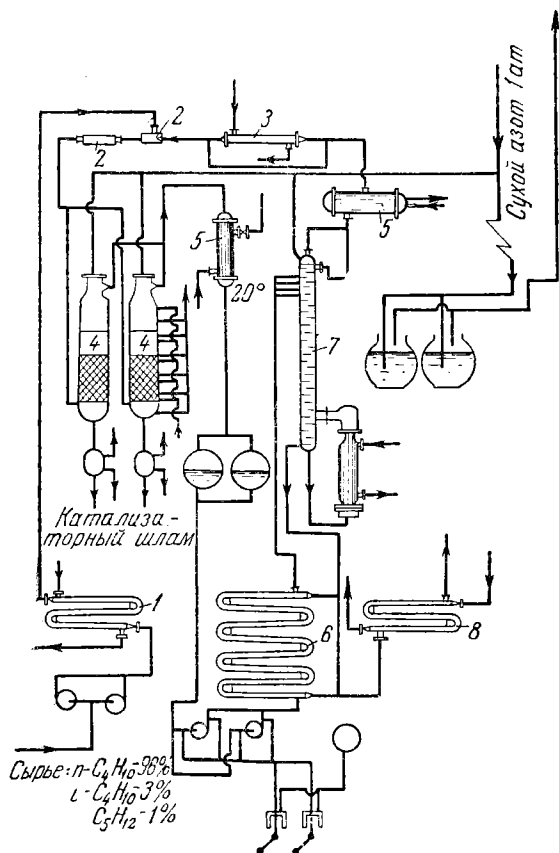
При реакции изомеризации происходит возгонка хлористого алюминия, поэтому в реакторе над слоем хлористого алюминия оставлено свободное пространство, куда впрыскивается жидкий газ. Однако даже впрыскивание жидкого газа не обеспечивает полной конденсации возгонанного хлористого алюминия. Реакционная газовая смесь из реактора направляется в конденсаторы и далее в дистилляционную колонну.

При охлаждении большая часть хлористого водорода переходит в конденсат. Из конденсата хлористый водород отгоняется на специальной колонне и вновь возвращается в систему, а остающийся продукт после промывки щелочью (для удаления следов кислоты) представляет собой изобутан.

По мере протекания процесса изомеризации над хлористым алюминием на последнем осаждаются высококипящие побочные продукты. В результате активность хлористого алюминия падает и его приходится заменять свежим.

Для спуска жидкого неактивного шлама в нижней части реактора предусмотрен штуцер.

Парофазная изомеризация имеет ряд недостатков, например большой расход хлористого алюминия, замена отработанного хлористого алюминия свежим, требующая полной остановки агрегата и значительных затрат времени и рабочей силы. Жидкофазный процесс изомеризации обладает рядом существен-



Фиг. 55. Схема изомеризации.

1 — испаритель; 2 — смеситель; 3 — подогреватель; 4 — реакторы; 5 — конденсаторы; 6 — теплообменник; 7 — колонна; 8 — вторичный холодильник.

ных преимуществ перед парофазным и в первую очередь тем, что этот процесс осуществляется непрерывно. Активность хлористого алюминия восстанавливается за счет непрерывного вывода части отработанного катализатора и введения свежего катализатора. Срок службы катализатора в жидкофазном процессе в полтора раза больше, чем в парофазном.

Технологическая схема процесса жидкофазной изомеризации сводится к следующему: предварительно просушенный бутан подогревается в теплообменнике до 82° и пропускается через колонну, заполненную катализатором. Пройдя колонну, бутан смешивается с сухим хлористым водородом и поступает в автоклав, снабженный мешалкой, где находится жидкий катализатор — смесь хлористого алюминия и хлористой сурьмы. Время контактирования составляет 10—15 мин., температура реакции $\sim 120^{\circ}$. При однократной изомеризации выход изобутана составляет 50%.

Продукты реакции уходят сверху автоклава и поступают в ректификационную колонну, где отделяются следы жидкого катализатора, затем поступают в следующую колонну, где отделяется хлористый водород, снова возвращаемый в реакционную камеру. Остаток во второй колонне является конечным продуктом; этот остаток выводится из колонны, промывается щелочью и поступает в емкость, откуда идет на процесс алкилирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутлеров А. М. ЖРХО, 8, 351, 1876.
 2. Мамедалиев Ю. Г. Реакции алкилирования в производстве авиационных топлив. Азнефтеиздат, 1945.
 3. Обрядчиков С. Н. Технология нефти, ч. II, под редакцией и с дополнениями Д. И. Орочко, Гостоптехиздат, 1952.
 4. Седых Н. Ф. Бутан. Гостоптехиздат, 1946.
 5. Allister J. Org. Chem., 6, 647, 1941.
 6. Glasgow, Auton, Strief. Petr. Ref., 11, 93. 1946.
-

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

СИНТЕЗ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ОКСИД УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

ГЛАВА XVIII

ОКСИД УГЛЕРОДА И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА

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

Однако по мере развития органической химии, катализа и техники высоких давлений удалось значительно развить химию оксида углерода. В настоящее время результаты, достигнутые в области синтеза из оксида углерода, позволяют считать, что моторное топливо и органические продукты можно получать в промышленном масштабе не только переработкой высокомолекулярных продуктов (нефти, нефтяных остатков и углей) термическими или каталитическими методами, но и путем синтеза из газов, содержащих оксид углерода и водород.

В последнем направлении в настоящее время осуществлены синтезы моторного топлива, спиртов, альдегидов и других продуктов и намечены пути получения отдельных групп соединений, представляющих большую ценность для промышленности органического синтеза.

Достигнутые результаты исследований, несомненно, дают основание считать, что недалеко то время, когда на базе только нескольких простейших веществ — СО, СО₂, Н₂, N₂ — можно будет получать многочисленные органические продукты жирного, ароматического и гетероциклического рядов. Путь к решению этой задачи проходит, очевидно, через глубокое изучение катализа во всех его проявлениях, учитывая, что многочисленные, еще неполностью изученные, процессы, происходящие в живой природе, основаны на тончайших реакциях, протекающих также при участии катализаторов.

Изучение других факторов, способствующих протеканию реакции синтеза, — температуры, давления и т. д., — поможет ре-

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

Очевидно, область синтеза из окиси углерода и водорода представляет громадный теоретический и практический интерес, так как позволит из двух простейших веществ, да еще получаемых из самых разнообразных видов горючего, синтезировать различные ценные 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 разнообразные органические продукты.

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

На фиг. 56 изображены некоторые из уже осуществленных, а также возможных направлений синтеза из окиси углерода и водорода, когда в зависимости от условий синтеза могут быть получены кислородсодержащие вещества, углеводороды или смесь соединений этих 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.

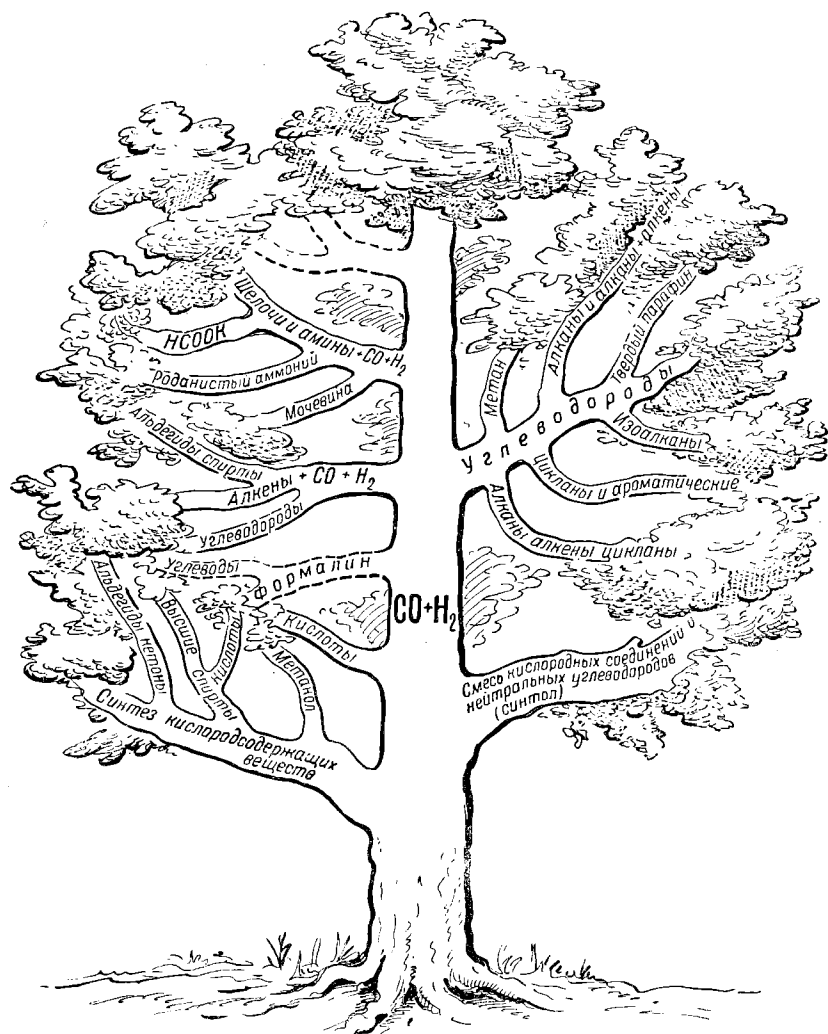
Тот или иной состав продуктов синтеза зависит от применяемых катализаторов, температуры, давления и соотношения окиси углерода и водорода в смеси, поступающей на синтез.

Так, например, для синтеза метана, протекающего при 230—320° в присутствии мелкоизмельченного никеля и кобальта, необходимо применение смеси CO и H₂ в объемном соотношении 1:3.

Для синтеза жидких и твердых углеводородов можно применять Co, Ni и Fe катализаторы. Температура синтеза над этими катализаторами находится в интервале 170—330° при давлениях от атмосферного до 30 ат и при объемных соотношениях CO и H₂ от 1:2 до 1:1. При этом синтезе получают алканы различного молекулярного веса, начиная от C₁, и алкены.

Синтез твердых парафинов (температура плавления которых достигает 133°) осуществляется над рутениевым катализатором при давлениях 100—300 ат и температуре 180—200°. При этих условиях количество твердых парафинов достигает 60—70% от суммарного 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 $475-500^\circ$ и давлении 30 ат.



Фиг. 56. Синтезы из окиси углерода.

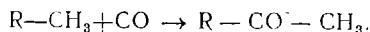
Синтез изоалканов (пока главным образом изобутана и изопентана) протекает при $420-450^\circ$ под давлением 300 ат из смеси CO и H_2 в соотношении 1,2 : 1. Катализаторами для процесса служат окислы цинка, алюминия и тория.

Синтез кислородсодержащих веществ, например метанола, протекает при 250—380° под давлением от 100 до 300 ат в присутствии катализаторов, в состав которых входят окислы хрома, цинка и др. Для синтеза применяется смесь, состоящая из CO и H₂ в соотношении 1 : 2. Синтез ведется при высоких объемных скоростях.

Синтез высших спиртов осуществляется под давлением выше 100 ат в присутствии катализаторов, в состав которых входят окислы металлов, например цинка, ванадия, обязательно с добавками щелочей. Газовая смесь, применяемая для синтеза, содержит CO и H₂ в соотношении 1 : 1. Синтез ведется при меньших объемных скоростях, чем при синтезе 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° и давлении 100 ат получается от 0,5 до 1,5% формальдегида. Синтез ароматических альдегидов, например бензальдегида, протекает в присутствии AlBr₃ или AlCl₃ и Sn₂Cl₂ при взаимодействии бензола и окиси углерода с выходом до 90% от теоретического.

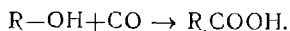
Синтез кетонов из алканов с числом углеродных атомов от четырех и выше в присутствии AlCl₃ протекает при невысокой температуре (20—50°) и давлении от 100 ат и выше. Реакция протекает по уравнению



Наряду с кетонами получают также и жирные кислоты.

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

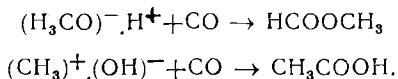
Как показали исследования, при атмосферном и среднем давлениях в продуктах синтеза получается до 0,3—0,5% жирных кислот. Эта реакция может быть осуществлена также при взаимодействии спирта и окиси углерода по уравнению



Реакция протекает лучше в присутствии алкоголятов и ацетатов щелочных металлов с добавками окислов меди, цинка, свинца и олова. В последнее время для этой реакции был предложен в качестве катализатора трехфтористый бор, над которым реакция протекает при 200° и давлении до 700 ат.

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:



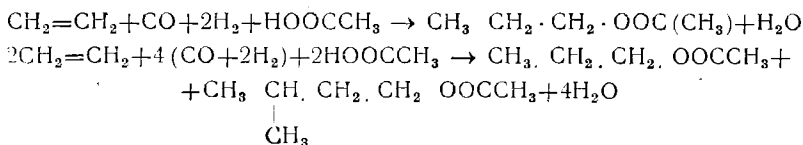
Синтез уксусной кислоты ведется под давлением до 250 ат при 200—250° в присутствии катализатора хромметафосфата. Выход уксусной кислоты при синтезе над этим катализатором составлял до 13 %.

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

Взаимодействие алкенов с водой и окисью углерода при давлениях 200—1000 ат и температуре 300—400° позволяет осуществить синтез жирных кислот.

Так, при этих условиях этен образует пропионовую кислоту, пропен — изомасляную кислоту, а 2-бутен — триметилуксусную кислоту вследствие перегруппировки углеродных атомов 2-бутена.

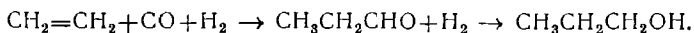
Сложные эфиры образуются при взаимодействии алкенов, уксусной кислоты и смеси окиси углерода и водорода в присутствии уксусно-кислого кобальта как катализатора. Реакция протекает при 225—275° и давлении 700 ат с образованием пропилацетата и 2-метилпентилацетата:



Выход уксуснокислых эфиров составляет 50—70 %, наряду с последними получают также углеводороды (20—30 %) и альдегиды.

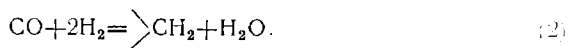
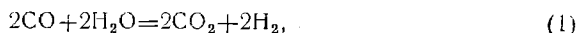
В связи с практическим интересом синтеза спиртов позднее был разработан и осуществлен процесс получения спиртов из окиси углерода и водорода под давлением 18—25 ат при 100—200°. Для этого синтеза применялась смесь CO и H₂ в соотношении 1 : 0,8. Катализатором для синтеза служили окислы железа с добавками окиси алюминия и щелочи. Получаемый над этим катализатором продукт содержал до 50 % спиртов и до 2—8 % альдегидов.

Каталитическое взаимодействие CO и H_2 с алкенами под давлением 150—200 ат при 150—200° в присутствии $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ катализатора приводит к образованию альдегидов, а при дальнейшем их гидрировании — спиртов, например:

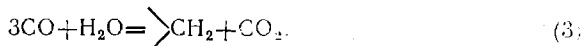


Синтез из алкенов с двумя, тремя и даже четырьмя атомами углерода, окиси углерода и водорода при атмосферном давлении весьма подробно изучен Я. Т. Эйдуcom, Н. Д. Зелинским и др. Синтез протекает при температуре около 190° в присутствии кобальтового катализатора при соотношении компонентов газовой смеси, например $\text{CO}:\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_4 = 1:2:3$. При этом в результате каталитической гидроконденсации окиси углерода с этеном образуется смесь алканов и алкенов и около 2—3% кислородных соединений.

Синтез углеводов и кислородсодержащих соединений может быть также осуществлен при взаимодействии окиси углерода с водяными парами в присутствии различных катализаторов — железных, кобальтовых и др. Протекающие при этом реакции могут быть представлены следующими уравнениями:



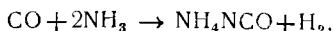
Суммируя обе реакции, получаем конечное уравнение реакции



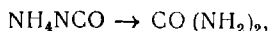
Синтез протекает при 210—260°, давлении от атмосферного до 100 ат и объемной скорости до 1000. Выходы углеводов и кислородсодержащих соединений до 216 г/м³ CO .

В продуктах реакции содержатся углеводороды от метана до твердых парафинов. Содержание алкенов в общем продукте до 60%. Спирты преимущественно низкомолекулярные. Выход этилового спирта от общего выхода спиртов составляет около 80%.

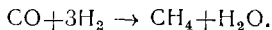
При взаимодействии окиси углерода с калийной щелочью или аммиаком может быть получен либо муравьинокислый калий, либо мочеви́на. Синтез последней в тихом электрическом разряде из смеси $\text{CO}:\text{NH}_3 = 1:2$ идет через промежуточное образование цианата аммония



При дальнейшем нагревании цианат аммония изомеризуется в мочеви́ну



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



Примеров реакций на базе СО 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 различных 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, а из жидких топлив — некоторые нефтяные остатки, гудроны и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгов Б. Н. Методы химического использования окислов углерода, ОНТИ, 1936.
2. Эйдуc Я. Т. Успехи химии, т. XVI, 599, 1946.
3. Эйдуc Я. Т., Зелинский Н. Д., Пузицкий К. В. Изв. АН СССР, ОХН, 1, 110; 3, 326, 1949; 1, 98, 1950.
4. Эйдуc Я. Т., Зелинский Н. Д., Пузицкий К. В., Батуев М. И. Изв. АН СССР, ОХН, 6, 646, 1950.
5. Шмидт Ю. Окись углерода, ее значение и применение в технической химии, ОНТИ, 1936.
6. Fischer G. *Gas and Kohle*, № 21/22, 517, 1943.
7. Kölbcl H., Engelhardt F. *Br. Chem.*, № 1/2, 18, 1952.

МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

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

$$\begin{array}{c} n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O} \\ \quad \quad \quad \downarrow + \text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} \text{C}_n\text{H}_{2n+2} \end{array} \quad (1)$$
$$2n\text{CO} + n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{CO}_2 \quad (2)$$

$$\quad \quad \quad \downarrow + \text{H}_2$$

$$\quad \quad \quad \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$$

Синтез в присутствии железо-медных или железных катализаторов протекает с газовой смесью, содержащей меньше водорода ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:0,5 - 1:1$), с образованием, наряду с углеводородами, уголекислоты, а не воды. Меньшее содержание во-

дорода 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, еще не изученном в настоящее время с достаточной полнотой.

Существующие представления о механизме синтеза сводятся к следующим:

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

б) образование углеводородов через промежуточную стадию образования кислородных соединений — спиртов, их дегидратация и последующее гидрирование (Ельвинс), 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

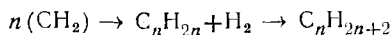
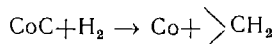
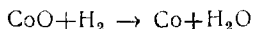
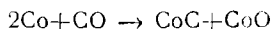
$$\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$$

промежуточного кислородсодержащего продукта типа $\text{C}-\text{H}$, гидрирование которого приводит к образованию радикала $>\text{CH}_2$ и H_2O ; полимеризация метиленовых радикалов с их последующим гидрированием приводит к образованию алкенов и алканов (Я. Т. Эйдус и Н. Д. Зелинский).

Самой старой является карбидная теория.

Еще в первых работах, относящихся к 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:



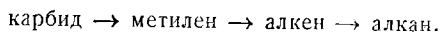
Образующиеся карбиды, по мнению авторов, должны быть устойчивы при низких температурах, а углерод карбидов должен

восстанавливаться не в метан, а в радикалы >CH_2 . Для того чтобы процесс полимеризации радикалов >CH_2 преобладал 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 CO, образует CO_2 , а карбид металла с активированным водородом образует радикалы $\equiv\text{CH}$, >CH_2 и $-\text{CH}_3$. Эти радикалы полимеризуются в углеводороды с цепью различной длины, которые вначале адсорбируются на поверхности катализатора, а в дальнейшем десорбируются.

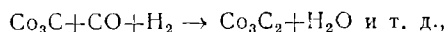
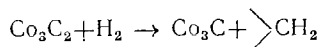
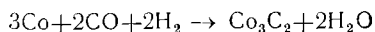
Скорость десорбции углеводородов различна. Она уменьшается с удлинением цепи, вследствие чего происходит более полное гидрирование высокомолекулярных алкенов в твердые алканы. Этим автор теории и объясняет то, что получающиеся жидкие продукты содержат больше алкенов в низкокипящих фракциях, а в высококипящих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

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

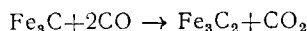
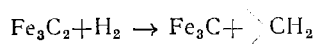
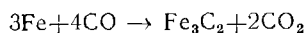
В дальнейшем было высказано предположение, что в начальной стадии образуются карбиды, более богатые углеродом, и образование радикала >CH_2 происходит путем перехода карбида с большим содержанием углерода в карбид с меньшим содержанием углерода. Последний при взаимодействии с окисью

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 предположительно.

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

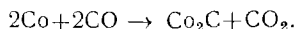
Не было объяснено образование кислородсодержащих соединений, которые получают при синтезе и содержатся в низкокипящих продуктах синтеза и в образующейся воде.

Следует остановиться на отдельных положениях теории Фишера.

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

Так, например, при пропускании окиси углерода над восстановленным металлическим никелем образуется карбид никеля, предположительно Ni₃C.

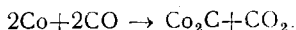
Восстановленный кобальт реагирует при 230° с окисью углерода с образованием карбида кобальта по уравнению



Образование свободного углерода происходит при более высокой температуре.

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

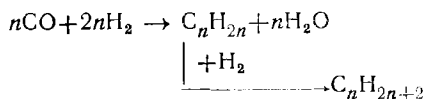
Что касается скорости образования карбидов, то Крэксфорд, изучая кинетику образования карбида и синтина¹ над катализатором Co-ThO_2 -кизельгур (100:18:100) в стационарной системе при 200°, пришел к выводу, что образование карбида на катализаторе указанного состава протекает с большей скоростью, чем на осажденном и восстановленном кобальте с образованием углекислоты по уравнению



Скорость реакции определялась по изменению давления в системе.

Реакция восстановления карбида водородом по уравнению $\text{Co}_2\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Co} + \text{CH}_4$ при этой температуре идет быстрее, чем реакция карбидообразования. Карбид легко восстанавливается уже при 140° .

Реакция образования синтина по уравнению



протекает с большей скоростью, чем реакция восстановления карбида в метан.

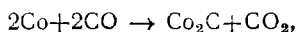
В приведенных данных Крэкسفорта имеется ряд противоречий, а именно:

1) если скорость реакции карбидообразования меньше, чем скорость реакции восстановления, то в условиях синтеза из CO и H_2 не может происходить накопление карбидов;

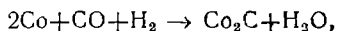
2) при одновременно протекающих реакциях скорость суммарного процесса не может быть больше скорости одной из реакций, поэтому скорость образования синтина не может быть больше скорости образования карбидов;

3) реакция карбидообразования с кобальтовым катализатором протекает с выделением CO_2 , в то время как при синтезе выделяется вода.

Поэтому Крэксфорд допускает, что реакция карбидообразования в синтезе идет не по уравнению



а по уравнению



по которому протекает с большей скоростью.

Таким образом, первой стадией синтеза из окиси углерода и водорода является реакция между хемосорбированной окисью

¹ Наименование жидкого продукта, получаемого при синтезе углеводов из CO и H₂.

углерода и водородом, с образованием карбида и воды, второй стадией является восстановление карбида до высших углеводов или до метана через стадию промежуточного образования отдельных метиленовых радикалов.

Следовательно, и Крэксфорд подтверждает, в несколько расширенном толковании, карбидную теорию Фишера, не приводя, однако, достаточно убедительных доказательств ее достоверности.

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 $190\text{--}210^\circ$, 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° 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 проточной системе на свежевосстановленный кобальтовый катализатор скорость реакции карбидообразования в первую минуту приближается 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 соеди-

нением при реакции синтеза жидких углеводородов, является неизменность структуры катализатора при синтезе. Так, в катализаторе, восстановленном при 400° , 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.

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

Следовательно, 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.

Позднее, в 1947 г., Крэксфорд высказал иное предположение об образовании карбидов кобальта как промежуточных продуктов при синтезе, полагая, 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 Крэксфорда, 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 $>CH_2$ не полимеризуются, а гидрируются до CH_4 . Одновременно происходит реакция конверсии CO с водяными парами с образованием CO_2 и H_2 .

Приведенное предположение Крэксфорда 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 ме-

нее важные по значимости катализаторы, в состав которых входят железо или железо и медь.

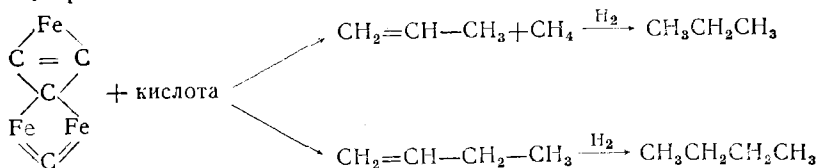
Фишер утверждал, что при синтезе жидких углеводородов над железными катализаторами, так же как и над кобальтовыми и никелевыми, карбиды являются промежуточными соединениями. Но при этом не было установлено, образуется ли карбид типа цементита Fe_3C или более богатые углеродом нестойкие карбиды.

По литературным данным, для железа известны карбиды с формулами Fe_3C , Fe_2C , Fe_3C_4 . Исследованиями Хофера установлено наличие двух карбидов с формулой Fe_2C , различающихся между собой точкой Кюри¹. Один из них имеет точку Кюри 247° (по другим данным 260°), а другой 380° (гексагональный карбид).

Гексагональный карбид при температуре выше 300° переходит в карбид с точкой Кюри 247° , а последний при 550° разлагается на цементит (Fe_3C) и углерод.

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.

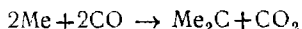
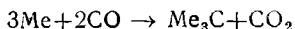
Кроме того, он не исключает возможности, что карбид железа имеет более сложную структуру и в его молекуле связаны друг с другом три или четыре углерода. Допуская существование карбидов состава Fe_3C_4 и Fe_2C_3 , можно разложением их кислотами получить пропен и бутен, из которых в дальнейшем образуются 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. Эйду-

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

сом, 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.

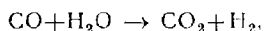
Однако применение недавно открытого радиоактивного изотопа углерода C^{14} в качестве распознавателя образования карбидов при синтезе над железным катализатором показало, что при температуре 260° и ниже только около 10% углеводородов образуется через карбиды, а при 300° только 16% продуктов получается 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-I 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 И. Б. Рапортом и А. Ф. Бобровой. Исследования А. Н. Башкирова и Ю. Б. Крюкова показали, что на железо-медных катализаторах при температуре синтеза, т. е. при $230\text{--}250^\circ$, 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.

Исследования, проведенные позднее, по изучению конверсии окиси углерода водяными парами при температурах от 180° и выше с различными объемными скоростями над кобальт-ториевым и железо-медным катализаторами показали, что при температурах 180 — 200° реакция конверсии протекает лишь в незначительной степени. Этим следует объяснить малую долю реакции конверсии, имеющей место в случае синтеза над кобальт-ториевым катализатором.

С повышением температуры синтеза доля реакции конверсии возрастает, так, например, при 230° и объемной скорости 100 над железным катализатором уже до 50% водяных паров вступают в реакцию конверсии; увеличение объемной скорости при этой же температуре в два раза позволяет значительно снизить глубину реакции конверсии. При этих условиях только 30% водяных паров вступают в эту реакцию.

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 СО с водяными парами, образующимися при синтезе углеводородов, то количество воды, получающееся при синтезе над железо-медными и кобальтовыми катализаторами, практически одинаково.

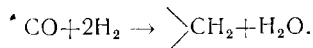
Исследования, проведенные И. Б. Рапопортом и М. М. Левкович, позволили показать, что при синтезе над железо-медным катализатором при атмосферном давлении и температуре 225° на газе с отношением $\text{CO} : \text{H}_2$ от 1 : 1 до 1 : 7 наблюдается возрастание этого соотношения и в газе, вступившем в реакцию синтеза. Это соотношение увеличивается с 1 : 0,5 до 1 : 1, а в продуктах реакции появляется вода.

Если железо-медный катализатор высадить на водоотнимающем веществе (CaC_2), то в начальном периоде синтеза СО и H_2 вступают в реакцию в соотношении 1 : 2. По мере того, как водо-

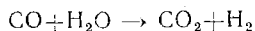
отнимающее вещество перестает поглощать воду, соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$ в газе, вступившем в реакцию, падает и приближается к 1:0,5.

Наконец, следует указать на отмеченный в литературе факт о возможности изменения направления реакции синтеза над железо-медным катализатором в сторону образования воды и углеводородов, а над карбидированным кобальтовым катализатором в сторону образования углеводородов и углекислоты.

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.

Уже 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 уменьшается. В этом случае 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. Так, из опубликованных работ известно, что над катализатором Co-ThO_2 -кизельгур (100:18:100), осажденным в виде карбонатов и восстановленным при 350—375°, наблюдалась в условиях синтеза при атмосферном давлении в одном случае реакция с образованием углеводородов, а в другом случае реакция образования метана и углекислоты.

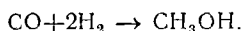
Причина возникновения этой реакции объясняется: а) недостаточным снижением температуры после восстановления катализатора, б) слишком быстрым повышением температуры до температуры реакции синтеза и в) высоким соотношением H_2 и CO в исходном газе. Избежать реакцию образования метана можно путем снижения температуры после восстановления до 150° 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.

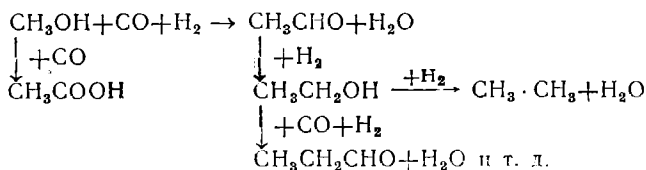
Итак, все приведенные данные показывают, что карбиды металлов ни для кобальтовых, ни для никелевых, ни для железных катализаторов не являются основной промежуточной стадией при синтезе жидких углеводородов.

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 H_2 метанола, а возможно, и других спиртов по уравнению

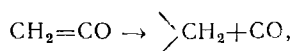


Последующее присоединение окиси углерода к спирту и гидрирование полученных кислородсодержащих веществ позволяет получать углеводороды по схеме



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

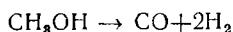
Попытки доказать, что ацетон или кетен являются промежуточными продуктами при синтезе углеводородов, делались многократно, но всегда приводили к отрицательным результатам. Так, например, при пропускании смеси кетена, окиси углерода и водорода при $200\text{--}210^\circ$ над кобальтовым катализатором получается 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.

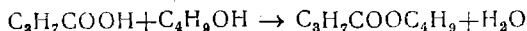
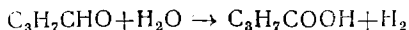
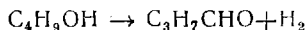
Следовательно, ни ацетон, ни кетен не могут рассматриваться как промежуточные продукты синтеза. Убедительное подтверждение того, что спирты и кислоты также не являются промежуточными продуктами синтеза углеводородов, можно найти в работе Я. Т. Эйдуca. Последним изучался синтез углеводородов из метилового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

При работе со спиртами и муравьиной кислотой были получены углеводороды, весьма похожие на синтин. В начале 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.

Следует также указать на весьма обстоятельное исследование, проведенное в последнее время в СССР А. Н. Башкировым с сотрудниками по изучению поведения *n*-пропилового и бутилового спиртов в токе синтез-газа¹ при 300° и давлении 20 ат над железным катализатором. Эти авторы показали, что в условиях синтеза спирты превращаются в альдегиды, кислоты и сложные эфиры. Вероятный механизм процесса, протекающего в условиях синтеза с введенным спиртом, следующий:



¹ Смесь CO и H₂ (исходное сырье для синтеза).

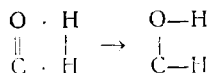
Следовательно, кислородные соединения, образующиеся при синтезе углеводородов, должны рассматриваться как побочные продукты синтеза, получающиеся в результате окислительно-восстановительных процессов каких-либо продуктов синтеза, являющихся первичными по отношению к остальным кислородным соединениям.

Таким первичным продуктом, например, мог бы явиться альдегид, образующийся из алкена, окиси углерода и водорода.

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 HCON, 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 всесторонне были разработаны советскими учеными.

Я. Т. Эйдус предположил, что адсорбированные на поверхности катализатора молекулы окиси углерода и водорода взаимодействуют между собой с образованием промежуточной неустойчивой активной группы. 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 получаются алканы. Таким образом образуется смесь углеводородов, состоящая из алканов и алкенов.

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

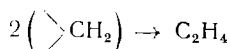
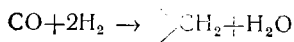
Имеются ли данные, доказывающие существование метиленового радикала?

Впервые в 1860 г. А. М. Бутлеров высказал мысль о существовании свободного радикала метилена >CH_2 и пытался полу-

чить его путем воздействия металла на двугаллоиднопроизводные метана (изучалось действие меди в присутствии воды на иодистый метилен при 100° 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 СО, образуя кетен, реагирует с диазометаном и т. д.

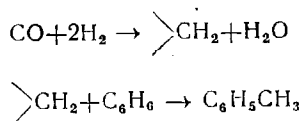
Эти данные позволяют утверждать, что метиленовый радикал существует, а исследования устойчивости метилена показывают, что продолжительность полупериода его существования в присутствии диазометана, но в отсутствии инертного газа, составляет $5 \cdot 10^{-3}$ сек.

Однако рассмотренные данные являются еще недостаточными для непосредственного доказательства образования метилена из СО 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—350° наряду с собственно 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.

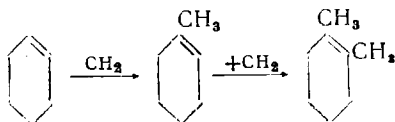
Очевидно, в случае образования метиленового радикала из CO и H₂ при наличии бензола должно было произойти метилирование «меченого» углеводорода по схеме



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° над Ni-Al₂O₃ катализатором.

Позднее, в 1952 г., Я. Т. Эйдуc и Н. И. Ершов показали, что при пропускании смеси циклогексена, CO и H₂ при 190° и атмосферном давлении над катализатором образуется смесь моно- и диметценных (1, 2) циклогексена по схеме



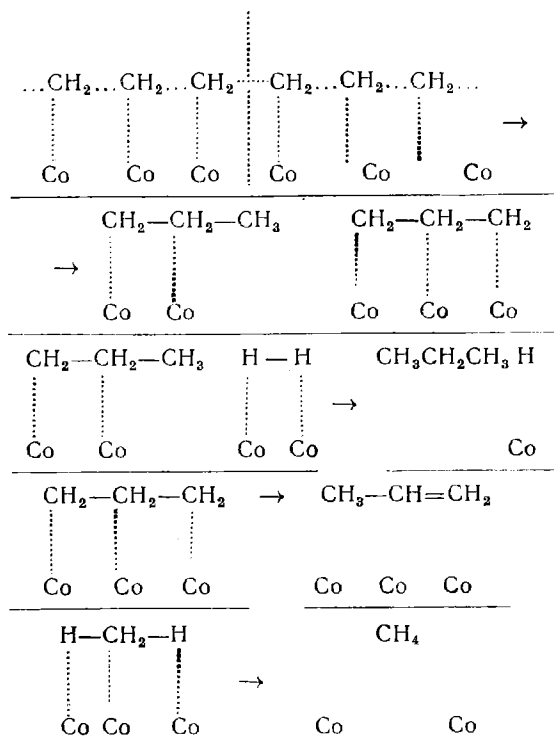
Теперь, после того как были изложены экспериментальные доказательства образования метиленовых радикалов при взаимодействии окиси углерода и водорода, можно перейти к рассмотрению механизма полимеризации этих радикалов. По мнению Крэксфорда, отдельные метиленовые группы при отсутствии адсорбированного 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 боль-

шой молекулярный вес; если количество водорода ограничено, то образуются углеводороды с различной длиной цепи, а если он присутствует в избытке, то образуется метан.

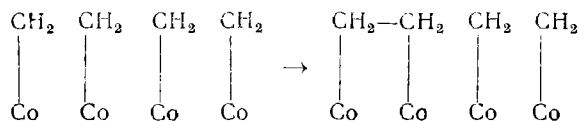
Схематически это может быть представлено так:



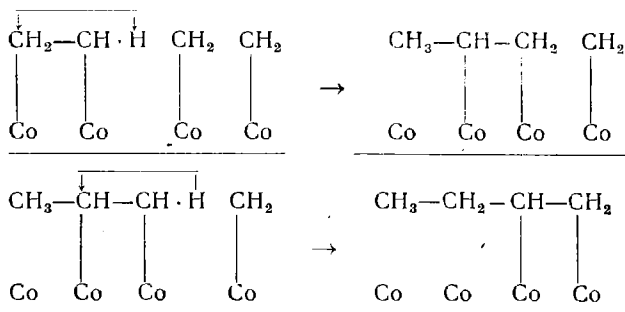
В этой схеме вызывает сомнение возможность существования длинной углеводородной цепи, в которой все углеродные атомы связаны с центрами поверхности Co или Ni катализаторов, ибо известно, что должно быть соответствие между геометрическими элементами поверхности и реагирующей молекулой. Существование такой 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 происходит миграция водородного атома от углеродного атома той группы CH_2 , к которой присоединилась новая группа CH_2 , 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° , 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° , 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. Эйдуcom 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° 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 ничем не отличается от синтина.

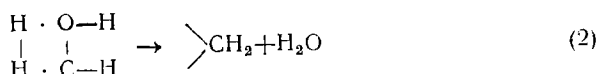
Крайне интересным и заслуживающим большого внимания в связи с гипотезой образования метиленовых радикалов является наблюдавшаяся указанными авторами предварительная адсорбция окиси углерода на поверхности катализатора. Специальные опыты показали, что если на поверхности катализатора имеются адсорбированные 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 усло-

виях 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—7%) процесс образования жидких углеводородов протекает весьма эффективно.

Исследование продуктов реакции показало, что около 5,5% пропена превращается в бутен и бутан за счет метиленовых радикалов, образующихся из CO и H₂, а остальное количество пропена 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 неустойчивая активная группа, которая в дальнейшем превращается в метиленовый радикал и воду по следующей схеме:



Образующиеся метиленовые радикалы подвергаются полимеризации с образованием этена, адсорбированного на двух центрах катализатора.

Присоединение новой метиленовой группы к любому из углеродных атомов этена с одновременной миграцией атома водорода и образованием метильной группы приводит к образованию пропена.

Дальнейшее присоединение метиленовой группы к пропену приведет к образованию бутена и т. д., т. е. присоединение метиленовой группы будет приводить к наращиванию цепи и образованию амилена, гексилена и т. п.

То, что в условиях синтеза углеводородов над кобальтовыми, никелевыми и железными катализаторами наращивание цепи происходит только за счет групп CH₂, а не за счет окиси углерода, видно из того, что реакция конденсации этена с окисью углерода в отсутствие водорода не происходит.

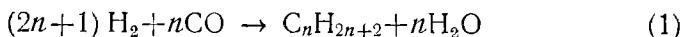
Получающиеся ненасыщенные углеводороды с цепью различной длины, сорбированные на дублете, десорбируются; частично углеводороды гидрируются. Таким образом, получается смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов с различной длиной цепи. Что касается наличия небольших количеств кислородных соединений в результате синтеза жидких продуктов при атмосферном или среднем давлениях на кобальт-ториевом катализаторе, а также в процессе гидроконденсации этена, пропена

и других алкенов (при атмосферном давлении) со смесью окиси углерода и водорода, то образование этих кислородных соединений должно рассматриваться как результат побочной реакции.

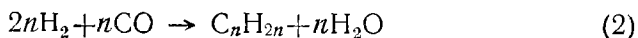
Можно считать доказанным, что химический состав катализатора, определяющий способность его к реакциям направленного типа, а также и его структура (изменение постоянных решеток, фазовые превращения и т. п.) совокупно определяют специфичность его действия и активность. Следовательно, можно полагать, что то или иное направление синтеза из окиси углерода и водорода определяется химическим составом катализатора, его физической структурой и условиями синтеза.

Термодинамические подсчеты показывают, что:

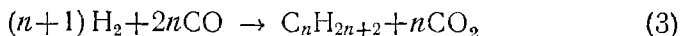
1) синтез углеводородов по реакциям



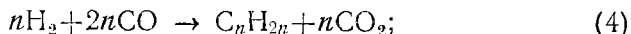
и



протекает при более низких температурах, чем синтез по реакциям



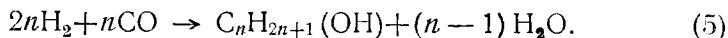
и



2) температурный предел образования высших углеводородов различной структуры лежит около 500°;

3) при синтезе углеводородов возможно образование алканов, алкенов, изоалканов, цикланов и ароматических соединений и невозможно образование ацетилена и его производных;

4) при синтезе углеводородов под давлением от 1 до 30 ат и температурах 150—350° возможно наряду с образованием углеводородов также образование спиртов (по реакции 5) с числом углеродных атомов от C₂ и выше:



Образование значительных количеств метанола при этих условиях синтеза невозможно. В этих условиях синтеза, как показывают термодинамические расчеты, возможна дегидратация спиртов с образованием алкенов, но гидратация последних в спирты в этих условиях невозможна;

5) получение алканов и алкенов возможно так же из CO₂ и H₂ при умеренных давлениях при температурах 350° (для алканов) и 250° (для алкенов).

При соответствующих условиях синтеза над ThO₂ + Al₂O₃ катализатором получают изоуглеводороды; меняя температуру и давление, направление синтеза можно изменить в сторону образования циклических углеводородов.

Кобальт-ториевый катализатор при температурах 170—200° и давлениях от 1 до 15 ат дает продукты, которые в основном состоят из углеводородов (алканов и алкенов), с небольшой примесью кислородных соединений. Этот же катализатор при тех же температурах, но при давлениях 100—150 ат на газе, состоящем из смеси алкенов, окиси углерода и водорода, дает продукты, состоящие из альдегидов и спиртов.

Еще более показательным является синтез над железным катализатором. Изменение условий синтеза (температуры, объемной скорости по газу, коэффициента рециркуляции и т. п.) над ним приводит к образованию продуктов с различным соотношением углеводородов и кислородных соединений от 75 : 25 до 25 : 75.

Приведенные краткие данные позволяют считать, что начальный период взаимодействия окиси углерода и водорода на поверхности катализаторов при всех направлениях синтеза, повидимому, одинаков¹, т. е. в начальный период молекулы окиси углерода и водорода образуют неустойчивую активную

группу $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$, которая в присутствии соответствующего катали-

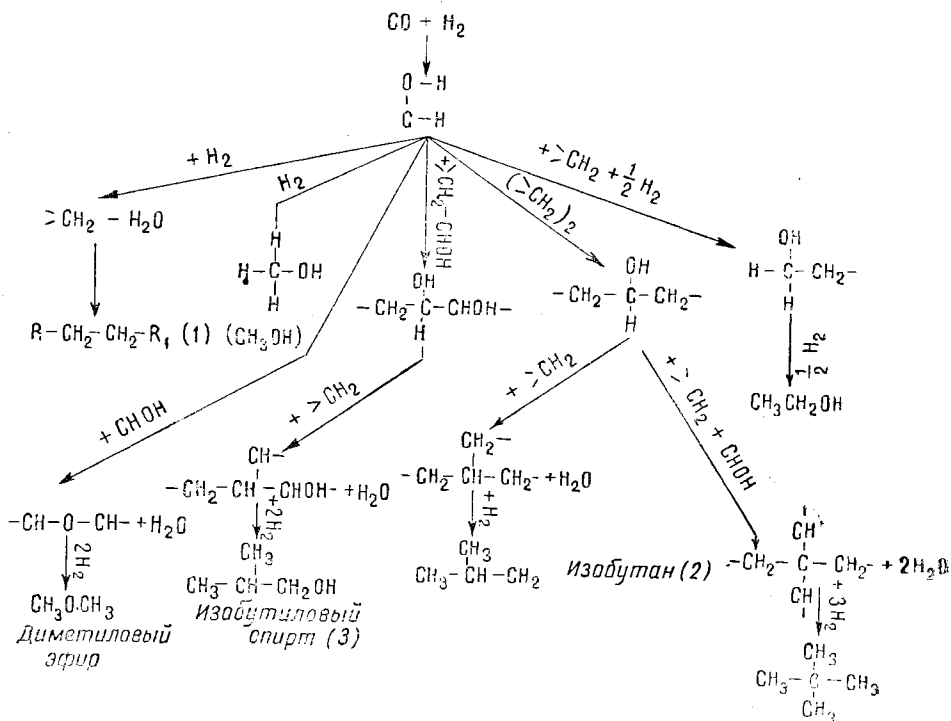
затора и условий процесса превращается в группу >CH_2 (фиг. 57). Полимеризация метиленового радикала приводит к образованию углеводородов [фиг. 57 (1)]; группа СНОН при взаимодействии с группой >CH_2 и H_2 образует изобутан [фиг. 57 (2)]. Точно так же при взаимодействии группы СНОН с группами >CH_2 и СНОН образуется основа изобутилового спирта, гидрирование которой приводит к образованию изобутилового спирта [фиг. 57 (3)] и т. д.

Таким образом, по Я. Т. Эйдусу, вероятный механизм синтеза может быть представлен взаимодействием групп >CH_2 между собой, затем групп >CH_2 и СНОН (фиг. 57).

Развивая этот взгляд на механизм синтеза, Я. Т. Эйдус допускает, что контактные реакции в некоторых случаях могут, например на $\text{ThO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, протекать без активации на катализаторе отдельных исходных компонентов (водорода). Так, например, при изосинтезе на катализаторе $\text{ThO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ как природа катализатора, так и высокая температура синтеза препятствуют контактной активации водорода. В этом случае акти-

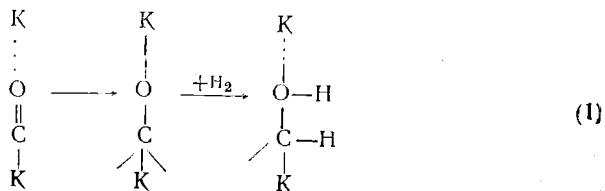
¹ Этой точки зрения в настоящее время придерживаются многие исследователи.

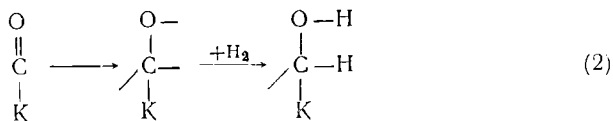
вация водорода, повидимому, имеет чисто термический характер. Рассматриваемый процесс Я. Т. Эйдуc относит к области мало изученных «полуконтактных реакций». В последних один компонент реакции (СО) активируется поверхностью катализатора и остается с ней связанным во время реакции, в то время как другой компонент (водород) активируется только термически и при реакции может находиться в объеме, хотя он и взаимодействует с контактируемыми молекулами других участников реакции.



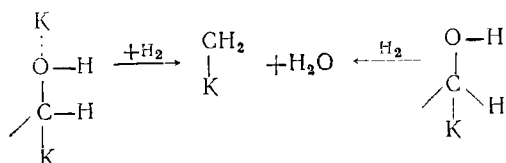
Фиг. 57. Механизм синтеза.

Исходя из представления о «полуконтактных реакциях», имеющих место при изоcинтезе, Я. Т. Эйдуc полагает, что группы CNOH могут образовываться двояким путем, а именно:





В первом случае СО касается двух центров катализатора, а во втором одного. Медленно протекающий процесс гидрирования приводит к значительному накоплению групп СНОН на поверхности катализатора наряду с группами CH_2 . Образование последних в этом случае представляется в следующем виде:



Накопление на контакте большего количества групп СНОН и CH_2 в условиях высоких температур и давлений в присутствии дегидратирующих катализаторов приводит к образованию изоуглеводородов, спиртов и даже эфиров.

В свете рассмотренных выше представлений о механизме синтеза становится понятным: повышенное образование кислородных соединений над кобальт-ториевым катализатором с увеличением давления при синтезе; получение углеводородов с небольшим содержанием кислородных соединений над этим же катализатором из смеси этена, окиси углерода и водорода при атмосферном давлении; кислородных соединений — альдегидов при высоком давлении (100—200 ат). Этот же взгляд на механизм синтеза позволяет ожидать, что применение при синтезе железных катализаторов (синтез над которыми протекает при температурах 260—350° и давлении 20—40 ат) приведет к получению продуктов, содержащих алканы, алкены, изоалканы, изоалкены, цикланы, ароматические и кислородные соединения. Очевидно, что изменение времени пребывания на поверхности катализатора групп CH_2 и СНОН при повышенных давлениях и температурах также приведет к преобладанию одних групп соединений над другими.

Таким образом, можно считать доказанным, что начальный период для всех направлений синтеза одинаков, а тот или иной состав продуктов синтеза определяется химическим составом катализатора, его физической структурой и условиями синтеза.

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. Зелинский Н. Д., Шуйкин Н. И. ДАН СССР, 111, 255, 1934.
4. Эйдуc Я. Т. и Зелинский Н. Д. Известия АН СССР, ОХН, № 2, 289, 1940; № 4, 190, 1942; № 1, 45, 1942.
5. Эйдуc Я. Т. Успехи химии, т. IX, 6, 673, 1940. Известия АН СССР, ОХН, 1, 65, 1943; № 4, 255, 1944; № 5, 349, 1944; № 1, 62, 1945; № 4, 47, 1946; 6, 1024, 1953.
6. Эйдуc Я. Т., Зелинский Н. Д. и Ершов Н. И. ДАН СССР, 60, 599, 1948. Эйдуc Я. Т., Ершов Н. И. ДАН, № 3, 433, 1952.
7. Каган Ю. Б., Крюков Ю. Б., Камзолкина Е. В., Башкиров А. Н. Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 649, 1952.
8. Рапопорт И. Б., Левкович М. М. ДАН СССР, № 4, 725, 1952.
9. Cragford L. R., Trans. Farad Soc. 36, 947, 1939. J. Soc. Chem. Ind. 66, 440, 1947.
10. Kummer J., Dewitt T., Emmett P., J. Am. Chem. Soc. 70, 3632, 1948.
11. Fischer F. u. Tropsch H. Ber., 59, 830, 1926. Fischer F. u. Koch. Ber., 13, 61, 1932.
12. Weller S. J. Am. Chem. Soc., 69, 2432, 1947. Weller S., Hofer L., Anderson R., J. Am. Chem. Soc., 70, 799, 1948.
13. Kölbel H., Engelhardt, Erdöl und Kohle, № 11, 529, 1950.
14. Pichler H. Br. Chemie, т. 33, № 17/18, 289, 1952.
15. Storch H., Golumbic H., Anderson P. The Fischer-Tropsch and Related Syntheses; перевод, под редакцией проф. А. Н. Башкирова, изд. иностр. литературы, 1954.

ГЛАВА XX

КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

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 H_2 .

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 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 добав-

ками 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 различной объемной скоростью (т. е. с различным количеством объемов газа на 1 объем катализатора в час) и с 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.

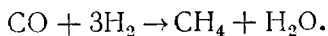
Именуя так условно катализаторы, мы понимаем под этим, что основными элементами, входящими в их состав, являются никель, кобальт, железо или рутений.

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° — и высокое содержание водорода в реагирующих газах (соотношение CO и H_2 от 1:3 до 1:5).

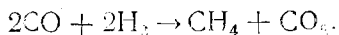
Изучение катализаторов синтеза метана позволило разместить их по нисходящей активности в следующий ряд: Ru , Ir , Rh , Ni , Co , Os , Pt , Fe , Mo , Pd , Ag .

Следовательно, для синтеза метана лучшим катализатором является рутений.

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



При снижении содержания водорода в газовой смеси до соотношения $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ или $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1,5$ в присутствии никелевого катализатора при 240 — 250° также наблюдается синтез метана, но с одновременным образованием CO_2 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° .

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, $\text{Ni-Mn-Al}_2\text{O}_3$ -кизельгур, Co-ThO_2 -ки-

зельгур, $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -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 И. Б. Рапопорта и Е. Н. Положенцевой, при $170\text{--}195^\circ$ контракция¹ 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 в процессе работы постепенно снижает свою 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. 109.

В Ni-ThO_2 катализаторе ThO_2 может быть заменен только окислами Mn и Al , 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 окислов Mn и Al к никелевому

¹ Сокращение объема исходного газа в ходе реакции синтеза.

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.

Таблица 109

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

Катализаторы	Объем выделяющегося газа, мл/мин	Содержание в газе, %	
		этена	водорода
Дегидратирующие:			
ThO_2	31,0	~100,0	Следы
Al_2O_3	21,0	98,5	1,5
W_2O_5	57,0	98,5	1,5
Дегидрирующие:			
MnO	3,5	0	100,0
MgO	Следы	0	100,0
Дегидрирующие и дегидратирующие (смешанного действия):			
Cr_2O_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
Fe_2O_3	32,0	14,0	86,0
V_2O_5	14,0	9,0	91,0
ZnO	6,0	5,0	95,0

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

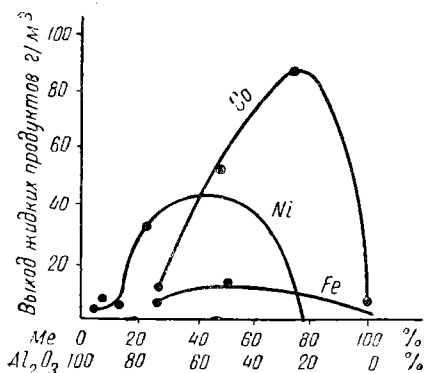
Добавка к катализаторам гидроокисей, карбонатов, боратов или фосфатов калия или натрия, по сообщению отдельных исследователей, приводит к более глубокой полимеризации групп $>CH_2$.

Исследованиями отмечено, что величина добавки также оказывает существенное значение на активность катализатора. Поэтому необходимо всегда установить максимум добавки, при которой катализатор будет обладать наибольшей активностью.

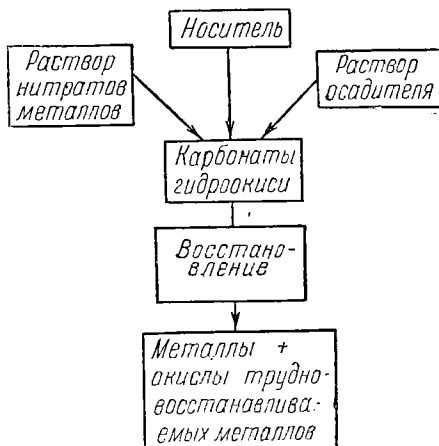
Для всех катализаторов существует оптимальное соотношение металла и окиси металла, при котором получается максимальный выход жидких продуктов (фиг. 58).

Для катализаторов, содержащих Co , оптимальное содержание металла около 75%, для Ni катализаторов — около 50%. Для катализаторов, содержащих железо, также должен существовать оптимум, но он пока не установлен. Увеличение содер-

жания в катализаторе металлического Ni или Co приводит 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.



Фиг. 58. Влияние соотношения металла и оксидов металла на активность катализатора (по данным С. Riesz и др.).



Фиг. 59. Основные этапы приготовления осажденных катализаторов.

В активных Ni, Co и Fe-Si катализаторах содержатся трудно восстанавливаемые оксиды металлов, которые обладают полимеризующими, дегидрирующими и дегидратирующими свойствами. Это сочетание свойств позволяет при определенных условиях приготовления получать катализаторы, обладающие 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. 59, состоит из нескольких этапов. Из них главнейшие — осаждение и восстановление катализатора. Последний этап играет весьма существенную роль. Восстановление катализатора может быть осуществлено водородом или синтез-газом.

Активная структура катализатора должна быть создана в процессе его приготовления и начинает 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.

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 от состава соли и осадителя. Установлено, что активные катализаторы получают только при осаждении углекислыми солями калия и натрия азотнокислых солей соответствующих металлов. Например, замена в железном катализаторе азотнокислого железа на хлорное приводит к получению неактивного катализатора. Как показывают исследования, хлор-ион не просто сорбируется β FeOOH , но постепенно замещает OH группу, что приводит к нарушению фазового состава катализатора.

Применение в качестве осадителя/едких щелочей недопустимо, так как при этом катализаторы получаются мало активными, 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 уже в стадии их приготовления зависит от правильно выбранного состава и соотношения компонентов, химического состава осадителя и его количества, условий осаждения, т. е. температуры, скорости образования осадка, времени внесения носителя (эти факторы определяют собой размер кристаллов катализатора), степени промывки и т. п.

Сохранение активных кристаллических структур, получающихся при приготовлении катализатора, достигается также применением носителей, либо введением соответствующих добавок при осаждении катализатора. Поэтому носитель может рассматриваться как добавка, предотвращающая явления рекристаллизации активных мест решетки, препятствующая укрупнению вто-

ричных 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.

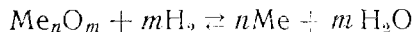
Согласно теории пересыщения, разработанной С. З. Рогинским, дисперсные и нарушенные каталитически активные структуры могут быть получены либо в условиях, сопровождающихся максимальным изменением свободной энергии, либо в условиях, возможно более далеких от равновесия.

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 И. Б. Рапопортом, Е. Н. Положенцевой 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 , FeO и Fe.

Восстановление окислов Ni, Co и Fe протекает по общему уравнению



и сопровождается выделением воды.

Наличие водяных паров в водороде замедляет скорость процесса восстановления. Особенно резко замедляется процесс восстановления при более низких температурах (400°—500°) и в меньшей степени при высокой температуре — 900°.

Установлено, что тормозящее действие водяных паров сказывается при восстановлении окислов никеля, кобальта, железа (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), меди (CuO , Cu_2O) и др.

При восстановлении различных окислов железа окисью углерода, содержащей CO_2 , тормозящее влияние на восстановление оказывает CO_2 .

Торможение реакции восстановления связано с адсорбцией водяных паров и углекислоты. Исследования по адсорбции водяного пара и углекислоты на окислах железа показывают, что при низких температурах адсорбция этих веществ весьма значительна, а с повышением температуры адсорбция $\text{H}_2\text{O}(n)$ ¹ и CO_2 резко падает.

Этим объясняется, что наличие водяных паров в водороде и углекислоты в окиси углерода при низких температурах 400°—500° оказывает замедляющее влияние на процесс восстановления; при высоких температурах наличие этих примесей в газе-восстановителе сказывается в меньшей степени.

Увеличение содержания углекислоты увеличивает индукционный период. Так, например, при содержании в газе-восстановителе 10% CO_2 начало реакции было отмечено только через 10 мин.; при увеличении содержания CO_2 до 50% реакция начинается через 30 мин.

Кроме примесей в газах-восстановителях (H_2O — в водороде и CO_2 — в окиси углерода), на скорость восстановления существенное влияние оказывает и скорость потока восстанавливаемого газа. Последняя сказывается на длительности реакции восстановления и на получении активного катализатора.

При большой длительности восстановления с малыми объемными скоростями получают малоактивные или почти неактивные катализаторы вследствие накопления относительно большого количества водяных паров; применение высоких объемных скоростей при восстановлении будет способствовать сокращению длительности восстановления и увеличению активности катализатора.

Условия восстановления, приводящие к накоплению водяных паров в газовой фазе над катализатором, вызывают поверхностную рекристаллизацию катализатора вследствие протекания на поверхности окислительно-восстановительных процессов, вызывающих подвижность атомов.

Установлено, что наличие водяных паров в водороде при восстановлении катализатора при температурах до 500° влечет за собой увеличение температуры синтеза и снижение длительности работы катализатора. Поэтому допустимое количество водяных паров в водороде должно быть не более 0,1—0,3 г/нм³ водорода.

На фиг. 60 приводится диаграмма равновесий в системе $\text{Fe}-\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$, из которой видно, что FeO может существовать в смеси водорода и водяных паров при температурах не ниже 570°. Система $\text{Fe}-\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 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 восста-

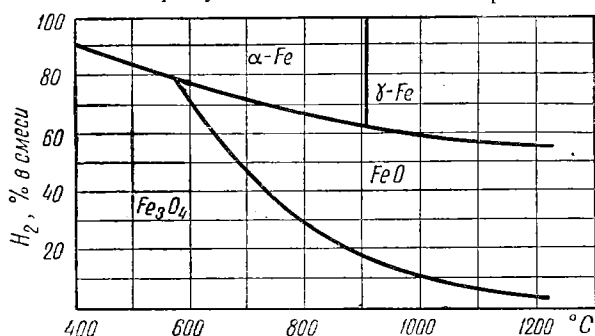
¹ (n) — пары.

наливается в металлическое железо по уравнению $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$, минуя образование FeO , которое неустойчиво в этой области температур.

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

Выше 570° область устойчивого состояния FeO непрерывно расширяется. С повышением температуры равновесие $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ достигается при более бедных водородом смесях, а равновесие $\text{FeO} - \text{Fe}$, 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 сравни-



Фиг. 60. Равновесие смесей $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ с железом и его окислами (по С. Ф. Юрьеву).

тельно высокого давления диссоциации Fe_2O_3 реакция направлена в сторону образования Fe_3O_4 и воды (по С. Ф. Юрьеву).

Исследованиями Е. П. Татиевской, Г. И. Чуфарова и В. К. Антонова установлено, что в интервале температур $350-500^\circ$ и при давлениях порядка $200-300$ мм рт. ст. 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 $350-500^\circ$.

Следует отметить, что наиболее активные железные катализаторы получаются при восстановлении в интервале температур $500-840^\circ$. Причина этого лежит в том, как ранее указывалось, что при более высоких температурах восстановления водородом тормозящее действие водяных паров заметно исчезает.

Полученные при этом катализаторы мало или почти не активны в случае синтеза при атмосферном давлении и высокоактивны при синтезе под повышенными давлениями ($10-30$ ат). Синтез над этими катализаторами протекает при $280-350^\circ$ и высоких объемных скоростях. Активность железных катализа-

торов 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 СО и H_2 при температурах, близких к температуре синтеза, причем активность их определяется соотношением в конечном катализаторе закиси и окиси железа.

Возможность восстановления железо-медных катализаторов указанными газами объясняется тем, что образующиеся при осаждении окисные соединения меди снижают температуру восстановления железо-медного катализатора до 250° , 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 восстановителями 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° .

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.

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

КАТАЛИЗАТОРЫ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

Никелевый катализатор, приготовленный путем прокаливания нитрата никеля и восстановленный водородом при 350° , является не активным. Присадки к никелю серебра, висмута и меди не привели к получению активного катализатора. Присадка к никелю 18% окиси тория оказывает положительное влияние на активность катализатора, причем в случае добавки кизельгура в продуктах синтеза появляются уже следы масла, и кон-

тракция становится значительно больше, чем при том же катализаторе без кизельгура.

Сопоставление результатов испытания катализаторов Ni-ThO_2 (100:18) с носителем и без носителя, приготовленных путем прокаливания и осаждения содой, показывает, что осажденные никелевые катализаторы значительно активнее, чем приготовленные путем прокаливания нитратов.

Исследования по выяснению влияния различных осадителей на активность катализатора показали, 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° водородом, по активности немного выше катализатора, осажденного содой. Восстановление при 450° способствует получению более активного катализатора, чем восстановление при 350° .

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.

Следовательно, совместное присутствие в никелевом катализаторе ThO_2 и Al_2O_3 оказывает отрицательное влияние на активность катализатора.

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 .

Данные по влиянию различного количества ThO_2 на активность никелевого катализатора показывают, что наибольшей активностью обладает катализатор с 18% ThO_2 , контракция для которого при 180° составляет 64%, а выход масла + бензин равен 112 мл/м³ газа при превращении CO — 84%.

Не меньшее влияние на активность катализатора оказывают химический состав носителя и соотношение между количествами металла и носителя. Сравнительные результаты испытаний активности катализатора $\text{Ni-Mn-Al}_2\text{O}_3$, высаженного на различных носителях, показывают, что наибольшей активностью обладает катализатор, высаженный на кизельгуре. Исследования показывают, что оптимальное соотношение металла и носителя равно 1:1. При изменении этого соотношения в ту или другую сторону активность катализатора понижается.

Химический состав кизельгуров весьма существенно влияет на активность катализатора. Так, например, наличие в естественных кизельгурах железа вызывает при синтезе снижение выхода жидких продуктов. Предварительная обработка кизельгура азотной кислотой для удаления железа с последующей тщательной промывкой водой и прокаливанием позволяет получить кизельгур, который в меньшей степени оказывает отрица-

тельное влияние на активность катализатора или даже вовсе не влияет. Весьма подробное исследование влияния различных естественных кизельгуров (диатомитов) на активность катализатора $\text{Ni-Mn-Al}_2\text{O}_3$, проведенное Я. Т. Эйдуcom, Б. А. Казанским и Н. Д. Зелинским, показало, что из различных отечественных диатомитов наилучшим является диатомит месторождения Кисатиби (Кавказ), за ним следуют диатомиты месторождений Инза, Нурнус и на последнем месте стоит диатомит месторождения Парби.

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.

Для подбора естественного носителя требуется всестороннее изучение условий его подготовки.

Активность катализатора Ni-ThO_2 -кизельгур определяется также и условиями восстановления.

Никелевые катализаторы нельзя восстанавливать синтез-газом, их необходимо восстанавливать водородом. Наиболее активный катализатор получается только в том случае, если процесс восстановления проходит при 450° и продолжительности 3 часа.

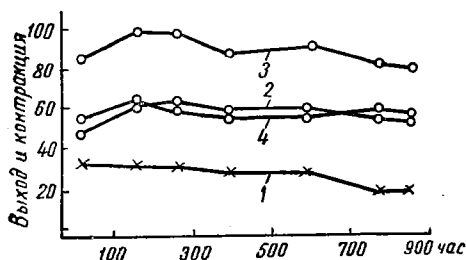
Снижение температуры восстановления или же увеличение продолжительности восстановления при 450° приводит к получению малоактивного катализатора.

Восстановленный при оптимальных условиях катализатор Ni-ThO_2 -кизельгур дает выход масла + бензин 120 мл/м^3 газа. Соотношение между маслом и бензином 1:1,6. Общий расход CO — 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 $175\text{—}190^\circ$. При таких температурах контракция достигает 60—65%. Вначале синтез над этим катализатором дает высокую контракцию и высокий выход жидких продуктов при температуре 175° , затем по мере отложения на поверхности катализатора твердых парафинов температуру приходится повышать на $3\text{—}5^\circ$, но не выше 200° , 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. 61 приведены данные о работе катализатора Ni-ThO_2 -кизельгур, приготовленного при оптимальных условиях.

Как видно из этих данных, через 185 час. от начала работы катализатора при температуре 180° выход масла + бензин составлял 100 мл/м^3 газа. Такой же выход жидких продуктов сохранился и через 281 час, затем он начал снижаться и повышение температуры на $1-2^{\circ}$ через каждые 120—200 час. работы не привело к восстановлению прежних выходов жидких продуктов или удержанию их на постоянном уровне. За 840 час. работы температура была поднята на 10° . При этом выход бензина снизился на 12%, а масла на 30%; суммарное снижение выходов жидких продуктов составило 17%.



Фиг. 61. Влияние длительности работы катализатора на его активность. Катализатор $\text{Ni} + 18\% \text{ ThO}_2$ -кизельгур, осажденный K_2CO_3 . Температура синтеза $175-185^{\circ}$.

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

сделана попытка заменить ThO_2 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/м^3 газа. Более детальная разработка условий приготвления этого катализатора позволила получить катализатор, над которым выход жидких продуктов при синтезе доходит до 120 мл/м^3 газа.

Выходы жидких углеводородов при синтезе над катализатором Ni-Mn-кизельгур могут быть повышены путем присадки к нему Al_2O_3 .

Влияние добавки различного количества Al_2O_3 на активность катализатора Ni-Mn-кизельгур видно из данных табл. 110.

Катализатор Ni-ThO_2 -кизельгур имеет ряд существенных недостатков. Так, например, с повышением температуры синтеза значительно 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

Таблица 110

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 $\text{Ni-Mn-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Ni-Mn-Al}_2\text{O}_3$ -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 $\text{Ni-Mn-Al}_2\text{O}_3$ катализаторами синтез протекает при температуре, на $10\text{--}15^\circ$ превышающей температуру синтеза над Co-ThO_2 катализаторами, но устойчивость катализатора от этого не меняется. Степень превращения CO в жидкие продукты при синтезе над этим катализатором достигает приблизительно той же величины, что и при синтезе над Co-ThO_2 катализатором.

На активность катализатора $\text{Ni-Mn-Al}_2\text{O}_3$ -кизельгур влияют, кроме рассмотренных уже факторов, условия осаждения, порядок смешения растворов, температура осаждения, степень отмывки осадителя и т. п.

Приведенные в табл. 111 данные о различной последовательности осаждения катализатора $\text{Ni-Mn-Al}_2\text{O}_3$ -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.

Точно так же и количество осадителя (поташа), остающееся при промывке катализатора, оказывает весьма существенное влияние на его активность.

Так, 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 равными порциями воды.

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

Растворение проводится в азотной кислоте (одна часть HNO_3 уд. веса 1,4 и две части воды). Сначала действуют на все количество алюминия и пиролюзита одной третьей необходимого количества HNO_3 и добавляют при этом $1/3$ 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

Таблица 111

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
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

в раствор. Избыток азотной кислоты удаляют поташом и затем осаждают, промывают, сушат, таблеттируют и восстанавливают при 450° 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° в течение 3 час. Выход жидких продуктов при синтезе над этим катализатором составляет до 140 мл/м³ газа при соотношении в газе CO:H₂ = 1:2. Контракция при температурах синтеза 175—205° и объемной скорости 80 составляет около 70%.

Попытка снизить температуру восстановления катализатора путем присадки меди 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 уменьшается), так и на стабильность катализатора.

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

Изменение режима восстановления, как показали В. А. Каржавин и Ю. А. Полякин, а именно быстрое проведение процесса восстановления при 450° , повышает активность катализатора. При синтезе над таким катализатором получается жидких продуктов около 180 мл/м^3 газа.

Для синтеза углеводородов никелевые катализаторы в промышленности не применяются.

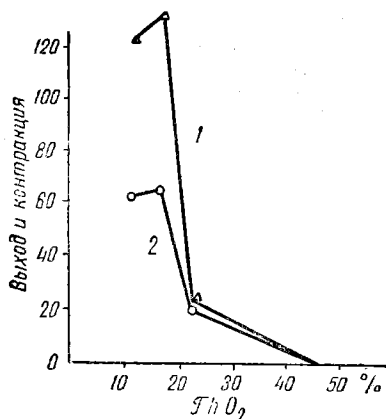
КАТАЛИЗАТОРЫ НА КОБАЛЬТОВОЙ ОСНОВЕ

Кобальтовый катализатор значительно более активен, чем никелевый. Так, например, над катализатором, высаженным на кизельгуре поташом из нитрата кобальта и восстановленным водородом при 350° , выход жидких продуктов при 210° составлял около $47\text{—}48 \text{ мл/м}^3$ газа.

Из кобальтовых катализаторов, осажденных на кизельгуре, наиболее активным оказывается катализатор, содержащий 18% ThO_2 (фиг. 62). Синтез над этим катализатором при температурах 185° , 190° и 195° дает более высокие выходы жидких углеводородов. При добавке к кобальту 12% ThO_2 выход жидких продуктов ниже на 8%, а при добавке 24% ThO_2 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 показывает, что большей активностью обладает катализатор, осажденный поташом. Углекислый аммоний мало пригоден как осадитель, так как при осаждении катализатора он разлагается (осаждение проводится при температурах $50\text{—}70^\circ$) и, кроме того, применение его связано с рядом других затруднений. Наименьшей активностью обладает катализатор, осажденный содой; выход жидких углеводородов при синтезе над этим катализатором составляет только 43,5% выхода над катализатором, осажденным поташом.

Исследования, проведенные позднее, показали, что при соответствующих условиях осаждения можно, применяя соду, полу-



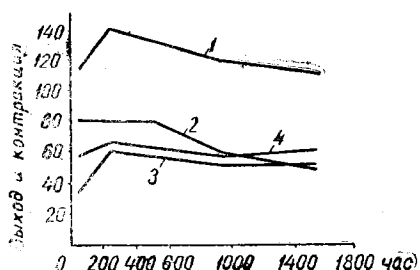
Фиг. 62. Влияние ThO_2 на активность Со- ThO_2 катализатора. Условия опыта: катализатор восстановлен при 350° , температура синтеза 190° .

1 — выход жидких углеводородов, мл/м^3 ;
2 — контракция, %.

чить катализатор, по активности не уступающий катализатору, осажденному поташом.

Оптимальное соотношение носителя (кизельгура) и металла для получения активного катализатора находится в пределах от 1:1 до 2:1. Кизельгур является не только наполнителем, но веществом, которое предохраняет катализатор от аггломерации, имеющей место при восстановлении и даже при синтезе.

Катализатор Co-ThO_2 -кизельгур обязательно должен быть восстановлен водородом; восстановление смесью CO и H_2 не рекомендуется. При низких температурах (250 и 300°) даже при длительности восстановления до 24 час. не удастся получить активный катализатор. Так, например, восстановление водородом при 300° продолжительностью 24 часа дает катализатор, над которым максимальный выход жидких углеводородов достигает 33 мл/м^3 газа. Наилучшей температурой восстановления является 400 — 450° .



Фиг. 63. Длительность работы катализатора Co-ThO_2 -кизельгур. Условия опыта: температура 185 — 200° ; объемная скорость ~ 80 .

1 — выход масла + бензин, мл/м^3 газа; 2 — выход масла, мл/м^3 газа; 3 — выход бензина, мл/м^3 газа; 4 — конракция, %.

Глубина восстановления Co в кобальтовых катализаторах должна быть не выше 70% .

При длительной работе катализатор Co-ThO_2 -кизельгур значительно более стоек, чем катализатор $\text{Ni-Mn-Al}_2\text{O}_3$ -кизельгур.

При непрерывной работе в течение 63 дней с повышением температуры за этот период с 185 до 200° выход жидких продуктов при синтезе над этим катализатором в среднем составлял 117 мл/м^3 газа; максимальный выход был равен 142 , а минимальный — 103 мл/м^3 газа (фиг. 63). 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 экстракцией 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/м^3 газа при максимальном и минимальном выходах — соответственно 134 и 100 мл/м^3 газа.

Попытки снижения температуры восстановления Co-ThO_2 катализатора путем присадки к нему меди не увенчались успехом.

В Co-ThO_2 катализаторах с присадкой меди от 5 до 20% восстановление должно вестись при более низких температурах, порядка 200—250°. Восстановление при температуре 350° 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 Co-ThO_2 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% Co , 14% Cu , 2,3% ThO_2 , 0,24% Ce_2O_3 , 4,6% Cr_2O_3 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° в течение 8 час.

Результаты проводившихся опытов по частичной замене железом дефицитного кобальта в катализаторе Co-ThO_2 -кизельгур были отрицательными. Поэтому во всех остальных исследованиях искали главным образом пути замены другими металлами ThO_2 .

Замена тория марганцем, магнием, хромом и другими металлами показала, что из большого количества опробованных активаторов наибольший интерес представляет марганец. Опыты по замене тория различными количествами марганца показали, что наибольшей активностью обладает осажденный содой катализатор, содержащий 15% Mn (табл. 112). Этот катализатор по активности близок к катализатору Co-ThO_2 -кизельгур.

Таблица 112

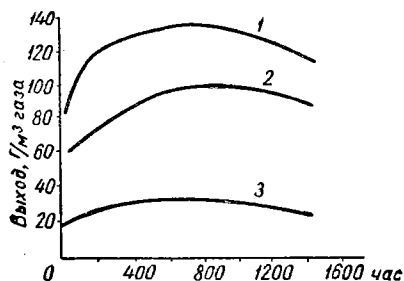
Результаты испытания катализатора Co-Mn (100:15)-кизельгур, осажденного различными осадителями

Осадитель	Температура опыта, °C	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

Попытка повысить активность 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%.

Многие работы, посвященные изучению влияния различных присадок к катализаторам Co-ThO_2 -кизельгур и Co-Mn -кизельгур, имели целью получение катализатора более активного, чем Co-ThO_2 -кизельгур, выяснение возможности замены Th , изменение условий приготовления, снижение температуры восстановления и т. п. До настоящего времени все эти работы не дали положительных результатов.

Таким образом, 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, а поташ на соду. Окись магния можно вводить двумя способами. По первому способу нитрат магния добавляется к нитратам кобальта и тория и катализатор осаждается содой. Кизельгур добавляется во время осаждения. Лучшим для этого катализатора является соотношение $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO-кизельгур}$, равное 100 : 6 : 8 : 200.



Фиг. 64. Длительность работы катализатора $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO-кизельгур}$. Условия опыта: температура 178—185°, объемная скорость 100.

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

Второй способ таков: осажденный содой нитрат магния смешивается с кизельгуром и жидкая масса добавляется во время осаждения содой нитратов кобальта и тория. В катализаторах, приготовленных по этому способу, соотношение компонентов $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO-кизельгур}$ равно 100 : 6 : 12 : 200.

Катализаторы, содержащие MgO , обладают большей механической прочностью, чем катализатор Co-ThO_2 -кизельгур.

Испытание этого катализатора на длительность работы со смесью состава $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ проводилось от 1800—2500 час. с продувкой через каждые 120—130 час. водородом при температуре, на 10° превышающей температуру синтеза. Результаты длительного испытания одного из образцов катализатора $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO-кизельгур}$ приводятся на фиг. 64. Средняя конвертация 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
$\text{C}_2 + \text{C}_4$	13.2
Жидкие углеводороды	97.0
H_2O	177.1

С увеличением объемной скорости при синтезе падает степень превращения СО (фиг. 65), уменьшаются выходы продуктов, увеличивается в них содержание алкенов. Процентное содержание алкенов в углеводородах C_3 , C_4 и C_5 и в жидких продуктах (бромное число) увеличивается с возрастанием объемной скорости в 2—4 раза.

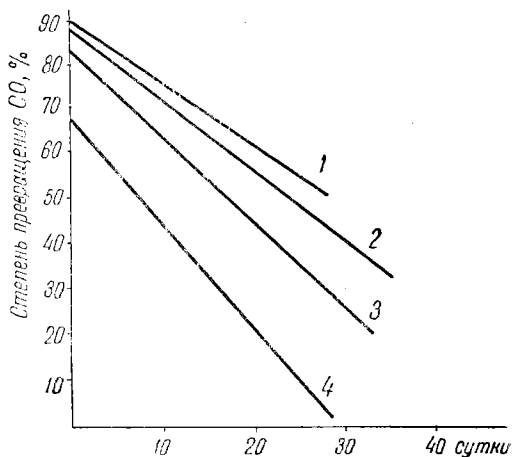
В производственных условиях катализатор состава $Co-ThO_2-MgO$ -кизельгур (100 : 5 : 8 : 200) готовят следующим образом (фиг. 66).

Отдельно приготовленные растворы азотнокислых солей кобальта, тория и магния смешиваются в определенных соотношениях в емкости из нержавеющей стали, откуда эта смесь насосом перекачивается в мерник 1, где раствор нагревают до 100° .

Содовый раствор определенной концентрации закачивается насосом в отдельный мерник 2, где нагревается также до 100° . Из мерника содовый раствор поступает в осадитель 3, снабженный мешалкой, куда затем быстро приливают нагретый

раствор нитратов из мерника 1. После перемешивания в течение полминуты в смесь сейчас же добавляется кизельгур, предварительно размолотый и просеянный. Вся смесь перемешивается в течение 1 мин. и насосом подается на фильтрпресс 4.

Осадок на фильтрпрессе промывают дистиллированной водой до определенного содержания щелочи в 100 мл промывной воды. Промытый осадок поступает в смеситель 10, куда также подается катализаторная пыль, получаемая при сушке и расщеплении катализатора. Вся масса перемешивается и подается насосом на вращающийся вакуум-фильтр 5. Остаток из фильтра, содержащий до 70% воды, поступает в формовочный агрегат и сушильную печь 6. Продолжительность сушки партии катализатора при $90-100^\circ$ около 2 час. Высушенный катализатор содержит влаги 5—7% и имеет светлофиолетовую окраску. Пересушенный катализатор имеет окраску от темносерой до черной и сниженную активность. Высушенный катализатор подается на вибрационные сита 7 и 8, где разделяется на зерна размером более 3 мм, от 1

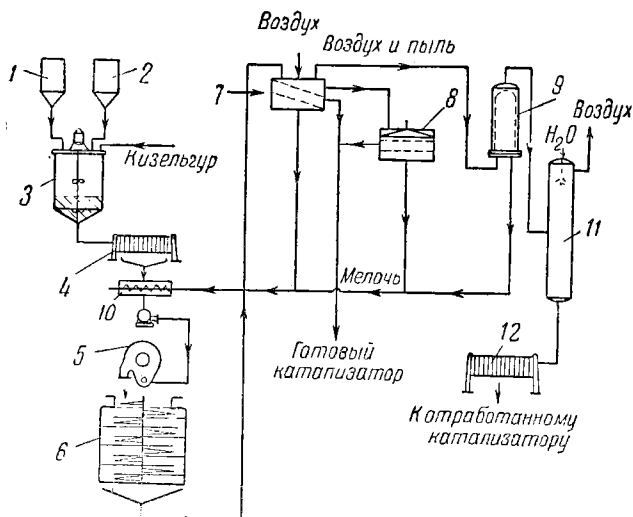


Фиг. 65. Влияние объемной скорости на выходы продуктов.

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

до 3 мм, мелочь меньше 1 мм и пыль. Пыль отсасывается, проходит через фильтровальную ткань в фильтре 9 и для окончательного отделения от пыли воздух поступает в скруббер 11, орошаемый водой.

Собранная на ткани фильтра пыль возвращается в осадитель 3. Пыль, собранная при промывке воздуха, составляющая только 0,1—0,2% от общего количества катализатора, содержит окись кобальта, которая трудно восстанавливается. Поэтому



Фиг. 66. Принципиальная схема приготовления катализатора $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO-кизельгур}$.

1 — мерник для нитратов; 2 — мерник для соды; 3 — осадитель; 4 — фильтрпресс; 5 — вращающийся фильтр; 6 — аппарат для сушки и формования катализатора; 7 — вибрационное сито; 8 — сита; 9 — мешочный фильтр; 10 — смеситель; 11 — скруббер; 12 — фильтрпресс.

пыль после фильтрпресса 12 направляют на установку регенерации и обрабатывают как катализатор, требующий регенерации.

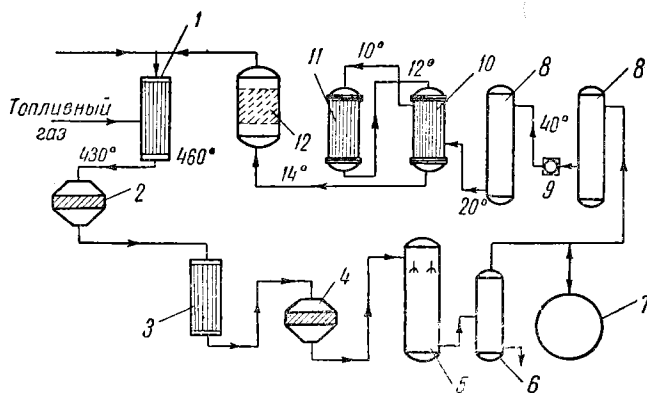
Частицы катализатора величиной более 3 мм подаются на ряд сит, где специальные приспособления продавливают их через 3-мм отверстия. Пыль и мелочь после этого процесса возвращают в смеситель, а частицы катализатора величиной 1—3 мм вместе с основной массой катализатора поступают на восстановление.

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

Отработанный катализатор выгружается из реакторов и поступает на регенерацию. Этот процесс заключается в удалении парафина с поверхности катализатора, а затем в выделении Со

и Th растворением в азотной кислоте с последующим осаждением содой и обработкой другими химическими реагентами. Конечными продуктами в результате довольно сложной обработки являются азотнокислые соли Co и Th. 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. 67. Восстановление проводится при $380\text{--}450^\circ$ до содержания в катализаторе 55—65% восстановленного Co.



Фиг. 67. Принципиальная схема восстановления катализатора $\text{CO-ThO}_2\text{-MgO-кизельгур}$.

1 — подогреватель водорода (до $800\text{ м}^3/\text{час}$ свежего 90—92%-ного водорода и до $6500\text{ м}^3/\text{час}$ циркулирующего водорода, содержащего воды $<0,1\text{ г}/\text{м}^3$); 2 — камера восстановления; 3 — теплообменник; 4 — метанизатор; 5 — оросительный холодильник; 6 — сепаратор; 7 — газгольдер; 8 — холодильник; 9 — турбогазоводувка; 10 — теплообменник; 11 — холодильник; 12 — сушилка с силикагелем.

Камера восстановления 2 состоит из центральной части квадратного сечения, в которой помещается катализатор, и верхней и нижней крышек, имеющих форму усеченных пирамид. Площадь, занимаемая катализатором, составляет около $2,1\text{ м}^2$ при высоте слоя 30—35 см.

В камеру восстановления помещают 600—700 л катализатора. Восстановление производится 88—90%-ным водородом, содержащим не более 0,1% CO_2 и 0,08% CO, в течение 40—60 мин. с объемной скоростью до 4000. В литературе имеются указания на восстановление катализатора 75%-ным водородом при объемной скорости 8800 и температуре 460° .

Из газгольдера 7 водород забирается турбогазоводувкой 9 (фиг. 67), проходит холодильник 8 и поступает для удаления влаги в холодильную установку, где в качестве хладоагента используется аммиак (10 и 11). Содержание влаги в водороде после охлаждения до $8\text{--}10^\circ$ — 3—4 $\text{г}/\text{м}^3$. Для более полного

удаления влаги водород проходит силикагелевую сушку 12, где осушается до содержания воды $0,1-0,2 \text{ г/м}^3$. Затем водород поступает в теплообменник, где подогревается до $150-200^\circ$ за счет тепла газа, выходящего из камеры восстановления, и для окончательного нагрева поступает в трубчатый подогреватель 1. Температура водорода на выходе из подогревателя около 460° . Выходящий из камеры восстановления водород, содержащий углекислоту, образовавшуюся за счет разложения карбонатов металлов, проходит теплообменник 3 и метанизатор 4, где CO_2 превращается над кобальтовым катализатором в метан. Газ из метанизатора проходит теплообменник (не показан на схеме), оросительный холодильник 5, сепаратор 6 и поступает в газгольдер.

По окончании восстановления отключают при помощи шиберов печь от системы и продувают ее азотом в течение 10—15 мин. на свечу и разгружают. Восстановленный катализатор выгружается под током азота в кубель (герметически закрываемый сосуд).

Катализатор в кубеле охлаждается в течение 6 час. циркулирующим азотом, который подается газодувкой в количестве $1500-2000 \text{ м}^3/\text{час}$ в верхнюю часть кубеля. Азот по выходе внизу кубеля после охлаждения вновь подается газодувкой в кубель.

Потери азота пополняются из газгольдера азота. После охлаждения катализатор насыщают углекислотой и в таком виде хранят до загрузки в реакторы. Для заполнения одного реактора требуется произвести около 16 загрузок катализатора в камеру восстановления. Восстановленный активный $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур катализатор имеет удельную поверхность около $230 \text{ м}^2/\text{г}$ кобальта.

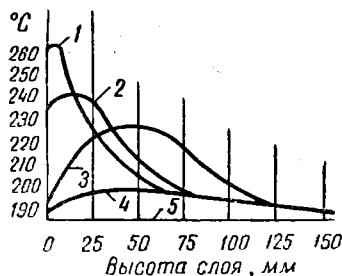
Такой катализатор в производственных условиях работает от 3,5 до 4,5 мес., хотя известны отдельные случаи, когда срок службы катализатора достигал 6—7 мес. Обычно в первые дни катализатор работает с повышенной активностью; при этом наблюдается повышение температуры. Затем температура выравнивается и синтез протекает нормально. Повышение температуры в первые дни работы катализатора объясняется большой глубиной превращения CO при сравнительно невысокой температуре синтеза (например, $160-165^\circ$) 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, по данным К. А. Королевой и Д. И. Орочко, показали, как это видно из фиг. 68, что в лабораторных условиях на свежеприготовленном катализаторе через несколько минут после пуска газовой смеси температура по высоте слоя катализатора 25 мм (первый слой) до-

стигла 260° , при температуре печи 185° . 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, в первом слое становится даже ниже, чем в остальных слоях. Причина этого заключается в дезактивации катализатора вследствие высокого подъема температуры в начале синтеза.

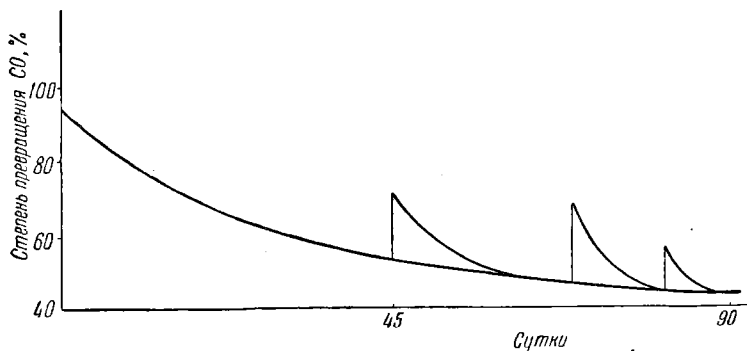
В производственных условиях наблюдается то же явление, в результате чего активность катализатора уже в первые дни работы несколько снижается.

Во время работы катализатора, например, в случае синтеза при атмосферном давлении, происходит непрерывное снижение степени переработки CO; причина этого лежит в отложении на поверхности катализатора твердых парафинов. Через 15—25 суток непрерывной работы катализатора его промывают при температуре 170° маслом, кипящим при 170 — 240° . После промывки маслом ката-



Фиг. 68. Распределение температур в зоне катализатора.

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



Фиг. 69. Зависимость степени переработки окиси углерода от времени работы для объемной скорости 100 (по данным К. И. Макарова).

лизатор продувают водородом с целью отдувки масла и «оживления» катализатора. Первые промывки маслом в значительной степени восстанавливают активность катализатора, а последующие промывки дают уже небольшой эффект; степень переработки CO снижается.

На фиг. 69 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 СО) оказалась на 21% ниже, чем после первой промывки. После 90, а иногда после 140 дней работы катализатор подлежит полной регенерации.

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 их применения пришлось скоро отказаться и они были заменены кобальтовыми катализаторами. Причина этого заключалась в том, что в течение продолжительного периода (почти до 1942 г.) не удавалось приготовить достаточно активный и стабильный в длительной работе железный катализатор.

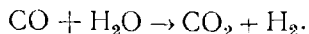
В последние годы положение изменилось, и железные катализаторы начинают находить широкое применение в процессах синтеза.

Над этими катализаторами параллельно реакции синтеза протекает реакция конверсии окиси углерода водяными парами, образующимися в процессе синтеза. Недостаток окиси углерода приводит к окислению катализатора образующимися водяными парами и к потере его активности. Для того чтобы управлять процессом синтеза над железными катализаторами, необходимо было изучить физико-химические закономерности процесса и разработать методы приготовления активных катализаторов. Только в последнее время в результате работ Кельбея, Сторча, Андерсона, Холла, А. Н. Башкирова с сотрудниками и И. Б. Раппорта с рядом сотрудников и др. удалось (частично) получить активные и стабильные в длительной работе катализаторы.

Реакция конверсии в статической системе при низких температурах, по данным Кельбея, является реакцией первого порядка.

В проточной системе при температурах 180°, 200° и объемной скорости 100 (т. е. при оптимальных условиях для кобальтового катализатора) на железо-медном катализаторе реакция конверсии протекает лишь в малой степени (фиг. 70).

При оптимальной температуре синтеза для этих катализаторов, т. е. при 230° и объемной скорости 100, уже 50% окиси углерода взаимодействуют с водой по реакции

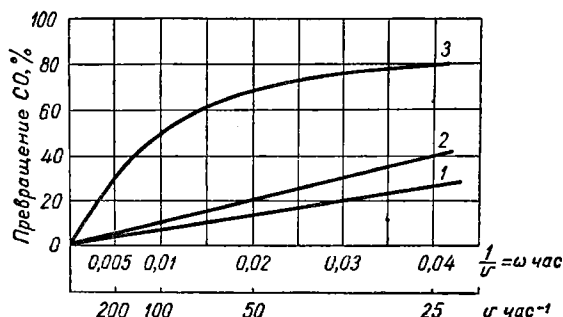


Повышение объемной скорости до 200 при той же температуре снижает превращение окиси углерода до 30%, а для того,

чтобы при температуре 230° исключить реакцию конверсии, необходимо повысить объемную скорость выше 200.

Для переработки газа в том же соотношении CO и H_2 , в каком он поступает на синтез, т. е. в стехиометрическом соотношении, что исключило бы реакцию конверсии, теоретически могут быть использованы следующие возможности:

- 1) повышение содержания окиси углерода в исходном газе до соотношения $\text{CO} : \text{H}_2 = 2 : 1$;
- 2) понижение температуры синтеза (до 180° и даже ниже);
- 3) повышение объемной скорости.



Фиг. 70. Влияние объемной скорости на глубину конверсии CO водяными парами. Катализатор Fe-Cu-кизельгур. Давление атмосферное. Смесь $\text{CO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$.

1 — температура 180° ; 2 — температура 200° ; 3 — температура 230° .

Применение газа с повышенным содержанием окиси углерода неприемлемо, так как на катализаторе отлагается углерод по реакции $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ и катализатор дезактивируется. Снижение температуры синтеза и повышение объемной скорости ограничивается известными пределами, нарушение которых приводит к затуханию или изменению направления реакции синтеза.

Из данных табл. 113 видно, что одинаковая переработка CO и H_2 может быть достигнута при 180° и при 230° , но при объемной скорости в первом случае 30, а во втором 200. В обоих случаях реакция синтеза протекает приблизительно на 75% в сторону образования воды.

Увеличение объемной скорости до 500 при 230° позволяет значительно повысить переработку газа и направить реакцию в сторону образования воды на 90%.

Таким образом, реакция конверсии, сопутствующая реакции синтеза, может рассматриваться как нежелательная паразитическая реакция, уменьшающая выходы целевых продуктов с 1 м^3 газа, однако эта реакция является необходимой для сохранения активности катализатора.

Таблица 113

**Влияние объемной скорости на процесс синтеза
углеводородов**

Катализатор Fe-Сп. Синтез газ с соотношением $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$

Наименование показателей	Объемная скорость		
	30	200	500
Температура, °С	180	230	230
Превращение CO, %	48	70	25
Реакция синтеза с образова- нием:			
воды, %	76	74	90
углекислоты, %	24	26	10
Соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$, всту- пивших в реакцию	1:1,45	1:1,43	1:1,75

Исследования, проведенные в направлении изучения окисляющего действия воды путем пропускания смеси окиси углерода и водяного пара в соотношении 1:1 при 240° над железо-медным катализатором, показали, что активный катализатор после 65 час. пропуска над ним такой смеси полностью теряет свою активность. Если содержание окиси углерода в этой смеси повысить до соотношения $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}=1:0,75$, то за тот же промежуток времени активность катализатора снижается только на 50%. При дальнейшем повышении соотношения до 2:1 окисление катализатора вообще не наблюдается, так как водяной пар полностью конвертируется и активность катализатора сохраняется неизменной в течение длительного промежутка времени (свыше 1000 час.).

Послойные исследования работы железо-медного катализатора, проведенные Кельбелем и Энгельгардтом, после 200 час. работы показали, что 80% окиси углерода в синтез-газе перерабатываются примерно на одной трети слоя катализатора с выходом углеводородов около 100 г/нм³ ($\text{CO}+\text{H}_2$). Во второй трети слоя катализатора расходуется лишь около 17% CO и то в основном на реакцию конверсии, так как выход углеводородов возрастает только до 114 г/нм³.

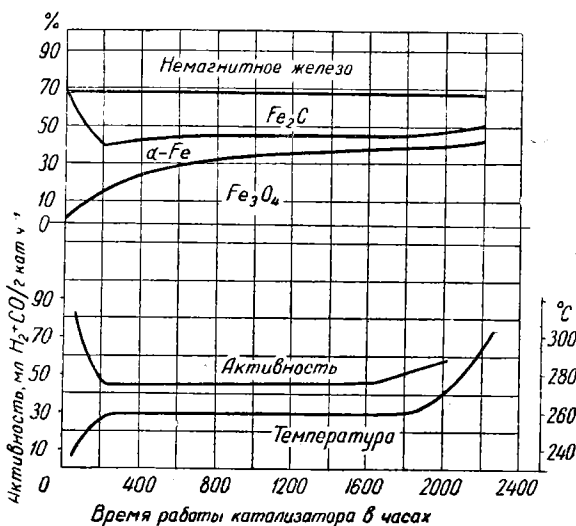
В последней трети слоя катализатора образование углеводородов почти не происходит. Соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в газе, вступившем в реакцию по длине слоя катализатора, снижается с 1,22 на первой трети слоя до 0,8 на последней трети.

Исследования показывают, что при отсутствии окиси углерода в газе последний слой будет окисляться кислородом воды.

Окисленный катализатор не может быть восстановлен, повидимому, вследствие образования трудно восстанавливаемых окислов железа и подлежит замене на свежий.

Аналогичное явление имеет место и при синтезе на железном катализаторе, не содержащем меди.

Приведенное на фиг. 71 изменение состава железного катализатора (исходный свежеприготовленный катализатор содержал $\text{Fe}_{\text{общ}} = 67,4\%$, $\text{MgO} = 4,61\%$, $\text{K}_2\text{O} = 0,57\%$, $\text{SiO}_2 = 0,71\%$,



Фиг. 71. Изменение химического состава катализатора, активности и температуры при синтезе над катализатором $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Mg—K}_2\text{O}$ при $P = 7,8$ ат и газе $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$.

$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,65\%$) в процессе синтеза показывает, что свежий катализатор содержит $\alpha\text{-Fe} = 69,2\%$ и немагнитного железа $30,8\%$ ¹.

В течение первых 200 час. синтеза при температурах $235\text{—}259^\circ$ происходит изменение фаз с образованием Fe_2C (карбида Хегга) $= 29,2\%$ и Fe_3O_4 (магнетита) $= 12,0\%$ с одновременным уменьшением $\alpha\text{-Fe}$.

При длительном синтезе до 1800 час. наблюдается снижение содержания Fe_2C (карбида Хегга) до $21,2\%$, нарастание содержания магнетита до $38,0\%$ вследствие уменьшения $\alpha\text{-Fe}$ с $69,2$ до $8,2\%$. Как видно из кривых фиг. 71, уменьшение содержания $\alpha\text{-Fe}$ происходит быстрее, чем карбида, повидимому, вследствие

¹ Истинный состав этой фазы пока не установлен. Вероятно, это может быть объяснено присутствием небольших кристаллитов ферромагнитных компонентов, которые не обнаруживаются в примененном магнитном поле.

того, что карбид железа более устойчив к окислению продуктами синтеза (например водой), чем α -Fe. При дальнейшем увеличении длительности работы катализатора с 1800 до 2300 час. температура синтеза для поддержания той же глубины переработки повышалась до 300°. При этой более высокой температуре содержание Fe_2C в катализаторе снижается значительно быстрее с переходом его в магнетит.

Таким образом, активность железных катализаторов так же, как и железо-медных, определяется поверхностью и долевым содержанием железа в форме Fe_2C , Fe_3O_4 и немагнитного железа.

Карбиды железа, так же как нитриды, являются более устойчивыми к окислению в процессе синтеза. Поэтому обработка, например, водородом в присутствии аммиака при соответствующих условиях, превращая железо в нитрид, позволяет получать катализаторы более активные, стабильные и имеющие больший срок службы.

Железные катализаторы в отличие от кобальтовых вследствие того, что синтез над ними протекает при более высоких температурах, легко подвержены при этом окислению кислородом воды в случае отсутствия в газе избытка окиси углерода. При наличии в газе избыточных количеств окиси углерода окисления катализатора не происходит, так как образующаяся вода реагирует с окисью углерода с образованием углекислоты и водорода. Скорость реакции конверсии при температурах синтеза значительно выше скорости окисления, поэтому высокая концентрация окиси углерода в синтез-газе и способность катализатора ускорить конверсию окиси углерода водой предохраняет катализатор от окисления и снижения его активности.

Таким образом, кажущаяся на первый взгляд паразитической реакция конверсии, протекающая при синтезе над железными катализаторами, является совершенно необходимой для сохранения их активности. Конверсии окиси углерода и окислительного действия паров воды можно избежать, применяя высокие объемные скорости газа при синтезе или применяя процесс с рециркуляцией газа. В отдельных случаях можно осуществлять процесс синтеза под средним давлением в одну или несколько ступеней без рециркуляции газа.

При изложении материалов по разработке активных железных катализаторов целесообразно придерживаться некоторой исторической последовательности.

Вначале (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 г/м³ исходного газа, и то это были в основном газообразные углеводороды.

Синтез над окисью железа (полученной из щавелевокислого железа и восстановленной водородом при 500°) при температуре 305—340° 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°, при синтезе в железной трубке при 270° на газе с соотношением $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$ контракция составляла около 21%, а содержание CO_2 в газе около 17%. Катализатор быстро терял активность. После 50 час. работы с 1 м³ газа было получено C_1 — C_4 —36,8 г, бензина 7,6 г и масла 4,0 г.

Над тем же катализатором в стеклянной трубке получалось масла в 3,5 раза больше, т. е. около 14 г/нм³ газа. Повышенные активности катализатора следует приписать воздействию щелочи из стекла трубки.

Испытание железных катализаторов с присадками ZnO , Al_2O_3 , PbO , Cr_2O_3 , Bi_2O_3 (приготовленных путем прокаливании, смешением окислов или сплавлением с последующим восстановлением водородом при 300 или 400° 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, над которым 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-Cu (4:1) + 0,25% K_2CO_3 при 250° контракция составляет 33%; с 1 м³ газа при синтезе над этим катализатором получается от C_1 и выше 38 г.

С тем же катализатором, но без K_2CO_3 , при той же температуре контракция составляла около 10%.

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 прокаливании смеси нитратов с последующим восстановлением при более низкой температуре, очень быстро приобретают большую активность, чем активность чисто железных катализаторов.

Для получения активного Fe-Cu катализатора количество меди, добавляемой к железу, не должно превышать 20—25%, как это видно из кривых, приведенных на фиг. 72. В последнее время показано, что содержание меди в Fe-Cu катализаторе может быть значительно снижено.

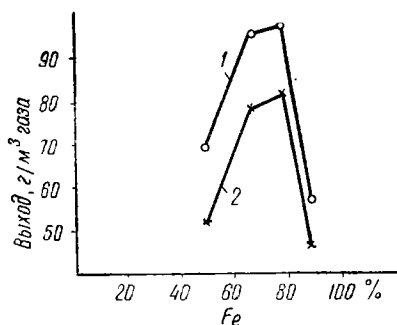
Попытки заменить в железо-медном катализаторе часть железа кобальтом или никелем (при приготовлении катализатора

путем прокаливания нитратов на носителе) приводят к получению мало активных катализаторов.

Дальнейшие исследования были направлены в сторону выяснения влияния различных добавок на активность Fe-Cu катализатора. В качестве добавок испытывались MgO , BeO , ZnO , $Al(OH)_3$, Cr_2O_3 , окислы Mn, Cd и молибдат аммония. Катализаторы готовились различными способами: прокаливанием нитратов, смешением с окислами, осаждением из растворов солей, сплавлением и т. д.

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

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



Фиг. 72. Зависимость выходов продукта от содержания железа в железно-медном катализаторе.

1 — углеводороды от C_1 до C_4 + бензин + масло;
2 — углеводороды от C_2 до C_4 + бензин + масло.

Се и в меньшей степени при добавке соединений Na.

Добавка углекислого калия и алюмината натрия оказывает положительное влияние на активность катализатора.

Позднее было установлено, что добавка алюминия также оказывает положительное 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/м^3 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—1,5% K_2CO_3 .

В некоторых случаях для активации Fe-Cu катализатора применялись калиевые соли, например едкий калий, бихромат калия, марганцево-кислый калий, азотно-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.

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

Добавка вместо K_2CO_3 смеси КОН 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.

Дальнейшие исследования железо-медного катализатора были направлены в сторону выяснения 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 окислов металлов — Mn, Mg, Zn и др.

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. 114.

Таблица 114

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

Катализатор	Выход углеводородов, мл/м ³ газа
Fe-Cu-кизельгур — K_2CO_3 (4 : 1 : 5 : 0,08)	83
Fe-Cu-кизельгур — Mn- K_2CO_3 (4 : 1 : 5 : 0,8 : 0,08)	88
Fe-Cu-кизельгур — Mn- Rb_2CO_3 (4 : 1 : 5 : 0,08 : 0,08)	90
Fe-Cu-кизельгур — Mn- Al_2O_3 — K_2CO_3	94
Fe-Cu-кизельгур — H_3BO_3 — K_2CO_3 — КОН	110
Fe-Cu-ThO ₂ — K_2CO_3 -кизельгур	80
Fe-Cu-Mn-кизельгур — H_3BO_3 - K_2CO_3 (100 : 25 : 2 : 125 : 15 : 2,8)	До 120

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°.

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° доходит до 155 г/м³ газа.

Исследования, проведенные Б. П. Вайнштейн и И. Б. Рапопортом, показали, что для получения активного Fe-Cu катализатора целесообразно добавлять к нему не только Mn, но и Mg. Выяснение влияния различных количеств окислов Mn и Mg показало, что активный и стабильный в длительной работе катализатор получается при добавке 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.

Железо-медные катализаторы могут применяться как с носителем, так и без него. В качестве носителя для Fe-Cu-Mn катализаторов можно применять каолин, кизельгур, доломит, магнезит¹ и др., а осаждение вести содой с некоторым избытком против теоретического количества.

При соответствующих условиях приготовления синтез над катализатором, например Fe-Cu-Mn-каолин-активатор, при температурах около 220—245°, давлении 10 ат, объемной скорости 80 и 95%-ной переработке СО дает выход масла + бензин + газоль около 145 г/м³ газа, а выход масла + бензин составляет около 100 г/м³ газа.

Повышение объемной скорости с 80—100 до 150—200 при работе на Fe-Cu-Mn катализаторе при атмосферном давлении снижает выход жидких продуктов (масло + бензин). В случае синтеза при давлении 10 ат возможно изменение объемной скорости от 80 до 150 без значительного снижения выходов жидких продуктов.

Железо-медные катализаторы с различными добавками Mn или Mg, активированные небольшими количествами K₂CO₃, буры или другими калиевыми соединениями, восстановленные синтез-газом или водородом при температурах, близких к температуре синтеза (220—250°), являются активными и по выходам продуктов приближаются к кобальтовым 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

¹ Доломит и магнезит в этом случае являются не только носителями, но и осадителями.

$\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$. Поэтому для синтеза здесь вполне пригоден обычный водяной газ.

Позднейшие исследования, проведенные в направлении получения активных и стабильных в длительной работе осажденных железо-медных и железных катализаторов, показали, что эти катализаторы должны готовиться из нитратов железа с добавкой различных промоторов (Mn, Mg, Zn и т. п.) также в виде азотнокислых солей.

Из солей двухвалентного железа не могут быть приготовлены активные катализаторы для синтеза при атмосферном давлении. Если же к солям двухвалентного железа добавить около 20% меди или такое же количество трехвалентного железа и около 0,1% Cu, то удастся приготовить активный катализатор. Осадителями для железных катализаторов могут служить сода, поташ, едкое кали, натрий и аммиак.

Обычно для осаждения применяется сода. Едкое кали, натрий, а также аммиак применяются только в специальных случаях.

Осаждение обычно проводится при температуре, близкой к 100° , с некоторым небольшим избытком осадителя. Смесь необходимо прокипятить для разрушения основных солей. Осадок отделяется от фильтрата, промывается до определенного содержания в нем щелочи, подсушивается и активируется добавками щелочей или солей, например, поташа, поташа и буры, кремнекислыми солями и т. п.

Затем катализатор формуется в форме зерен 2—5 мм и в таком виде поступает на восстановление. Восстановление осажденных катализаторов преследует цель разрушить гидраты и гидрокарбонаты и перевести железо в комплекс, составные части которого имеют металлическую структуру. Такую структуру имеет не только металлическое железо, но также карбиды железа, а в известной степени и Fe_3O_4 .

Восстановление катализатора может проводиться водородом, окисью углерода под вакуумом и синтез-газом. Наличие углекислоты в газе восстановления оказывает отрицательное влияние на активность катализатора. Однако вредное влияние углекислоты можно устранить, если катализатор восстанавливать при высоких объемных скоростях и в тонких слоях.

Восстановление осажденных катализаторов проводится при объемных скоростях от 1000 и выше и температурах от 230 до 400° , а в отдельных случаях и выше. Длительность восстановления определяется объемной скоростью и температурой.

Железные катализаторы при восстановлении при высоких температурах (500° и выше) спекаются, приобретая металлический блеск.

Железные, не содержащие медь, катализаторы могут быть также приготовлены термическим разложением нитратов или

карбониллов, сплавлением окислов металлов или металлов в окислительной среде и соответствующей обработкой сталей, окалины проката, огарков пирита, различных железных руд, болотной руды, отходов алюминиевого производства и т. п.

Восстановление таких катализаторов должно производиться водородом при высоких объемных скоростях — 1000—2000 и выше при температурах около 450—600°, а в отдельных случаях даже выше.

Как чисто железные катализаторы, промотированные K_2CO_3 , так и железные катализаторы с добавкой окислов цинка и алюминия мало активны в случае синтеза при атмосферном давлении. При температурах около 250° синтез над этими катализаторами дает выход жидких продуктов около 20 мл/м³ газа.

Из литературных и патентных источников известно, что железные катализаторы, не содержащие меди или содержащие медь в очень небольших количествах, приготовленные путем осаждения с последующим активированием солями калия и восстановленные водородом при температурах 400—800°, значительно активнее обычных железных катализаторов, восстановленных при более низких температурах.

Например, железный порошок, полученный разложением карбонила железа и обработанный 1,0—1,5% бората натрия, был таблетирован и обработан водородом при 850° в течение 4 час. Над полученным сплавленным катализатором синтез при 330°, 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 час. при 325° 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° и давлении 15 ат дал выход углеводородов от C_3 и выше 150 г/м³ газа.

Известно, что для синтеза углеводородов может быть также применен сплавной, применяемый при синтезе аммиака, катализатор с содержанием щелочи 0,4—0,70% K_2O (считая на Fe), восстановленный при температурах 450—800°, с объемной скоростью от 1000 и выше. Более поздними исследованиями Андерсона показано, что активность таких катализаторов повышается при содержании щелочи от 0,3 до 0,6 части K_2O на 100 частей железа, а затем вновь понижается. Увеличение содержания щелочи в катализаторе способствует увеличению скорости отложения углерода и образованию кислородсодержащих веществ при синтезе.

Промотированный карбонатом калия спекшийся катализатор из окарины проката готовится следующим образом: водные растворы карбоната калия и шлама окиси железа упариваются досуха при постоянном перемешивании, после чего нагреваются до 1000° в течение 2—4 час. Приготовленный катализатор содержит 1,5% K_2O , считая на Fe.

Этот катализатор с величиной частиц от 0,14 до 0,075 мм применяется для синтеза в псевдоожиженном слое и с величиной частиц от 1 до 2 мм — для стационарного слоя после восстановления при температурах $450\text{--}500^{\circ}$, с объемной скоростью от 500 до 2000 при различной продолжительности (от 6 до 24 час.).

В этом катализаторе карбонат калия может быть заменен нитратом калия, а применение бората калия обеспечивает более высокую селективность катализатора.

Состав типичных проб катализаторов приведен в табл. 115. Синтез над этими катализаторами может проходить при давлениях 7 ат. Однако оптимальным считается давление 21 ат. Температура синтеза от 260 до 330° .

Исследования Р. Андерсона с соавторами показали, что при синтезе под давлением 7 ат над сплавным железным катализатором (типа аммиачного) большое влияние на активность катализатора оказывает величина частиц. Установлено, что активность с течением времени работы катализатора снижается, причем для частиц больших размеров это снижение активности более значительно.

Таблица 115

Состав железных катализаторов, применяемых для синтеза углеводородов
(по данным Холла и Ренни)

Компоненты	Катализатор типа, применяемого при синтезе аммиака, %	Катализатор из окарины проката, %
Окислы железа . . .	93,0	94,4
Оксид алюминия . .	1,5	3,6
Оксид магния . . .	3,4	Следы
Оксид кремния . . .	1,7	1,6
Оксид калия	0,7	1,5
Оксид натрия	Следы	0,1

Отличительной особенностью железных катализаторов является возможность проведения синтеза при высоких объемных скоростях.

В табл. 116 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 процесса. Для полного использования окиси углерода при больших объемных скоростях требуется вести процесс с рециркуляцией газа. В этих условиях общая глубина превращения окиси углерода большая, а превращение окиси углерода в углекислоту весьма мало.

Таблица 116

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 псевдоожиженным катализаторами

Показатели	Стационарный катализатор				Псевдоожиженный катализатор	
Давление, ат	10	20	20	20	20	20
Температура, °C	285	280	308	318	300	300
Объемная скорость	418	416	530	1050	793	1019
Коэффициент возврата газа (число объемов остаточного газа на объем свежего)	—	—	2,26	1,33	7,1	5,1
Контракция газа, %	48,2	55,4	79,6	72,6	83,0	82,7
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
$\text{C}_2\text{—C}_4$, 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	—	—

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

Для сопоставления стационарных железных катализаторов с кобальтовыми в табл. 117 приводятся результаты их испытания, из которых видно, что железные катализаторы высокопроизводительны, и это дает основание считать, что в будущем более совершенные процессы синтеза будут базироваться на железных катализаторах.

В заключение следует еще кратко остановиться на роли отдельных компонентов и добавок, входящих в состав катализаторов, по данным исследований Кельбели, Холла, Меркеля, Андерсона и др.

Химические, магнитохимические и рентгенографические исследования катализаторов позволили установить, что активные железные катализаторы обладают магнитной восприимчивостью

Таблица 117

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°	34	37
" 200—300°	6	26
" 300°	4	27

и содержат карбиды железа (например Fe_2C), α -Fe или α - Fe_2O_3 , в отдельных случаях возможно наличие γ - Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

Железо-медные катализаторы уже после осаждения из азотнокислых солей обладают ферромагнитными свойствами, но ход магнитных кривых неравномерный. После сушки катализаторов при 105° получают однородные магнитные кривые; при этом точка Кюри соответствует 470—475°. Соединения с такой точкой Кюри представляют собой, повидимому, ферромагнитный феррит меди. Нагревание этих катализаторов при 220° в течение 3,5 час. приводит к полному разложению с образованием магнитной Fe_3O_4 .

Нагревание железо-медного катализатора до 800° уменьшает его магнитные свойства и, повидимому, приводит к образованию идентичной шпинель-подобной CuFe_2O_4 с точкой Кюри 490°.

Установлено, что наличие меди в этих катализаторах оказывает влияние на окисление железа во время сушки, на ускорение восстановления катализатора и на снижение температуры синтеза (особенно это относится к железо-медным катализаторам, восстановленным при температурах до 260°). Железные катализаторы, не содержащие меди, уже после 8 час. подсушивания обнаруживают значительное содержание Fe_3O_4 .

Подсушивание в течение более длительного времени (около 30 час.) приводит к окислению железа в ферромагнитную Fe_2O_3 . При нагреве до 800° ферромагнитная Fe_2O_3 почти полностью теряет свои магнитные свойства и сохраняются магнитные свойства только стабильной Fe_3O_4 .

Первоначально железо-медные катализаторы применялись с содержанием меди 20—25 %, затем было показано, что содержание меди в катализаторе может быть значительно понижено. Так, например, опытами показано, что для получения железо-медного катализатора с нормальной активностью синтеза при атмосферном давлении необходимо содержание меди в катализаторе 0,05 %. Медь может быть внесена в катализатор до осаждения, после осаждения и даже после сушки катализатора.

Медь ускоряет образование карбида при формировании поверхности катализатора в процессе его восстановления синтез-газом или газами, содержащими окись углерода, и уменьшает образование элементарного углерода, в то время как щелочи ускоряют образование как карбидов, так и элементарного углерода.

Совместное присутствие меди и щелочи (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , КОН и т. п.) в катализаторе в соответствующих количествах позволяет избежать образования элементарного углерода и обеспечить необходимое количество карбида. Окислы марганца, магния и другие добавки оказывают влияние как на формирование поверхности катализатора, так и на обеспечение стабильной работы катализатора.

Щелочь в катализаторе оказывает существенное влияние на фракционный и химический состав продуктов синтеза и на глубину превращения окиси углерода в жидкие продукты. Так, например, увеличение содержания щелочи K_2CO_3 в Fe-Cu-Zn катализаторе с 1 до 4 % увеличивает выходы фракций, кипящих выше 180° , на 104 % (табл. 118) и повышает выходы спиртов на 46,3 %, при этом выходы C_1 — C_4 снижаются на 51,5 %.

Я. Т. Эйдус указывает, что щелочь в Fe-Cu-ThO₂- K_2CO_3 -кieselгур катализаторе, несмотря на ее малое содержание, занимает 30—40 % площади активной поверхности.

Изучение изотерм адсорбции окиси углерода, азота при -183° и уголекислоты при $-78,5^\circ$ на железном аммиачном катализаторе, промотированном калийной щелочью (в пересчете на $\text{K}_2\text{O} = 1\%$), показывает, что щелочь покрывает более 50 % всей поверхности катализатора.

Опыты показали, что при $-78,5^\circ$ уголекислота быстро образует хемсорбированный слой на той части поверхности железного катализатора, которая покрыта щелочью, а при -183° окись углерода образует монослой хемсорбированной СО на железном катализаторе.

Таблица 118

Влияние добавки K_2CO_3 к Fe-Cu-Zn-кизельгур катализатору при синтезе под давлением 10 ат

Показатели	1% K_2CO_3	2% K_2CO_3	4% K_2CO_3
Температура, °C	220	222	226
Превращение CO , %	78—80	80	74
Общий выход CH_4 , г/нм ³	131	128	114
CH_4 , %	7,4	7,4	4,7
C_2-C_4 , %	41,2	36,6	19,0
Бензин, %	25,6	19,6	22,4
Фракция дизельного топлива, %	9,3	7,8	12,5
Парафины, %	4,4	14,2	23,7
Спирты, %	12,1	14,4	17,7
Выход жидких продуктов от всего продукта (глубина превращения), %	51,4	56,0	76,3

Исследование железо-медных и железных катализаторов показало, что активность катализаторов находится в зависимости от условий их восстановления.

Установлено, что в начальный период синтеза, а также в случае формирования катализаторов в токе газов, содержащих окись углерода, образуются два карбида: стабильный карбид Fe_2C с точкой Кюри 265° и менее стабильный с точкой Кюри 380°.

При синтезе над железо-медным катализатором при атмосферном давлении и температурах 220—230° образуются оба карбида в одинаковых количествах. Если затем разработанный при этих условиях катализатор перевести на синтез под давлением 10 ат, то при одинаковой степени превращения окиси углерода температура синтеза может быть снижена с 220 до 200°.

В железном катализаторе, не содержащем меди, восстановленным при температуре выше 250°, при синтезе над ним под давлением установлено присутствие карбида железа с точкой Кюри 265°.

Существует равновесие между газовой фазой и содержанием карбида и окислов в катализаторе. Способ приготовления и физическая структура оказывают значительное влияние на поведение катализатора в процессе синтеза. Чем выше содержание Fe_2C в катализаторе, тем выше его активность при синтезе (под давлением) в части образования углеводородов от C_2 и выше. Понижение содержания Fe_2C и повышение содержания в катализаторе Fe_3O_4 (особенно наблюдаемое после нескольких дней работы) приводит к снижению активности катализатора.

СПЛАВНЫЕ ИЛИ СКЕЛЕТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

К недостаткам осажденных 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 существенного улучшения теплопроводности осажденных катализаторов не наблюдается. 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 обработкой щелочью. Такие катализаторы нашли применение для гидрирования жиров. В 1937 г. сплавные катализаторы были применены для синтеза жидких углеводородов из CO и H₂.

Для приготовления сплавов применяются металлы 98—99%-ной чистоты; сплавление ведут в высокочастотных тигельных печах. 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%-ным раствором щелочи (NaOH), в результате чего происходит образование алюмината натрия и выделение водорода, по количеству которого можно судить о глубине выщелачивания.

Выщелачивание считается окончанным, 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 пирофорными 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. 119. 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 исследования показали, что может быть приготовлен и железный сплавной катализатор, но для этого требуются соответствующее соотношение металлов и добавка активатора.

Таблица 119

Влияние добавок Fe на активность сплавного катализатора

Добавка железа, %	Температура синтеза, °C	Контракция, %	Выход масла + бензин, мл/м³ 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; по мнению других активность практически не меняется. Проведенные 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.

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.

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° температуре.

Избыток щелочи должен не менее чем на 10—15% превышать теоретическое количество ее, потребное для выщелачивания.

Для промывки необходимо применять дистиллированную воду. 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°. Повышение температуры восстановления до 300—350° вызывает снижение активности катализатора на 25—28%. Этим сплавные катализаторы отличаются от осажденных, предварительное восстановление которых при 350—400° является обязательным. Обработка водородом выщелоченных сплавных катализаторов при 200—220° 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 воздуха). Длительность обработки водородом — около 6—8 час. 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—Al_2 , Ni—Al_3 . По данным Ф. Фишера, наибольшей активностью обладает сплав, полученный при сплавлении никеля и алюминия в весовых отношениях 1 : 1; по исследованиям И. Б. Рапопорта 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.

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. 120. 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 И. Б. Рапопортом 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 96—100 мл/м³ (порядковый номер 18, табл. 120).

Снижение в активном катализаторе Ni-Co-Si содержания кремния и замена его алюминием вызывают 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 И. Б. Рапопортом, А. П. Блюдовым и Е. Н. Положенцевой, А. Н. Башкировым, В. И. Каржевным, 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%. 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 в одинаковых объемах этих катализаторов, очевидно, будет содержаться различное количество металла. Это позволяет при применении сплавных катализаторов уменьшать объем контактного пространства. По устойчивости в длительной работе и по активности сплавные Ni и Co катализаторы почти не отличаются от аналогичных 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 в процессе синтеза вследствие отсутствия дешевых методов регенерации выщелоченного алюминия.

Итак, рассмотренные материалы о катализаторах синтеза жидких углеводородов дают основание для следующих основных выводов.

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.

Сравнительная активность различных сплавных катализаторов

Катализаторы	Температура синтеза, °C	Контракция, %	Выход, мл/м³ газа					Иодное число углеводородов
			масло	бензин	газоль	масло + бензин	вода	
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)	Неактивный							—
9) Fe-Si (1:1)	Неактивный							—
2. Трехкомпонентные сплавы:								
10) Ni-Al-Cu (9:10:1)	Мало активный							—
11) Ni-Al-Mn	—	—	—	—	—	65	—	—
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)	Неактивный							—
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°. * Условное обозначение.

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

3. Добавка к Co и Ni трудно восстанавливаемых окислов металлов, осаждение их из азотнокислых солей карбонатами, добавка носителя и последующее восстановление водородом при 350—450° 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 катализаторам позволяет снизить температуру их восстановления, а добавка к осажденному Fe-Cu катализатору других окислов металлов и некоторых щелочей или солей щелочных металлов дает возможность получать активные катализаторы.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайнштейн Б. П. и Рапопорт И. Б. Труды ВНИГИ, вып. I, 1948.
2. Каржавин В. А. Успехи химии, т. XVI, 3, 327, 1947.
3. Клюквин 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. I, 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. Сабатье. Катализ в органической химии. Госхимиздат, 1932.
10. Татиевская Е. П., Журавлев М. Г. и Чуфаров Г. И. Известия АН СССР, ОТН, № 8, 1235, 1949.
11. Юрьев С. Ф., см. Смителлс, Газы и металлы, Металлургиздат, 1940.
12. Эйдуc Я. Т. Успехи химии, 11, 1714; 12, 1801, 1938; ЖОХ, 16, 871, 1946, Успехи химии, № 1, 1950.
13. Эйдуc Я. Т., Казанский Б. А. и Зелинский Н. Д. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 27, 1941.
14. Эйдуc Я. Т., Федичкина Г. Л., Казанский Б. А. и Зелинский Н. Д. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 34, 1941.
15. Башкиров А. Н., Крюков Ю. Б., Каган Ю. Б. и Калечиц И. В. Труды Института нефти АН СССР, т. I, вып. 2, 306, 1950; Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н. Труды Института нефти АН СССР, т. II, 92, 1952.

16. Рапопорт И. Б., Левкович М. М. ДАН (новая серия), LXXXIV, № 4, 725, 1952.
17. Жаброва Г. М. Успехи химии, т. XX, вып. 4, 450, 1951.
18. Anderson R., Krieg A., Seligman B., O'Neill N., Ind. Eng. Chem., 12, 1548, 1947.
19. Audibert E. a Rainen A., Ann. comb. liquides, 3, 267, 1928; 8, 757, 1933.
20. Eckell, Zt. Elektrochem., 39, 433, 1933.
21. Lane I. C. u. Weil B. H., Petroleum Ref., № 9, 97, 1946.
22. Riesz C., Lister F., Smith L., Komarewsky V. Ind. Eng. Chem. 718, 1948.
23. Storch H. H. Chemical Eng. Progress, 44, № 6, 469, 1948.
24. Hall C. Ind. Chemist. and Chemic. Manufacturer.
25. Fischer F., Koch H., Br. Chemie, 13, 61, 1932.
26. Fischer F., Br. Chemie, 11, 489, 1930.
27. Fischer F., Meyer K., Br. Chemie, 67, 253, 1937.
28. Emmet P. u. Brunauer S. J. Amer. Chem. Soc., т. 59, 310, 1937.
29. Köebel H. u. Engelhardt F. Erdöl und Kohle, 3, № 11, 529, 1950.
30. Pichler H. u. Merkel H. Br. Chemie, 31, № 3/4, 33, 1950.
- Merkel H. Br. Chemie, 31, № 13/14, 208, 1950.
31. Anderson R., Hifer L. Cohn E. Seligman B. J. Amer., Chem. Soc., т. 73, № 3, 944, 1951.
32. Hall C. Rennie. J. Proc. 3-rd World Petroleum Congress, т. 4, 25, 1951.
33. Anderson R., Seligman B. и др. Ind. Eng. chem., т. 44, № 2, 39, 1952.
34. Hall W., Tarn W., Anderson R. J. Phys. chem., т. 56, 688, 1952.

ГЛАВА XXI

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 процесса синтеза в отдельности дает возможность установить только некоторые принципиальные положения процесса.

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

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

В зависимости от применяемых катализаторов температура синтеза колеблется в пределах 160—330°. Над кобальтовыми и никелевыми катализаторами синтез протекает при температуре 160—200°, над железо-медными и железными катализаторами — при 190—330°.

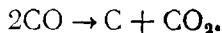
При повышении температуры синтеза выход жидких углеводородов над катализаторами каждой из этих групп (в пределах указанных температур) повышается. Для примера на фиг. 73 приводятся данные о влиянии температуры на синтез углеводородов при атмосферном давлении над катализатором Co-ThO_2 -кизельгур. Как видно из этих данных, с повышением температуры увеличивается глубина превращения CO , возрастает выход жидких продуктов, газа¹ и газообразных углеводородов, уменьшается количество непревращенной части $\text{CO} + \text{H}_2$ и наблюдается перераспределение выходов отдельных продуктов.

Повышение температуры выше предела, указанного для каждой группы катализаторов, влечет уменьшение выходов жидких продуктов и увеличение выходов метана и углекислоты.

¹ Смесь углеводородов C_3 — C_4 .

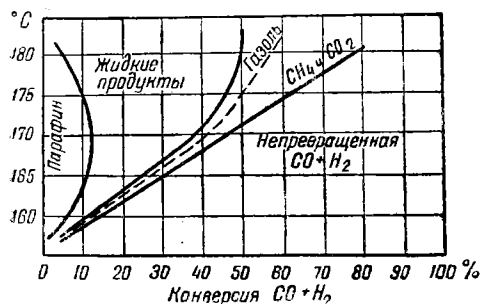
Например, на Co-ThO_2 -кизельгур катализаторах повышение температуры до 300° сопровождается изменением направления синтеза в сторону образования метана и углекислоты.

При синтезе с железными катализаторами повышение температуры выше указанного предела (330°) приводит к образованию CO_2 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.

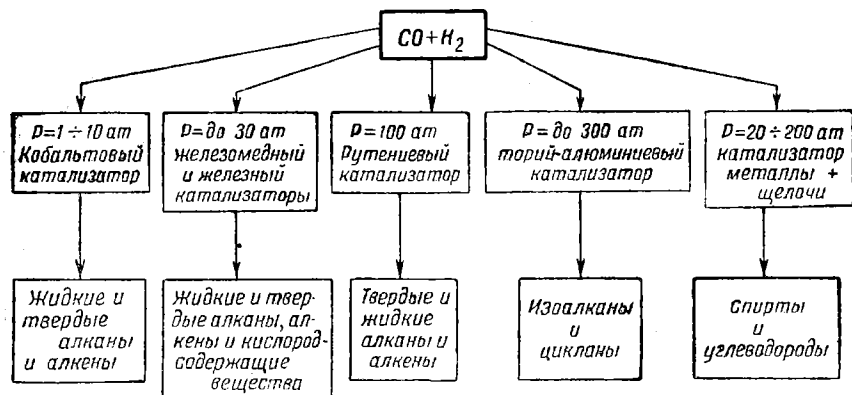
Для получения углеводородов с прямой цепью (алканов, алкенов) над $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ ката-



Фиг. 73. Влияние температуры на синтез углеводородов над Co-ThO_2 катализатором при атмосферном давлении.

лизатором необходимая температура синтеза при атмосферном давлении находится в интервале $160\text{--}200^\circ$.

Синтез изоалканов протекает при $400\text{--}450^\circ$, спиртов — при $300\text{--}400^\circ$, ароматических углеводородов — при $450\text{--}480^\circ$ и т. д.



Фиг. 74. Возможные направления синтеза в зависимости от применяемых давлений и катализаторов.

Повышение давления меняет направление реакции синтеза. На фиг. 74 приведены общие возможные направления синтеза в зависимости от давления и катализатора. Некоторые из них уже осуществлены в промышленности, как, например, синтез

жидких и твердых алканов и алкенов, другие еще только разрабатываются.

Переходим к рассмотрению каждого из этих направлений.

СИНТЕЗ АЛКАНОВ И АЛКЕНОВ

Синтез смеси алканов и алкенов может быть осуществлен как при атмосферном, так и повышенном давлении.

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

В табл. 121 приведены выходы углеводородов при давлениях от 1,0 до 150 ат. Эти данные, характеризующие четырехнедельную 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 121

Выходы углеводородов при различных давлениях над катализатором Co-ThO_2 -кизельгур при длительности пробега 28 суток

Давление, ат	Общий выход твердых и жидких углеводородов, г/м ³	Парафин, г/м ³	Масло, кипящее выше 200°, г/м ³	Бензин, кипящий ниже 200°, 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. 75, 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 14 и 28 суток непрерывной работы при 150 ат и атмосферном давлении выход составил только ~ 100 г/м³ газа.

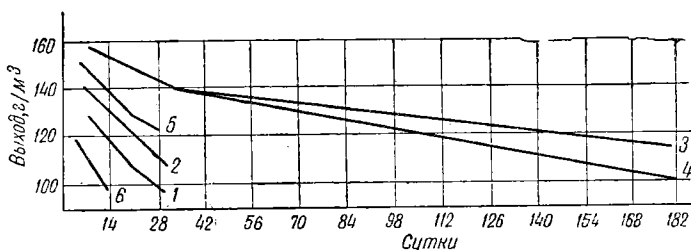
При давлениях 1,5 и 50 ат выходы продуктов через 28 суток были выше 100 г.

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%.

Синтез под средним давлением ведется при объемной скорости около 80—100. Увеличение объемной скорости приводит к снижению выходов продукта и изменению его фракционного состава.

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



Фиг. 75. Влияние давления на активность и длительность работы катализатора Co-ThO_2 -кизельгур.

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

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°.

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 $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -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 $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур при среднем давлении возрастает до 8 мес. вместо 4—5 мес. при атмосферном давлении.

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°,

оказывает соотношение CO и H_2 в исходном газе. С уменьшением содержания водорода в газе уменьшаются выходы продуктов синтеза и увеличивается содержание алкенов во фракциях, кипящих до 150° (табл. 122), и содержание твердых алканов (парафинов).

Таблица 122

Влияние состава газа на выходы и фракционный состав продукта

Катализатор $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур. Давление — 10 ат. Температура 192—194°.

Соотноше- ние $\text{CO} : \text{H}_2$	Общий выход угле- водородов, г/м^3	Распределение основных фракций, %				Содержание алкенов во фракции, кипящей до 150° , %
		бензин, кипящий до 150°	фракция, кипящая при $150\text{—}200^\circ$	фракция, кипящая при $250\text{—}310^\circ$	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

Как следует из табл. 122, 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 CO и H_2 в соотношении 1:1,5. Выход продукта в течение первых нескольких недель работы составляет 145—150 г/м^3 газа.

В промышленных условиях при применении синтез-газа, содержащего CO и H_2 в соотношениях от 1:1,5 до 1:1,8, выход продуктов от C_3 и выше составляет около 150 г/м^3 идеального¹ газа.

Средний состав продуктов синтеза, получаемый при соотношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$, над катализатором Co-ThO_2 -кизельгур приведенный в табл. 123, показывает, что при среднем давлении продукты синтеза содержат меньше алкенов и больше твердых алканов.

Выходы продуктов, получаемые в лабораторных условиях, обычно на 10—12% выше, чем на промышленных агрегатах.

Образование метана, пропана и бутана при синтезе под давлением примерно на 25—30% меньше, чем при атмосферном давлении.

¹ См. стр. 430 и 436.

Таблица 123

Состав продуктов синтеза при различном давлении
(данные на идеальный газ)

Наименование продуктов	Лабораторные данные			Промышленные данные			
	атмосферное давление		7 ат		атмосферное давление		10 ат ¹
	г/м ³	вес. %	г/м ³	вес. %	г/м ³	вес. %	
C ₁ +C ₂	26	14,3	21	11,3	21,3	13,1	15
C ₃ +C ₄	24	13,2	17	9,1	21,2	13,0	15
	(алкенов 50%)		(алкенов 30%)		(алкенов 48%)		(алкенов 40%)
Бензин	70	38,3	51	27,2	60,3	36,9	37,5
	(алкенов 37%)		(алкенов 20%)				(алкенов 37%)
Фракции дизельного масла	48	26,4	58	31	48,4	29,6	45
	(алкенов 15%)		(алкенов 10%)				
Парафин	10	5,5	40	21,4	12,1	7,4	30
Церезин	4	2,3					
Сумма всех углеводородов	182	100	187	100	163,3	100	22,5
Сумма от C ₃ и выше	156	—	166	—	142	—	165
							150
							18,3 ²
							13,6
							100
							—

¹ Состав газа CO:H₂=1:1,4 в первой ступени; 1:1,6 во второй ступени и 1:1,8 в третьей ступени.

² Парафин с началом кипения 280° и выше.

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.

Результаты испытания различных железо-медных катализаторов, разработанных в Германии, в сопоставлении с катализаторами $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO-кизельгур}$ приведены в табл. 124.

Испытание образцов различных катализаторов позволило установить, что при синтезе над железо-медными катализаторами средние выходы продуктов 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 25—100% выше, чем в продуктах синтеза над кобальтовыми катализаторами. Синтез над остальными катализаторами дает выходы парафина, меньшие или близкие к выходу над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO-кизельгур}$.

В воде, получаемой при синтезе над железо-медными катализаторами, содержатся спирты, кислоты, альдегиды и другие кислородсодержащие вещества. Содержание кислородных соединений колеблется и 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°, причем реакция идет с образованием воды и CO_2 .

Количество воды, образующейся при синтезе, составляет около 30—50% количества жидких продуктов (масло + бензин), т. е. значительно 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.

Остаточный газ синтеза богат водородом. Соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$ в этом газе колеблется от 1:1,7 до 1:2. В этом случае 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. Соотноше-

Таблица 124

Результаты испытания железных и кобальтовых катализаторов при 200—225° и давлении 10 ат

Для железо-медных катализаторов длительность испытания 90 суток. Объемные скорости 80—110. Состав синтез-газа (для Fe-Cu катализаторов) $\text{CO}:\text{H}_2=1:1,25$ с содержанием ~12% инертных примесей (испытание проводилось на пилотных установках)

Катализатор	Препарование CO, %	Выходы, г/м ³		Состав продуктов в % вес.							
		максимальный	средний	парафин	дизельное топливо C ₁₁ -C ₁₈	бензин C ₅ -C ₁₀	C ₈ +C ₉	C ₈ H ₄ +C ₈ H ₆	CH ₄	спирты C ₁ -C ₈	выход C ₅ и выше с 1 м ³ катализатора, кг/час
Co-ThO ₂ -MgO-кизельгур	80-88	166	150	20,4	29,4	25,8	8,6	10,8	~	5,0	~ 10
Fe-Cu (100:1)+1%K ₂ CO ₃	85	143	125	18,1 (2)	14,2 (15)	25,0 (48)	19,8 (53)	7,89	8,0	6,1	10,9
Fe-Cu (100:10)+K ₂ CO ₃ +SiO ₂ + +носитель	88	142	124	35,2 (13)	13,2 (39)	19,4 (51)	12,2 (66)	5,3	5,6	9,1	11,6
Fe-Cu-Zn (100:10:10)+1%K ₂ CO ₃	77	141	108	43 (11)	16,3 (47)	17,6 (67)	10,6 (76)	4,5	3,8	4,2	10,8
Сплавной Fe-Cu-Al	81	144	117	21 (12)	11,2 (45)	25,4 (59)	18,6 (71)	7,7	9,0	7,1	10,9
Fe-Cu (100:5)+0,25% K ₂ CO ₃ + +SiO ₂ +носитель кизельгур (ката- лизатор:носитель-1:1)	70	147	103	25,6 (8)	12,8 (23)	22,2 (44)	14,5 (62)	6,6	7,0	11,3	8,8
Fe-Cu (100:5)+1%K ₂ CO ₃ +носи- тель доломит	62	168	104	13 (2)	13,5 (19)	29,6 (48)	21,5 (53)	8,8	8,1	5,4	8,5

Примечание. Цифры, приведенные в скобках, характеризуют содержание алкенов в этой фракции.

ние $\text{CO} : \text{H}_2$ в газе, получающемся после синтеза над этими катализаторами, будет близко к соотношению, необходимому для синтеза над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO-кieselгур}$, что позволит, дополнительно пропуская этот газ над кобальтовым катализатором, увеличить глубину переработки окиси углерода.

С целью подавления параллельно протекающей реакции конверсии синтез углеводородов на осажденном железо-медном катализаторе при атмосферном давлении, как показывают исследования Кельбеля с соавторами, может быть осуществлен также на газе состава $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ с рециркуляцией (коэффициент рециркуляции от 3 до 5). При температуре $200\text{--}220^\circ$ достигается максимальный выход углеводородов от C_1 и выше — 155 г/м^3 синтез-газа, причем выход $\text{C}_1 + \text{C}_2$ составляет 5,2%. Длительность работы катализатора около 4 мес.

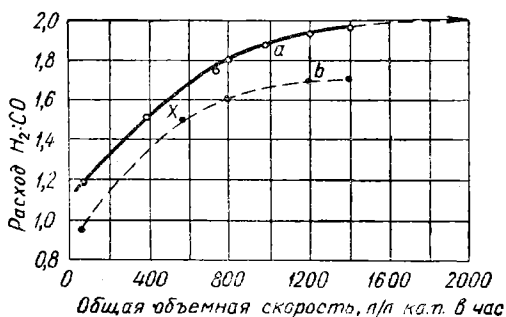
По исследованиям Кельбеля и других промышленные установки, работающие при атмосферном давлении на кобальтовом катализаторе, можно перевести на железо-медный катализатор без значительных переделок и без применения рециркуляции.

В этом случае железо-медный катализатор при температурах $228\text{--}231^\circ$ в течение 90 суток работы давал выходы продуктов от C_1 и выше от 139,7 до $144,5 \text{ г/м}^3$ газа (выход $\text{C}_1 + \text{C}_2$ от 3,5 до 5%) при переработке CO около 93—96%. В зависимости от условий процесса можно было получать продукты различного фракционного состава.

Повышение давления в процессе синтеза оказывает положительное влияние на увеличение расходного соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ (фиг. 76). Уже при давлении 10 ат при повышенных объемных скоростях на газе состава $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 2$ с рециркуляцией достигается высокое соотношение использованного $\text{H}_2 : \text{CO}$.

При этом давлении высокая переработка может быть также достигнута применением многоступенчатого синтеза (синтез в три ступени).

При синтезе под давлением с коэффициентом рециркуляции 4—5 и применении водяного газа эффективная переработка мо-



Фиг. 76. Влияние давления синтеза на соотношение расхода $\text{H}_2 : \text{CO}$ на железном катализаторе (состав синтез-газа $2\text{H}_2 : 1\text{CO}$; температура 220° ; конверсия CO 93%; процесс с рециркуляцией газа; объемная скорость свежего газа 100).

a — 10 ат, рециркуляция; b — 1 ат, рециркуляция; x — 10 ат, три ступени, прямая подача газа.

жет быть достигнута при 225° и объемной скорости по свежему газу 100. При этих условиях синтеза переработка СО составляет 88%.

При синтезе под давлением срок службы катализатора без значительного снижения его активности превышает год.

Следовательно, изменяя рабочие условия процесса, можно проводить синтез на железо-медных катализаторах на газе с различным соотношением $\text{CO} : \text{H}_2$ от 1 : 1,2 до 1 : 2.

Выходы продуктов синтеза при различных рабочих условиях процесса вне зависимости от состава исходного синтез-газа приведены в табл. 125.

Таблица 125

Результаты синтеза над железо-медным катализатором, высаженным на доломите, под давлением 10 ат (по данным Кельбея и др.)

Условия синтеза	Одноступенчатый синтез без рециркуляции	Одноступенчатый синтез с рециркуляцией (1 : 5) или трехступенчатый без рециркуляции	Одноступенчатый с циркуляцией (1 : 9) или трехступенчатый без рециркуляции
Температура, °C	210—230	190—220	175—220
Контракция, %	50	60	55
Превращение СО, %	91	95	90—95
Соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ в исходном газе	0,67	1,24	1,93
Соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ в газе, вступающим в реакцию	0,63	1,1—1,2	1,52
Выход от C_3 и выше, г/нм ³	171,0	160,0—170,0	150,0
Процентный состав продуктов синтеза:			
$\text{C}_3 + \text{C}_4$		От 30 до 15	
бензин до 150°		" 50 " 15	
фракция 150—300°		" 10 " 30	
" > 300°		" 10 " 40	

Железные катализаторы без меди или с небольшой присадкой меди в зависимости от условий их изготовления позволяют при давлении 15—30 ат вести синтез с различными объемными скоростями от 100 до 1000 и выше с рециркуляцией газа.

Продукты синтеза, получаемые над этими катализаторами, представляют смесь углеводородов с кислородными соединениями. Содержание последних от всех жидких продуктов составляет около 20—25%.

Углеводородная часть состоит из алканов, алкенов, изоалканов, цикланов и ароматических соединений. Кислородные соединения представляют смесь кислот, альдегидов, спиртов и кетонов. Более подробные данные по процессам синтеза над железными катализаторами приводятся в главе XXVII.

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ АЛКАНОВ

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

Рутениевый катализатор готовится путем смешения порошкообразного рутения с КОН 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 высушивают при 110° . Получаемый таким образом катализатор является весьма активным.

При синтезе над рутениевым катализатором в пределах изменения давления от 15 до 1000 ат 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°. 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 газа от 5 до 10 г/м³.

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

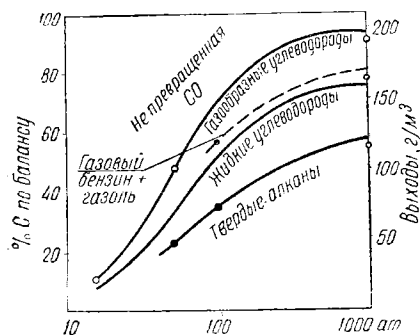
Изучение влияния повышения давления от 100 до 1000 ат на синтез углеводородов над рутениевым катализатором показывает, что с повышением давления температура синтеза снижается — при давлении 1000 ат синтез протекает уже при 140°.

С повышением температуры при этом давлении выходы жидких и твердых продуктов возрастают и при 200° достигают 133 г/м³ газа, что в пересчете на идеальный газ составляет

около 164 г/м^3 . Содержание твердых алканов в продуктах синтеза составляет около 75%.

В случае синтеза при 100 ат уже при температуре 220° выход составляет 132 г/м^3 , с повышением температуры до 260° выход жидких продуктов равен $\sim 119 \text{ г/м}^3$ и контракция $\sim 80\%$; дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выходов продуктов и небольшому снижению контракции. При температуре выше 360° происходит образование метана, контракция остается постоянной и близкой к 64%.

Для наглядности на фиг. 77 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/м^3 газа, а по оси абсцисс давление в ат (последнее дается в логарифмической сетке).



Фиг. 77. Выходы продуктов при температуре 180° и давлении от 15 до 1000 ат .

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

При уменьшении объемной скорости вдвое под давлением 100 ат и при температуре 200° выход жидких и твердых продуктов в пересчете на идеальный газ составляет 177 г/м^3 , а с учетом газового бензина — около 192 г/м^3 , что составляет $\sim 92\%$ теоретического выхода. Твердых алканов при этих условиях синтеза получается около 64% от общего выхода продукта, т. е. 123 г/м^3 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.

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

СИНТЕЗ ИЗОАЛКАНОВ И ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

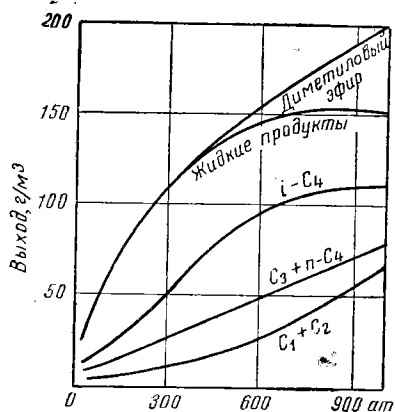
При повышении давления до $30\text{—}300 \text{ ат}$ и применении катализаторов, состоящих из окиси тория или окиси тория и окиси алюминия, синтез может быть направлен в сторону получения изоалканов или циклических углеводородов.

Синтез изоалканов

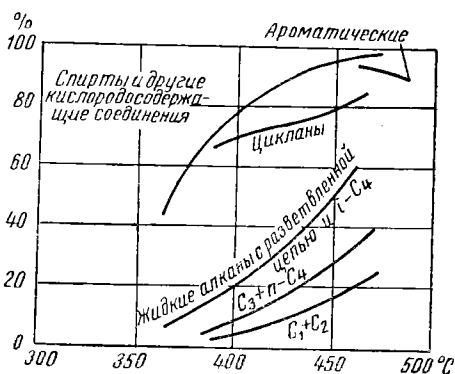
При синтезе над кобальтовыми катализаторами во фракции C_4 получается около 10%, а над железными около 15% изобутана и изобутена.

Во фракциях C_5 , C_6 , C_7 и C_8 , полученных над кобальтовым катализатором при атмосферном давлении и давлении 10 ат, содержатся изоалканы.

Применение высоких температур и высоких давлений при синтезе в присутствии железных катализаторов увеличивает содержание изоалканов. Выход изо соединений зависит от состава катализатора и условий синтеза.



Фиг. 78. Влияние давления на процесс синтеза над катализатором ThO_2 .



Фиг. 79. Влияние температуры на процесс синтеза над катализатором ThO_2 .

На фиг. 78 и 79 показано влияние давления и температуры на характер продуктов, получаемых при синтезе над однокомпонентным катализатором, состоящим из ThO_2 .

Наиболее активным является катализатор $ThO_2-Al_2O_3$ (1:4). Увеличение содержания Al_2O_3 в смеси от 20 до 40% вызывает увеличение выхода метана. Добавка к катализатору $ThO_2-Al_2O_3$ (1:4) от 1,0 до 1,5% поташа повышает общий выход продуктов.

Обычно рекомендуется готовить смешанный $ThO_2-Al_2O_3$ катализатор осаждением кипящих растворов нитратов кипящим раствором карбоната натрия такой концентрации, которая обеспечивает их осаждение в 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° 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.

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

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 уменьшением давления выход продуктов уменьшается. Повышение давления сверх 300 ат вызывает повышение выхода кислородсодержащих веществ; при 1000 ат основным продуктом является диметиловый эфир.

При температуре ниже 450° увеличивается выход спиртов и ненасыщенных углеводородов, но при этом уменьшается отложение углерода на поверхности катализатора. Повышение температуры (выше 450°) 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.

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° и давлении 300 ат (соотноше-

ние $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) 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- и 2,3-диметилбутан — 50%, 2- и 3-метилпентан — 47% и метилциклопентан — 3%.

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%.

Синтез циклических углеводов

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° 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 железными высокопроизводительными катализаторами, так как в получаемом продукте не только содержится значительное количество алкенов, но также содержатся изоалканы и ароматические углеводороды.

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 оксидов или соединений образуются продукты, состоящие из кислородных соединений и углеводородов.

Процесс протекает при температурах 360—420° под давлением 120—150 ат. Положительную роль в этом процессе оказывают также карбиды металлов. Действие катализаторов усиливается при добавке к ним щелочей (KOH, K₂CO₃ и т. п.).

Продуктами реакции при пропускании CO и H₂ над этими катализаторами являются жидкие и газообразные углеводороды. Жидкий продукт реакции состоит из двух слоев: верхний почти исключительно состоит из углеводородов, а нижний — из кислородсодержащих продуктов. В верхнем слое содержится около 66% насыщенных и 33% ненасыщенных углеводородов. В состав кислородсодержащих веществ нижнего слоя входят спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и т. д.

Более поздние работы, проведенные в 1923—1925 гг., показали, что при применении высокого давления из смеси оксидов углерода и водорода в присутствии катализаторов получают главным образом кислородсодержащие продукты; углеводороды получают в небольших количествах. Так, например, из смеси CO и H₂ в соотношении до 1:2 в присутствии железных стружек, обработанных поташем при 100—150 ат и температуре 400—450°, получается продукт, состоящий главным образом из кислородсодержащих соединений, с очень небольшим содержанием углеводородов (около 2%).

Щелочи оказывают весьма существенное влияние на активность железных стружек. Опыты показали, что при обработке железных стружек эквивалентными количествами различных щелочей 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 углеводородов. Повышение давления приводит к обратному: выход кислородсодержащих продуктов увеличивается, а выход углеводородов уменьшается. Например, при 150 ат и 250° выход бензина равен 4,5 мл, при 50 ат ~ 14,5 мл, при 10 ат ~ 24 мл, а при атмосферном давлении ~ 33 мл³. На выход углеводородов и кислородсодержащих продуктов в процессе синтеза оказывает существенное влияние температура.

С повышением температуры синтеза выход жидких углеводородов снижается. Повышение температуры до 400—450° с одновременным повышением давления до 150 ат приводит, как уже было указано, к образованию главным образом кислородсодержащих продуктов.

Получаемый при этих условиях синтеза масляный слой, представляющий смесь кислородсодержащих продуктов с небольшим содержанием углеводов, назван синтолом. Синтол — сложная смесь веществ, довольно приятного запаха, плотность его 0,829, температура застывания его -87° . 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. 126.

Таблица 126

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
Метиловый 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 его обработки под давлением H_2 при 420° ; при этом наблюдается отщепление воды, а оставшееся масло представляет смесь предельных и непредельных углеводов.

В чистом виде, т. е. после удаления органических кислот, 85—87% синтола выкипает в интервале $62-200^{\circ}$ и имеет теплотворную способность Q_v'' до 8200 кал, а Q_v'' — 7540 кал. Выход синтола над активными катализаторами составляет при $400-420^{\circ}$ 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 — получения спиртов.

Наибольший интерес среди 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°, 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 CO и H₂ (синол-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, по-видимому, первичные спирты, главным образом с прямой цепью.

Для получения первичных спиртов с разветвленной цепью синтез ведут при 150—160° 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгов Б. Н., Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1949.
2. Эйдуc Я. Т. и Пузицкий К. В., 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 Buffleb, Br. Chemie, 21, 257, 273, 1940.
6. Storch H., Chem. Eng. Progress, т. 44, № 6, 469, 1948.
7. Fischer F. и Pichler H. Br. Chemie. № 3, 41, 1939.
8. Kölbel H., Engelhardt F. Erdöl u. Kohle, 3, № 11, 529, 1950.
9. Anderson R., Hofer L. и др. Amer. Chem. Soc., т. 73, № 3, 944, 1951.
10. Anderson R. и др. Ind. Eng. Chem., т. 44, № 2, 391, 1952.

ГЛАВА XXII

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° и атмосферном давлении.

Такое же наблюдение было сделано позднее при синтезе над катализатором Co-ThO_2 -кизельгур при 280°. При этой температуре из окиси углерода и водорода над катализатором Co-ThO_2 -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. Эйдуsom, 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 $\text{CO}:\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_4=1:2:3$ и температуре около 190° 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 интервале температур 25—420°. Содержание алкенов в более высококипящих фракциях понижается.

Исследование жидких продуктов показало, что в них содержится углеводородов $\text{C}_5 \sim 6,5\%$, $\text{C}_6 \sim 10\%$, $\text{C}_7 \sim 9\%$, $\text{C}_8 \sim 6\%$ и $\text{C}_9 \sim 9\%$ (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

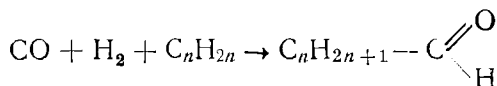
~ 2%, а в воде реакции ~ 7%. Пропионового альдегида соответственно содержится ~ 0,9% в масле и ~ 1,9% в воде реакции. Кроме того, в воде реакции установлено наличие около 1,5% по объему органических кислот, из которых 70% приходится на долю пропионовой кислоты.

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 низкикипающих 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° и повышенном давлении образуется значительное количество кислородсодержащих соединений.

Позднее, в 1939 г., было установлено, что при взаимодействии алкенов с окисью углерода и водородом при 200°, под давлением и в присутствии катализаторов, т. е. при так называемом оксосинтезе, образуются альдегиды по уравнению



Соотношение выходов различных форм альдегидов зависит от алкена; например, из пропена получают 60% *n*-бутилового и 40% изобутилового альдегидов, из изобутена образуется только изовалериановый альдегид, а 2-пентен дает смесь β -метилвалерианового и β -этилмасляного альдегида. Дальнейшее гидрирование альдегидов приводит к образованию спиртов, гидрирование которых в свою очередь может привести к образованию углеводородов.

Реакция взаимодействия алкенов с окисью углерода и водородом протекает под давлением от 100 до 200 ат в присутствии восстановленного катализатора, состоящего из кобальта, окиси тория, окиси магния и кизельгура или из кобальта и окиси тория¹. При этом образуются главным образом альдегиды

¹ При оксосинтезе имеет место превращение кобальта в карбонил кобальта, который собственно и является катализатором.

(до 80 %) и побочные продукты конденсации альдегидов и двух молекул алкена с окисью углерода. Кроме того, в случае повышения содержания водорода в газовой смеси увеличивается образование спиртов. Данные об образовании кислородсодержащих продуктов в зависимости от давления (при продолжительности реакции 1 час) приведены в табл. 127.

Таблица 127

Влияние давления на выход альдегидов и спиртов при синтезе из алкенов и $\text{CO} + \text{H}_2$

Давление, ат	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 $\text{CO} + \text{H}_2$ в соотношении 1:1, синтез протекает при 110—160° и давлении около 200 ат в присутствии 3—5 % $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ 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 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. Рекомендуется применять в качестве исходного сырья

¹ Для синтеза альдегидов, кроме кобальтового катализатора, может применяться также железо-медный катализатор, например Fe-Cu -известь-кисельгур.

индивидуальные алкены. Конечный продукт необходимо тщательно фракционировать, однако альдегиды более чем с пятью углеродными атомами при дестилляции 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 хромо-ториевым катализатором, высаженным на карбиде кремния.

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 дестилляцией. 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.

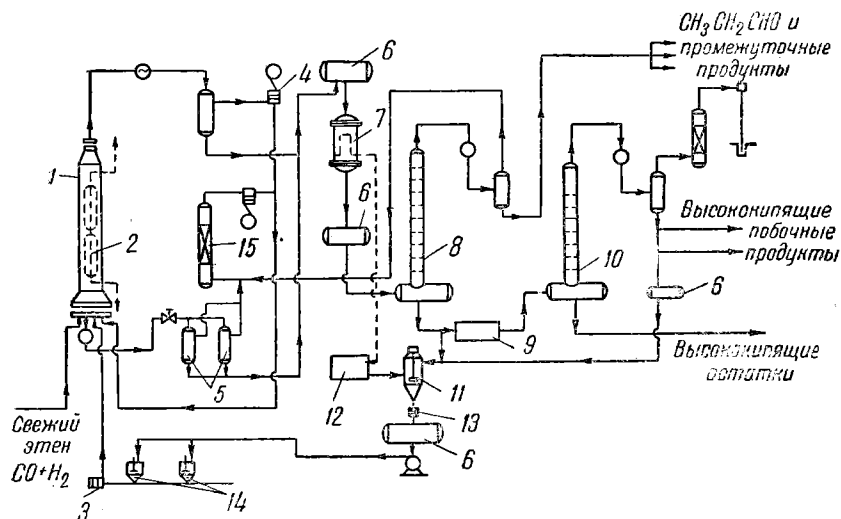
По литературным данным, для того чтобы избежать при синтезе образования спиртов, рекомендуется добавлять к сырью небольшие количества органических сернистых соединений, при наличии которых реакция гидрирования альдегидов до спиртов не протекает.

На реакцию образования альдегидов органические сернистые соединения никакого влияния не оказывают.

Процесс синтеза альдегидов в промышленных условиях рекомендуется проводить в жидкой фазе; при применении газообразных алкенов необходим вспомогательный растворитель. Так, например, известно, что для получения пропионового альдегида из этена в качестве растворителя применялся толуол. При применении алкенов с низким молекулярным весом реакция изомеризации двойной связи практически не происходит и процесс ведется при более высоких температурах, в то время как при при-

менении алкенов с более высоким молекулярным весом реакцию образования альдегидов проводят при более низких температурах.

Для получения альдегидов желательно применение смеси CO и H_2 , по составу аналогичной водяному газу, так как повышенное содержание водорода в газе увеличивает глубину гидрирования, а повышенное содержание окиси углерода способствует реакции изомеризации.



Фиг. 80. Схема получения пропионового альдегида.

1 — реактор для оксо-синтеза; 2 — охлаждающий змеевик; 3 — насос для подачи катализатора; 4 — циркуляционный насос; 5 — сепараторы; 6 — емкости; 7 — фильтр под давлением; 8 — колонна для дистилляции при атмосферном давлении (периодического действия); 9 — аппарат для улавливания кобальтового катализатора; 10 — колонна для вакуумной дистилляции (периодического действия); 11 — смеситель для шлама; 12 — аппарат для приготовления и регенерации катализатора; 13 — мельница; 14 — емкость катализатора шлама; 15 — газовый промыватель (скруббер).

Схема одной из установок для производства пропионового альдегида приведена на фиг. 80. Производительность этой установки около 25—30 т/мес.

Этен, водяной газ и возвратный газ поступают в низ реактора, в то время как кобальтовый катализатор, диспергированный в 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.

Процесс проводится при 115° и давлении до 150 ат с выходами (в процентах на прореагировавший этен):

Пропионовый альдегид	~ 70—80%
Побочные продукты (этан, диэтилкетон, α-метилакролеин и β-этилакролеин)	15%
Потери	5%
Итого	100%

Тепловой эффект при реакции этена с СО и Н₂ составляет 58 кал/кг альдегида.

При гидрировании альдегидов в спирты процесс проводится во второй ступени при 170—195° и давлении водорода 200 ат над катализаторами — никелевым, Со-ThO₂-MgO-кизельгур или медной солью метахромистой 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

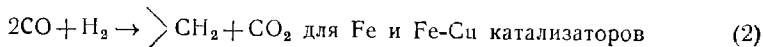
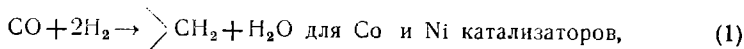
1. Эйдус Я. Т. и Пузицкий К. В., ДАН, 54, № 1, 1946.
2. Эйдус Я. Т., Зелинский Н. Д. и Пузицкий К. В. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 110, 1949.
3. Schroeder W., Chem. Eng. Progress, т. 44, № 1, 15, 1948.
4. Scherwood P. Pet. Processing, т. 4, № 7, 794, 1949.
5. Smith и др., J. Am. Chem. Soc., 52, 3221, 1930.
6. Петров А. Д. Химия моторных топлив. АН СССР, 1953.
7. Гольдштейн Р. Химическая переработка нефти. Изд. иностранной литер., 1952.

ГЛАВА XXIII

ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ. ПРИМЕР РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНЫХ ПОТОКОВ ЗАВОДА СИНТЕЗА

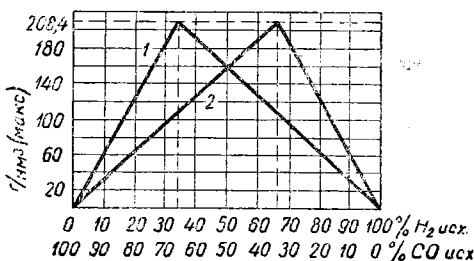
При ведении процесса синтеза над различными катализаторами требуется наличие ряда условий, а именно: активный катализатор, определенный состав газа, чистота газа (отсутствие в нем пыли, смолы, сернистых соединений), определенная температура реакции и т. п.

В зависимости от применяемых катализаторов реакция синтеза углеводородов протекает по следующим уравнениям:

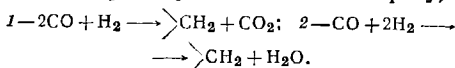


Максимально возможный теоретический выход (фиг. 81) составляет 208,4 г/нм³ при 100% превращении газа стехиометрического состава. Левые части кривых находятся в области избытка окиси углерода в исходном газе, а правые нисходящие части кривых — в области избытка водорода в исходном газе. В этих областях может быть обеспечена соответственно возможность 100% превращения водорода или окиси углерода.

Сложность протекания реакции синтеза над катализаторами, в состав которых входит железо, определяется тем, что невозможно



Фиг. 81. Зависимость теоретического выхода от состава исходного газа (по Ю. Б. Крюкову и А. Н. Башкирову).



заранее знать стехиометрические коэффициенты уравнения реакции, так как в зависимости от

катализатора, а особенно от условий синтеза реакция может протекать как по уравнениям (1) и (2), так и с одновременным образованием в продуктах реакции, кроме углеводов, также углекислоты и воды.

Таким образом, оценку активности никелевых, кобальтовых и железных катализаторов принято производить не только по замерам исходного и остаточного (после синтеза) газа и замерам выходов продуктов реакции — воды, масла, бензина, C_3 и C_4 (газоля), но также путем вычисления по анализам исходного и конечного газа, степени превращения CO и H_2 , степени превращения CO в CH_4 и $>CH_2$ (сумма углеводов от C_1 и выше) и подсчета тех стехиометрических коэффициентов CO и H_2 , с которыми эти вещества вступили в реакцию.

Полученные выходы продуктов выражаются в $мл/мм^3$ исходного газа, либо в $г/мм^3$ исходного газа, т. е. объема газа, приведенного к 0° и 760 мм рт. ст. (в дальнейшем $мм^3$ обозначены $м^3$).

Когда известны стехиометрические коэффициенты CO и H_2 , с которыми 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 использованный (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.

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.

Для синтеза углеводов при атмосферном давлении над смешанными кобальтовыми или никелевыми катализаторами лучше всего применять стехиометрическую смесь, состоящую из 33,3% CO и 66,6% H_2 , т. е. при соотношении $CO:H_2 = 1:2$. Допускаемые колебания в соотношениях между компонентами должны укладываться в пределах от 1:1,9 до 1:2,1. Из стехиометрической смеси при оптимальных условиях синтеза получаются наибольшие выходы жидких углеводов. При работе с железо-медными или железными катализаторами в зависимости от технологической схемы синтеза может применяться газ в соотношениях $CO:H_2$ от 1:1 до 1:2. Обычно применяется газ с соотношением $CO:H_2 = 1:1$ и с колебаниями в составе смеси от 1:0,98 до 1:1,3.

Газ, содержащий CO и H_2 в соотношении, близком к 1:2, может быть получен либо непосредственной переработкой бурых и некоторых каменных углей в специальных печах с внешним

или внутренним обогревом, либо путем газификации кокса, полукокса, антрацита и других тощих углей с целью получения водяного газа. В дальнейшем часть водяного газа перерабатывается в водород. Путем смешения остальной части водяного газа с водородом получают смесь состава $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$.

Практически в промышленных условиях может быть получен газ с меньшим или большим содержанием окиси углерода и большим или меньшим содержанием водорода. Кроме того, промышленные газы всегда содержат примеси 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 отдельные компоненты синтез-газа и перечисленные выше примеси на процесс синтеза жидких углеводородов.

В общем случае при снижении содержания окиси углерода в исходном газе для синтеза с 33 до 5% выход жидких углеводородов понижается.

Избыток окиси углерода не оказывает вредного влияния на синтез, одновременно подавляя реакцию метанообразования; для сохранения выходов продуктов необходимо несколько повысить температуру синтеза.

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

Содержание водорода в исходной газовой смеси сказывается на содержании алканов в продуктах синтеза. Чем выше содержание водорода в исходной газовой смеси, тем выше содержание алканов в продуктах синтеза и особенно в бензине; уменьшение содержания водорода снижает количество алканов и увеличивает содержание алкенов. Получаемые в этом случае бензины имеют более высокое октановое число.

Разбавление синтез-газа азотом, уголекислотой и метаном показало, что примесь до 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 более 18—20% вызывает снижение суммарного выхода жидких продуктов.

В значительной степени инертные примеси оказывают отрицательное влияние на синтез над железо-медными катализаторами. Так, например, разбавление синтез-газа уголекислотой до 14—30% снижает выходы >CH_2 соответственно на 10—32%. Замена уголекислоты в газе на азот или метан в количествах до 16% снижает выходы соответственно на 18 и 23%. Поэтому

и здесь нежелательно повышение инертных примесей в исходном газе выше 15—18%.

В температурных условиях синтеза над Fe-Cu катализаторами одновременно протекает реакция конверсии окиси углерода, поэтому присутствие влаги в исходном газе оказывает существенное влияние как на процесс синтеза, так и на катализатор. Повышенная влажность газа уменьшает глубину превращения окиси углерода, выходы продуктов и снижает производительность реактора. Причина этого лежит в том, что одновременно с реакцией конверсии протекает необратимая реакция окисления катализатора.

Отравляющее действие на активность катализатора оказывают органические сернистые соединения и сероводород. Содержание их в газе после очистки не должно быть выше 0,1—0,2 г на 100 нм³ газа (в пересчете на серу).

Таким образом, основные требования, предъявляемые к синтез-газу, сводятся к следующим.

1. Соотношение между CO и H₂ 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 в случае применения железо-медных или железных катализаторов (допустимые колебания до 1 : 1,30). В отдельных случаях здесь также возможно применение газовой смеси при соотношении CO : H₂ = 1 : 2.

2. Сумма компонентов CO и H₂ в газе должна составлять 80—85%.

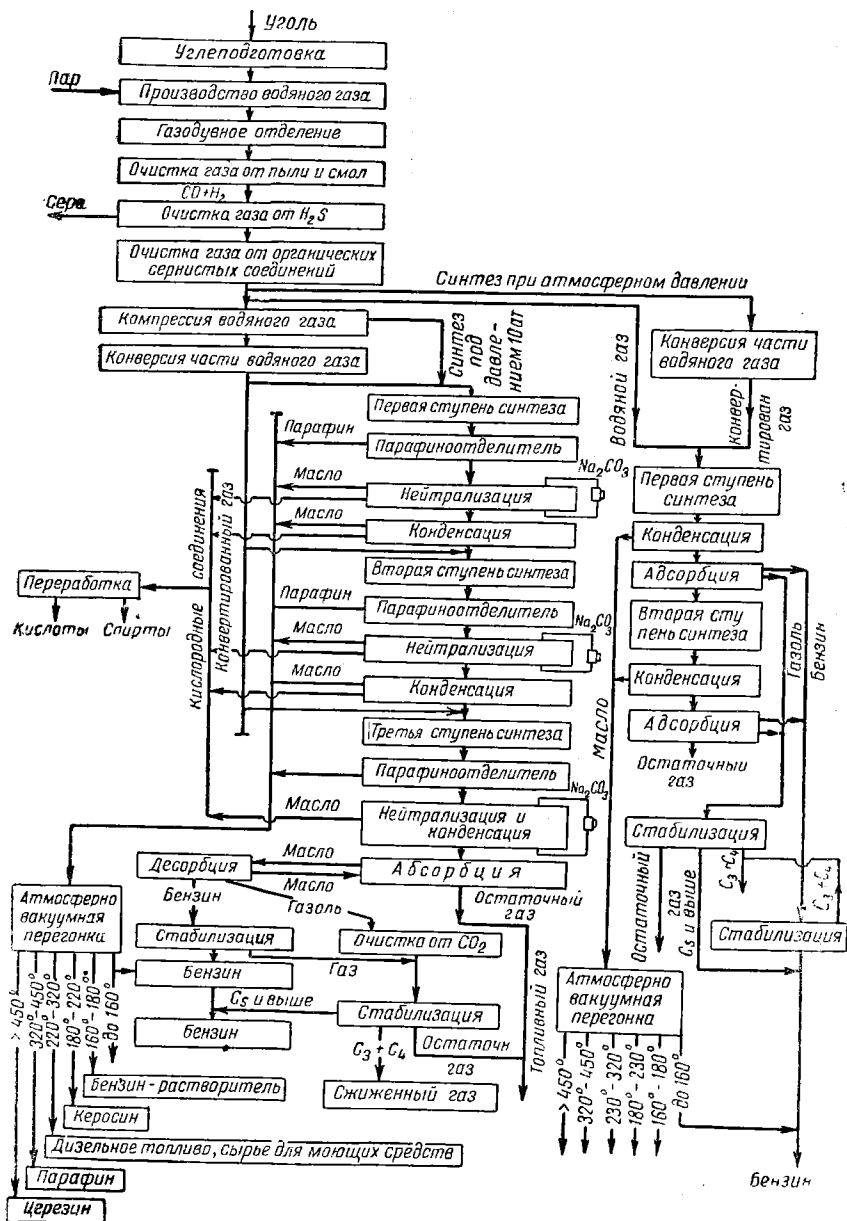
3. В газе не должно содержаться механических примесей, смолистых продуктов и сернистых соединений выше 0,1—0,2 г на 100 нм³ газа.

Как известно, синтез углеводородов может быть осуществлен над кобальт-торий-магниевым, железо-медным и железным катализаторами.

Если над первым катализатором синтез осуществлен в промышленности как при атмосферном, так и повышенном давлении (10 ат), то над последними двумя видами катализаторов синтез осуществлен под давлением 10—30 ат.

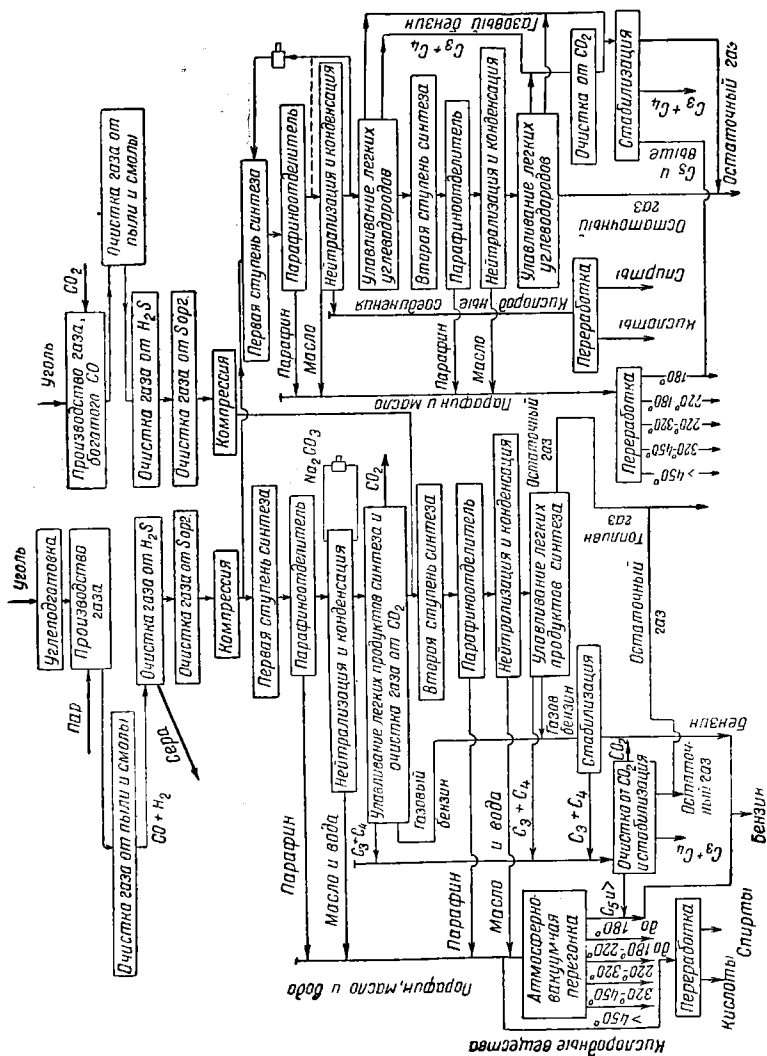
Принципиальные технологические схемы синтеза над Co-ThO₂-MgO-кизельгур катализатором при атмосферном давлении (избыточное давление 0,3—0,4 ат) и давлении 10—11 ат представлены на фиг. 82.

Синтез при атмосферном давлении обычно осуществляется в две ступени с промежуточной конденсацией и улавливанием продуктов синтеза. Синтез при среднем давлении осуществляется в три ступени с промежуточным отбором между ступенями парафина, нейтрализацией и конденсацией продуктов синтеза. Абсорбция легких продуктов газа (C₃ + C₄) и газового бензина обычно производится после третьей ступени.



Фиг. 82. Принципиальная технологическая схема синтеза углеводов из окиси углерода и водорода при среднем давлении (10 ат) и атмосферном давлении над $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур катализатором.

Существует также схема синтеза, при которой первая ступень процесса проводится при атмосферном давлении, а вторая ступень — при среднем давлении.



Фиг. 83. Возможные схемы синтеза углеводородов из CO и H₂ над железными катализаторами.

Продукты синтеза после соответствующих дополнительных операций (стабилизация, атмосферно-вакуумная перегонка) выпускаются в виде готовых продуктов (бензин, бензин-растворитель, компонент дизельных топлив, сжиженный газ, парафин,

церезин) или полупродуктов как сырья для органического синтеза (спиртов, жирных кислот, кетонов, альдегидов и т. д.).

Таким образом, процесс синтеза в данном случае имеет топливно-химическое направление, что является вполне целесообразным.

В случае синтеза над железо-медными или железными катализаторами принципиальная технологическая схема синтеза (фиг. 83) отличается тем, что она может быть осуществлена как многоступенчатая схема (в две-три ступени) и в виде двухступенчатой схемы с рециркуляцией газа в первой ступени. Конечными продуктами здесь также являются моторное топливо (бензины, компоненты дизельных топлив и т. п.) и полупродукты для синтеза ценных органических соединений.

Общая технологическая схема завода включает следующие основные узлы:

- 1) производство синтез-газа;
- 2) очистка синтез-газа от пыли, смол, минеральных и органических сернистых соединений;
- 3) синтез при атмосферном или среднем давлении в одну или несколько ступеней с конденсацией и улавливанием продуктов синтеза;
- 4) переработка продуктов синтеза и получение из них товарных продуктов и сырья для органического синтеза.

Производительность заводов синтеза колеблется от 50 000 до 150 000 т продуктов в год.

Методика расчетов процесса синтеза и составления материальных потоков одинакова как при работе завода на кобальтовых, так и на железных катализаторах. Ниже в качестве примера приводится расчет материальных потоков для завода синтеза, работающего в две ступени на железном катализаторе.

ПРИМЕР РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНЫХ ПОТОКОВ ЗАВОДА СИНТЕЗА

Первая ступень синтеза

Синтез проводится при давлении 10 кг/см^2 , температура процесса $210\text{--}230^\circ$, объемная скорость $85 \text{ м}^3/\text{м}^3$ катализатора в час.

Исходные данные

1. Состав синтез-газа в % (объемн.): CO_2 — 1,8; CO — 45,0; H_2 — 45,0; CH_4 — 4,3; N_2 — 3,9.
2. Использование (превращение) окиси углерода — 83%.
3. Отношение $\text{CO} : \text{H}_2$ в использованном газе — 1 : 0,74.
4. Фракционный состав продуктов синтеза приводится в табл. 128.

Таблица 128

Фракционный состав продуктов синтеза

Обозначения	Выход, % вес.
C ₁	8,50
C ₂	2,54
Пропан-бутановая фракция	23,70
Бензин (н. к. — 180°)	28,00
Масло (180—320°)	11,85
Парафиновый гач (320—450°)	11,00
Твердый парафин (> 450°)	9,32
Спирты	5,09
Всего	100,00

Расчет

Определение содержания идеального газа Q (в % от исходного газа):

$$Q_{\text{ид. газ}} = CO_{\text{исх}} \left(1 + \frac{H_2}{CO} \text{ использ.} \right) \%.$$

Подставляя значения $CO_{\text{исх}}$ и $\frac{H_2}{CO}$ использ., получаем

$$Q_{\text{ид. газ}} = 45 (1 + 0,74) = 78,3\%.$$

Таблица 129

Распределение C, H и O в продуктах синтеза

Фракционный состав продуктов синтеза, %	Содержа- ние алке- нов, %	Средняя формула	Средний молекуляр- ный вес	Процент углерода	Процент водорода	Процент кислорода
C ₁ — 8,50	—	CH ₄	160	6,37	2,13	—
C ₂ — 2,54	—	C ₂ H ₆	300	2,03	0,51	—
C ₃ —11,85	40	C ₃ H _{7,5}	43,5	9,88	1,97	—
C ₄ —11,85	40	C ₄ H _{9,2}	57,2	9,94	1,91	—
Бензин—28,00	40	C _{7,5} H _{16,4}	106,4	23,68	4,32	—
Масло—11,85	20	C ₁₄ H _{29,7}	197,7	10,07	1,78	—
Парафиновый гач—11,00	—	(CH ₂)*	(14)*	9,43	1,57	—
Твердый парафин—9,32	—	(CH ₂)*	(14)*	7,99	1,33	—
Спирты—5,09	—	C ₂ H ₆ O	460	2,66	0,66	1,77
Итого 100,00	—	—	—	82,05	16,18	1,77

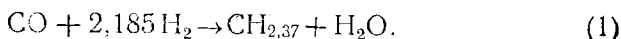
* Принимается условно.

Зная фракционный состав, молекулярный вес, анализ фракций, можно составить распределение отдельных элементов (С, Н и О) в продуктах синтеза (табл. 129).

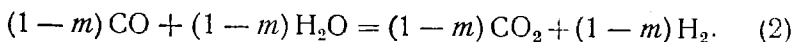
Таким образом, среднее содержание во всем продукте составляет: углерода 82,05 %, водорода 16,18 % и кислорода 1,77 %. В целях упрощения дальнейшего расчета пренебрегаем содержанием кислорода, тогда простейшая формула углеводородов будет иметь вид $\text{CH}_{2,37}$.

Уравнение реакции синтеза

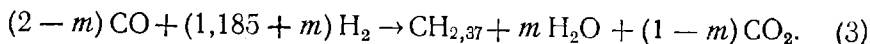
Процесс образования углеводородов может быть представлен уравнением



Часть воды $(1 - m)$, образовавшейся в результате реакции синтеза, вступает в реакцию конверсии с окисью углерода по уравнению



Суммарный вид уравнения

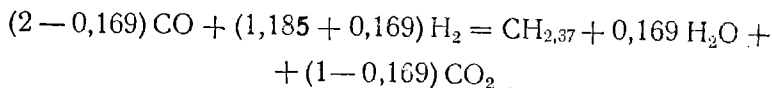


Коэффициент m определяется из равенства

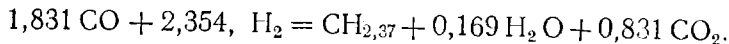
$$\frac{2 - m}{1,185 + m} = 1 : 0,74 \text{ или } m = 0,169,$$

где $1 : 0,74$ — отношение $\text{CO} : \text{H}_2$ в использованном газе.

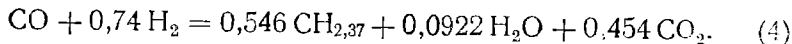
Значение m подставляем в уравнение (3):



или



После деления каждого числового коэффициента на 1,831 получаем окончательный вид уравнения:



Из уравнения (4) можно определить общий выход углеводородов CH_2 , равный $201,3 \text{ г/м}^3$, при 100 %-ном использовании окиси углерода и 100 %-ном содержании идеального газа.

В нашем случае использование окиси углерода составляет 83 %, количество идеального газа равно 78,3 %, тогда выход углеводородов рассчитывается по формуле

$$\text{CH}_2 = \frac{201,3 \times \% \text{ Q ид. газа} \times \% \text{ CO использ.}}{100}.$$

Подставляя значения идеального газа и использования СО (в %), получаем

$$\text{CH}_2 = 131 \text{ г/нм}^3.$$

На основании данных фракционного состава, приведенных в табл. 128, выходы отдельных продуктов синтеза в кг на 1000 нм³ газа приводятся в табл. 130.

Таблица 130

Выходы продуктов синтеза

Обозначения	Выходы в кг на 1000 нм ³
C ₁	11,1
C ₂	3,3
C ₃	15,6
C ₄	15,6
Бензин до 180°	36,7
Масло (180—320°)	15,5
Парафиновый гач (320—450°)	14,4
Твердый парафин (н. к. 450°)	12,2
Спирты	6,6
Всего	131,0

Газовый баланс первой ступени синтеза

В результате процесса синтеза из 1000 нм³ исходного газа образовались:

$$1) V_{\text{CO}_2} = 450 \cdot 0,83 \cdot 0,454 = 169,6 \text{ нм}^3;$$

$$2) V_{\text{H}_2\text{O}} = 450 \cdot 0,83 \cdot 0,0922 = 34,4 \text{ нм}^3;$$

$$3) V_{\text{CH}_4} = 11,1 \cdot \frac{22,4}{16} = 15,5 \text{ нм}^3;$$

$$4) V_{\text{C}_3\text{H}_6} = 3,3 \cdot \frac{22,4}{30} = 2,46 \text{ нм}^3,$$

где 0,83 — доля использованной окиси углерода; 0,454 и 0,0922 — стехиометрические коэффициенты из уравнения (4).

Вступило в реакцию:

$$1) V_{\text{CO}} = 450 \cdot 0,83 = 374 \text{ нм}^3;$$

$$2) V_{\text{H}_2} = 450 \cdot 0,83 \cdot 0,74 = 276 \text{ нм}^3.$$

Для нахождения состава остаточного газа первой ступени составляем баланс по газу (табл. 131).

Таблица 131

Газовый баланс первой ступени синтеза

Компоненты	Исходный газ		Вступило в реак- цию, нм^3	Образовалось в результате реакции, нм^3	Остаточный газ	
	объемн. %	нм^3			нм^3	объемн. %
CO	45,0	450	374	—	76,0	14,14
H ₂	45,0	450	276	—	174,0	32,38
CO ₂	1,8	18	—	169,6	187,6	34,90
CH ₄	4,3	43	—	15,5	58,5	10,88
N ₂	3,9	39	—	—	39,0	7,25
C ₂ H ₆	—	—	—	2,46	2,46	0,45
Всего	100	1000	650	—	537,36	100

Остаточный газ после первой ступени синтеза содержит более 50% балласта, и если его направить на вторую ступень, то процесс синтеза будет в значительной степени заторможен. Поэтому с целью уменьшения количества балласта целесообразно произвести очистку газа от углекислоты, отмыв ее (до остаточного содержания — 4%) водой под давлением 10 ат.

Расчет состава остаточного газа после его отмывки от углекислоты (приближенный)

В 100 нм^3 остаточного газа содержится 34,9 нм^3 CO₂ и 65,1 нм^3 остальных компонентов. После отмывки 100 нм^3 остаточного газа в нем будет содержаться a нм^3 CO₂ и 65,1 нм^3 остальных компонентов. Объем неотмытой части углекислоты a определяется из следующей пропорции:

$$\frac{65,1 + a}{a} = \frac{100}{4},$$

откуда $a = 2,71 \text{ нм}^3$.

Следовательно, из 100 нм^3 отмываемого газа остается $65,1 + 2,71 = 67,81 \text{ нм}^3$ отмываемого газа, т. е. 67,81%.

Таблица 132

Состав отмываемого газа

Наименование	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₆	O ₂	Σ
Объемн. %	20,85	47,74	4,00	16,05	10,69	0,67	—	100
нм^3	76,0	174,0	14,44	58,5	39,0	2,46	—	364,4

С учетом воздуха, перешедшего из воды

Объемн. %	20,72	47,43	3,94	15,95	11,15	0,67	0,14	100
нм^3	76,0	174,0	14,44	58,5	40,89	2,46	0,51	366,8

В нашем примере из $537,36 \text{ н.м}^3$ получится $\frac{537,36 \cdot 67,81}{100} = 364,4 \text{ н.м}^3$ отмытого газа, а с учетом воздуха, перешедшего из воды в процессе отмывки газа, — $366,8 \text{ н.м}^3$.

Далее рассчитываем состав отмытого газа, данные по которому сведены в табл. 132.

Расчет необходимого количества газа, добавляемого к отмытому от CO_2 остаточному газу первой ступени

К остаточному газу первой ступени перед его поступлением на вторую ступень синтеза производится добавка (подпитка) окиси углерода или газа, богатого окисью углерода, с целью получения соотношения $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$. Принимаем следующий состав газа, поступающего на подпитку:

$$\begin{aligned}\text{CO} &= 63,54\%; \text{CO}_2 = 2,32\%; \text{H}_2 = 32,48\%; \\ \text{CH}_4 &= 0,63\%; \text{N}_2 = 1,03\%.\end{aligned}$$

Необходимое количество добавки на 100 н.м^3 отмытого газа определяется из следующего равенства (см. табл. 132):

$$20,72 + 0,635 x = 47,43 + 0,325 x,$$

откуда $x = 86,16 \text{ н.м}^3$ на 100 н.м^3 отмытого газа.

Для $366,8 \text{ н.м}^3$ отмытого газа потребуется добавка

$$\frac{86,16 \times 366,8}{100} = 316 \text{ н.м}^3.$$

Путем соответствующих расчетов можно определить состав газа, поступающего на вторую ступень синтеза. Этот состав газа приведен в табл. 133.

Таблица 133
Состав газа второй ступени синтеза

Компоненты	Остаточный газ первой ступени		Добавляемый газ (подпитка)		Исходный газ второй ступени	
	н.м ³	%	н.м ³	%	н.м ³	%
CO	76,0	20,72	200,8	63,54	276,8	40,54
H ₂	174,0	47,43	102,6	32,48	276,6	40,51
CO ₂	14,44	3,94	7,3	2,32	21,74	3,18
CH ₄	58,5	15,95	2,0	0,63	60,5	8,86
C ₂ H ₆	2,46	0,67	—	—	2,46	0,36
N ₂	40,89	11,15	3,3	1,03	44,19	6,47
O ₂	0,51	0,14	—	—	0,51	0,08
Итого	366,8	100	316	100	682,8	100

Вторая ступень синтеза

Введение абсорбции и отмывки между ступенями позволяет для расчета второй ступени принять фракционный состав продуктов синтеза и соотношение $\text{CO} : \text{H}_2$ в использованном газе по исходным данным первой ступени. Учитывая несколько большее содержание балласта в исходном газе второй ступени по сравнению с газом, поступающим на первую ступень, глубину использования окиси углерода принимаем равной 76%.

Отсюда суммарный выход углеводородов со второй ступени синтеза составит $201,3 \times 0,76 \times 0,705 * \times 0,6828 = 73,6 \text{ г/нм}^3$ (в расчете на исходный газ первой ступени).

Выходы отдельных продуктов синтеза с каждой ступени, также суммарные выходы на $1000 \text{ нм}^3 (\text{CO} + \text{H}_2)$, введенных в реакцию, приводятся в табл. 134.

Таблица 134

Выходы продуктов синтеза с первой и второй ступеней

Компоненты	Первая ступень	Вторая ступень	кг на 1000 нм ³ (CO + H ₂), введенных в реакцию
	кг на 1000 нм ³ газа первой ступени		
C ₁	11,1	6,25	14,45
C ₂	3,3	1,87	4,30
C ₃	15,60	8,72	20,20
C ₄	15,60	8,72	20,20
Бензин	36,7	20,6	47,55
Масло	15,5	8,72	20,18
Парафиновый гач	14,4	8,09	18,70
Твердый парафин	12,2	6,83	15,85
Спирты	6,6	3,75	8,60
Итого	131,0	73,6	170,03

Газовый баланс второй ступени синтеза

В результате процесса синтеза образовались:

- 1) $V_{\text{CO}_2} = 276,8 \cdot 0,76 \cdot 0,454 = 95,5 \text{ нм}^3$;
- 2) $V_{\text{H}_2\text{O}} = 276,8 \cdot 0,76 \cdot 0,0922 = 19,4 \text{ нм}^3$;
- 3) $V_{\text{CH}_4} = 6,25 \cdot \frac{22,4}{16} = 8,75 \text{ нм}^3$;
- 4) $V_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1,87 \cdot \frac{22,4}{30} = 1,4 \text{ нм}^3$.

Вступило в реакцию:

- 1) $V_{\text{CO}} = 276,8 \cdot 0,76 = 210,37 \text{ нм}^3$;
- 2) $V_{\text{H}_2} = 276,8 \cdot 0,76 \cdot 0,74 = 155,6 \text{ нм}^3$.

* Содержание идеального газа.

Для определения состава остаточного газа второй ступени составляем газовый баланс (табл. 135).

Таблица 135

Газовый баланс второй ступени

Компоненты	Исходный газ второй ступени, нм^3	Вступило в реакцию, нм^3	Образовалось, нм^3	Остаточный газ второй ступени	
				нм^3	% объемн.
CO	276,8	210,37	—	66,43	15,72
H ₂	276,6	155,60	—	121,00	28,64
CO ₂	21,74	—	95,50	117,24	27,75
CH ₄	60,5	—	8,75	69,25	16,39
C ₂ H ₆	2,46	—	1,40	3,86	0,92
N ₂	44,19	—	—	44,19	10,46
O ₂	0,51	—	—	0,51	0,12
Итого	682,8	365,97	105,65	422,48	100

Расчет суммарной степени превращения окиси углерода

Суммарная степень превращения окиси углерода за обе ступени синтеза может быть определена, исходя из материального баланса по окиси углерода.

Приход окиси углерода:

1) из исходного газа первой ступени	450,0 нм^3
2) из добавки газа перед второй ступенью	200,8 нм^3
Итого	650,8 нм^3

Расход окиси углерода на реакцию синтеза:

1) в первой ступени синтеза	374,00 нм^3
2) во второй ступени синтеза	210,37 нм^3
Итого	584,37 нм^3

Отсюда суммарное превращение окиси углерода составляет

$$\frac{584,37 \times 100}{650,8} = 89,8\%.$$

Конденсация и улавливание продуктов синтеза

Конденсация. Принимаем, что фракция, кипящая выше 450°, конденсируется в парафиноотделителях на 100%. Фракции, кипящие до 180°, 180—320° и 320—450°, конденсируются в нейтрализаторах и конденсаторах: первая на 10%, а вторая и третья

на 100%. Тогда в первой и второй ступенях синтеза будут сконденсированы продукты в количествах, приведенных в табл. 136.

Таблица 136

Результаты конденсации продуктов синтеза в первой и второй ступенях процесса

(кг на весь поданный газ, т. е. 1316 нм³)

Продукты	Первая ступень	Вторая ступень	Первая + вторая ступени
Твердый парафин (н. к. 450°) в парафиноотделителях	12,20	6,88	19,08
Парафиновый гач (320—450°) (горячая ступень нейтрализаторов)	14,40	8,09	22,49
Масло (180—320°) (холодная ступень нейтрализаторов)	15,50	8,72	24,22
Бензин (к. к.—180°) (холодная ступень нейтрализаторов)	3,67	2,06	5,73
Всего конденсируется в холодной ступени	19,17	10,78	29,95
Итого	45,77	25,75	71,52

Абсорбция ведется получаемым при синтезе маслом, кипящим в пределах 200—230°, под давлением 10 ат; после абсорбции масло поступает на регенерацию (десорбцию) и снова возвращается в цикл.

При абсорбции маслом на основе предварительных расчетов принимаем, что фракция С₃ абсорбируется на 60%, фракция С₄ на 98%, а газовый бензин (фракция до 150°) на 100%. Тогда полученные результаты можно представить данными, приведенными в табл. 137.

Таблица 137

Примерное распределение углеводородов в процессе сорбции-десорбции

(кг на весь поданный газ, т. е. 1316 нм³)

Продукты	Поступает на абсорбцию		Улавливается сорбентом и выделяется при десорбции			Потери с остаточным газом		
	первая ступень	вторая ступень	первая ступень	вторая ступень	всего	первая ступень	вторая ступень	всего
Фракция С ₃	15,6	14,97	9,35	8,98	18,33	6,25	5,99	12,24
Фракция С ₄	15,6	9,02	15,30	8,84	24,14	0,3	0,18	0,48
Фракция от С ₅ и выше	33,03	18,54	33,03	18,54	51,57	—	—	—

Из табл. 137 следует, что общее количество фракции до 150°, поступающее на переработку с двух ступеней синтеза, составляет 51,57 кг, а пропан-бутановой фракции 42,47 кг.

Пропан-бутановая фракция содержит около 40% алкенов, или 16,99 кг на 1000 нм³ газа. При полимеризации алкенов над фосфорным катализатором принимаем выход полимеризата около 88%, что составит 14,95 кг (остаток 16,99 — 14,95 = 2,04 кг присоединяется к C₃ + C₄). Из полимеризата в количестве 14,95 кг получается бензина около 90%, т. е. 13,46 кг, и высококипящих полимеров около 10%, т. е. 1,49 кг (присоединяются к маслу).

Остальная пропан-бутановая фракция используется для производства жидких газов: 42,47 — 16,99 = 25,48 кг.

При составлении расчетов заводские потери в процессе синтеза и при переработке отдельных продуктов синтеза не учитывались. Примерный материальный баланс синтеза и переработки продуктов приводится в табл. 138.

Таблица 138

Примерный материальный баланс синтеза из СО и Н₂ и переработки продуктов синтеза

Продукты	нм ³	кг/нм ³	кг
Приход			
Исходный газ первой ступени . .	1000	0,717	717,0
Подпитка перед второй ступенью	316	0,886	280,0
Итого . . .	—	—	997,0
Расход			
Остаточный газ после второй ступени	422,5	1,028	434,3
Жидкие газы (C ₃ + C ₄), включая остаток при полимеризации	—	—	27,52
Бензин до 180° (5,73+51,57+19,46)	—	—	70,76
Масло до 320° (+полимеры) . . .	—	—	25,71
Парафиновый гач (320—450°) . . .	—	—	22,49
Твердый парафин (н. к. 450°) . .	—	—	19,08
Спирты	—	—	10,35
Реакционная вода	—	—	43,20
Отмытая углекислота	173,16	1,965	399,9
Потери и невязки	—	—	3,69
Итого . . .	—	—	997,0

ЛИТЕРАТУРА

1. Башкиров А. Н., Крюков Ю. Б., Коган Ю. Б. Доклады АН СССР, 67, 1029, 1949.
2. Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н. Труды Института нефти АН СССР, т. II, 92, 1952.
3. Kainer F. Kohlenwasserstoff—Synthese nach Fischer-Tropsch, 193—203, 1950.
4. Kölbel H., Engelhardt F. Chem. Ing. Technik, 22, 97, 1950; Erdöl u. Kohle, 2, 52, 1949; 3, 529, 1950.
5. Kölbel H. и др. Chem. Ing. Technik, № 7, 1953; № 8, 183, 1951.
6. Tramm H. Erdöl u. Kohle, 5, № 1, 10, 1952; Chem. Ing. Technik, № 5, 237, 1952.
7. Hall C. Gas World, Coking Sect., т. 139, № 3629, 49, 1954.

ГЛАВА XXIV

СИНТЕЗ-ГАЗ И ЕГО ОЧИСТКА (КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ)

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА

В большинстве случаев основой для получения синтез-газа является водяной газ. Синтез-газ отличается от водяного газа лишь определенным соотношением между количеством 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 в промышленности синтеза на кобальтовом катализаторе). Поэтому, чтобы водяной газ превратить 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 метансодержащие газы.

Таким образом, возник ряд различных способов производства синтез-газа. Классификация этих способов может быть произведена по разным признакам.

По характеру исходного сырья различают: 1) способы производства синтез-газа из твердого топлива, 2) способы производства синтез-газа из углеводородных газов.

Первую группу способов можно в свою очередь подразделить по видам используемого топлива (кокс и антрацит, камен-

ные и бурые угли, полукокс), либо по размерности его (кусковое топливо, мелкозернистое топливо, брикеты), либо по технологическому признаку. В последнем случае в зависимости от того, каким путем возмещается тепло, необходимое для протекания эндотермических реакций газообразования, рассматриваемую группу способов можно подразделить на следующие три группы.

А. Способы газификации топлива в газогенераторах, при которых тепловой баланс процесса замыкается за счет экзотермической реакции полного (до углекислоты) сгорания части углевода топлива.

Б. Способы производства синтез-газа в печах с внешним обогревом, когда необходимое для процесса тепло подводится через стенку печи горячими продуктами сгорания обычного генераторного газа.

В. Способы производства синтез-газа в печах с внутренним обогревом, когда необходимое тепло подводится циркулирующим, предварительно нагретым газообразным теплоносителем.

Наконец, способы группы А можно подразделить на: а) способы газификации в газогенераторах периодического действия при чередующихся циклах подачи воздуха и водяного пара; б) способы газификации в непрерывном процессе с применением парокислородного дутья. В этом случае процесс газификации твердого топлива может осуществляться: 1) в «неподвижном» слое, 2) в «кипящем» слое, 3) во взвешенном состоянии, 4) с выпуском жидких шлаков, 5) под высоким давлением.

В рамках настоящего учебного пособия, которое ограничено известным объемом, перечисленные выше способы производства синтез-газа не рассматриваются (как не рассматриваются детально и методы очистки газа), так что для ознакомления с этими вопросами необходимо использовать соответствующую учебную и специальную литературу.

ОЧИСТКА СИНТЕЗ-ГАЗА

Ранее 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, которая состоит из очистки его от механических примесей и смол, очистки от минеральных сернистых соединений и, наконец, тонкой очистки (от жидких углеводородов и органических сернистых соединений).

Очистка от механических примесей и смол

На большинстве действующих заводов необходимая очистка синтез-газа от механических примесей и смол производится при помощи дезинтеграторов и электрофильтров.

Дезинтегратор — высокопроизводительный динамический газопромыватель, в котором сочетается действие центробежной силы с мокрым осаждением и создается дополнительный напор для дальнейшего транспорта газа.

Производительность дезинтегратора составляет 40—60 тыс. $\text{м}^3/\text{час}$ газа; развиваемый напор 150—250 мм вод. ст., расход промывочной воды 0,5—0,85 $\text{л}/\text{м}^3$ газа, расход энергии 5—6 $\text{квт}\cdot\text{ч}$ на 1000 м^3 газа. Содержание механических примесей в газе после дезинтегратора 0,02—0,04 $\text{г}/\text{м}^3$. Окончательная очистка газа от механических примесей производится в электрофильтрах.

На действующих заводах синтеза бензина преимущественное распространение получили пластинчатые электрофильтры с вертикальным или с горизонтальным движением газа через электрическое поле.

Производительность электрофильтра в среднем 12—15 тыс. $\text{м}^3/\text{час}$ газа. Соответствующие этой производительности размеры электрофильтра: сечение в активной части камеры $3 \times 2,25 \text{ м}^2$, протяженность электрического поля около 3 м. Напряжение электрического поля 50—60 кВ. Сила тока 70 мА. Расход электроэнергии 0,5—0,9 $\text{квт}\cdot\text{ч}$ на 1000 м^3 газа. Скорость газа в электрическом поле 0,5—0,7 $\text{м}/\text{сек}$. Содержание взвешенных частиц в газе после электрофильтра 0,001 $\text{г}/\text{м}^3$ и ниже.

Очищенный от пыли и смол синтез-газ направляется на очистку от сероводорода.

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 пропускания 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 характеризуются непрерывностью процесса. Установки более производительны и компактны; снижаются размеры капитальных, а также эксплуатационных затрат. Но качество газоочистки при мокром процессе обычно ниже, чем при сухом, и требуемая полнота извлечения серы 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.

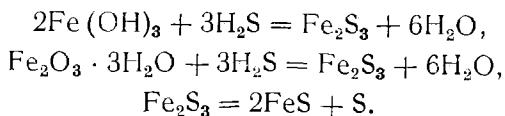
Способы мокрой газоочистки подразделяются в основном на три группы. К первой относится процесс очистки газа от сероводорода без утилизации серы. Этот процесс характеризуется регенерацией отработанного раствора воздухом низкого давления с выбросом в атмосферу разбавленного сероводорода. Из-за существенных 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 . Наиболее распространенным способом этой группы является мышьяково-содовый способ газоочистки.

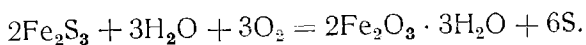
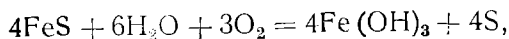
Очистка при помощи твердых газоочистных масс, содержащих гидрат окиси железа

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 загруженную в газоочистные башни (или ящики) 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 превращается 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.

Примерный состав массы из отходов алюминиевого производства 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%. Производительность очистного блока из четырех последовательно соединенных газоочистных башен диаметром 11 м и высотой 10 м составляет 50 тыс. м³ газа в час. Количество очистной массы в каждой башне 600 т. Для осуществления одновременно с очисткой газа регенерации очистной массы кочищаемому газу добавляется воздух с тем, чтобы содержание кислорода в газе было 0,3—0,4%.

Отработанная очистная масса с содержанием до 40% серы обычно направляется на сернокислотные заводы в качестве сырья для производства серной кислоты. Содержание сероводорода в газе после очистки 0,001—0,004 г/м³.

Достоинствами этого способа являются почти полное извлечение сероводорода из газа и простота технологического процесса.

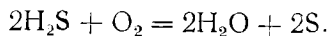
К недостаткам способа относятся периодичность процесса и сравнительная громоздкость сооружений, большие размеры которых необходимы из-за малой скорости реакций в данных условиях. Это в свою очередь вызывает повышенные капитальные затраты и большой расход металла. К недостаткам способа относится также 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 (0,3—0,4%). Увеличенное содержание H_2S в газе усложняет процесс. Поэтому при повышенном содержании сероводорода в исходном синтез-газе данный способ очистки целесообразно комбинировать с более производительным процессом мокрой очистки.

Очистка газа активированным углем

Способ основан на свойстве активированных углей адсорбировать сероводород и каталитически воздействовать на его окисление кислородом воздуха до элементарной серы.

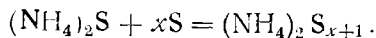
Соответственно этому при пропускании подлежащего очистке газа в смеси с необходимым количеством воздуха через слой активированного угля содержащийся в газе сероводород поглощается развитой поверхностью угля и взаимодействует с кислородом воздуха по реакции



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.

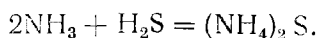
Регенерация угля производится обработкой его раствором сульфида аммония. Последний экстрагирует серу из пор угля, причем образуются полисульфиды



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

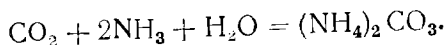


Сера, выпадающая при нагреве полисульфидного раствора, в зависимости от температурных условий нагрева либо плавится и выпускается в изложницы, либо выделяется в виде грубокристаллического осадка, подвергаемого в дальнейшем фильтрации и промывке.

Регенерированный уголь после извлечения адсорбированной серы и обработки паром (для удаления остатков растворителя) снова включается в цикл газоочистки.

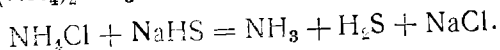
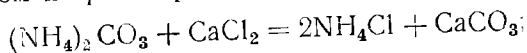
Регенерированный из полисульфидов раствор сернистого аммония снова употребляется для регенерации угля.

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 шлам идет в отвал.

В результате очистки газа активированным углем 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 в основном применим для малосернистого газа.

К числу недостатков данного способа следует также отнести значительные первоначальные затраты на активированный уголь. Преимуществами активированного угля по сравнению с обычной 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 металло-вложений в установку.

Очистка алкацидными и этаноламиновыми растворами

Алкацидный и этаноламиновый способы очистки газа от серы так же, как и им подобные — фенолятный, вакуум-поташный, фосфатный и др., основаны на использовании обратимой реакции согласно схеме: $\text{поглотитель} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$, где *A* и *B* — продукты реакции, остающиеся в отработанном растворе.

При низких температурах реакция идет слева направо. Этот процесс происходит в абсорбционной колонне, и здесь при промывке газа происходит поглощение раствором содержащегося в газе сероводорода.

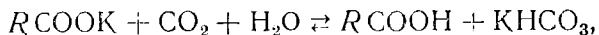
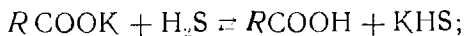
При повышенной температуре реакция протекает в обратном направлении — справа налево. Такие условия создаются в десорбционной колонне, и этим достигается регенерация раствора.

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 солей аминокислот, а именно: раствор диметиламиноуксуснокислого калия $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{COOK}$ и раствор альфа-ометиламинопропионовокислого калия $\text{CH}_3\text{CHNH}(\text{CH}_3)\text{COOK}$. Первый из этих растворов носит условное название алкацид марки «Д» или «ДИК», второй — условное название алкацид марки «М».

Процесс взаимодействия данных растворов с очищаемым газом довольно сложен, но схематически может быть представлен следующими уравнениями:

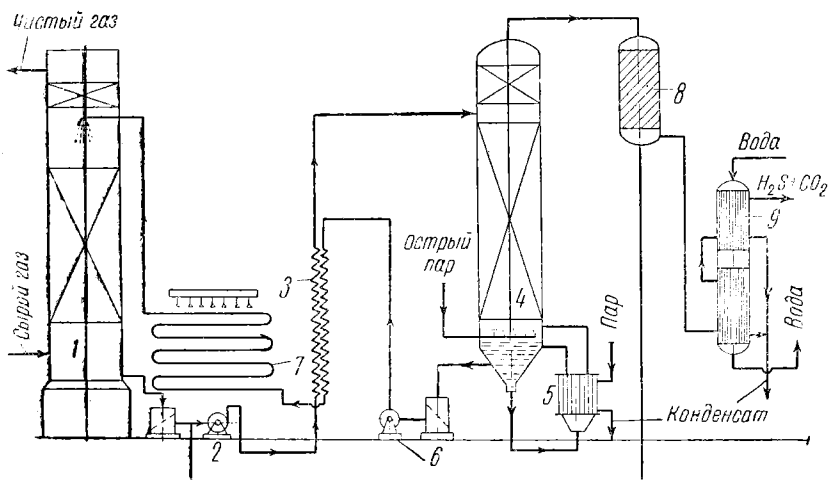


где *R* — $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$ — при применении алкацида „Д“ и $\text{CH}_3\text{CHNH}(\text{CH}_3)$ — при применении алкацида „М“.

Как видно, оба раствора способны поглощать из газа и сероводород и углекислоту. Но при почти одинаковой скорости сорбции сероводорода скорость сорбции углекислоты раствором «Д» гораздо меньше, чем раствором «М». Благодаря этому

представляется возможность использовать раствор «Д» в качестве селективного поглотителя H_2S в присутствии CO_2 и осуществлять очистку газа либо только от сероводорода (раствором марки «Д»), либо совместно от сероводорода и углекислоты (раствором марки «М»), либо раздельным 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 совме-



Фиг. 84. Схема установки алкацидной очистки газа.

1 — абсорбер; 2 — насос; 3 — теплообменник; 4 — десорбер; 5 — кипятильник; 6 — насос; 7 — холодильник; 8 — каплеотделитель; 9 — конденсатор.

стное поглощение H_2S и CO_2 не практикуется в противоположность селективному поглощению H_2S или раздельному 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 очищаемом газе. Поэтому газ перед очисткой алкацидом пропускают через предварительный циановый промыватель, т. е. скруббер, через который циркулирует 15 %-ный раствор поташа. Расход поташа ничтожно мал и вызывается в основном механическими потерями.

На фиг. 84 изображена примерная технологическая схема алкацидной установки для очистки газа от сероводорода.

Пройдя циановый промыватель (а в некоторых случаях и без этого), газ с температурой 20—30° поступает в абсорбер 1, пред-

ставляющий собой колпачковую колонну или скруббер с насадкой из керамических колец. В абсорбере в противотоке поднимающемуся снизу вверх газу движется сверху вниз холодный поглотительный алкацидный раствор «Д», поглощающий сероводород из газа.

В самой верхней части абсорбера расположен слой 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 85—90° отработанный раствор поступает в десорбер 4. Последний в основном подобен абсорберу, но большего размера и имеет коническое днище, а иногда расширенную верхнюю часть.

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° обратно в абсорбер 1, замыкая цикл.

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.

Ввиду значительных коррозионных свойств нагретых растворов алкацидов вся горячая аппаратура установки выполняется из

алюминия, хромоникелевой стали или с соответствующей футеровкой.

При одноступенчатой очистке газа содержание сероводорода в очищенном газе 0,15—0,25 %, а после двухступенчатой — 0,01 %. 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 раствором марки «Д» при исходном содержании сероводорода в газе 1 % выражаются следующими цифрами на 1000 м³ очищаемого газа.

Показатели	Первая ступень	Вторая ступень	Всего
По пару, т	0,26—0,3	0,28—0,4	0,54—0,7
По электроэнергии, кВт-ч	3,0	3,0	6,0
По алкацидному раствору, л	0,125	0,125	0,25
По воде, м ³	5,7	11,0	16,7

Интенсивность орошения газа 2,5—3,5 л/м³ газа на каждой ступени.

Способ алкацидной очистки нашел широкое распространение. Однако при существенных достоинствах он обладает также значительными недостатками, выражающимися в основном сложностью изготовления, высокой стоимостью и коррозионными свойствами алкацидных растворов.

По технологической схеме установки, аппаратурному 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.

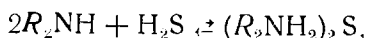
Наибольшей поглотительной способностью по отношению к H_2S (и к CO_2) обладает моноэтаноламин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, наименьшей — триэтаноламин $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, но моноэтаноламин более летуч, легко проникает через малейшие неплотности аппаратуры, обладает повышенной склонностью уноситься с газом. Триэтаноламин имеет гораздо более низкую упругость паров, и его потери в процессе значительно меньше.

В промежуточном положении находится диэтаноламин $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, который и получил преимущественное применение.

При наличии в газе углекислоты происходит также и ее связывание с образованием бикарбоната.

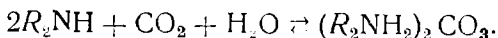
Иногда в практике газоочистки применяются смеси этаноламинов с преобладанием того или иного из них в зависимости от конкретных условий.

Обратимая реакция взаимодействия между сероводородом и диэтаноламином выражается уравнением



где $R - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

При наличии в газе углекислоты происходит также и ее связывание:



Указанные реакции идут слева направо при температуре 25—40° и справа налево при температуре 105° и выше (т. е. при кипячении отработанного раствора).

Как при алкацидном, так и при данном способе необходимо предварительное удаление из газа кислот более сильных, чем сероводород и углекислота, — цианистоводородной, сернистого ангидрида. Кроме того, крайне неблагоприятно наличие в очищаемом газе свободного кислорода, поскольку последний, вызывая окисление и полимеризацию этаноламинов, приводит раствор в негодность.

Этаноламиновые растворы при обычных условиях не действуют на железо. Однако при высоких температурах регенерации (от 105 и выше) наблюдается коррозия в нижней части десорбционной колонны и в трубках кипятильника. Значительную коррозию вызывает выделяющаяся в колонне смесь паров и сероводорода. Поэтому десорбционная колонна, особенно в нижней и верхней части, а также кипятильник и конденсатор выполняются со специальным коррозионно-устойчивым покрытием или из нержавеющей стали.

Содержание сероводорода в очищенном газе составляет 0,01—0,015 г/лм³.

Основным преимуществом этаноламинового способа перед алкацидным является меньшая сложность изготовления поглощающего раствора, а основным недостатком — совместное поглощение сероводорода и углекислоты, что при большом содержании углекислоты затрудняет последующую переработку сероводорода в элементарную серу. Однако следует заметить, что установлена возможность вести процесс очистки газа от сероводорода этаноламиновым раствором более или менее избирательно.

Общими недостатками обоих рассматриваемых способов являются: а) некоторая 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).

Очистка газа мышьяково-содовым раствором

Когда содержание сероводорода в полученном синтез-газе превышает 0,3—0,4 % объемн. и непосредственное применение способов сухой очистки затруднено, можно предварительно очистить газ от основных количеств H_2S также и мышьяково-содовым способом.

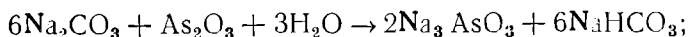
Существенным преимуществом данного способа по сравнению с рассмотренными способами мокрой газоочистки являются доступность и простота приготовления поглотительного рабочего раствора.

Исходным сырьем для этого служат белый мышьяк и кальцинированная сода. Поскольку расход мышьяка весьма незначителен, стоимость его не имеет практического значения.

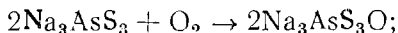
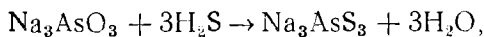
Весь процесс приготовления рабочего раствора сводится по существу к растворению мышьяка в растворе соды. Дальнейшее так называемое «созревание» раствора происходит само по себе непосредственно в процессе газоочистки, при контакте раствора с сероводородом очищаемого газа в скрубберах и с кислородом воздуха в регенераторах.

Химизм процесса характеризуется следующими реакциями:

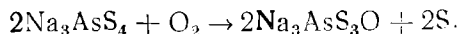
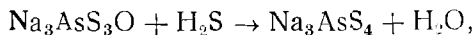
а) этап растворения реагентов



б) этап «созревания» раствора

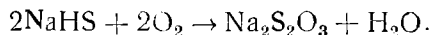
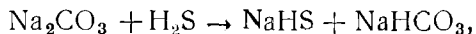


в) этап нормальной работы



Кроме серы, 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



Основные показатели процесса очистки мышьяково-содовым раствором 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 пятияводного 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, на что 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.

ТОНКАЯ ОЧИСТКА

По данным отдельных заводов, в синтез-газе, полученном непосредственно из угля в печах с внутренним или внешним обогревом, содержится жидких углеводородов от 0,14 до 0,25 г/нм³ газа и более. 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 активированным углем, размещаемая между

установками грубой и тонкой очистки от сернистых соединений.

При высоком содержании жидких углеводородов ($7\text{--}10 \text{ г/м}^3$) рекомендуется предварительная масляная промывка газа от жидких углеводородов до содержания их $0,8\text{--}1,0 \text{ г/м}^3$ газа, а затем уже доочистка активированным углем.

Одновременно с удалением жидких продуктов происходит частичное удаление и органических сернистых соединений. Окончательное их удаление производится поглотительными массами.

Удаление органических сернистых соединений, по данным Я. Д. Зельвенского, наблюдается при различных процессах очистки газа и колеблется в зависимости от газа и применяемого метода от 12 до 82 %. Так, например, при очистке газа моноэтаноламинами из газа удаляется 27 %, а мышьяково-содовым раствором 12—14 % органических сернистых соединений.

Также наблюдается разрушение органических сернистых соединений и при конверсии. Например, в процессах каталитической конверсии окиси углерода разлагается до 90—98 % органических сернистых соединений. Чем выше степень конверсии окиси углерода, тем полнее проходит попутный процесс разложения органических сернистых соединений.

Наличие сероводорода в исходном газе до конверсии снижает степень разложения органических сернистых соединений. Так, например, при содержании сероводорода в газе до конверсии $1,3\text{--}1,8 \text{ г/м}^3$ 93 % органических сернистых соединений разлагаются, а при содержании сероводорода $0,1\text{--}0,5 \text{ г/м}^3$ разложение увеличивается до 97 %. Поэтому предварительная очистка газа от сероводорода в этом случае является необходимой.

Хотя некоторое количество органических сернистых соединений и удаляется при очистке газа от минеральных сернистых соединений, все же не удается очистить его до требуемых норм ($0,1\text{--}0,2 \text{ г}$ серы на 100 м^3 газа), если не применять специальные дополнительные методы очистки.

В синтез-газе могут находиться следующие органические сернистые соединения: CS_2 — сероуглерод, COS — сероокись углерода, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ — тиофен, RSH — тиоспирты (например, метилмеркаптан), RSR — тиоэфиры (например, диметилсульфид), CS — моносульфид углерода, C_3S_2 — персульфид углерода.

В зависимости от содержания серы в исходном топливе 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. 139).

В зависимости от сырья и условий газификации в этих органических сернистых соединениях содержится 10—60 % CS_2 и 90—40 % COS . Тиоспирты, сульфиды и тиофен в водяном газе не обнаружены.

Таблица 139
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.

Невысокое содержание органических соединений наблюдается в нефтепромысловых газах. В отдельных образцах газов одного из нефтепромыслов содержание органической серы колебалось от 20 до 30 мг/м^3 ; в газах, отобранных с другого нефтепромысла, содержание серы составляло 3—6 мг/м^3 . Наиболее вероятными соединениями здесь, повидимому, являются метил и этилмеркаптаны и, возможно, диметилсульфид.

Для очистки от органических сернистых соединений синтез-газа, получаемого на базе водяного газа, в промышленности обычно применяется масса, приготовленная из красного шлама (отходы алюминиевого производства).

Масса готовится путем обработки содой красного шлама (влажностью 55%). Сода добавляется в количестве 15 или 30% от веса шлама. Масса с большим содержанием соды менее пориста, но обладает большей механической прочностью и большей степенью насыщения серой. Обычно в барабан-смеситель загружается красный шлам, к нему добавляется 30% соды, немного воды и оборотная мелочь. Вся смесь перемешивается и выдается в виде тестообразной массы с влажностью 38% на специальные сита, где продавливается в виде колбасок. Последние поступают в сушилку, где подсушиваются до влажности около 6%, после чего масса поступает на вибрационные сита; фракция крупнее 15 мм измельчается и вновь просеивается через отдельное сито, фракция 15—5 мм является готовой продукцией, а фракция < 5 мм возвращается в барабан-смеситель для приготовления свежей массы.

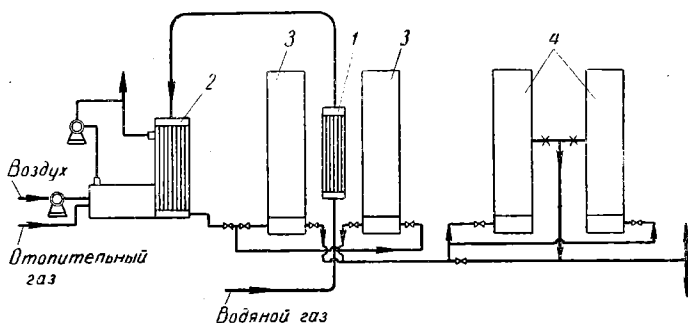
Масса применяется в форме зерен размером 5—15 мм, насыпной вес ее 0,71—0,73 кг/л . Примерный анализ сероочистной массы таков: Fe_2O_3 — 41—44%; Na_2CO_3 — 30%; Al_2O_3 — 1,8%; SiO_2 — 2,6%, CaO — 2,0—2,5%, TiO_2 — 3,4%; прочие — 17,45%.

Масса начинает работать при 120°. По мере ее отработки температуру постепенно повышают. Верхний температурный пре-

дел работы массы $250\text{--}260^\circ$. Не рекомендуется сразу поднимать температуру до 250° , так как лучшие показатели дает постепенное повышение температуры. Масса работает при объемной скорости ~ 150 в присутствии $0,1\text{--}0,3\%$ кислорода и паров воды. Кислород в виде воздуха добавляется перед грубой очисткой. Насыщение массы серой доходит до $6\text{--}9\%$.

Отработанная масса не подвергается регенерации, а после выгрузки может быть использована для очистки газа от сероводорода.

Синтез-газ по выходе из башен очистки от минеральных сернистых соединений поступает на очистку активированным углем (в случае наличия в газе конденсата), а затем в башен-



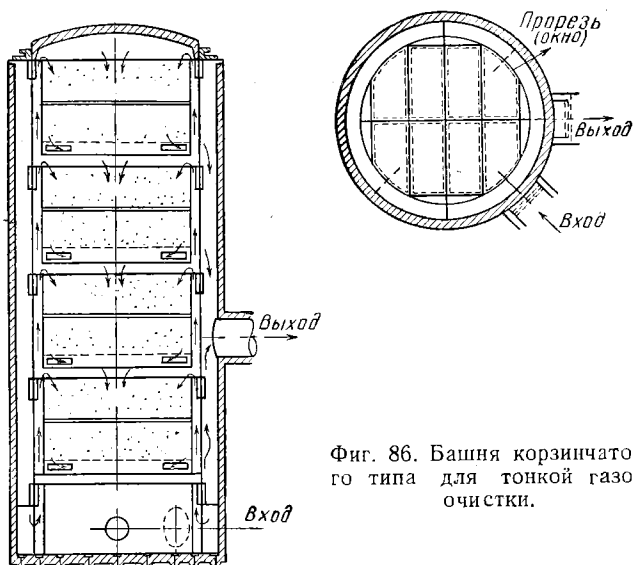
Фиг. 85. Принципиальная схема тонкой сероочистки.

ные очистители тонкой очистки, располагаемые блоками. В состав каждого блока входят газоподогреватель, теплообменник и две включенные последовательно башни.

Газ последовательно проходит теплообменник 1, трубчатый огневой газоподогреватель 2, где нагревается до требуемой по условиям очистки температуры (фиг. 85). На некоторых заводах теплообменники отключены; в этом случае газ, пройдя только подогреватель, последовательно проходит две сероочистные башни 3. На отдельных заводах предусмотрена дополнительная очистка через третью башню 4 с целью достижения полной очистки. После того как температура в первой башне достигнет $250\text{--}260^\circ$ и масса перестает поглощать органическую серу, башню отключают. Вторая башня теперь оказывается по ходу газа первой, к ней затем подключается вторая башня со свежей массой. Сероочистная масса первой башни уже поглощала серу, поэтому температура в первой башне несколько выше, чем во второй. Объемная скорость по газу, считая на массу, загруженную в обе башни, составляет $100\text{--}150$ объем/объем массы в час, а линейная скорость газа около $0,1$ м/сек.

Пропускная способность блока из двух башен 15 000—20 000 $\text{м}^3/\text{час}$ газа.

Третья ступень очистки газа, имеющаяся на некоторых заводах для гарантии полноты удаления органической серы, состоит из одной или двух параллельно работающих башен на 3—5 агрегатов основной очистки. Третья ступень работает на более высоких объемных скоростях, и срок службы массы в ней ввиду малого содержания серы в газе достигает значительного времени.



Фиг. 86. Башня корзинчатого типа для тонкой газоочистки.

Как показывают заводские наблюдения, в первой башне обычно поглощается от 50 до 75%, а во второй башне от 48 до 24% от всей серы, содержащейся в газе.

Для тонкой очистки применяются сероочистные башни двух типов: 1) корзинчатые и 2) из концентрических перфорированных цилиндров. В каждую корзину загружают около 10,5—11,5 т массы, а в башню около 40—45 т очистной массы.

Высота башни корзинчатого типа 10,6 м, диаметр 4,2 м. В башне (фиг. 86) имеются четыре опирающиеся 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 при помощи крана. Этим же путем происходит и выгрузка корзин 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°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшулер 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. Тау А. Химическая техника, спец. выпуск журнала «Германская техника», I, 1940.
6. Шишаков Н. В. Основы производства горючих газов, Госэнергоиздат, 1948.
7. Авдеева А. В. ЖХП, № 9, 266, 1949.
8. Зарембо К. С. и Нусинов Г. О. Очистка, осушка и одоризация природных газов, Гостоптехиздат, 1947.
9. Cotton E., Nat. Pet. News, т. 38, № 23, секция 2, р. 425, 1946.
10. Зельвенский Я. Д. ЖХП, 8, 230, 1949; 7, 209, 1951.
11. Егоров Н. Н., Дмитриев М. М. и Зыков Д. Д. Очистка от серы коксового и других горючих газов, Металлургиздат, 1950.

ГЛАВА XXV

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

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. 140.

Суммарная теплота процесса может доходить до 600 ккал/м³ газа или 33 500 ккал/м³ контактного объема.

Таблица 140

Теплота образования алканов и алкенов

Углеводороды	Теплота образования, ккал/г-моль	Углеводороды	Теплота образования, ккал/г-моль
CH ₄	59,8	C ₁₆ H ₃₄	751,1
C ₂ H ₆	105,5	C ₂ H ₄	63,0
C ₃ H ₈	152,5	C ₃ H ₆	113,9
C ₅ H ₁₂	249,5	C ₅ H ₁₀	212,0
C ₈ H ₁₈	384,3		

При осуществлении синтеза необходим быстрый и совершенный отвод тепла из каждой точки катализатора, находящегося в контактном аппарате. Отвод тепла затруднен вследствие низкой теплопроводности кобальтового катализатора, составляющей 0,16—0,20 ккал/м час °С.

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 определенном температурном интервале, и температура во всем катализаторном слое должна быть равномерной, без значительных местных перегревов.

Кобальтовые катализаторы, применяемые для синтеза углеводородов, работают в узком температурном интервале. Зна-

чительное повышение или понижение температуры уменьшает выход целевых продуктов.

Для поддержания постоянной температуры реакции по поперечному сечению слоя катализатора было предложено при работе со стационарным слоем $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ катализатором помещать последний между охлаждающими поверхностями, расположенными на расстоянии 7—10 мм друг от друга.

При синтезе под атмосферным и средним давлениями объем катализатора в реакторе составляет 10 м³, а высота слоя вследствие трудностей при загрузке и выгрузке не превышает 2,5 или 4,5 м.

Обычно в существующих контактных аппаратах синтеза при атмосферном и среднем давлениях отвод тепла осуществляется охлаждением путем испарения горячей воды, находящейся под давлением. Охлаждающая вода циркулирует либо по трубкам, проходящим через ряд плоских пластин, между которыми находится слой катализатора (пластинчатые аппараты для синтеза при атмосферном давлении), либо в межтрубном пространстве, если катализатор находится в трубках реактора (трубчатые аппараты для синтеза при среднем давлении).

Применяются также реакторы с двойными трубчатыми элементами. Катализатор здесь загружается в кольцевое пространство, образуемое двумя трубками. Толщина слоя катализатора в этих аппаратах составляет 10 мм. В виде опытных применялись трубчатые реакторы с трубами диаметром 33/37 мм, с внутренней перегородкой в трубе. Применяющиеся реакторы с двойными трубчатыми элементами 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 быстрого отвода тепла реакции.

Чтобы избежать перегрева катализатора, применяют различные меры. Например, при пуске реакторов на свежем катализаторе можно разбавить синтез-газ инертными газами. Однако это не устраняет существенных недостатков, присущих реакторам перечисленных выше типов.

Действительно, несмотря на то, что катализатор в этих реакторах помещается между близко расположенными охлаждающими поверхностями, перепад температуры между стенкой и серединой слоя катализатора может достигать до 12°.

Отвод тепла реакции осуществляется в поперечном направлении по отношению к направлению газа. Температурная кривая, как видно из фиг. 87, имеет вид параболы.

При охлаждении путем испарения горячей воды температура хладагента постоянна, поэтому реакция превращения

окси углерода происходит в верхних слоях катализатора (более заштрихованная часть), которые оказываются более нагруженными. Повышение глубины превращения окиси углерода вызывает увеличение выделения тепла, а следовательно, повышение температуры в этом слое катализатора. Последнее влечет за собой снижение активности катализатора, изменение направления реакции в сторону образования метана, забивание катализаторных трубок углеродом и как следствие затруднения с выгрузкой катализатора из трубок реакторов.

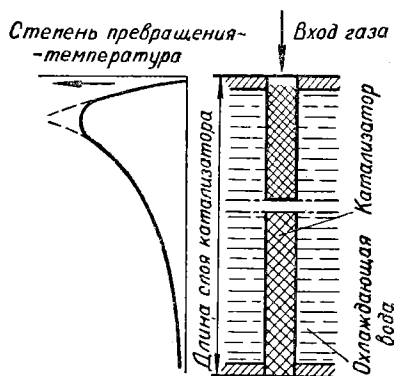
Поэтому обычно объемная скорость при синтезе $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ катализатором в этих реакторах составляла около $100 \text{ м}^3/\text{м}^3/\text{ч}$ катализатора, а линейная скорость газа от 0,04 до 0,12 м/сек, считая на свободное поперечное сечение катализаторного слоя. Производительность реакторов с 10 м^3 катализатора составляет около 90 кг продукта в час.

Более совершенный путь отвода тепла и повышения интенсивности процесса — это применение при синтезе орошения катализатора маслом или интенсивного его 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 целях улучшения распределения температуры и степени превращения по слою катализатора наиболее целесообразно отводить тепло при помощи газа. Применение больших скоростей газа позволяет путем создания турбулентных поперечных потоков отводить газом тепло реакции к охлаждающим поверхностям.

Исследования О. Доршнера показали, что при синтезе над стационарными высокопроизводительными железными катализаторами для достижения турбулентного потока и достаточного съема тепла в поперечном направлении (по отношению к направлению газового потока) необходимо увеличить линейные скорости от 2 до 4 м/сек.

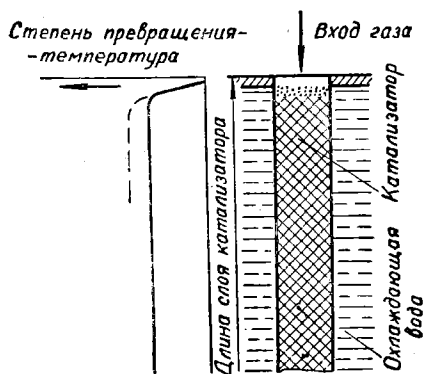
Скорости газа в этом случае в основном зависят от диаметра катализаторного слоя и рабочих условий, т. е. активности катализаторов, концентрации синтез-газа и т. д.



Фиг. 87. Распределение температуры и степени превращения CO при синтезе углеводородов из CO и H_2 .

Охлаждение катализаторного слоя в этом случае необходимо производить при помощи ректификационного охлаждения. Тепло реакции снимается бинарной смесью, например смесью, состоящей из 50% C_6 и 50% C_{16} , или какой-либо другой смесью, находящейся в межтрубном пространстве, с непрерывной конденсацией паров.

В настоящее время известны конструкции реакторов, обеспечивающих поддержание как в продольном, так и в поперечном направлениях катализаторного слоя, распределение температур и степени превращения окиси углерода в соответствии с условиями реакции. При этом обеспечивается равномерное использование всей массы катализатора, что в свою очередь дает высокую производительность реакционного устройства.



Фиг. 88. Распределение температуры и степени превращения СО при синтезе из СО и H_2 в новых конструкциях реакторов.

Применение высоких скоростей газа и циркуляции газа обеспечивает равномерное распределение степени превращения по всей высоте слоя катализатора при превращении около 60% (фиг. 88).

Эти реакторы новой конструкции имеют диаметр труб для катализатора до 80 мм и высоту 12 м. Производительность такого реактора около 2,09 т продукта в час; требуемая поверхность охлаждения на 1000 m^3 превращенного газа в час уменьшается с 3000 до 240 m^2 , объем реактора сокращается с 14 до 2,5 m^3 , а расход стали на реактор с 63 до 9 т.

Порядок реакции синтеза углеводородов не является до настоящего времени точно установленным.

По исследованию синтеза над $Ni-Al_2O_3-MnO$ катализатором, проведенному В. А. Каржавиным, и синтеза над $Co-ThO_2-MgO$ 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. А. Королевой синтез углеводородов над катализатором $Co-ThO_2-MgO$ имеет температурный

коэффициент (k_i), в среднем равный 1,4 на 10° , а кажущаяся энергия активации равна около 14 000 кал/моль.

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 26 000—27 000 кал/моль, а по данным Я. Т. Эйдуса для катализатора $\text{Fe-Cu-ThO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$ -кизельгур энергия активации определяется в 29 000 кал/моль.

Изучение кинетики синтеза над железными катализаторами состава $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$; $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgO-K}_2\text{O}$, проведенное Р. Андерсоном, В. Зелигманом с соавторами, показало, что скорость синтеза зависит от общего рабочего давления и от парциального давления синтез-газа, в то время как при синтезе над кобальтовыми катализаторами скорость процесса практически не зависит от этих факторов.

При синтезе над железными катализаторами увеличение давления от 7 до 21 ат повышает скорость синтеза от 1,8 до 3,3 раза.

Зависимость скорости синтеза от температуры для железных катализаторов может быть выражена кажущимися энергиями активации от 18 000—21 000 кал/моль. Андерсон полагает, что для каталитических реакций, при которых поверхность катализатора мало доступна, определяемая энергия активации составляет только 50% энергии активации процесса на поверхности катализатора. Поэтому для железных катализаторов энергия активации может достигать 40 000 кал/моль.

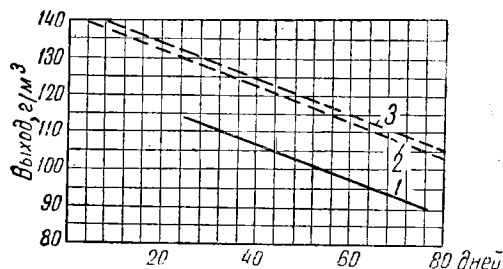
СХЕМЫ СИНТЕЗА НАД КАТАЛИЗАТОРОМ $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ КИЗЕЛЬГУР

Изучение условий превращения синтез-газа при прохождении его через лабораторные трубки, наполненные на различную высоту катализатором, или через промышленный реактор, заполненный 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. Одновременно вследствие протекания реакции синтеза в верхних катализаторных слоях последующие слои остаются недогруженными по газу.

Проведенные исследования показывают, что 50% выхода жидких топлив может быть получено в лабораторных условиях при $1/3$ загрузки катализатора, а при $2/3$ загрузки выход увеличивается до 66%. Дальнейшее увеличение загрузки катализа-

тора дает повышение выхода жидких топлив только на 9%. Таким образом, 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.

На практике при выходе жидких продуктов в первой ступени, равном 104 г , суммарное превращение CO составляло 72%, а превращение CO в жидкие продукты 50%. При второй ступени синтеза выход жидких продуктов достигал 140 г/м^3 идеального газа, суммарная степень превращения CO была равна 92%, а превращение CO в жидкие продукты 67%.



Фиг. 89. Выходы жидких углеводородов г/м^3 при одно-, двух- и трехступенчатых синтезах (по Ф. Фишеру).

1 — одноступенчатый синтез; 2 — двухступенчатый синтез; 3 — трехступенчатый синтез.

Как видно из этих данных, целесообразно по аналогии с другими каталитическими процессами осуществлять синтез в первой ступени, затем удалять образовавшиеся продукты реакции и синтез продолжать во второй или даже в третьей ступени процесса. При этом естественно, что во второй и третьей ступенях

превращение будет меньше вследствие обогащения газа метаном и углекислотой в 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. 89. 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.

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 $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур. Объем-

ная скорость составляет от 80 до 100 объемов газа на объем катализатора в час.

В газе для синтеза соотношение $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$. В последнее время на заводах синтеза, работающих при атмосферном давлении, соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$ в газе в различных ступенях колебалось от 1:1,8 до 1:2. На заводах синтеза, работающих при давлении 10 ат, применялись на разных ступенях газы с различным соотношением $\text{CO}:\text{H}_2$ (с нарастающим или убывающим соотношением $\text{CO}:\text{H}_2$ от ступени к ступени); в последнее время на всех трех ступенях синтеза газы имели соотношение $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1,5$. Такое соотношение поддерживалось путем введения соответствующего количества конвертированного водяного газа перед каждой ступенью.

Во всех случаях синтез-газ содержал не более 15—20% инертных примесей. Применение газа с различным соотношением окиси углерода к водороду в различных ступенях синтеза имело целью получать продукты с большим или меньшим содержанием алкенов.

Таблица 141

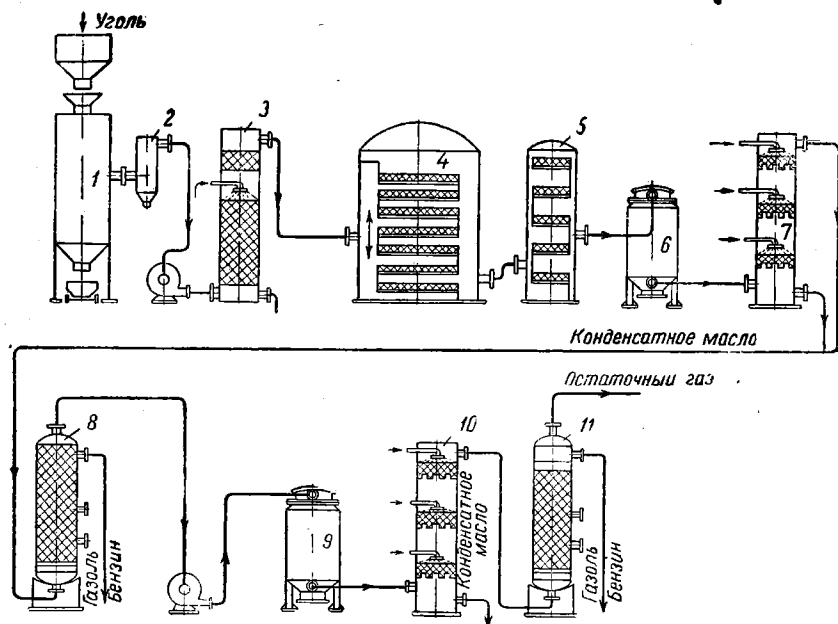
Выходы продуктов при различных условиях синтеза

(из расчета на идеальный газ)

Продукты	Условия синтеза						
	атмосферное давление			давление 10 ат—три ступени (по заводским данным)		давление 7 ат—одна ступень	
	выходы			выходы (средние данные)		выходы	
	г/м ³		%	г/м ³		г/м ³	
	от	до					
$\text{C}_1 + \text{C}_2$	20,4	22,4	13,1	15,0	9,1	—	11,3
$\text{C}_3 + \text{C}_4$	20,3	22,3	13,0	15,0	9,1	—	9,1
Бензин до C_{10}	57,6	63,3	36,9	37,5	22,7	—	27,2
			(окт. число 52)		(окт. число 45)		(окт. число 28—32)
От 170 до 230°	23,2	25,3	14,8	—	—	—	—
" 170 " 280°	—	—	—	45,0	27,2	—	—
" 230 " 320°	23,2	25,3	14,8	—	—	—	31,0
" 280 и выше	—	—	—	52,5	31,9	—	—
" 320 "	11,6	12,7	7,4	—	—	—	—
Итого	156,3	171,3	100,0	165,0	100,0	—	100,0
Соотношение парафина и церезина в парафиновом гаче . .	—	—	74:26	—	58:42	—	—

Продукты синтеза, получаемые под давлением 10 ат на газе с соотношением $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1,5$, содержат во фракции $\text{C}_3 + \text{C}_4$ около 40% алкенов, а во фракции 40—170° около 24%. Октановое число этой фракции около 45.

Выходы продуктов в случае синтеза при атмосферном давлении в сопоставлении с выходами при синтезе под средним давлением приводятся в табл. 141.



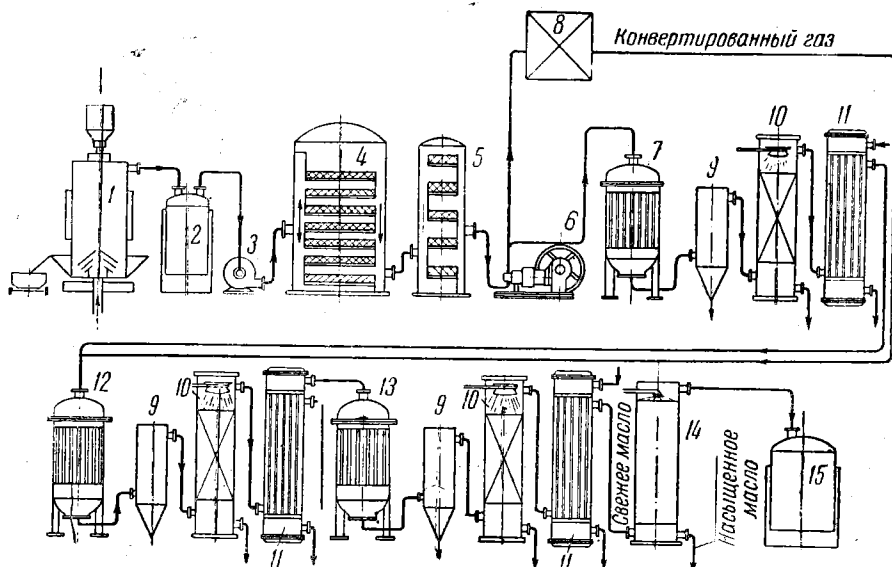
Фиг. 90. Принципиальная схема завода синтеза в две ступени при атмосферном давлении.

1 — печь для получения синтез-газа из угля; 2 — электрофильтр для очистки газа от пыли и смол; 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.

В этой же таблице для сравнения приводятся данные, полученные при синтезе в одну ступень под давлением 7 ат с газом, в котором соотношение $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$. Данные таблицы показывают, что в случае синтеза при атмосферном давлении октановое число бензина 52, при синтезе под давлением 10 ат на газе с соотношением $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1,5$ октановое число 45 и на последнем месте по октановому числу находится бензин, полученный при синтезе под давлением 7 ат. В случае синтеза при атмосферном давлении водяной газ и водород смешиваются перед первой ступенью синтеза так, чтобы соотношение $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$. При синтезе под давлением 10 ат водород или конвер-

тированный газ подводится к каждой ступени синтеза, так что в каждую последующую ступень синтеза подается газовая смесь с необходимым соотношением $\text{CO} : \text{H}_2$.

При этом если принять количество реакторов в первой ступени за 100, то во второй и третьей ступенях количество их соответственно составит 55 и 30.



Фиг. 91. Принципиальная схема завода синтеза в три ступени при среднем давлении.

1 — газогенератор; 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 — парефиноотделитель; 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.

Синтез может быть осуществлен при атмосферном давлении в одну или две ступени (фиг. 90), при среднем давлении в две или три ступени (фиг. 91) и, наконец, синтез в первой ступени может осуществляться при атмосферном давлении, а остальные ступени синтеза — при среднем давлении (комбинированная схема).

Каждая ступень синтеза при атмосферном давлении или при атмосферном и среднем давлениях 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 газа производится только в послед-

ней 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 газолья, состоящего главным образом из смеси C_3 — C_4 .

Продукты сорбции удаляются из масла или из активированного угля отгонкой и направляются в цехи переработки, где производится дистилляция, стабилизация и газофракционировка газолья.

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 140 — 200° или 170 — 200° и даже 170 — 210° с последующей продувкой водородом.

Конечными продуктами синтеза после переработки первичных являются (газоль) $C_3 + C_4$, бензин, компоненты дизельного топлива, парафиновый гач и твердые алканы.

В случае синтеза при среднем давлении к перечисленным продуктам добавляются еще спирты, которые выделяются при переработке воды реакции.

СИНТЕЗ ПРИ АТМОСФЕРНОМ И СРЕДНЕМ ДАВЛЕНИЯХ

Данные о работе отдельных заводов по различным схемам, приведенные для сравнения в табл. 142, позволяют считать, что при синтезе как при атмосферном, так и среднем давлениях средние выходы продуктов мало различаются между собой.

Основное отличие синтеза под средним давлением заключается в пониженном выходе бензина и повышенном выходе парафина. Объем катализатора, загружаемого в реактор, 10 м^3 . Нагрузка синтез-газа на реактор в случае синтеза при атмосферном давлении приближается к $1000 \text{ м}^3/\text{час}$, снижаясь в отдельных случаях до $650 \text{ м}^3/\text{час}$. В среднем нагрузка газа на реактор составляет около $870 \text{ м}^3/\text{час}$.

Нагрузка синтез-газа на реакторы, работающие под средним давлением, составляет для первой и второй ступеней синтеза 900 — $1200 \text{ м}^3/\text{час}$. Для третьей ступени, куда обычно загружают свежий катализатор, нагрузка синтез-газа приближается к 1900 — $2000 \text{ м}^3/\text{час}$. Средняя нагрузка газа, считая на суммарный реакционный объем, составляет около 570 — $600 \text{ м}^3/\text{час}$.

Следовательно, в случае синтеза при атмосферном давлении средняя нагрузка на реактор по газу несколько выше. В дальнейшем синтез при атмосферном и среднем давлениях рассматривается отдельно.

Таблица 142

Данные о работе отдельных заводов синтеза

Условия синтеза	Примерное соотношение между количеством реакторов первой, второй и третьей ступеней	Выход продукта от C_2 и выше, g/m^3 идеального газа (усредненные данные)	Выход, %						Средняя нагрузка на реактор*, $m^3/час$	Контракция газа, % после			Содержание идеального газа в газе, поступающем для синтеза, %			Остаточный газ
			бензин	легкое дизельное топливо	фракция 230—320°	парафиновый газ	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—53	15—19	10—16	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)	100:50:20	158	28	18	18	12	13	11	570—600	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.

Синтез при атмосферном давлении

Заводы синтеза при атмосферном давлении работают обычно в две ступени при температуре от 170 до 210° и давлении 0,3 ат. Средние данные о работе завода синтеза в две ступени приведены в табл. 143. Как видно из этих данных, превращение окиси углерода в обеих ступенях синтеза около 91—94% при выходе продуктов за обе ступени 160 г/м³ идеального газа.

Таблица 143

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, °C:			
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—80
Превращение CO, %	73—79	15—18	91—93
Выход жидких продуктов, г/м ³ идеального газа	107,5	25,0	132,5
Выход газоля, 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	—

Исходный газ, поступающий на синтез, содержит балласта: 18,9%, а восстановительных газов 81,1% (табл. 144).

Таблица 144

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	18,6

Остаточный газ после синтеза в первой ступени содержит балласта 51,5%, а отношение $H_2 : CO = 2,01$; остаточный газ после синтеза во второй ступени содержит балласта 81,4%, а отношение $H_2 : CO = 2,51$.

Производительность реактора в среднем около 1,9 т продуктов в сутки. На каждую тонну образующихся жидких углеводородов получается около 5500—6000 кг пара.

Корпус реактора для синтеза при атмосферном давлении имеет форму прямоугольной коробки длиной около 5 м, высотой 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 6,0—6,5 м и ширина около 2,5 м.

Внутри реактора (фиг. 92) 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 пластинами 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. 93). Водяная система устроена по термосифонному принципу — вода из реактора в восходящей линии вместе с пузырьками пара идет в паросборник, где происходит сепарация воды от пара.

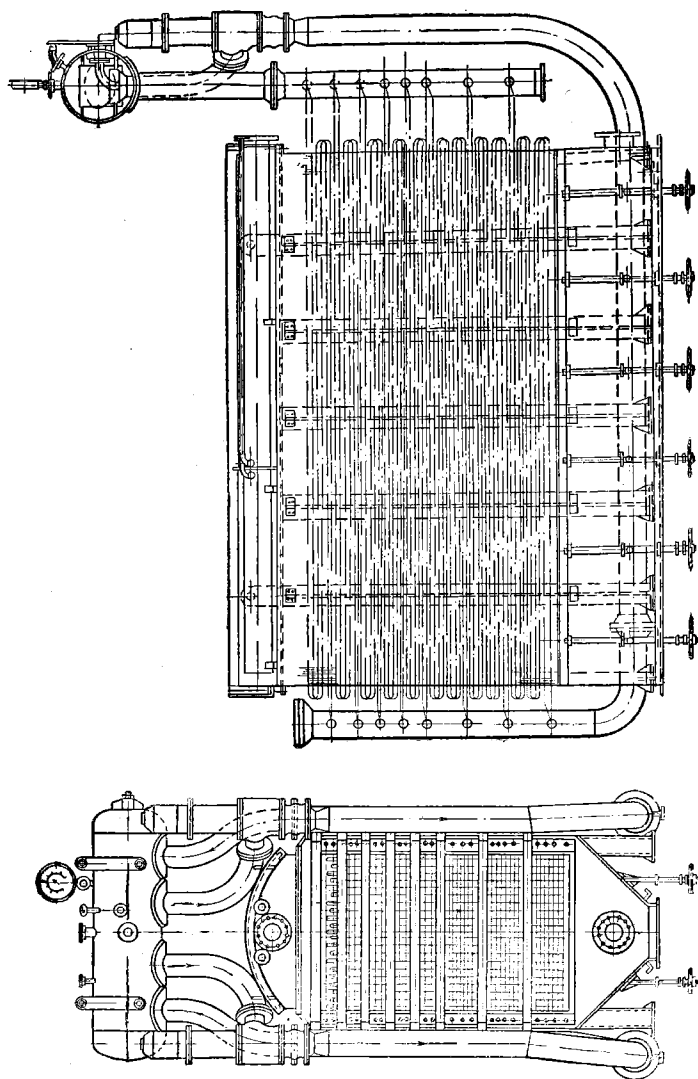
Паросборник заполнен на $\frac{2}{3}$ водой. Поверхность воды, являющаяся зеркалом испарения, поддерживается на постоянном уровне специальным автоматическим приспособлением, снабженным поплавком, связанным с питательным клапаном. При опускании поплавок клапан открывается и вода входит в паросборник; при подъеме поплавок 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 при помощи регулятора давления и исполнительного механизма, установленного в виде дроссельного вентиля на линии от паросборника к коллектору пара. Избы-

точный пар при температуре синтеза $185-187^{\circ}$ сбрасывается в сеть низкого давления (2,5 ат), а при температуре синтеза



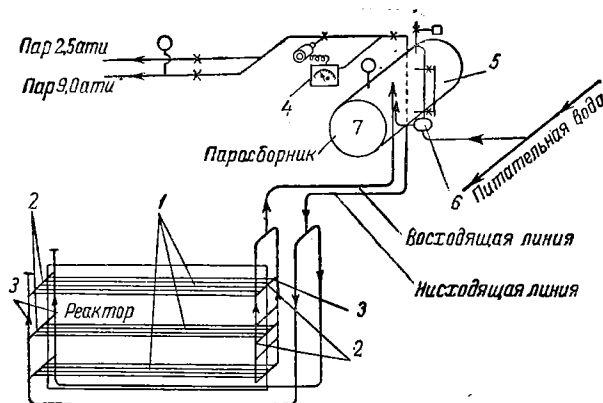
Фиг. 92. Пластинчатый реактор для синтеза при атмосферном давлении.

выше 187° — в сеть давления 9 ат. Трубчатая система испытывается на давление до 30 ат.

Вся коммуникация цикла высокого давления покрыта изоляцией, однако потери тепла поверхностью аппарата в окружающую среду значительны.

Синтез-газ, пройдя диафрагму для замера количества 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 прорезями 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 после снятия крышки устанавливают прямоугольную



Фиг. 93. 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; 7 — паросборник.

раму высотой около 0,5 м, прикрываемую вдоль всей длины реактора двумя полотнищами с вставленными в них поперечными железными прутьями. Снизу в реактор подается углекислота.

Катализатор загружают из специального кубеля, который подвозится краном к реактору. Кубель постепенно переворачивается, и катализатор ссыпается 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° и количество подаваемого газа составляет около $\frac{1}{3}$ нормального. После постепенного повышения температуры до 155° количество газа увеличивают до 40% нормы; при дальнейшем подъеме температуры до 160° 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°. После этого катализатор промывают для удаления с его поверхности твердого парафина. Промывка катализатора производится после пропуска 300 000—350 000 нм^3 газа. После каждой экстракции катализатор продувают водородом. Катализатор из реактора первой ступени выгружают после доведения температуры синтеза до 196° 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° и соответственно на 2° повышается конечная температура синтеза. Так, например, если начальная температура синтеза 170°, а конечная 188°, то после промывания и продувки водородом начальная температура синтеза 175°, а конечная 190° и т. д.

Во второй ступени ввиду содержания в газе около 45% балласта период разработки катализатора обычно снижается до 10—15 час. Пуск газа начинают также при 100° с газовой нагрузки 300 $\text{м}^3/\text{час}$, но повышают ее значительно быстрее, — через 4—5 час. нагрузку по газу доводят до 500 $\text{м}^3/\text{час}$ и температуру повышают до 140°, а через 8—10 час. нагрузка по газу доводится до 1000 $\text{м}^3/\text{час}$ и температура повышается до 155°. Катализатор второй ступени меняют после пропуска около 7,0—7,5 млн. нм^3 синтез-газа первой ступени.

Конечные температуры синтеза первой ступени обычно на 8—10° ниже, чем во второй ступени. Максимальная конечная температура во второй ступени процесса доходит до 208—210°. Режим работы реакторов устанавливают такой, чтобы сокращение объема газа в первой ступени составляло около 56—59%, а во второй ступени около 25—30%. Общий процент превращения окиси углерода в обеих ступенях около 91—93; при этом метанообразование должно быть наименьшим.

Режим процесса можно регулировать по сокращению объема газа (контракции), который определяется по содержанию CO_2 в отходящем и исходном газе синтеза.

Для сохранения длительности работы катализатора и его нормальной производительности был рекомендован следующий порядок работы (над свежим катализатором).

1. Реактор, загруженный свежеприготовленным катализатором, включают на вторую ступень синтеза, продувают синтез-газом и нагревают до 125°. При этой температуре реактор выдерживают около 5 час. без подачи газа.

2. Поднимают температуру до 160° со скоростью 5° в час с одновременной подачей $250 \text{ м}^3/\text{час}$ газа до достижения контракции 60%. В случае меньшей контракции при 160° температуру повышают со скоростью 1° в час (до контракции 60%).

3. Затем подачу газа увеличивают до $500 \text{ м}^3/\text{час}$, контракция снижается до 40%. Температуру поднимают со скоростью 1° в час до достижения 45% контракции, после чего подачу газа повышают до $1000 \text{ м}^3/\text{час}$; так как при этом наблюдается снижение контракции, то температуру повышают со скоростью 1° в час.

4. Подачу газа увеличивают до $1400 \text{ м}^3/\text{час}$ и повышают температуру со скоростью 1° в час до достижения контракции 55—60%.

5. По достижении температуры 190° катализатор регенерируется промывкой растворителем и последующей обработкой водородом, после чего реактор вновь работает на второй ступени при 175° в течение двух суток, а затем переключается на первую ступень синтеза.

6. После 30 дней работы на первой ступени температура процесса достигает 192° . Катализатор регенерируется, как было указано выше, и вновь включается в работу при температуре 180° . Последующие регенерации проводятся по достижении температур 193° , 195° , 198° и 200° , т. е. обычно через каждые 20 дней.

Скорость повышения температуры в реакторах первой и второй ступеней составляет 1° через каждые 2—3 дня. К сожалению, предложенный порядок работы на большинстве заводов не был выдержан по различным причинам, поэтому окончательно нельзя судить об эффективности описанного выше режима.

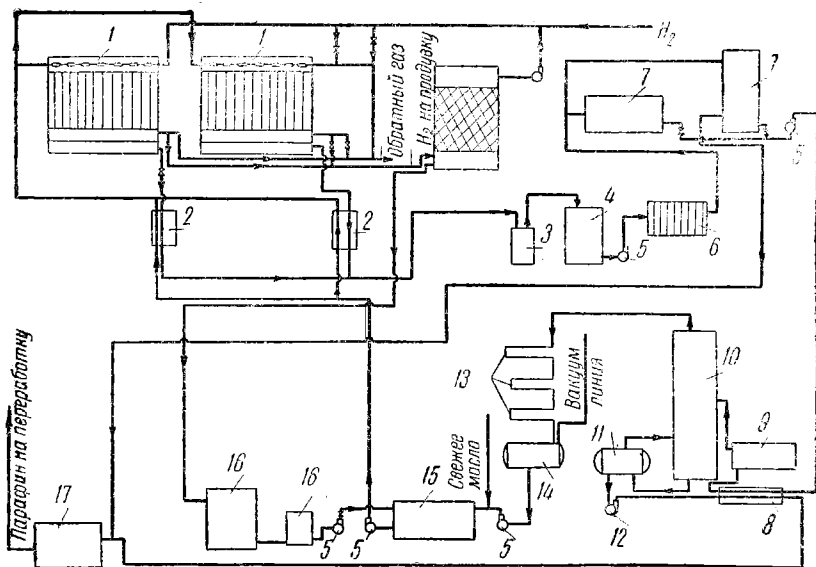
Как уже отмечалось, на катализаторе во время работы отлагается твердый парафин, который снижает активность катализатора, вследствие чего падает выход продукта и снижается глубина переработки окиси углерода. Для частичного восстановления активности катализатора применяется промывание маслом¹, кипящим в пределах $170\text{—}240^{\circ}$, получаемым из синтина (фиг. 94). Перед промывкой маслом температура в реакторе снижается до 170° , 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 которых сделаны отверстия для стекания масла. На каждой трубе имеется по 11 дюз.

Экстракция при температуре 170° подогретым маслом производится в течение 6 час., причем масло прокачивается со ско-

¹ На некоторых заводах катализатор каждые 14 дней обрабатывается вместо растворителя водородом при 200° в течение 8 час., пропускаемым со скоростью $1500 \text{ м}^3/\text{час}$. При такой обработке выход твердого парафина понижается, а активность катализатора восстанавливается.

ростью около $3 \text{ м}^3/\text{час}$. Для поддержания в реакторе температуры 170° давление устанавливается около 18 ат . Раствор парафина в масле стекает по специальному трубопроводу, проходит противоточный теплообменник, где охлаждается до 90° , нагревая в то же время до 75° свежее масло, идущее на промывку.

Пройдя теплообменник, экстракт собирается в промежуточные резервуары, откуда поступает на горячее фильтрование в фильтрпрессы для отделения катализаторной пыли. Фильтрпресс



Фиг. 94. 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.

работает при давлении 3—4 ат. Фильтрат поступает на дистилляционную колонну, предварительно пройдя теплообменник, в котором подогревается до 80 — 90° отходящим дестиллатом, и подогреватель, где нагревается до 180° .

Дистилляция производится под вакуумом при остаточном давлении 10 — 20 мм рт. ст. Масло с температурой кипения 170 — 200° отходит сверху колонны, проходит конденсаторы, сепаратор и поступает в емкость свежего масла. Парафин стекает снизу колонны в кипятильник, где масло дополнительно отпаривается от парафина при температуре 190° . Горячий парафин из кипятильника, содержащий еще около 25% масла, перекачивается насосом в специальную емкость для парафина, пройдя предварительно регенератор.

Конец экстракции определяется специальной пробой. Если в пробе (500 мл), отобранной после 6 час. экстракции, выпадает не более 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° и при этом подают водород. Водород циркулирует в количестве 1000 м³/час при добавке от 300 до 600 м³/час свежего водорода. Продувка продолжается 6—9 час., после чего температуру в течение 2—3 час. 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°.

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 ссыпается 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 пароструйным насосом. Шлам выпускается в сточную яму, откуда его время от времени выгружают.

Операция экстракции, разгрузки и загрузки катализатора для одного аппарата занимает около двух дней.

Интенсифицировать процесс синтеза углеводородов можно путем применения рециркуляции остаточного газа после выделения из него продуктов синтеза.

Результаты, полученные при проведении опытов в промышленных реакторах, показали, что количество рециркулята составляет ~ 41% к свежему газу.

Введение рециркуляции при одинаковой нагрузке по газу обусловило более высокую переработку газа и более высокие выходы на единицу объема реактора в единицу времени (табл. 145).

Таблица 145

Сравнительные показатели при синтезе с рециркуляцией газа и без нее

Показатели	Без рециркуляции газа	С рециркуляцией газа
Время работы, часы	2684	2679
Средняя температура, °С	185,3	186,1
Средняя нагрузка синтез-газа, $\text{нм}^3/\text{час}$	1116	1178
Возврат газа, % к синтез-газу	0	40,8
Средний % общего превращения CO	66,5	78,4
Средний выход CH_4 , % к количеству превращенного CO	17,1	16,8
Выход жидких продуктов, т в сутки на т содержащегося в катализаторе кобальта	2,02	2,33

Кроме того, при работе с рециркуляцией газа: 1) увеличивается срок службы катализатора, так как уменьшается количество отлагающегося парафина на катализаторе в 4—5 раз; 2) возрастает содержание алкенов в низкокипящих фракциях, например, во фракции C_5 — C_7 содержится около 51% алкенов против 41% в случае синтеза без рециркуляции, и 3) повышается степень превращения окиси углерода без значительного образования газообразных углеводородов.

Следует также отметить, что при работе с рециркуляцией газа упрощается запуск реакторов на свежем катализаторе.

Конденсация продуктов синтеза

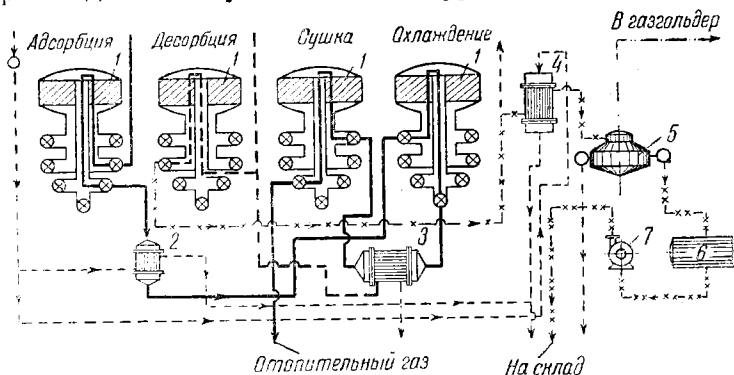
При двухступенчатом синтезе продукты, получаемые после каждой ступени, вместе с остаточным газом по отдельным коллекторам направляются в цех конденсации. Цех конденсации оборудован оросительными скрубберами, в каждом три секции насадки из колец. На орошение в первые две по ходу газа секции подается циркуляционная вода (скруббер-градирня), а в третью секцию поступает свежая вода в количестве 2 м^3 на $100 \text{ м}^3/\text{час}$.

В зависимости от производительности завода размеры скрубберов и их количество различны.

Парогазовая смесь поступает в скруббер снизу при температуре около 150° и охлаждается стекающей сверху вниз водой до $20-30^{\circ}$. При этом выделяется масло, а остаточный газ вместе с легким бензином и газолем направляются на сорбцию.

Продукты конденсации из скруббера поступают в сепаратор, где масло отделяется от воды. Вода насосом подается на градирню, а оттуда вновь поступает на орошение скрубберов. Масло поступает в емкости, а из них подается на дистилляцию.

Во избежание коррозии жирными кислотами сепараторы имеют кислотоупорную обмуровку, а продуктовые линии целесообразно делать из устойчивых к коррозии сталей.



Фиг. 95. Схема угольной адсорбции.

1 — адсорберы; 2 — холодильник газа; 3 — подогреватель газа; 4 — конденсатор бензина; 5 — газо-водоотделитель; 6 — сборник бензина; 7 — насос для бензина. Обозначения: — газ; пар; —×— пары бензина, воды, газаля; — . . . газоль; — — — вода и конденсат.

Адсорбция бензина и газаля на большинстве заводов производится активированным углем. Какого-нибудь точно установленного режима работы адсорберов, применительного 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 газаля (C_3+C_4) 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 десорбции паром длится около 20 мин. Схема работы адсорберов представлена на фиг. 95.

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° . По вы-

ходе из адсорбера он охлаждается в холодильнике до 20° и поступает в другой адсорбер, находящийся на охлаждении. Температура угля в адсорбере снижается за счет этого с 80 до 40° , а газ нагревается и выходит при температуре 40° . Далее этот газ нагревается в газовом подогревателе до 150° 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 ат в течение 20 мин. Продукты десорбции вместе с паром поступают в трубчатые конденсаторы, откуда после конденсации 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 газаля, выделяющиеся в течение первых 3—4 мин. десорбции, содержат много углекислоты. Эти порции газаля 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. 146.

Таблица 146

Показатели процесса угольной адсорбции

Показатели	Первая ступень	Вторая ступень
Скорость газа в адсорберах на свободное сечение, м/сек	0,32—0,37	0,22
Время контакта с углем, сек. . . .	6,5	10,0
Насыщение по бензину, % от веса угля	2	—
Насыщение по газолу, % от веса угля	1,6	—
Извлечение бензина, %	Полное	Полное
Извлечение газаля, %	До 70	До 90
Расход сорбента, кг/т 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 м^3 . 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.

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. Характеристика работы отдельных ступеней синтеза приводится в табл. 147. Рассмотрение приведенных данных показывает, что при работе без ввода дополнительного количества водорода отношение $H_2 : CO$ от ступени к ступени падает. Контракция газа уменьшается. При вводе конвертированного газа между ступенями контракция во второй и третьей ступенях по сравнению с первой снижается соответственно на 21,5 и 35,7%. Переработка окиси углерода в каждой ступени приближается к 75%. Средняя нагрузка по газу на реактор в третьей ступени увеличивается в 2,1—2,2 раза по сравнению с нагрузкой на реактор первой ступени. Суммарная нагрузка на весь реакционный объем составляет около 600 м³/час. Выходы продуктов синтеза от C_3 и выше на первой, второй и третьей ступенях составляют соответственно 157,6 и 161,6 г/нм³ идеального газа. Выход $C_3 + C_4$ от всей суммы составляет около 11,3%.

Ввод реакторов со свежим катализатором обычно производится на третью ступень. Например, при работе с подачей конвертированного газа между ступенями реакторы со свежим катализатором на третьей ступени работают около 720 час. с повышением температуры за этот промежуток времени от 170 до 200°. Вначале нагрузка по газу составляет около 2000 м³ ч⁻¹, а к истечению 720 час. она снижается до 1500 м³ ч⁻¹. Затем реакторы с третьей ступени переключаются на вторую ступень с одновременным снижением температуры до 180° и нагрузки по газу до 1200 м³ ч⁻¹. Температура медленно повышается до 195° при одновременном снижении нагрузки по газу до 900 м³ ч⁻¹ с тем, чтобы обеспечить сохранение постоянной контракции.

Длительность работы во второй ступени от 3600 до 3900 час. Затем реактор переключают на первую ступень синтеза, здесь процесс проводится при температурах 196—203° с нагрузкой по

Характеристика работы отдельных

Показатели	Синтез в три ступени без ввода конвертированного газа						
	первая ступень		вторая ступень		третья ступень		по всем ступеням
Средняя температура, °С	191		185		180		—
Число реакторов	36		18		6		60
Средняя нагрузка на реактор, м³/час	950		970		1970		570¹
Контракция, %	57		31		14		73,9
Средняя длительность работы реактора, часы	3900		1500		300		—
Состав синтез-газа, %:	Исх.	Конечн.	Исх.	Конечн.	Исх.	Конечн.	
CO₂	7,6	—	—	—	—	—	—
C _m H _{2m}	0,3	—	—	—	—	—	—
CO	29,2	—	—	—	—	—	—
H₂	53,3	—	—	—	—	—	—
CH₄	2,7	—	—	—	—	—	—
N₂	6,9	—	—	—	—	—	—
CO + H₂	82,5	—	58,5	—	—	—	—
H₂ : CO	1,8	—	1,48	—	От 1,12 до 0,97	0,8	—

¹ На суммарный реакционный объем.

газу вначале 900—1000 м³ ч⁻¹ с постепенным снижением ее до 600 м³ ч⁻¹. Длительность работы на первой ступени от 720 до 1440 час.

Через 6—8 мес. непрерывной работы катализатор из реакторов первой ступени выгружается. Перед выгрузкой катализатор экстрагируется фракцией синтина, продувается остаточным газом и выгружается в токе инертного газа.

Так как один и тот же реактор работает последовательно на всех трех ступенях, то предусмотрено переключение реакторов со ступени на ступень и подводка остаточного и инертного газов к каждому реактору.

Принципиальная схема синтеза представляется в следующем виде. Синтез-газ, пройдя очистку от сероводорода и органических сернистых соединений, охлаждается в оросительном скруббере и сжатый до давления 10—11 атм поступает на синтез. Если синтез проводится с добавкой к газам перед первой, второй

Таблица 147

ступеней синтеза под давлением 10 ат

Синтез в три ступени с вводом конвертированного газа между ступенями							
первая ступень		вторая ступень		третья ступень			
198,1 40		195,4 16		198,7 8			
928 56,2*		1238 44,2*		2037 36*			
Исх.	Конечн.	Исх.	Конечн.	Исх.	Конечн.	Водяной газ	Конвертированный газ
7,8	17,5	—	26,9	—	33,4	7,9	6,7
—	0,8	—	1,2	—	1,4	—	—
33,7	31,0	—	23,2	—	14,6	37,7	13,4
52,5	31,4	—	17,8	—	11,3	48,4	73,2
0,4	6,8	—	12,5	—	16,9	0,3	0,4
5,6	12,5	—	18,4	—	22,4	5,7	6,3
86,2	62,4	66,3	41,0	50,6	25,9		
1,55	1,01	1,41	0,77	1,41	0,77		

* Контракция рассчитана по содержанию азота.

и третьей ступенями водорода или конвертированного газа, то часть газа после компрессии направляется на конверсию, а основная часть поступает на синтез в первую ступень. Конвертированный газ затем добавляется к газу первой, второй и третьей ступеней, поступающих на синтез. В этом случае синтез проводится на газе с соотношением в каждой ступени $\text{H}_2 : \text{CO} = 1,5$. Если синтез проводится без добавки конвертированного газа или водорода на вторую и третью ступени, то весь синтез-газ 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, 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.

Масло и щелочной раствор из нейтрализаторов, а также масло из конденсаторов проходят сепараторы, где масла отделяются от щелочи и воды и направляются затем в емкости, откуда поступают на переработку. Вода собирается в отдельную емкость, а щелочь вновь возвращается на орошение. Через определенное время щелочь выводится из цикла и заменяется свежим раствором щелочи.

Остаточный газ вместе с легким бензином и ($C_1 - C_4$) 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 третьей ступени, пройдя парафиноотделитель и конденсацию, поступают на масляную абсорбцию, а остаточный газ после сброса давления поступает в газгольдер.

После конденсации жидких продуктов третьей ступени в газе содержится газового бензина $50 - 60 \text{ г/м}^3$, а газаля ($C_3 + C_4$) — $66 - 70 \text{ г/м}^3$ газа. При абсорбции извлекается до 99% бензина и до 87% ($C_3 + C_4$). Абсорбер представляет собой колонну высотой 15 м и диаметром 2,4 м.

Насыщенное поглотительное масло проходит десорбцию и вновь возвращается в цикл. В результате десорбции получают легкий бензин и ($C_3 + C_4$).

Газоль ($C_3 + C_4$) собирается в газгольдер и поступает на отмывку от CO_2 , затем компримируется и направляется совместно с легким бензином на стабилизацию. Отделившийся после компримирования неконденсируемый газ поступает в газгольдер. После стабилизации получают $C_3 + C_4$ и стабильный бензин. Стабильный бензин промывают щелочью и водой, после чего он поступает на склад готовой продукции.

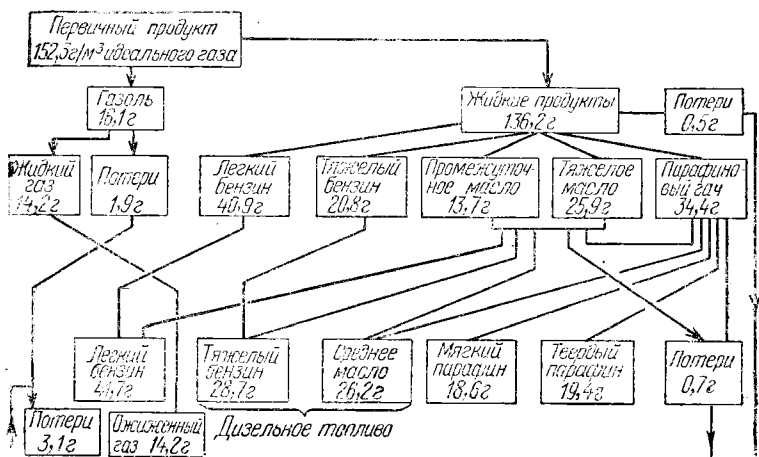
Поглотительное масло, получаемое при дистилляции продуктов синтеза, применяется для улавливания бензина и газаля в абсорберах. Периодически это масло после десорбции регенерируют, подвергая его разгонке на дистилляционной установке.

В результате дистилляции конденсатного масла получается тяжелый бензин, дизельное масло и остаток, состоящий в основном из парафина. Тяжелый бензин после промывки щелочью и водой поступает на смешение с легким бензином или после соответствующей обработки может выпускаться как уайт-спирит. Дизельное масло выпускается как высокоцетановая присадка к дизельному топливу, или как сырье для производства тонких моющих веществ. Парафиновый гач, собранный в парафиноотделителях, смешивается с остатком от разгонки конденсатного масла и продуктами экстракции катализатора и поступает на вакуум-дистилляцию. Конечными продуктами являются масло, мягкий и твердый парафины. Твердый парафин после очистки и мягкий парафин выпускаются как товарные продукты.

Реакционные воды после первой и второй ступеней 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.

Примерный баланс первичных продуктов синтеза из расчета на 1 м³ идеального газа представлен на фиг. 96.



Фиг. 96. Примерный баланс продуктов синтеза на 1 м³ идеального газа.

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. Гельпериним еще в 1936 г. и работал на опытной установке.

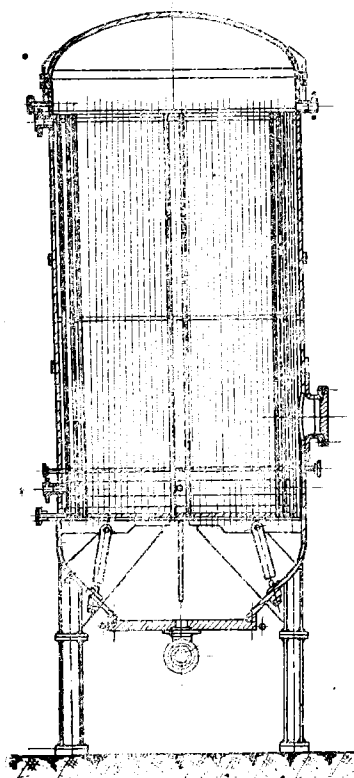
Обычно применяемые на заводах трубчатые реакторы (фиг. 97) представляют собой вертикальные цилиндры высотой около 4,6 м и диаметром около 2,7 м, в которых размещено от 4800 до 6000 труб диаметром 22/26 мм. Число труб зависит от принятого типа размещения их в трубной решетке.

Катализатор засыпается в трубы реактора, а охлаждающая вода находится в межтрубном пространстве (фиг. 98).

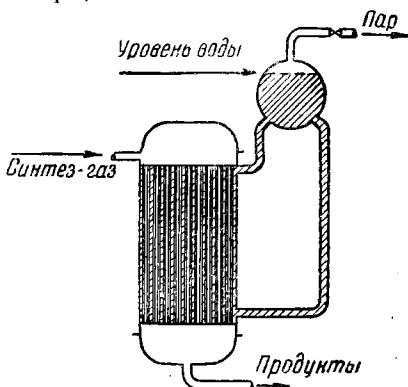
Реакторы с двойными трубчатыми элементами (фиг. 99) отличаются тем, что заполнены вместо обычных одинарных труб специальными элементами, состоящими из концентрических труб диаметром 21/24 и 44/48 мм.

Катализатор засыпается в кольцевую щель между трубами. Внутренняя труба элемента сверху и снизу при помощи специ-

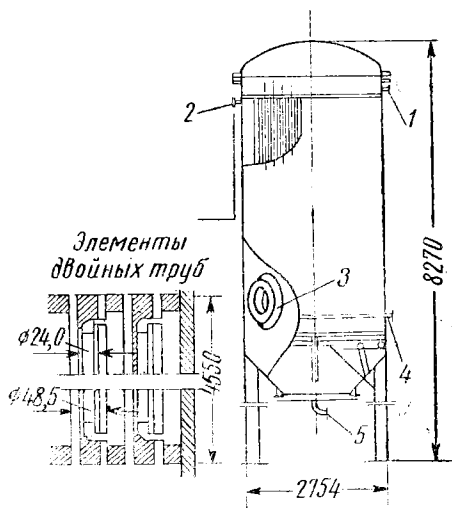
альных патрубков соединяется с межтрубным пространством. Таким образом, внутренняя и наружная поверхности, между которыми находится слой катализатора, омываются водой. По размерам и по загрузке катализатора эти реакторы приближаются к трубчатым реакторам. Трубчатые реакторы с внутренней перегородкой в трубках имеют те же габариты и емкости, что



Фиг. 97. Трубчатый реактор для синтеза под средним давлением.



Фиг. 98. Принципиальная схема циркуляции воды в реакторах, работающих под средним давлением.



Фиг. 99. Реактор.

1 — вход газа; 2 — выход пароводяной смеси; 3 — люк; 4 — вход горячей воды; 5 — выход газа и продуктов синтеза.

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 22—24 ат, а трубчатая часть, в которой протекает реакция синтеза, на давление до 10—12 ат.

С целью интенсификации процесса синтеза под давлением в промышленных реакторах проводились опыты с рециркуляцией газа. В этом случае исходный газ представлял смесь свежего синтез-газа с остаточным газом (рециркулятом) после улавливания из последнего газового бензина и ($C_3 + C_4$). Полученные данные в сопоставлении с данными синтеза без рециркуляции приводятся в табл. 148.

Таблица 148

Показатели работы при синтезе с рециркуляцией газа и без нее

Показатели	Синтез без рециркуляции	Синтез с рециркуляцией
Общая продолжительность, часы	—	3650
Температура, °C	189	195
Давление, ат	9—10	7
Нагрузка по газу, $нм^3/час$	1015	1060
Нагрузка по идеальному газу, $нм^3/час$	827	861
Отношение объемов свежего газа и рециркулята	—	1:2,6
Контракция, %	57	69
Превращение CO , %	69,5	85
Превращение $CO + H_2$, %	74,3	89
Среднесуточный выход жидкого продукта, кг	1935	2715
Выход, $г/нм^3$ идеального газа	98	131
При 92%-ном превращении CO выход, $г/нм^3$	130 (двух- ступенчатый синтез)	142

При работе с рециркуляцией газа: значительно улучшается отвод тепла; достигается при соответствующей температуре большая нагрузка по газу с меньшим образованием метана; удлиняется срок службы катализатора, значительно облегчается и ускоряется запуск реактора на свежем катализаторе, повышается выход продукта на 1 $м^3$ газа. При работе с рециркуляцией удается на одном реакторе получить те же выходы продукта, как и при двухступенчатом синтезе.

Применение рециркуляции позволяет, таким образом, заменить трехступенчатый синтез на двухступенчатый; в этом случае последний может быть осуществлен в первой ступени с рецир-

куляцией газа, а во второй ступени — с прямым проходом газа. Выход продуктов повысится на 8—10 г/нм³ газа, а количество реакторов снизится на 1/3 (при переработке одинакового количества газа).

Как показывают исследования жидких продуктов, в последних увеличивается содержание бензина и возрастает его октановое число. По литературным данным, бензин содержит алкенов около 38% и имеет октановое число 55—60.

Показатели расхода основных материалов и сырья по заводам синтина на 100 т первичных продуктов приведены в табл. 149. Расход топлива на 100 т первичных продуктов синтеза составляет 500—700 т. Для осуществления синтеза требуется пар и вода; одновременно при синтезе с одного реактора в час получается 500—600 кг пара.

Таблица 149

Расходные показатели по заводам синтеза на CO-ThO₂-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 сероочистки, кг	~2,5
Катализатор синтеза, кг	1,3—2,0

Расход катализатора синтеза относительно невелик, но, учитывая, что в состав катализатора входят ценные металлы — кобальт и торий, желательно значительно снизить их расход.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгов В. Н. Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1949.
2. Каржавин В. А., ЖХП, № 5, 14, 1947 и № 1, 10, 1949.
3. Cotton E. Nat. Petr. News, т. 38, № 23, секция 2 р., 425, 1946.
4. Hall C. Journ. Inst. of Fuel, т. XX, № 112, 65, 1947.
5. Herington E., Woodward L. Trans. Faraday 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.
10. Tramm H., Erdöl und Kohle, 5, № 1, 10, 1952.
11. Dorschner O. Chem. Ing. Techn., т. 25, № 6, 277, 1953.
12. Wirth G. Chem. Technik., № 4, № 5, 1953.
13. Storch H., Golimbic H., Anderson P. The Fischer-Tropsch and Related Syntheses. Перевод, под ред. прсф. А. Н. Башкирова, издат. иностр. литерат., 1954.

ГЛАВА XXVI

ПРОДУКТЫ СИНТЕЗА И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

В зависимости от условий синтеза и применяемых катализаторов выходы продуктов синтеза и содержание в них алканов, алкенов, других углеводородов и спиртов могут значительно изменяться. Так, например, увеличение давления и применение многоступенчатого синтеза уменьшает выходы жидких продуктов и увеличивает выход твердого парафина; применение рециркуляции газа 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 газоль ($C_3 + C_4$), бензин, дизельное масло, парафин, церезин, спирты (из вод реакции), остаточный газ.

Применительно к этим продуктам, получаемым в заводских условиях, дается описание аппаратуры для отдельных процессов переработки.

ГАЗОЛЬ ($C_3 + C_4$)

Газоль, получаемый при синтезе под атмосферным давлением, содержит наряду с углеводородами также углекислоту, окись углерода, водород и азот.

Примерный состав газаля, получаемого при десорбции активированного угля и масла, приведен в табл. 150. Газоль является исходным сырьем для получения ожиженных газов. Во фракции C_3 и C_4 газаля наряду с алканами содержатся алкены, которые могут служить исходным сырьем для различных синтезов, например для получения полимеризационных бензинов, спиртов, кетон и т. п. Бутан и бутен в случае отделения их от C_3 являются исходным сырьем для получения изеооктана, бутадиена и т. д.

Здесь не представляется возможным дать описание всех направлений в переработке газаля. Поэтому мы ограничиваемся только описанием производства сжиженных газов и переработкой алкенов, содержащихся во фракции C_3 и C_4 , на полимербензины, спирты и кетоны.

Таблица 150

Состав газозля в % объемн.

Компоненты	Синтез при атмосферном давлении			Синтез под средним давлением
	сырой газозль	газозль с первой ступени	газозль со второй ступени	
		после удаления части CO_2		газозль
CO_2	31,0	7,18	7,76	1,85
CO	6,56	0,46	0,16	1,70
H_2	11,80	0,94	0,06	0,70
N_2	1,64	0,50	0,48	2,65
CH_4	3,54	0,75	0,26	20,60
C_2H_6	1,40	0,97	0,97	12,20
C_3H_8	1,60	4,25	4,28	{ 29,60
C_4H_{10}	9,30	17,40	25,99	
C_5H_{12}	11,10	26,36	18,40	{ 22,00
C_6H_{14}	9,20	23,92	18,95	
C_7 и выше	12,60	17,27	21,69	9,30

Ожижение газозля

Ожижение газозля производится компримированием. Перед компримированием газозль предварительно проходит отделительные сосуды, где собираются жидкие продукты, захваченные газозлем, и затем, если требуется, очистку. Компримирование газозля 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 C_3 и C_4 и частично C_2 .

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 колпачкового типа с восемью тарелками; температура в колонне 100—110°, давление 26 ат. С верха колонны отходит газ, а с низа — жидкие продукты. Освобожденный от газов конденсат второй ступени смешивается с конденсатом первой ступени и поступает на фракционирующую колонну колпачкового типа с пятьюдесятью тарелками; высота колонны 34 м, диаметр 1100 мм. Колонна работает при давлении 12—15 ат. Температура верха колонны 50—70° и низа колонны 120—130°. Сырье подается в среднюю часть колонны. В результате фракционирования получаются газ, газозль ($\text{C}_3 + \text{C}_4$) и стабильный газозлин. Газ отделяется с верха колонны и возвращается на сжатие. Газозль, пройдя ряд холодильников-конденсаторов,

торов, поступает в емкость. Часть жидкого газа из емкости подается на орошение колонны. Жидкий газоль может быть использован как моторное топливо или в случае необходимости может быть разделен на фракции в колоннах с насадкой из керамических колец, с получением пропана и бутана.

Стабильный газолин отделяется с низа колонны и, пройдя холодильник, поступает в емкость. Получаемые продукты характеризуются данными, сведенными в табл. 151.

Таблица 151

Состав жидких газов, пропана и бутана в % объеме.

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 ₂ H ₄	2,01	0,18	0,13	0,80	—
C ₂ H ₆	—	1,94	1,18	4,18	—
C ₃ H ₆	8,63	0,49	0,10	23,40	—
C ₃ H ₈	25,90	50,43	27,48	66,40	4,94
C ₄ H ₈	31,80	5,20	3,93	2,80	43,80
C ₄ H 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 _в , ккал/кг (жидк.)	11 738	—	—	11 969	11 764
Q _н , ккал/кг (жидк.)	10 878	—	—	11 059	10 929

Полимеризация газаля

Жидкий газоль (C₃ и C₄) содержит до 95—96% углеводородов с тремя и четырьмя атомами углерода. Содержание алкенов в газоле около 45—50% в случае синтеза при атмосферном давлении и около 40% при синтезе в три ступени под давлением 10 ат на газе с соотношением CO:H₂ = 1:1,5. При более высоком соотношении CO:H₂ в синтез-газе в случае синтеза при 10 ат содержание алкенов снижается.

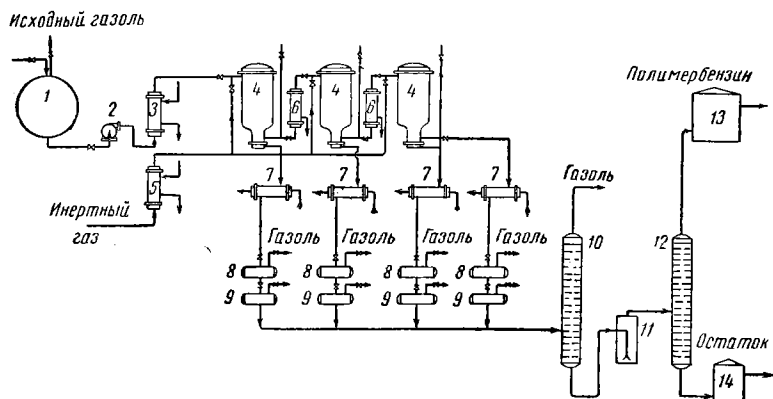
Относительная скорость полимеризации отдельных алкенов в условиях нормальной работы установки (среднее превращение алкенов 85%), по данным Саппера, составляет (скорость полимеризации изобутена принята за 100):

<i>i</i> -C ₄ H ₈	100
<i>n</i> -C ₄ H ₈	73
C ₃ H ₆	92
C ₂ H ₄	45

В пределах гомологического ряда способность к полимеризации увеличивается с повышением молекулярного веса. Полимеризация мономерных алкенов идет быстрее, чем димеров и тримеров.

Минимальная концентрация алкенов в сырье, поступающем на полимеризацию, не должна быть менее 20% и более 40%.

Полимеризация непредельных соединений в полимер-бензины производилась под давлением 30 и 200 ат при температуре 180—200° над катализатором — фосфорной кислотой, высаженной на активированном угле.



Фиг. 100. Принципиальная поточная схема полимеризации газа над фосфорной кислотой при давлении 30 ат.

1 — хранилище газа; 2 — насос; 3 — подогреватель; 4 — реактор; 5 — подогреватель инертного газа; 6 — промежуточные подогреватели; 7 — холодильник; 8 — дросселирование первой ступени; 9 — дросселирование второй ступени; 10 — стабилизация; 11 — промывка щелочью; 12 — конечная перегонка; 13 — хранилище полимер-бензина; 14 — хранилище остатка.

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.

Процесс полимеризации экзотермичен. Тепловой эффект реакции составляет 200—250 ккал/кг продукта полимеризации. Принципиальная схема полимеризации представлена на фиг. 100.

Газоль из емкости (хранилища) подается насосом в последовательно включенные реакторы. Предварительно газоль проходит подогреватели, где нагревается до 180—200°. Обогрев подогревателей производится паром под давлением 18 ат. Реакторы наполнены катализатором и перед пуском газа нагреваются в токе инертного газа до 160°. Тепло из реакторов отводится

при помощи включенных между реакторами масляных холодильников. Продукты 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 моторное топливо, или как сырье для получения пропана и бутана.

Полимер-бензин проходит стабилизацию, промывается щелочью, водой и подвергается дестилляции. Характеристики полимер-бензина с к. к. 200° и полимер-остатка (после дестилляции), кипящего в пределах 200—310°, приведены в табл. 152.

Для повышения стабильности полимер-бензина к нему после дестилляции добавляют ингибитор.

Таблица 152

Характеристика продуктов полимеризации

Показатели	Полимер-бензин	Полимер-остаток
Плотность	0,722	0,820
Иодное число	270	—
Упругость паров, мм рт. ст.	365	—
Кислотное число	1,0	—
Содержание алкенов, %	73	—
Октановое число	93,5	—
Начало кипения, °C	36	220
Выкипает до 50°, %	1,0	—
" " 70°, %	12,0	—
" " 80°, %	17,0	—
" " 100°, %	28,5	—
" " 120°, %	45,0	—
" " 130°, %	57,0	—
" " 150°, %	73,0	—
" " 170°, %	83,0	—
" " 200°, %	97,0	—
" " 250°, %	—	69
" " 280°, %	—	91
" " 310°, %	—	98
Конец кипения, °C	204 (99%)	—
Остаток, %	1,0	} 2
Потери, %	1,0	

Полимер-бензин имеет октановое число около 95. В случае применения давления 200 ат хотя и сокращается число аппаратов для полимеризации¹ при практически одинаковой глубине процесса, но уменьшается срок службы катализатора.

Следует также отметить, что активность катализатора может снижаться за счет образования неактивных пиро- и метафосфорных кислот, либо за счет образования летучих эфиров фосфорной кислоты (что приводит к обеднению катализатора фосфорной кислотой), либо за счет загрязнения поверхности катализатора высококипящими продуктами полимеризации.

Спирты и кетоны

Для получения спиртов алкены, содержащиеся во фракции C_3 и C_4 в количестве до 50 %, обрабатываются серной кислотой и гидролизуются паром.

В литературе отмечается, что на одном из заводов процесс этот осуществляется следующим образом: фракция C_3 и C_4 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°.

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°. Процесс гидролиза проводится в осви́нцованных 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°, во второй 80—88°, в третьей 88—95° и в последней 100—104°.

Аппараты последовательно смещены в вертикальной плоскости на 0,3 м.

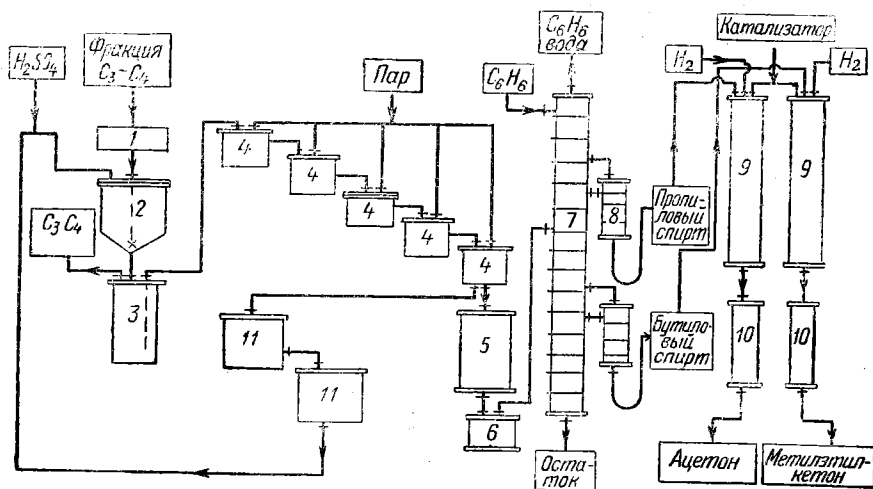
Продукт гидролиза содержит спирты 40—50 %-ной концентрации. Отработанная 35—25 %-ная серная кислота регенерируется до нужной концентрации. Расход серной кислоты 1,5 моля на 1 моль спирта. Продукт гидролиза поступает на колонну для ректификации.

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.

¹ Объемная скорость 0,9 т/час против 0,27 при полимеризации под давлением 30 ат.

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° . Конверсия спиртов за проход составляет 95%. В результате дегидрирования получают ацетон и метилэтилкетон.



Фиг. 101. Схема переработки в спирты и кетоны пропена и бутена газаля.

1 — компрессор; 2 — реактор; 3 — сепаратор; 4 — гидролизеры; 5 — сепаратор; 6 — сборник; 7 — ректификационная колонна; 8 — отпарная колонна; 9 — реакторы дегидрогенизации; 10 — холодильник; 11 — аппараты для упарки серной кислоты.

Принципиальная схема получения спиртов и кетонов изображена на фиг. 101.

Алканы, остающиеся во фракции C_3 и C_4 , после переработки алкенов этой фракции могут быть разделены и самостоятельно переработаны (путем окисления): C_3 на ацетон и пропионовую кислоту, а C_4 на изооктан и метилэтилкетон или на бутадиев, из которого в дальнейшем может быть получен синтетический каучук.

Ниже приводятся краткие сведения по процессам окисления C_3 и C_4 .

При окислении пропана в присутствии катализатора — бромистого водорода или бромпроизводного алкана, имеющего изо-строение, 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.

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 теоретического.

Из литературных источников известно, что в настоящее время работает завод по окислению смесей пропана и бутана при 300—350°. Производительность завода по исходному сырью 180—190 тыс. т в год с выпуском до 150 тыс. т 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.

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.

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, цикланы и ароматические соединения.

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. Дан-

ные о содержании алкенов в различных фракциях при синтезе над этим катализатором при атмосферном и среднем давлении приведены в табл. 153.

Таблица 153

Содержание алкенов в продуктах синтеза над промышленным $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ катализатором

(по З. И. Возжинской)

Условия синтеза	Фракция от н. к. до 60°		Фракция 60—100°		Фракция 100—150°		Фракция 150—200°		Фракция 200—300°	
	плотность	содержание алкенов, %	плотность	содержание алкенов, %	плотность	содержание алкенов, %	плотность	содержание алкенов, %	плотность	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 стабилизируют и промывают слабым раствором щелочи, после чего его можно выпускать как готовый бензин самостоятельно, либо предварительно смешать с бензином, выделенным из конденсатного масла. Конденсатное масло поступает на разгонку для отбора от него бензина, выкипающего до 170°, дизельной фракции I, выкипающей в пределах 170—230°, дизельной фракции II, выкипающей в пределах 230—280° или 230—320°, тяжелой фракции, выкипающей в пределах 280—330°, и остатка парафинового гача, отбираемого с низа колонны.

Бензин

Бензин, отогнанный из активированного угля, — светлая жидкость с приятным запахом. Он устойчив к свету, не осмолается 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 железо-медными 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 выделить из 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 *n*-алканы. Погонь 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 синтинного конденсатного масла. Бензин, полученный после десорбции активированного угля, вначале подвергается стабилизации. Стабилизация проводится под давлением 7—8 ат при температуре верха колонны 60—70° и температуре низа колонны 130—150°. После стабилизации бензин поступает на промывку 10%-ным раствором щелочи. Щелочь меняют тогда, когда концентрация ее падает до 2%, что обычно происходит через 10—12 недель (для бензина, полученного при атмосферном давлении). Выход стабильного бензина около 96—97%.

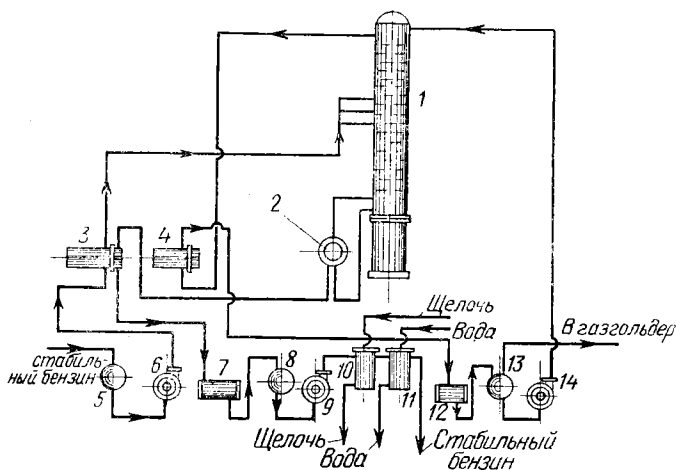
Схема стабилизации и очистки бензина приведена на фиг. 102. Сырой газовый бензин подается насосом в теплообменник и далее в подогреватель (на фигуре не показан), где нагревается до 130°. Отсюда газовый бензин поступает по трем трубопроводам в колпачковую колонну на уровне 10, 14 и 18 тарелок. Газообразные продукты отводятся с верха колонны, проходят холодильники и поступают в сборник для газа. В сборнике поддерживается температура 30—35° и давление 6—7 ат. Часть газа отводится в хранилище для газа, а часть насосом подается в верх 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°.

Редукционные вентили, имеющиеся на линии, выходящей из верха сборника для газа и на линии стабильного бензина, позволяют регулировать давление в сборнике и в колонне.

Очищенный бензин характеризуется показателями, приведенными в табл. 154. Для сопоставления в этой же таблице приводятся данные о бензине, полученном при синтезе под средним давлением. Как видно из этих данных, начало кипения бензина около 40° и конец кипения 170° . Октановое число бензина, полученного при атмосферном 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



Фиг. 102. Схема стабилизации и очистки бензина.

1 — стабилизационная колонна; 2 — подогреватель; 3 — теплообменник; 4 — холодильник газа; 5 — емкость; 6 — насос; 7 — холодильник бензина; 8 — емкость для бензина; 9 — насос; 10 — щелочной промыватель; 11 — водяной промыватель; 12 — холодильник газа; 13 — емкость для газа; 14 — насос.

1 л 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.

Октановое число бензина можно повысить путем понижения конца кипения его. Так, например, известно, что при синтезе в две ступени при атмосферном давлении отбирались бензины, кипящие в пределах $30-140^\circ$. Эти бензины имели октановое число 62, а бензины, кипящие в пределах $30-110^\circ$, имели октановое число 67.

Бензины, получаемые при синтезе под давлением около 10 ат на газе состава $\text{CO}:\text{H}_2 \sim 1:2$, кипящие в пределах $30-130^\circ$, имеют октановое число 51, а кипящие в пределах $30-150^\circ-39$.

Таблица 154

Характеристика товарных бензинов, получаемых при синтезе над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур

Показатели	Синтез при атмосферном давлении	Синтез под средним давлением
Плотность	0,684	0,680
Иодное число	111	82
Кислотность, мг КОН на 100 мл	0,22	0,1
Упругость паров по Рейду (40°), мм рт. ст.	380	517
Фракционный состав:		
н. к., °С	41	36
до 100° перегоняется, %	58	66
до 150° перегоняется, %	91	96,5
к. к., °С	170 (98%)	160 (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	59,0 (P-9=1,5 мл/кг)
Содержание алкенов, %	42	—
Содержание алканов, %	58	—

Эти бензины обладают высокой приемистостью к этиловой жидкости; так, при добавке 1,5 мл/кг P-9 октановое число повышается на 15—17 пунктов.

Недостатком этих бензинов являлась низкая температура кипения и очень высокая летучесть. С целью получения бензина более высокого качества делались попытки как переработки бензинов, так и переработки высококипящих продуктов синтеза в бензины с тем, чтобы товарные бензины имели более высокое октановое число.

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, вероятно, более применима к бензинам, полученным над железными или железо-медными катализаторами. Этот метод до настоящего времени нигде в промышленности не применяется; точный состав катализатора также неизвестен.

Доказана возможность переработки фракции C_6 , C_7 и C_8 в ароматические углеводороды.

Работы Б. Л. Молдавского, В. И. Каржева, С. Н. Обрядчикова, Б. А. Казанского, Н. Д. Зелинского и других показали, 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° 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° 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.

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, т. е. крекинга высококипящих фракций синтина. Полученные результаты, сведенные в табл. 155, 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.

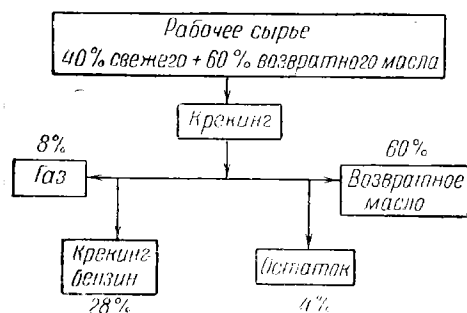
Процесс переработки высококипящих фракций синтеза путем крекинга был осуществлен на некоторых заводах синтеза. На крекинг-установке перерабатывалось конденсатное масло после отгонки от него бензина. Такая установка состояла из печи крекинга, испарительной колонны, фракционирующей колонны, стабилизирующей колонны, колонны для повторной дистилляции,

Таблица 155

Результаты крекинга отбензиненного синтетического масла (сырье — отбензиненный синтин, полученный синтезом при атмосферном давлении)

Показатели	Конечная температура кипения бензина, °С		
	200	196	167
Выход, % вес.	81	75,5	65,2
Плотность	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

теплообменников, холодильников и другой вспомогательной аппаратуры. Процесс крекинга осуществляется при температуре до 500° и под давлением в среднем около 30—40 ат.



Фиг. 103. Ориентировочный баланс крекинга.

Ориентировочный баланс крекинга рабочего сырья (свежее сырье + возвратное масло) представлен на фиг. 103. При полной переработке сырья выход бензина после его очистки, стабилизации и ректификации составляет 53—55%.

Сырьем для крекинга, как уже указывалось, служит конденсатное масло плотностью 0,760 и вязкостью $ВУ_{20} = 1,7$. Получаемый крекинг-бензин после

стабилизации, очистки и вторичной перегонки характеризуется данными, приведенными в табл. 156. Эти данные показывают, что при крекинге получается бензин с высоким содержанием алкенов.

Характеристика крекинг-газа приводится в табл. 157.

Тяжелый остаток, получаемый при крекинге, имеет плотность 0,957, н. к. 272°, до 360° выкипает около 20%.

Была проведена переработка конденсатного масла по следующей схеме: конденсатное масло подвергается дистилляции с отбором бензина, среднего масла и остатка; затем среднее масло подвергается термическому риформингу, а остаток — термическому крекингу; получаемые в процессе газы подвер-

Таблица 156

Характеристика бензина крекинга

Показатели	Бензин с к. к. 170°	Бензин с к. к. 200°
Плотность	0,720	0,740
Н. к., °C	40	39
Перегоняется по 70°, %	18,0	12,0
" " 100°, %	51,0	26,5
" " 140°, %	86,0	48,0
" " 170°, %	97,5	70,0
" " 200°, %	—	92,0
К. к., °C	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 157

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		

гаются каталитической полимеризации. Выходы бензина при такой переработке приведены в табл. 158.

Для получения бензина с более высоким октановым числом 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; например, при каталитическом крекинге фракций синтина, кипящих от 310° и выше, выход бензина составлял около 65,0%, кокса 5,0% и газа — 30,0%. Октановое число полученного бензина 80—81.

По данным С. Н. Обрядчикова и Е. Я. Робинович, октановые числа бензинов с к. к. 150°, получаемых при каталитическом крекинге синтина, равны 78—80. Эти бензины содержат значительное количество непредельных углеводородов.

Т а б л и ц а 158

Выходы продуктов переработки конденсатного масла

Продукты	Выход, % объемн. от исход- ного сырья
Бензин дистилляции (фракция 36—116°), 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

Дополнительное обогащение бензина каталитического крекинга позволяет при присадке этиловой жидкости получать авиакomпонент 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 C_3 , C_4 и $i-C_5$.

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.

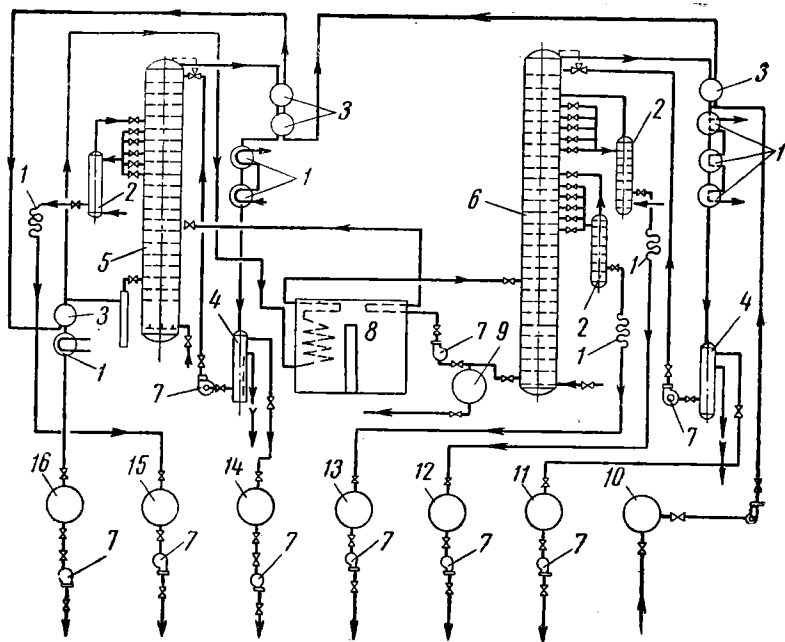
Кроме рассмотренных выше путей использования углеводородов, существуют и другие. Например, в бензиновых и керосиновых фракциях содержатся алкены с 12—18 углеродными атомами. При обработке последних смесью окиси углерода и водорода под давлением 150—200 ат при температуре 135—160° в присутствии кобальтового 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.

Дизельное топливо

Состав конденсатного масла, получаемого в условиях синтеза при атмосферном давлении, характеризуется следующими данными: плотность при 15° — 0,762, н. к. 120° перегоняется до

160° — 7,0%, до 200° — 25,0%, до 250° — 57,0%, до 280° — 68,0%, до 300° — 75,5%, до 320° — 82,0% до 360° — 92,0%, остаток и потери 8,0%, температура вспышки 70°, вязкость $\text{ВУ}_{20} = 1,09$ и кислотное число ~ 15 мг КОН.

Дистилляционная установка для конденсатного масла состоит из трубчатой печи, двух тарельчатых колонн, отпарной



Фиг. 104. Схема дистилляции конденсатного масла.

1 — холодильник; 2 — отпарная колонна; 3 — теплообменник; 4 — сепаратор; 5 — колонна II; 6 — колонна I; 7 — насос; 8 — трубчатая печь; 9 — сборник тяжелого масла; 10 — сборник исходного масла; 11 — сборник бензина; 12 — сборник промежуточной фракции; 13, 14 — сборники дизельного масла; 15 — сборник тяжелой фракции; 16 — сборник парафинового гача.

колонны, теплообменников, холодильников, промежуточных емкостей, насосов и другого оборудования. Принципиальная схема процесса представлена на фиг. 104.

Конденсатное масло, забираемое насосом из емкости, проходит теплообменники и поступает в трубчатую печь, где нагревается до 230°. 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° и 170—230°, 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°, и с низа колонны — парафиновый гач.

В ректификационные и отпарные колонны подается острый пар. Для охлаждения получаемых фракций имеются холодильники. Отделение воды от сконденсировавшихся фракций производится в сепараторах. На тонну перерабатываемого сырья расходуется отопительного газа около 200 000 ккал, пара давлением 9 ат около 90 кг и воды 18—20 м³.

Средние выходы отдельных фракций при дистилляции (в %):

Фракция	75—150°	5
"	150—180°	3
"	170—230°	44
"	230—280°	18
"	280—330°	13
"	выше 330°	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 плотность 0,800 при 20°, кислотное число 0,3 мг КОН. Температура н. к. 180°, 25% перегоняется до 256°, 55% до 295° и 75% до 320°. Остаток кипит при температуре выше 320°. Масло из конденсаторов имеет плотность 0,729 при 20°, содержание алкенов в нем около 13%, кислотное число около 0,90 мг КОН. Температура н. к. 83°, 16% перегоняется до 109°, 45% до 156°, 75% до 206°, 95% до 264°, 98% до 289°, остаток и потери 2%.

Продукты синтеза под средним давлением подвергаются дистилляции в двух дистилляционных установках. В одной перегоняется тяжелое масло из парафиноотделителей, 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° и содержащие в основном алканы, могут явиться источником для получения компонента 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°). Вязкость синтетических дизельных фракций колеблется от 1,02 до 1,223°. Как видно из данных, приведенных в табл. 159, с повышением температуры кипения фракций возрастает и 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°. Такое топливо имело высокое цетановое число и состояло из углеводородов, получаемых при синтезе, с добавкой к ним небольшого количества присадки, понижающей температуру застывания топлива.

Таблица 159

Характеристика отдельных фракций синтина

Температура кипения (разгонка по Гадаскину), °С	Плотность	Вязкость, ВУ ₂₇	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 на отдельных заводах выпускались два сорта дизельных топлив. Дизельное масло 1 перегонялось в пределах 150—230°, а дизельное масло 2 — в пределах 150—280°. В основном эти топлива, как видно из данных, приведенных в табл. 160, различаются по температуре кипения, температуре застывания и вязкости.

Дизельное масло 1 имеет цетановое число около 90. Причины, послужившие основанием для применения дизельных топлив с такой низкой температурой кипения, не совсем ясны. Однако можно предполагать, что для получения 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.

Фракции дизельных топлив, получаемые при синтезе под давлением 10 ат, кипящие в пределах 180—310°, имеют плот-

Таблица 160

Характеристика дизельных топлив

Показатели	Дизельное масло 1	Дизельное масло 2
Плотность при 15°	0,744	0,750
Разгонка:		
н. к., °С	153	147
перегоняется до 180°, %	30,0	—
" " 200°, %	71,0	46,0
" " 230°, %	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
Цетановое число	~90	~90

ность 0,7593, температуру застывания около -10° и цетановое число 89, а при температурах $200-300^{\circ}$ плотность 0,7626 и цетановое число 91.

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 15—40% фракции синтина и 85—60% нефтяного газойля¹ 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.

Кроме рассмотренных выше дизельных топлив 1 и 2, может быть приготовлено также дизельное топливо с к. к. 320° . Это топливо имеет плотность до 0,772; температуру н. к. $240-241^{\circ}$, перегоняется до 280° — 62,0%, до 300° — 87,5 и до 320° — 99,0%, температура застывания $+2^{\circ}$. Применение его как дизельного топлива весьма ограничено; поэтому обычно эта фракция служила источником получения антисептических веществ. Для этих целей фракция $230-330^{\circ}$ вначале с целью удаления ненасыщенных углеводородов подвергалась гидрированию при $300-350^{\circ}$ под давлением 200 ат в присутствии катализатора вольфрамата никеля. Полученный после гидрирования продукт подвергался обработке сернистым ангидридом и хлором при $30-40^{\circ}$ с одновременным воздействием ультрафиолетовых лучей. Первичный продукт реакции имел формулу $C_nH_{2n+1}SO_2Cl$,

¹ Его цетановое число 50, плотность 0,857.

в качестве побочных продуктов получались соединения с общей формулой $C_nH_{2n}(SO_2Cl)_2$.

Большая часть этого продукта перерабатывается в моющие средства.

При обработке этого продукта 10%-ным раствором NaOH при 70° получается алкисульфонат натрия, который применяется для получения эмульсий хлористого поливинила.

Имеются и другие направления переработки отдельных фракций синтина, например, гидрирование фракций, окисление их в спирте и получение из спиртов тонких моющих веществ.

Парафин

Парафиновый гач, полученный с промышленного $Co-ThO_2-MgO$ катализатора в процессе синтеза при атмосферном давлении, по данным З. И. Возжинской, характеризуется следующими показателями:

Плотность при 40°	0,761
Температура застывания	+25°
Начало кипения	323°
Выход фракции 323—330°	4% на навеску
" " до 340°	13% " "
" " " 350°	30% " "
" " " 360°	40% " "
" " выше 360°	60%

Твердые парафины с температурой плавления 25—52° 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 обесмоленным 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 температурой плавления 55°.

Более высокоплавкие парафины остаются на поверхности катализатора. Для их выделения необходимо промывать катализатор маслом и дальнейшей переработкой экстракта выделять из него парафин и церезин.

Для получения парафина и церезина из экстракта¹ от промывки катализатора фракцией дизельного масла экстракт подвергается фильтрации на фильтрпрессах под давлением 3—4 ат

¹ Экстракт содержит ~ 15% твердых алканов.

для отделения от катализаторной пыли и затем дистилляции в вакууме. Характеристика поступающего на переработку экстракта следующая:

Плотность при 15°	0,814
Содержание парафина	около 72—75%
Температура плавления	82—84°
Разгонка:	
н. к.	230°
до 250° перегоняется	5%
" 280° "	13%
" 300° "	16%
" 330° "	21%
Остаток	79%

Вместе с парафином, получаемым с катализатора на переработку, поступают фракции синтина, кипящие выше 300—320° (парафиновый гач).

Расплавленная смесь обоих продуктов поступает в трубчатую печь, в которой поддерживается температура 280—340°. Из печи продукт поступает в нижнюю часть испарителя с температурой 240—300°. Испаритель представляет собой колонну высотой 3 м и диаметром 1,6 м, 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 (мягкий) парафин. Дистилляция ведется под вакуумом при 40 мм рт. ст. (остаточное давление). Отбираемые продукты направляются в соответствующие емкости (фиг. 105).

Высокоплавкий (твердый) 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.

Если церезин имеет темную окраску, он подвергается обработке отбеливающей землей (расход земли — 10 кг на тонну церезина) в мешалках периодического действия. Из последних церезин вместе с отбеливающей землей поступает в емкости, к которым подведен сжатый азот. Под давлением азота масса из емкости передавливается на горячие фильтрпрессы, где церезин отфильтровывается от земли и поступает в сборник и далее на разливку.

Высокоплавкие церезины после обработки отбеливающей землей и фильтрации получают светлыми и чистыми и никакой дополнительной очистки не требуют. Церезины обладают мелкокристаллической структурой. Характеристика церезина приведена в табл. 161.

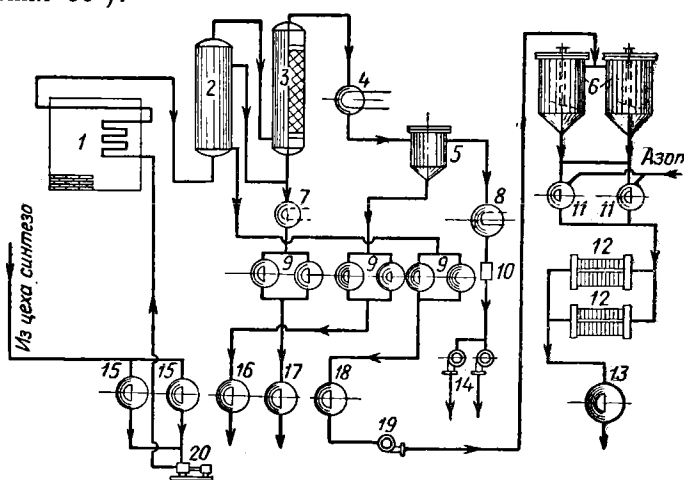
Мягкий парафин имеет $t_{\text{пл}}$ 52°. В состав твердых высокоплавких парафинов входит некоторое количество легкоплавких парафинов. Например, при перегонке твердого

Характеристика церезинов

Таблица 161

Показатели	Церезин с температурой плавления	
	89°	93°
Разгонка (в вакууме):		
выкипает до 350°, %	3,3	0,8
" 350—400°, %	4,9	4,1
" 400—450°, %	12,0	9,3
" выше 450°, %	79,0	85,2
Потери, %	0,8	0,6

парафина с температурой плавления 93° выход фракций составляет: до 350°—0,8%, 350—400°—4,1%, 400—450°—9,3% (температура плавления 54°), выше 450°—85,8% (температура плавления 96°).



Фиг. 105. Схема парафинового цеха.

1 — трубчатая печь; 2 — испаритель; 3 — колонна; 4 — холодильник; 5 — сепаратор; 6 — мешалки; 7, 8 — холодильники; 9 — промежуточные вакуум-сборники; 10 — вакуум-сборник; 11 — емкости; 12 — фильтр-пресс; 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.

Высокоплавкие парафины дробной фракционировкой, путем применения органических растворителей можно разделить на более узкие фракции различной температуры плавления.

Синтетические церезины чисты, стабильны, обладаюг хорошими диэлектрическими свойствами, не свойственными есте-

ственным церезинам; они являются хорошей присадкой к природным церезинам для повышения температуры плавления последних. Церезин является сырьем для получения специальных смазок, искусственного воска и т. п.

Переработка парафинов в смазочные масла

Лучшее сырье для производства синтетических смазочных масел получается путем крекинга первичных продуктов синтеза, кипящих в пределах 220—320°, или парафина с температурой плавления около 30—40°. 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°. Продукты крекинга, богатые алкенами, подвергаются полимеризации с $AlCl_3$; масла получают различной вязкости и с низкой температурой замерзания, до -50° . Выход смазочных масел высокий.

Синтез смазочных масел был также осуществлен хлорированием при 80—100° фракции синтина, кипящей в пределах 250—350°. 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°.

После отделения шлама, нейтрализации, фильтрации и отгонки растворителя продукт перегоняется в вакууме. При этом

Таблица 162

Характеристика смазочных масел

Показатели	Веретенное масло	Турбинное масло	Цилиндровое масло	Моторные масла	
				зимние	летние
Плотность	0,901	0,928	0,965	0,939	0,938
Вязкость при 38°, сек.	81,5	203,4	895,8	754,9	864,4
Сейболта					
Вязкость при 98°, сек.	37,0	44,2	244,1	64,0	72,6
Сейболта	54,6	50,0	61,0	41,1	67,0
Индекс вязкости					
Число нейтрализации					
менее	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Температура застывания, °C	—4	—26	—4	—23	—30
Температура вспышки, °C	171	201	273	201	226
Кокс, %	0,71	0,24	0,11	0,62	0,72

получаются веретенное, турбинное и дистиллатное цилиндровое масла.

Характеристика масел приводится в табл. 162. Эти масла не обладают необходимой устойчивостью и легко окисляются.

Переработка парафинов в жирные кислоты и спирты

Окисление высших парафинов может быть осуществлено в направлении получения жирных кислот или 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°, кипящий в пределах 320—450°. Окисление производится воздухом при 110—130° 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 до 60 м³/т парафина в час. Продукты окисления отделяются от двухосновных кислот промывкой 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. 163.

Характеристика жидких кислот

Таблица 163

Показатели	Легкая фракция	Основная фракция	Тяжелая фракция	Остаток	Вода + потери
Температура, °С ¹	Ниже 120	120—240	До 280	—	—
Выход, %	15—20	55—60	7—12	7—13	5
Количество атомов углерода	C ₅ —C ₉	C ₁₀ —C ₂₀	C ₂₁ —C ₂₈	Выше C ₂₈	—
Кислотное число	—	220—240	120—150	30	—
Содержание неомыляемых веществ, %	—	1,5	10	—	—

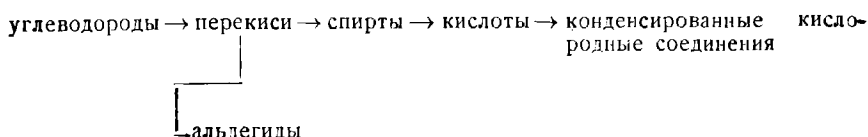
¹ При 2 мм рт. ст. (остаточное давление).

Парафиновый гач, полученный после отделения жирных кислот, вновь поступает на окисление в смеси со свежим парафиновым гачем.

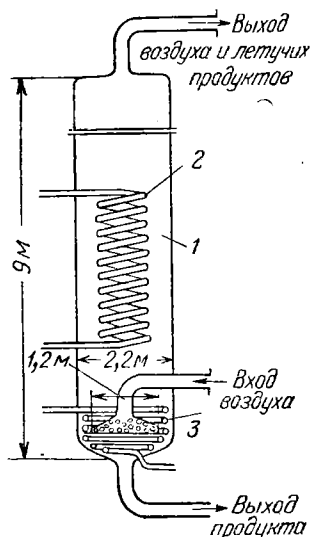
По исследованиям А. Н. Башкирова и Л. В. Черткова, окисление парафиновых углеводородов в жидкой фазе протекает с последовательным отщеплением крайних углеродных атомов (в соответствии с взглядами С. С. Наметкина).

Экспериментальные данные подтверждают последовательность в превращении первичных продуктов окисления в продукты более глубокого окисления.

Процесс окисления может быть представлен следующим образом:



Окисление проводится в реакторе, изготовленном из алюминия (фиг. 106). Верхняя часть реактора должна быть изготовлена из специального сплава, так как алюминий корродируется



Фиг. 106. Схема реактора для окисления парафина в жирные кислоты.

1 — алюминиевый корпус; 2 — охлаждающий змеевик; 3 — обогревающий змеевик.

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_{11} , 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 $C_{12}-C_{18}$ применяется для приготовления мыл и пищевых жиров.

Природные 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 литературным сообщениям, не менее 90% жиров, получаемых из синтетических жирных кислот, усваиваются человеческим орга-

низмом. Кислоты C_{18} — C_{24} применяются для приготовления консистентных смазок и других продуктов.

Окисление алканов с получением спиртов производится воздухом в присутствии борной кислоты, борного, мышьякового и других ангидридов кислот, т. е. веществ, которые связывают 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 парафина (т-ра пл. 54°), 6 частей борной кислоты и 3 частей шавелевокислого натрия, в течение 2—3 час. при 150 — 200° продувают воздух. Продукты окисления отделяются от твердых солей и при охлаждении застывают в виде непрозрачной белой массы, характеризующейся следующими показателями:

Температура плавления	54,5°
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 раствора 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:

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, плотность 0,860, а температура плавления $31,5^{\circ}$.

В продуктах окисления твердых парафинов до спиртов содержатся спирты с различным числом углеродных атомов.

Остаточный газ

После удаления углеводов C_3 и выше из газа остаточный газ синтеза состоит из углекислоты, окиси углерода и водорода, метана, небольших количеств этана, этена и азота (см. табл. 144).

Остаточный газ используется на заводах синтеза как топливный газ. Этот газ также с успехом может быть использован как

самостоятельно после очистки от CO_2 , так и в смеси с другими газами, например коксовым, для бытового газоснабжения. Повышение теплотворности остаточного газа может быть достигнуто за счет повышения содержания в нем метана.

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.

Вода синтеза

Синтез жидких углеводородов при атмосферном давлении и под средним давлением над кобальтовым катализатором сопровождается образованием 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: (0,4 и выше) в зависимости от условий синтеза.

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 синтеза, которая имеет кислую реакцию.

По исследованиям Е. Н. Фирсановой, вода, полученная над сплавным Ni-Co-Al катализатором при синтезе при атмосферном давлении, имела следующую характеристику:

Кислотность	651 мг/л
Окисляемость по Кюбелю	217 мг O_2 /л
Содержание ацетона	0,004%
Соединений, высаливаемых поташом	0,127—0,168%
Содержание железа	327 мг/л

Из кислот, содержащихся в воде синтеза, выделены: муравьиная кислота — следы, уксусная — около 33%, пропионовая — около 10% и масляная — около 11% (от всех кислот). В спиртах, выделенных из этой же воды, содержалось метилового 9%, *n*-бутилового около 11% и амиловых спиртов около 6%.

Вода реакции, получающаяся при синтезе под средним давлением (10 ат) над катализатором Co-ThO₂-MgO-кизельгур, содержит значительно большее количество кислородных соединений. Среди них имеются карбоновые кислоты, альдегиды, спирты и т. д.

В жирных кислотах, выделенных из содового раствора, подаваемого на скрубберы для промывки газа синтеза, содержатся в среднем (в %):

Муравьиная и уксусная кислоты	40—35
Пропионовая кислота	15—20
Масляная "	10—12
Валерьяновая "	10—12
Капроновая "	4—5
Выше C_6 "	21—17

Среди высших кислот содержатся также кислоты с числом углеродных атомов до 16.

Из вод реакции синтеза путем дистилляции получают спиртовый концентрат, из которого затем выделяют спирты метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый и высшие.

При синтезе над железо-медными катализаторами под давлением 10 ат в воде реакции содержится значительно больше кислородных соединений. Так, например, содержание жирных кислот составляет около 0,4%, а нейтральных кислородных соединений от 6 до 15%. В последних, считая на воду, содержится около 2% метилового спирта, от 2 до 8% этилового спирта, 1—2% пропилового спирта и от 0,2 до 2% высших спиртов.

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. ЖХП, № 11, 12, 1949.
5. Эйдуз Я. Т. Успехи химии, № 12, 1938.
6. Friedel R. и. Anderson R. Journ. Amer. Chem., Soc. № 3, 1212, 1950.
7. Weil B. и. Lane J., Pet. Ref., № 10, 109, 1946.
8. Oil a Gas Journ., 45, 88, 1947.
9. Sapper W. Erdöl und Kohle, № 9, 550, 1951.
10. Башкиров А. Н., Чертков Л. Б., ДАН СССР, т. 28, 473, 1951; Труды института нефти АН СССР, 1954.
11. Фирсанова Е. Н. ЖПХ, вып. 6, 367, 1945; 473, 1951.

ГЛАВА XXVII

НОВЫЕ СХЕМЫ СИНТЕЗА

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 давлении над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кизельгур страдают рядом существенных недостатков.

Так, например, 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 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 продуктов синтеза, конечно, позволила бы получить бензины с октановым числом 66—70, но это уменьшило бы выход конечного продукта 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.

К перспективным, весьма активным, катализаторам относятся железные катализаторы с различными добавками металлов и окислов металлов.

Синтез над этими катализаторами протекает при более высоких температурах — 250—330°, с высокими объемными скоростями — от 500 и до нескольких тысяч, под давлением 10—30 ат.

При столь высоких объемных скоростях и большой глубине превращения CO (около 92—95%) количество выделяемого тепла с единицы объема катализатора в час значительно возрастает; поэтому одновременно возникает необходимость в разработке новых конструкций реакторов, обеспечивающих быстрый и эффективный отвод больших количеств тепла. Решение этой задачи тесно связано также с применением новых принципов ведения процесса синтеза, а именно применением рециркуляции газа, рециркуляции масла и т. д.

Из литературных источников известно, что разрабатываются процессы синтеза с рециркуляцией газа, с рециркуляцией масла, с применением суспендированных катализаторов, катализаторов, находящихся в псевдооживленном состоянии, и т. п.

Далее кратко излагаются материалы по новым схемам синтеза над высокопроизводительными катализаторами.

СИНТЕЗ НАД СТАЦИОНАРНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ ГАЗА

Синтез над стационарным катализатором в зависимости от состава катализатора и условий процесса (состава газа, температуры, объемной скорости и т. п.) может быть направлен в сторону получения в различных соотношениях углеводородов моторного топлива и парафина (суммарно 80—90 %) и кислородсодержащих веществ (до 10—20 %), либо в сторону получения кислородсодержащих веществ до 75 % и углеводородов около 25 %.

Синтез углеводородов

Изучался процесс с рециркуляцией горячего газа над железным катализатором в виде кусочков кубической формы размером 10 мм, который готовился путем разложения карбонила железа и раствора борнокислого калия в токе водорода при 800—850° в течение 4 час.

Синтез проводился при 300—325° 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 $\text{CO}:\text{H}_2$ обычно было равно 1:1 до 1:1,25. Образующееся в процессе синтеза тепло поглощалось 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: CO_2 — 45 %, H_2 — 30 %, CO — 20 %, CH_4 — 5 %.

Между ступенями газы охлаждаются и из них удаляется углекислота. Вторая ступень по производительности в четыре раза меньше первой ступени. Превращение CO в первой ступени составляет 78 % и во второй 13,5 %. Выход продуктов синтеза от C_2 и выше достигает $\sim 160 \text{ г/м}^3$ свежего газа.

Получаемый жидкий продукт содержит $\sim 48\%$ бензина, кипящего до 200°, с высоким содержанием алкенов и с октановым числом 75—78 (по моторному методу) после обработки землями.

Кроме того, в продуктах синтеза содержится: около 14% дизельного топлива с температурой застывания -25° и цетановым числом 45—50; 7% кислородсодержащих веществ, главным образом этилового и изопропилового спиртов; 1% парафина и 30% $C_2—C_4$ (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.

Подвергался изучению также процесс синтеза с рециркуляцией газа над железо-медным и железным (из болотной руды) катализаторами.

Железо-медный катализатор $Fe-Cu-Al_2O_3-K_2O-SiO_2$ (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° . После осаждения вносили кизельгур, смесь тщательно перемешивали и промывали водой до установления в промывной воде $pH=8$. Затем катализатор сушили и к нему добавляли активатор, после чего ему придавали форму кусочков определенной величины. Катализатор восстанавливается водородом при $250—350^{\circ}$; его можно также восстанавливать синтез-газом.

Синтез протекает при температуре порядка $220—230^{\circ}$ и давлении 20 ат. Соотношение между свежим и циркулирующим газом 1:3. Количество отходящего газа равно $\sim 48\%$ от введенного свежего газа.

Отличительной особенностью этого катализатора при введенных условиях работы является высокий выход твердого парафина. С целью понижения выхода твердого парафина и увеличения выхода бензина температура синтеза была поднята до 275° , и осажженный железо-медный катализатор был заменен болотной рудой, пропитанной аммиачным раствором азотнокислой меди с таким расчетом, чтобы содержание меди в катализаторе было около 3%. Этот катализатор не отличается высокой активностью, что позволяет избегать при синтезе температурных пик и делает его более устойчивым в длительной работе. Сравнительные показатели синтеза над осажженным железо-медным катализатором и катализатором из болотной руды приведены в табл. 164.

Как видно из данных таблицы, 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.

Таблица 164

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
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, °C	220—230			275	
Общий выход, г/м ³ газа	192			170	
Выход, г/м ³ газа:	При двухступенчатом процессе			При одноступенчатом процессе	
C ₁ +C ₂	22			35	
C ₃ +C ₄	15			32	
бензин	29			70	
масло	29			20	
твердый парафин	88			8	
спирты	9			5	
Содержание алкенов, %					
в газоле	60			70	
в бензине	60			75	
в масле	45			70	

Отдельные авторы для синтеза над железными катализаторами применяли: а) промышленный аммиачный¹ катализатор с 0,7% K₂O; б) спекшийся катализатор, приготовленный из окарины проката (стали) с добавкой 1,5% K₂O; в) различные катализаторы, приготовленные из железа с добавками различных активаторов. Эти катализаторы с размером частиц 1—2 мм восстанавливаются при температурах от 450 до 800° с объемной скоростью от 1000 до 4000 и выше. Длительность восстановления при различных температурах колеблется от 3 до 24 час.

Синтез над катализатором, приготовленным из окарины проката, и промышленным аммиачным катализатором в стационарном слое протекает, по данным Холла, на газе с соотношением CO:H₂=1:2, при температурах 260—320°, под давлением

¹ Применяемый при синтезе аммиака.

21 ат; с объемной скоростью 1000—2000, при коэффициенте рециркуляции газа 2—4. Глубина превращения СО при этих условиях составляет 95—96%, а превращения $(\text{CO} + \text{H}_2)$ — 89—92%. Газ вступает в реакцию синтеза в соотношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1,95—1,81$.

Выходы продуктов от C_1 и выше составляют соответственно 183,1 и 169,4 г/м³, в том числе от C_5 и выше 94,8 и 75,0 г/м³, а $\text{C}_2—\text{C}_4$ — 59,9 и 56,9 г/м³. Продукты синтеза содержат кислородные соединения.

Следует отметить, что в процессе синтеза над этими катализаторами возможно избежать образования углерода только в случае совершенного отвода тепла. Применение таких катализаторов позволяет значительно интенсифицировать процесс синтеза. Синтез здесь может быть осуществлен в одну-две ступени с рециркуляцией газа.

Синтез кислородсодержащих веществ и углеводородов (синол-процесс)

Катализатор для синол-процесса 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° в течение 50 час. 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 исходного синтез-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. 165.

Из реактора газообразные и парообразные продукты реакции поступают в горячий сепаратор для отделения высококипящих продуктов и твердых парафинов, затем поступают на охлаждение и собираются в сепараторе для отделения жидких продук-

Таблица 165

Основные параметры двухступенчатого процесса синтеза спиртов и углеводов (синол-процесс)

Показатели	Первая ступень процесса	Вторая ступень процесса
Состав свежего газа ($\text{CO}:\text{H}_2$) . . .	1:0,8	—
Объемное соотношение свежего и циркулирующего газов	1:20	Газ с первой ступени
Объемная скорость по рабочему газу (свежий+циркулирующий) . .	2500—5500	—
Температура, °C:		
в начале синтеза	185	—
через 3 мес.	195	—
через 9 мес.	225	—
Давление, ат	20	20
Превращение CO , %	65	25

тов, после чего, пройдя подогреватель, вновь возвращаются в реактор. Часть рециркулирующего газа поступает на вторую ступень, которая аналогична первой ступени. Со второй ступени около $\frac{1}{3}$ 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. 166), показывает, что синол в основном выкипает до

Таблица 166

Характеристика продуктов, получаемых при синтезе синола

Пределы кипения фракций, °C	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.

360° и наряду с большим содержанием кислородных соединений (до 75 % от всех продуктов синтеза) содержит и углеводороды (~ 25 %). Спирты, повидимому, имеют нормальное строение.

При синтезе синола 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° происходит отложение углерода.

СИНТЕЗ В ПРИСУТСТВИИ МАСЛА

К другим новым процессам синтеза из окиси углерода и водорода относится жидкофазный процесс. По литературным данным, катализаторы для этого процесса готовят разложением смеси карбонила железа и борнокислого калия при 800° в токе водорода в течение 4 час.

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° в первой ступени и при 280—330° 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° около 50 %.

Сырой бензин имел октановое число 62—65 и содержал небольшое количество кислородных соединений. Цетановое число сырого газойля около 70; в нем также содержалось небольшое количество кислородных соединений.

Был также осуществлен синтез с мелкоизмельченным катализатором, суспендированным в масле.

По данным Кельбеля с соавторами, применение суспендированного в масле катализатора для синтеза позволяет вести процесс с объемной скоростью 500 и устранить местные перегревы частиц катализатора, вследствие чего исключается образование и отложение углерода на его поверхности.

Катализатор в суспендированном виде работает равномерно всей массой. Значительно облегчается загрузка и выгрузка катализатора и отпадает необходимость подвергать экстракции отработанный катализатор.

Конструкция реактора для процесса значительно упрощается. Пропускная способность реактора может достигать от 20 до 30 тыс. м³ синтез-газа в час.

В качестве среды для приготовления суспендированного катализатора может применяться синтинное масло или парафин.

В дальнейших сообщениях указывается, что над железным суспендированным в масле катализатором с незначительным изменением его состава могут быть получены продукты, содержащие до 62% бензина (фракция до 200°), либо до 65% парафина (фракция, кипящая выше 300°).

В табл. 167 приводятся данные по трем различным схемам синтеза над суспендированным в масле катализатором. Катализатор, применяемый для синтеза, не восстанавливается. Газ, применяемый для синтеза, имеет соотношение H₂:CO от 1:1,5 до 1:0,8. В случае более высокого содержания в газе водорода, т. е. когда содержание водорода превышает содержание окиси углерода, целесообразно применение рециркуляции газа.

Таблица 167

Сравнительные данные по схемам синтеза в одну ступень над суспендированным в масле катализатором

Показатели	Направление синтеза на получение		
	бензина	парафина	бензина+масла+ +парафина ¹
Соотношение в синтез-газе			
H ₂ :CO	1:1,5	1:1,5	1:0,8
Температура, °C	240—290	240—290	220—280
Давление, ат	8—20	8—20	8—20
Выход, г/м ³ исходного газа	175	181	166
Выход (от C ₃ и выше), г/м ³ газа	164	178	160
Выход, г/м ³ газа:			
C ₃ +C ₄	29,4	7,1	—
20—200°	102,0	19,6	—
200—300°	21,2	26,7	—
> 300°	8,1	115,7	—
Спирты	3,3	8,9	—
Выход C ₃ и выше, г/м ³ реакц. объема в час	40	41,7	32,2

¹ Синтез может быть осуществлен с рециркуляцией газа и без нее.

Синтез протекает при 240—290° с объемной скоростью около 500, при давлениях от 8 до 20 ат, без рециркуляции газа. Получаемые продукты синтеза богаты алкенами. Так, во фракции C₃—C₄ содержится алкенов от 74 до 92% (по объему), во фракции 20—200° от 69 до 90%. Высокое содержание алкенов

наблюдается и в высококипящих продуктах синтеза. Поэтому выход бензина может быть увеличен с 62 до 73% за счет полимеризации алкенов, содержащихся во фракции C_3-C_4 .

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 H_2 могут быть также использованы для синтеза альдегидов и спиртов.

СИНТЕЗ НАД ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Наилучшие показатели в отношении отвода тепла, повидимому, получают для процесса синтеза, протекающего с псевдоожиженным катализатором. Последний представляет собой тонкоизмельченный катализатор, взвешенный в потоке синтез-газа.

По литературным данным, для этого процесса применялись катализаторы: а) приготовленные путем сплавления окислов железа с окислами алюминия, магния и с добавкой поташа (катализатор, применяемый для синтеза аммиака) и б) спекшийся катализатор, приготовленный обработкой окиси железа (окалины проката) поташем с последующим прокаливанием сухой смеси при 1000° .

По данным Холла и Ренни, катализатор, приготовленный из окалины проката, обладает большей активностью, чем аммиачный катализатор. Некоторое снижение активности аммиачного катализатора, по мнению этих исследователей, объясняется наличием в аммиачном катализаторе окиси магния.

Добавка к катализатору, приготовленному из окалины проката, до 2% меди или окиси кальция не оказывает заметного влияния на активность катализатора.

Катализаторы предварительно измельчаются до величины частиц 72—170 меш и восстанавливаются водородом при 450° в течение 24 час. с объемной скоростью от 500 и выше. Восстановленные катализаторы вводятся в реактор в токе инертного газа.

Сравнительные данные по испытанию аммиачного катализатора и катализатора, приготовленного из окалины проката, приведенные в табл. 168, показывают, что в случае синтеза над аммиачным псевдоожиженным катализатором при одинаковой глубине превращения CO уменьшается выход жидких продуктов и увеличивается выход газообразных углеводородов.

По выходу жидких продуктов предпочтение должно быть отдано катализатору, приготовленному из окалины проката ($87,9 \text{ г/м}^3$ против $66,4 \text{ г/м}^3$).

Исследованиями Пихлера показано, что с повышением давления синтеза до 16 ат над стационарными катализаторами ско-

Таблица 168

Сравнительные данные по синтезу над двумя образцами катализаторов с величиной частиц 72—170 меш при давлении 21 ат и температуре 300—305°

(по данным Холла и др.)

Показатели	Аммиачный катализатор	Катализатор из окалины проката
Объемная скорость:		
объем/объем катализатора в час. . .	1000	1840
объем/объем реакционного пространства в час	500	920
Коэффициент рециркуляции:		
отношение объема рециркуляционного газа к объему свежего газа	5,0	13,5
отношение $H_2:CO$ в газе, вступившем в реакцию	1,94	2,01
Превращение CO , %	98,1	96,2
Превращение $CO+H_2$, %	96,0	94,0
Выходы, г/нм ³ :		
C_1	48,9	27,3
C_2-C_4	64,0	56,6
выше C_5 до 200°	58,5	57,3
200—300°	6,0	18,2
выше 300°	1,9	12,4
Растворимые в воде { спирты	4,2	9,0
{ кислоты	0,9	7,6

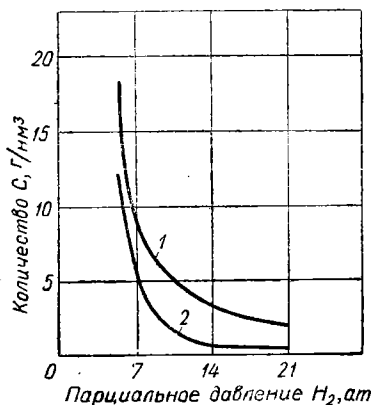
рость синтеза линейно повышается с давлением. Более поздними работами это было подтверждено для железных катализаторов до давления 21 ат. В настоящее время исследования Холла показали, что эта зависимость сохраняется и в случае повышения давления до 47 ат и, вероятно, сохранится и для более высоких давлений при синтезах над стационарным и псевдооживленным катализаторами, а также в случае синтеза над плавающим катализатором (жидкофазный процесс).

При синтезе над псевдооживленным катализатором имеет место отложение на катализаторе углерода. Образование последнего до 50% от веса катализатора не сказывается на снижении его активности.

Основным фактором, определяющим образование углерода в этом процессе, является парциальное давление водорода. Как видно из данных, приведенных на фиг. 107, образование углерода уменьшается с увеличением парциального давления водорода независимо от катализатора. Одновременно видно, что катализатор из окалины проката, являющийся более активным в отношении синтеза, проявляет большую активность и в отношении углеродообразования.

Снижение углеродообразования и уменьшение выхода газообразных углеводородов с сохранением выхода жидких, главным образом моторных, топлив можно было бы достигнуть путем применения катализаторов, работающих при более низких температурах, с использованием в этом случае синтез-газа с более низким отношением $H_2 : CO$ (менее 2).

В этом направлении делались попытки применить катализатор, приготовленный из окалины проката, но предварительно азотированный. Этот катализатор позволяет осуществлять процесс синтеза при 250° без агломерации частиц катализатора и образования свободного углерода, но химический состав продуктов в значительной степени изменяется; в продуктах синтеза снижается содержание алкенов и возрастает содержание спиртов.



Фиг. 107. Зависимость между образованием углерода и парциальным давлением водорода (на входе в реактор).

1 — катализатор из окалины проката; 2 — аммиачный катализатор.

Указанное выше образование углерода является результатом протекающей одновременно с реакцией синтеза реакции Бела-Будуара (вследствие высоких температур):



Примененный в настоящее время катализатор из окалины проката имеет поверхность от 5 до $20 \text{ м}^2/\text{г}$, синтез над ним протекает при $300\text{—}320^\circ$, давлении 20 ат и в процессе синтеза на катализаторе отлагается, как уже было отмечено, углерод.

Отложение углерода приводит к уменьшению плотности катализатора, к уменьшению величины частиц и расширению слоя катализатора в реакторе. Это расширение слоя катализатора весьма значительно. Так, Холл сообщает в одной из последних работ, что после 40 суток режимной работы на пилотной установке начальный вес и объем катализатора увеличились с 750 г и 400 мл соответственно до 2000 г и почти до 12 л , причем большая часть катализатора выносилась из реактора в виде тонкой пыли с объемным весом $0,15 \text{ г/мл}$ и содержанием углерода 66% . Образование углерода, вызывающее расширение слоя катализатора в реакторе, увеличивает поверхность катализатора и повышает его активность. Тем самым компенсируются потери катализатора вследствие уноса последнего из реактора.

Опыты синтеза над катализатором с отложениями углерода показывают, что синтез над таким катализатором протекает с образованием больших количеств жидких углеводородов и

меньших количеств метана и углерода, чем при работе над свежим катализатором. Поэтому на промышленных установках следует работать с катализатором, на котором уже имеются отложения углерода, поддерживая постоянное превращение окиси углерода и выходы жидких продуктов путем непрерывной добавки свежего катализатора (в нижнюю часть реактора) и удаления отработанного катализатора из верхней части реактора.

При работе с объемной скоростью 1500 при 310° и давлении 20 ат возможно сохранение глубины превращения СО свыше 95% при выходе жидких продуктов и кислородсодержащих соединений около $104,3 \text{ г/лм}^3$ (табл. 169).

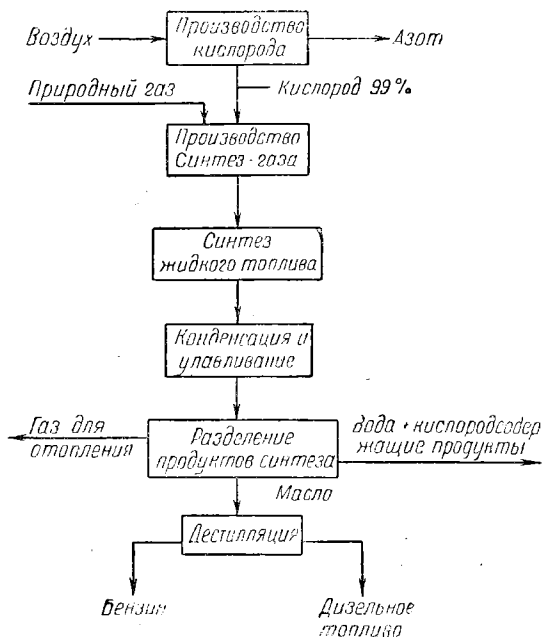
Таблица 169

Синтез над псевдооживленным катализатором
при давлении 21 ат, температуре $305-312^\circ$,
с применением в качестве рециркулята
жирного¹ газа

Показатели	Катализатор из окалины проката
Объемная скорость по свежему газу	1500
Коэффициент рециркуляции (соотношение — остаточный газ:свежий газ)	13—13,5
Линейная скорость в реакторе, см/сек	17
Превращение, %:	
СО	95,5
СО в СО ₂	0,8
СО в СН ₄	14,3
СО в С	0,2
СО в С ₂ и выше	84,7
Н ₂ :СО в газе, вступившем в реакцию	2,1
Выходы, г/м ³ синтез-газа:	
С ₁	28,7
С ₂ —С ₄	56,0
С ₅ и выше (к. к.— 150°)	48,2
150— 200°	14,2
200— 300°	16,2
выше 300°	11,8
Растворимых в воде { спиртов	9,9
{ кислот	4,0
Содержание алкенов во фракциях:	
С ₂ —С ₄	73,6
выкипающих до 150°	72,6

¹ Содержащего фракции С₃ и С₄.

Влияние состава рециркулирующего газа на выход жидких углеводородов и поведение катализатора, находящегося в псевдоожиженном состоянии, было изучено с применением в качестве рециркулята, добавленного к свежему синтез-газу, сухого остаточного газа, т. е. газа, свободного от фракций C_3 и выше, и жирного газа, содержащего фракции C_3 и выше. В жирном



Фиг. 108. Поточная схема производства моторного топлива из природного газа над псевдоожиженным катализатором.

газе содержалось свыше 40 г/м^3 жидких при комнатной температуре углеводородов C_5 и выше.

Результаты полученных опытов показывают, что применение в качестве рециркулята жирного газа повышает выход жидких углеводородов (на 35—50%); при этом несколько понижается (с 78 до 70%) содержание алкенов в легких углеводородах и повышается образование метана и углерода.

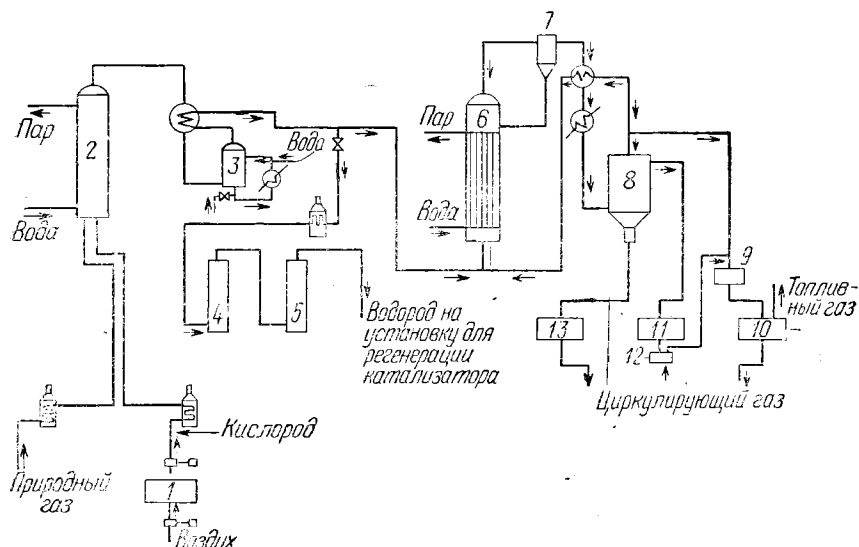
В связи с упрощением технологической схемы и снижением затрат электроэнергии надо ожидать, что в промышленных условиях схема с применением жирного рециркулята окажется наиболее экономичной.

Процесс производства моторного топлива над псевдоожиженным катализатором, судя по данным, опубликованным в литера-

туре, прошел полузаводские испытания и в настоящее время осуществлен в промышленном масштабе.

Общая схема главных стадий процесса приведена на фиг. 108, а принципиальная технологическая схема на фиг. 109.

Завод должен будет перерабатывать около 2,8 млн. м³ природного газа в сутки и получать в сутки около 720 т бензина, 150 т дизельного топлива и 8 т кислородсодержащих продуктов.



Фиг. 109. Принципиальная технологическая схема синтеза моторного топлива над псевдоожиженным катализатором.

1 — кислородная установка; 2 — генератор для производства синтез-газа; 3 — скруббер; 4 — конвертер 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 (тритинг); 12 — фракционирующая установка; 13 — разделение продуктов, собираемых в сепараторе.

Процесс синтеза на этом заводе будет осуществляться в трех реакторах с загрузкой в каждый около 200 т катализатора.

В литературе отсутствуют данные о конструкции промышленных реакторов, но известно, что опытные реакторы, в которых проверялся процесс, имели различное конструктивное оформление. Так, например, внутренний диаметр одного из реакторов ~ 300 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 этой схеме синтеза придается поддержанию катализатора в псевдоожигенном 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 реактора. При этом, конечно, меняется и скорость потока, необходимая для поддержания катализаторного слоя в псевдоожигенном 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 его равен 0,12 мм. В случае применения для синтеза смеси из свежего и рециркулирующего 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 в реакциях синтеза, сопровождающихся интенсивным выделением тепла, истирание катализатора весьма значительно. Поэтому катализатор не должен состоять из слишком мелких частиц.

Продукты синтеза, получаемые над псевдоожигенными железными катализаторами, богаты алкенами, содержат также алканы, изоуглеводороды, ароматические соединения и кислородсодержащие вещества.

По отдельным литературным данным, жидкие продукты синтеза содержат бензина до 85,0 %, дизельных топлив до 14,5 %, высококипящих фракций до 0,5 %.

Кислородсодержащие соединения находятся в воде и в углеводородах. Содержание их по данным различных авторов составляет в воде до 17 %, а в углеводородной части до 25—30 %.

Содержание алкенов в отдельных фракциях составляет: газоле — 82 %, бензиновой фракции ~ 90 %, фракции дизельного топлива ~ 75 %.

Исследование бензиновых фракций позволяет утверждать, что во фракции C_5 содержится значительное количество алкенов

с двойной связью в α -положении, алкены с двойной связью в β -положении, а также изоалкены. Алканы присутствуют в количестве около 10% и это главным образом *n*-пентан. Алкены изоструктуры, содержащие двойную связь при третичном углеродном атоме, отсутствуют.

Во фракциях C_6 — C_{11} содержится от 85,2 до 90,7% по весу алкенов с нормальной или слабо разветвленной цепью. Двойная связь находится в α -положении и удалена от места разветвления цепи. Содержатся только следы углеводородов с четвертичными атомами углерода. Метильные группы находятся у разных углеродных атомов. Разветвленность углеродного скелета возрастает с повышением молекулярного веса.

Циклические углеводороды представляют собой смесь ароматических с циклоолефинами и циклопарафинами; содержание их невелико.

Во фракции C_6 содержится около 2% бензола, а во фракции C_7 около 5% толуола. В бензиновых фракциях содержится также некоторое количество кислородсодержащих веществ.

Фракция $C_3 + C_4$, богатая алкенами, может быть использована как сырье для получения спиртов, кетонов и полимер-бензина. Опыты по полимеризации этой фракции над катализатором фосфорная кислота, проведенные при температуре 204° и давлении около 35 ат, показали, что алкены полимеризуются на 90%. Полученный полимер-бензин на 88% кипит до 204°. Бензин с к. к. 204° имеет октановое число по моторному методу 82,4, а с добавкой 0,8 мл ТЭС на 1 л бензина — 85,9. Таким образом, полимер-бензин с успехом может быть использован как добавка к низкооктановым бензинам.

Так как, по проведенным исследованиям, бензиновые углеводороды содержат двойную связь в α -положении, а перемещение двойной связи к центру значительно повышает октановое число (например, октен-1 имеет октановое число 34,7, а октен-4 — 74,3), то обработка такого бензина с целью перемещения двойной связи, несомненно, представляет большой практический интерес. Если еще иметь в виду, что при перемещении двойной связи, которое достигается путем обработки над катализатором, одновременно будет происходить и дегидратация кислородных соединений, то такая обработка значительно повысит октановое число бензина.

Опыты, проведенные в этом направлении, показали, что выход бензина в этом случае составляет 97—98%, а выход кокса и сухого газа — 2—3%.

Полученный после обработки бензин (табл. 170) содержит больше алкенов и октановое число бензина повышается почти на 14 пунктов.

Конечный бензин, полученный смешением бензина каталитической обработки (64% по объему), полимербензина (25% по

Таблица 170

Характеристика бензинов

Наименование определений	Бензин	
	сырой	после каталитической обработки
Бромное число	115	128
Октановое число по моторному методу	62,0	75,9
Октановое число с добавкой ТЭС, мл на 1 л:		
0,25	70,1	80,5
0,80	74,4	82,1

объему) и *n*-бутана (11% по объему), имел упругость паров, определенную по Рейду $0,63 \text{ кг/см}^2$ и бромное число 118. Бензин перегонялся в пределах $37,2\text{--}201^\circ$. 10%-ная точка у этого бензина находится около $56,1^\circ$, а 90%-ная точка около $172,2^\circ$. Бензин имеет октановое число (по моторному методу) 80,2, а с добавкой 0,8 мл ТЭС на 1 л бензина — 84,1.

Фракции дизельного топлива характеризуются следующими данными: начало кипения около 197° , 50% перегоняется до 245° и 90% — до 285° , конец кипения 311° . Цетановое число его около 52, а температура застывания около -180° .

Гидрирование этого топлива под давлением, по данным Тильтона и др., позволяет снизить содержание алкенов, превратить кислородные соединения в углеводороды и повысить цетановое число до 65—71.

Высококипящие фракции могут быть использованы как тяжелое жидкое топливо.

Кислородные соединения, получаемые в процессе, содержатся в газе, воде и масле. С целью выделения кислородных соединений из газа и масла в технологической схеме завода предусматривается промывка газа и масла водой. Однако промывка водой не позволяет выделить из масла все кислородные соединения.

Основная масса кислородных соединений состоит из кислот, спиртов, альдегидов, кетонов и небольших количеств сложных эфиров. Все эти соединения имеют предельный характер, непредельных соединений — следы. Степень разветвленности углеродной цепи кислородных соединений возрастает с увеличением их молекулярного веса.

Примерный состав кислородсодержащих соединений, растворенных в воде и масле, приводится в табл. 171.

Кислородсодержащие вещества (спирты) выделяются из продуктов синтеза и выпускаются как товарные продукты, вследствие чего процесс становится более экономичным.

Таблица 171
Состав кислородсодержащих соединений

Наименование продуктов	Процент по весу	В том числе, %
В воде		
Спирты	52,2	Метанол — 0,53
		Этанол — 71,20
		Изопропанол — 1,47
		n-Пропанол — 16,70
		Бутанолы — 7,70
		Пентанолы и выше — 2,40
Альдегиды	10,4	Ацетальдегид — 58,4
		Пропионовый альдегид — 21,5
		Масляный альдегид — 20,1
Кетоны	10,4	Ацетон — 70,0
		Метилэтилкетон — 19,5
		Метилпропилкетон — 8,2
		Метилбутилкетон — 2,3
Кислоты	27,0	Уксусная — 67,0
		Пропионовая — 17,6
		Масляная — 12,5
		Валерьяновая и выше — 2,9
В масле		
Спирты	33,0	
Альдегиды и кетоны . .	34,0	
Кислоты	33,0	

Сопоставление продуктов синтеза, получаемых при рассмотренных выше новых процессах, с продуктами уже осуществленного в промышленности синтеза при атмосферном и среднем (10 ат) давлении показывает, что с применением новых схем синтеза и катализаторов изменяется фракционный и химический состав получающихся продуктов и повышается октановая характеристика бензинов. Процесс синтеза имеет в этом случае ясно выраженное топливно-химическое направление, так как получаемые продукты богаты алкенами и кислородсодержащими веществами, которые служат исходным сырьем для производства ценных органических продуктов. Наряду с этим увеличивается производительность агрегатов (реакторов) и снижается удельный расход стали на реакторы (табл. 172). В результате процесс синтеза становится более совершенным и экономичным.

Характеристика различных процессов синтеза углеводородов из (CO+H₂)
(по данным Сторча)

Наименование процесса	Катализатор	Условия процесса		Производительность кг/м ³ реакционного объема в час от C ₂ и выше	Выход, г/м ³		Выход, % по весу от всех жидких продуктов				Октановое число бензина	Летановое число	Расход стали в тон- нах на 100 л про- дукта в сутки
		температура, °C	давление, ат		C ₁ +C ₂	C ₂ и выше	бензин	дизельное топливо	тяжелое масло и парафин	кислородо- содержащие ве- щества (расп. в воде)			
Синтез над стационарным ката- лизатором без рециркуляции газа в реакторах с наружным охла- ждением	Co	175—200	Атмосф.	8	20	140	56	33	11	Следы	50	90	1,71
	Co	175—200	10	10	20	150	35	35	30	До 1	До 37	90	1,52
	Fe-Cu	200—225	10	10	—	125	32	18	35	Знач. колич.	—	—	1,57
Синтез над стационарным ката- лизатором с рециркуляцией газа в реакторах с наружным охла- ждением	Co	190—224	15	13	15	160	50	22	22	6	—	—	1,20
	Fe	230	20	14	20	145	19	19	56	6	—	—	1,33
	Fe	275	20	14	30	145	68	19	8	5	—	—	1,39
Синтез в жидкой фазе с плавяю- щим катализатором с рециркуля- цией газа	Fe	250—275	20	20	10	170	25	30	51	4	—	—	0,76
Синтез над стационарным ката- лизатором с орошением маслом и рециркуляцией газа	Fe	240—280	20	58	20	170	58	10	24	8	7 ¹	78	0,45
Синтез над стационарным ката- лизатором с рециркуляцией газа	Fe	300—320	20	32	35	140	70	17	1	12	75 ¹	50	0,15
Синтез над псевдоожиженным катализатором с рециркуляцией газа	Fe	300—320	20	115	35	150	73	7	3	17	76 ¹	50	0,38

¹ Октановое число бензина после пропуска над бокситом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clark A., Andrews A., Fleming H. Ind. Eng. Chem., № 7, 1527, 1949.
 2. Lewa М. и др. Chemical. Eng. Progress, № 9, 707, 1948.
 3. Hall C., Smith C., Journ. Inst. of Petr., т. 33, № 283, 139, 1947.
 4. Hall C., Ind. Chemist and Chemical Manufacturer, т. 25, № 290, 163, 1949.
 5. Storch H., Chem. Eng. Progress, т. 44, 6, 469, 1948.
 6. Kölbel H., Ackermann Р. и др. Chem. und Technik, № 7, 153; № 8, 183, 1951.
 7. Brunner F. Ind. Eng. Chem., 41, 2511, 1949.
 8. Eliot T., Goddin C., Pace B. Chem. Ing. Progress, 45, № 8, 532, 1949.
 9. Anderson, Seligmann В. и др. Ind. Eng. Chem., 44, № 2, 391, 1952.
 10. Cady W., Launer Ph. Weitkamp. A., Ind. Eng. Chem., 45, 2, 343, 350, 359, 1953.
 11. Steitz A., Barnes D. Ind. Eng. Chem., № 2, 353, 1953.
 12. Morrell C., Carlson C. и др. Ind. Eng. Chem., т. 44, № 12, 2839, 1952.
 13. Hall C., Rennie J. Proc. 3-rd World Petroleum Congress, т. 4, 25, 1951.
 14. Hall C., Gall D. Smith S. Journ. of Petroleum, 38, № 346, 845, 1952.
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие ко второму изданию	3
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	
ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ТОПЛИВ	
Глава I. Основные направления реакций при гидрогенизации и термодинамическая вероятность реакций	7
Глава II. Гидрогенизация индивидуальных соединений	17
Алканы	17
Ненасыщенные соединения (алкены, алкадиены, алкины, циклены)	22
Цикланы	25
Ароматические углеводороды	28
Кислородные соединения	37
Азотистые соединения	42
Сернистые соединения	44
Глава III. Механизм процесса гидрогенизации горючих ископаемых	49
Глава IV. Оценка пригодности углей для процесса гидрогенизации	70
Глава V. Принципиальная технологическая схема гидрогенизации угля	78
Глава VI. Подготовка сырья для гидрогенизации	82
Глава VII. Катализаторы для процесса гидрогенизации	94
Общие данные по катализаторам процесса гидрогенизации	94
Производство катализаторов для процесса гидрогенизации	109
Глава VIII. Жидкофазная гидрогенизация	118
Общие положения	118
Влияние давления	118
Влияние температуры	121
Влияние минеральной части угля	124
Влияние обработки и добавок минеральных кислот	126
Катализаторы	129
Кинетические данные процесса жидкофазной гидрогенизации	130
Растворимость водорода, гидродинамические и диффузионные осложнения	136
Схемы гидрогенизации угля	138
Технологическая схема, отдельные аппараты и основные показатели процесса гидрогенизации	142

Стр.

Схемы теплообмена при жидкофазной гидрогенизации угля	152
Пуск блоков гидрогенизации угля, их работа и неполадки при эксплуатации	154
Циркуляция газа и очистка циркуляционного газа	157
Переработка остатков гидрогенизации (шлама)	161
Ступенчатое дросселирование (сброс давления) гидрогенизата	167
Пример расчета материальных потоков жидкофазной гидрогенизации угля	168
Глава IX. Парофазная гидрогенизация широкой фракции	188
Общие положения	188
Предварительное гидрирование	190
Расщепление	195
Парофазная гидрогенизация, ее пуск, работа и остановка	202
Дистилляция гидрогенизата, промывка и стабилизации бензина	213
Пример расчета материальных потоков парофазной гидрогенизации	218
Глава X. Материальные балансы по различным схемам процесса гидрогенизации угля	224
Глава XI. Принципиальные схемы гидрогенизации смол, различных нефтяных остатков и другого жидкого сырья	235
Общие данные	235
Гидрогенизация первичных смол и смоляных продуктов	235
Гидрогенизация нефтяных остатков	247
Глава XII. Характеристика отдельных продуктов гидрогенизации. Общая поточная схема гидрогенизационного завода. Расходные показатели	257
Глава XIII. Теплота реакции гидрогенизации	271
Глава XIV. Газы гидрогенизации. Водород для процесса гидрогенизации	276
Глава XV. Гидрирование как метод очистки и обессеривания бензинов	285
Гидроочистка	285
Обессеривание путем гидрирования	286
Глава XVI. Ароматизация бензинов	290
Химизм и общие данные процесса	290
Технологическая схема блока ароматизации бензина (ДВД)	304
Глава XVII. Получение высокооктановых добавок (алкилата)	315

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

СИНТЕЗ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Глава XVIII. Окись углерода и ее значение для процессов синтеза	326
Глава XIX. Механизм синтеза углеводородов	333
Глава XX. Катализаторы синтеза углеводородов	358

	Стр.
Состав катализаторов и основные свойства их компонентов	358
Катализаторы на никелевой основе	367
Катализаторы на кобальтовой основе	373
Катализаторы на железной основе	382
Сплавные или скелетные катализаторы	398
Глава XXI. Различные направления синтеза	405
Влияние температуры и давления	405
Синтез алканов и алкенов	407
Синтез твердых алканов	415
Синтез изоалканов и циклических углеводородов	416
Синтез кислородсодержащих продуктов и углеводородов	419
Глава XXII. Взаимодействие алкенов со смесью окиси углерода и водорода	423
Глава XXIII. Принципиальные технологические схемы синтеза углеводородов. Пример расчета материальных потоков завода синтеза	429
Глава XXIV. Синтез-газ и его очистка (краткие сведения)	446
Получение синтез-газа	446
Очистка синтез-газа	447
Глава XXV. Синтез углеводородов	465
Тепло реакции и некоторые кинетические данные по синтезу	465
Схемы синтеза над катализатором $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -кисельгур	469
Синтез при атмосферном и среднем давлениях	474
Глава XXVI. Продукты синтеза и их переработка	495
Газоль ($\text{C}_3 + \text{C}_4$)	495
Жидкие продукты синтеза — бензина и дизельное топливо	502
Парафин	515
Остаточный газ	521
Вода синтеза	522
Глава XXVII. Новые схемы синтеза	524
Недостатки осуществленных схем синтеза	524
Синтез над стационарным катализатором с рециркуляцией газа	525
Синтез в присутствии масла	530
Синтез над псевдоожигенным катализатором	532

Автор *Иосиф Борисович Рапопорт*
ИСКУССТВЕННОЕ ЖИДКОЕ ТОПЛИВО

Редактор ниж. И. М. Гойхрах

Ведущий редактор П. Р. Ершов

Технический редактор А. В. Трофимов

Корректор В. Ф. Кириличенко.

Подписано к набору 29/VIII 1955. Подписано к печати 31/X 1955 г. Формат 69×92/16.
Т-09242. Печ. л. 34,13. Уч.-изд. л. 35. Тираж 4000 экз. Зак. 877/601. Цена 13 р. 75 н.

Гостоптехиздат. Москва К-12, Третьяковский проезд, 1/19.

Типография „Красный Печатник“. Ленинград, проспект имени И. В. Сталина, 91.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
23	10 снизу	в этане	в этене
50	9 снизу	водородом	углеродом
67	Верхние формулы	В формулах (А) и (С) вверху и в формуле (В) справа пропущены связи	
75	Подпись под фиг. 4, 4 строка сверху	$V^r < 3\%$	$V^r < 37\%$
80	Подпись под фиг. 5, 3 строка сверху	V ступени	I ступени
109	6 снизу	окиси	закиси
193	3 сверху	10:13	10:1
230	10 сверху	о азатели	Показатели
307	8 сверху	абсорбирующее	адсорбирующее
314	2 сверху	добывке	добавке
320	9 снизу	На выходе	На выходы
	В формулах 2) и 3) справа	СН	СН ₃
331	Формула (3)	$\dots + \text{CO}_2$	$\dots + 2\text{CO}_2$
385	Подпись под фиг. 71, 3 сверху	—Mg—	—MgO—
475	2 сверху	Выводы	Выходы
515	10 сверху	в спирте	в спирты

Рапопорт И. Б.