

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.314.2+66.071.7

Сорбция ацетилена из продуктов окислительного пиролиза метана растворами хлористой меди. I.

А. Г. Сукиасян, Р. А. Меликян и А. Н. Восканян

Изучена растворимость основных компонентов продукта окислительного пиролиза метана в растворе, предложенном Ньюландом в качестве катализатора для димеризации ацетилена. Показано, что раствор катализатора проявляет избирательность относительно ацетилена в присутствии хорошо растворимой в катализаторе окиси углерода и что присутствие последней, при низких парциальных давлениях ацетилена, совершенно не влияет на растворимость ацетилена в растворе катализатора. При низких парциальных давлениях ацетилена его растворимость в растворе катализатора не подчиняется закону Генри; она во много раз больше тех значений, которые соответствуют закону Генри.

Полимеризация ацетилена, с образованием винилацетилена и его высших полимеров, в присутствии водных растворов хлористой меди [1] протекает через ряд последовательных стадий, из которых первой является сорбция ацетилена каталитическим раствором [2].

Изучению этой стадии реакции, нашедшей промышленное применение, посвящено много работ. Были изучены закономерности растворения ацетилена в водных растворах хлористой меди и образующиеся при этом медноацетиленовые соединения; в частности, были выделены различные комплексы: желтый [3, 4], бесцветный [5], красный [6]. Установлено, что состав этих комплексов взаимнообратим и обусловлен кислотностью раствора [7]. Показано, что из общего количества растворенного ацетилена, 90—95%, связано в купрокомплексах отмеченных видов; лишь 5—10% составляют долю ацетилена, пребывающего в состоянии „физического“ раствора [8]. Изучена зависимость удельной растворимости ацетилена от температуры, состава каталитического раствора и парциального давления ацетилена [8, 9]. Установлено, что удельная растворимость ацетилена в растворе хлористой меди может служить мерой каталитической активности этого раствора при синтезе винилацетилена, так как эти две величины находятся в прямой пропорциональной зависимости [8].

Все эти исследования проведены на технически чистом ацетилене карбидного происхождения, которому предстоит уступить место экономически более конкурентноспособному пиролизному ацетилену.

Настоящая работа посвящена изучению стадии сорбции ацетилена из многокомпонентной смеси продуктов термоокислительного пиролиза метана растворами хлористой меди. Эта смесь интересна тем, что содержит всю гамму примесей, встречающихся в продуктах пиролиза: ацетилен (7—9%), окись углерода (24—26%), водород (54—56%), метан (4—6%), углекислый газ (3—4%), этилен (0,3%), диаци-

тилен (0,1%); метилацетилен, вирилацетилен и другие гомологи (0,1%); (% об.); кроме того, в незначительных количествах присутствуют пропадиен, дивинил и ряд других углеводородов [10].

Изучение поведения такой смеси при сорбции из нее ацетилена практически интересно тем, что ряд ее компонентов (окись углерода [11], этиленовые углеводороды [12] и диены [13]) способны поглощаться растворами хлористой меди.

Были сняты индивидуальные кинетические кривые абсорбции основных компонентов при температуре 40° и парциальном давлении чистого компонента в 630 мм рт. ст. В качестве абсорбента использован раствор, состоящий из 33% Cu_2Cl_2 , 20% NH_4Cl , 0,17% HCl и 46,83% H_2O (вес. %).

Опыты проведены по известной методике [4, 9] с помощью качающейся „утки“, помещенной в термостат. Эвакуированную „утку“ наполняли определенным объемом катализатора и соединяли с бюреткой. В бюретку набирали исследуемый газ, который под давлением напорной жидкости (ртуть) подавался в „утку“. При постоянном давлении замерялась скорость сокращения объема газа в бюретке, а после установления равновесия замерялся объем поглотившегося газа. Соответствующими вычислениями находили растворимость данного газа (в нормальных мл) в 1 мл катализатора в определенные промежутки времени, и полученные значения откладывали на графике. Растворенная доля газа определялась отрезком, отсекаемым на оси ординат продолжением параллельной оси абсцисс части кривой.

Следует отметить, что в ходе растворения ацетиленовых углеводородов в катализаторе, некоторое сокращение объема газа имеет место за счет происходящей при этом полимеризации. В зависимости от скорости последней, на графике получается определенный наклон кривой. Отрезок, отсекаемый на оси ординат продолжением наклонной части кривой, представляет сокращение объема за счет растворимости ацетиленовых углеводородов с вычетом сокращения объема за счет полимеризации.

Приведенные на рисунке 1 кривые показывают, что из основных компонентов газовой смеси водород и углекислый газ почти не растворяются в катализаторе, метан и этилен растворяются в незначительных количествах, гомологи ацетилена — вирилацетилен и метилацетилен — растворяются также хорошо, как и сам ацетилен.

Известно [11], что окись углерода с медными солями образует комплексное соединение и этим, очевидно, объясняется хорошая растворимость окиси углерода в катализаторе. Известно также, что такое комплексное соединение нестойко и легко разлагается на исходные компоненты. Как видно из рисунка 1, при температуре 40° и давлении 630 мм рт. ст., растворимость окиси углерода немного превышает растворимость ацетилена и составляет более 10 объемов на один объем катализатора.

Этот факт вызвал сомнение относительно возможности абсорбционного извлечения ацетилена из продуктов термоокислительного пиролиза метана, так как в пиролизном газе концентрация окиси углерода в 3 раза больше концентрации ацетилена. Для выяснения данного вопроса были изучены фазовые равновесия бинарных смесей ацетилена и окиси углерода над каталитическим раствором. Результаты этих опытов, проведенных при температуре 50° и давлении 620 мм рт. ст., приведены в виде графика на рисунке 2.

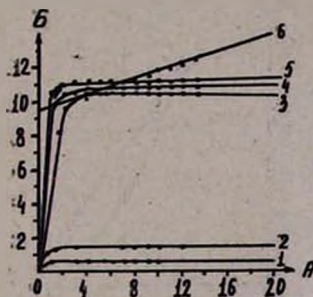


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения компонентов газовой смеси термоокислительного пиролиза метана в катализаторе при температуре последнего 40° и парциальном давлении компонента 630 мм рт. ст. А — время в минутах, Б — н. мл газа, растворенного в 1 мл катализатора. 1 — метан, 2 — этилен, 3 — окись углерода, 4 — метилацетилен, 5 — винилацетилен, 6 — ацетилен.

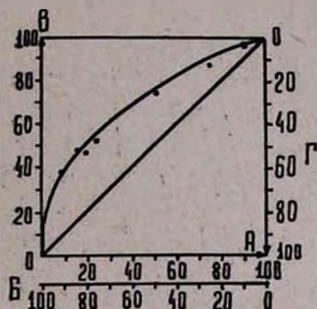


Рис. 2. Кривая равновесия бинарной смеси окиси углерода и ацетилена с катализатором при температуре 50° и давлении 620 мм рт. ст. А — концентрация ацетилена в газовой фазе, % об., Б — концентрация окиси углерода в газовой фазе, % об., В — концентрация ацетилена в растворенном газе, % об., Г — концентрация окиси углерода в растворенном газе, % об.

Согласно этим данным, катализатор проявляет избирательность относительно ацетилена: при равновесии системы при одних и тех же парциальных давлениях (ниже атмосферного давления) компонентов в газовой фазе растворимость ацетилена в катализаторе значительно больше растворимости окиси углерода. Например, в условиях опыта, если содержание ацетилена в газовой фазе равно 33%, то в катализаторе оно составляет 63% от общего количества растворенных газов, а содержание окиси углерода — соответственно 67% и 37%. Таким образом, наличие большой концентрации окиси углерода в газовой смеси уменьшает растворимость ацетилена в катализаторе не в такой степени, чтобы препятствовать ее выделению.

На рисунке 3 приводится график растворимости смеси ацетилена и окиси углерода в катализаторе при различных температурах и давлении 680 мм рт. ст. Из графика видно, что при температуре 40° растворимость бинарной смеси больше, чем растворимость чистого ацетилена, но при температуре 50° и выше наблюдается обратная

картина. Для объяснения этого явления и определения влияния температуры на растворимость компонентов бинарной смеси в катализаторе проведены две серии опытов, результаты которых в виде графика приведены на рисунке 4.

Расположение кривых на графике показывает, что при повышении температуры растворимость окиси углерода в катализаторе падает более резко, чем растворимость ацетилена. Однако, проявленную катализатором избирательность относительно ацетилена при абсорбции

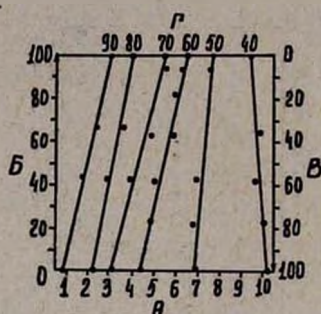


Рис. 3. Зависимость растворимости смеси ацетилена и окиси углерода в катализаторе от температуры и состава газовой смеси. А — растворимость газа н-мл/мл катализатора, Б — содержание ацетилена (об. %) в исходной смеси, В — содержание окиси углерода (об. %) в исходной смеси, Г — температура °С.

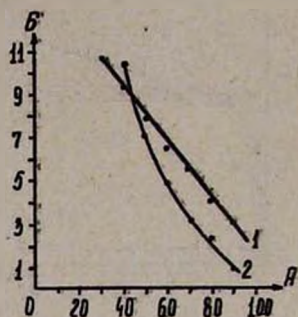


Рис. 4. Кривые зависимости растворимости ацетилена и окиси углерода в катализаторе от температуры. 1 — ацетилен, 2 — окись углерода. А — температура °С, Б — растворимость, газа н-мл/мл катализатора, давление над катализатором 680 мм рт. ст.

этой смеси нельзя объяснить уменьшением растворимости окиси углерода, так как при температуре 50° и выше разница в растворимости чистых компонентов невелика: при температуре 50° и давлении 600 мм рт. ст. растворимость ацетилена равна 8 объемам на 1 объем катализатора, а окиси углерода — 7 объемам. Очевидно, проявление избирательности и увеличение ее при повышении температуры можно объяснить относительно большей устойчивостью медноацетиленовых комплексов по сравнению с комплексами солей меди с окисью углерода. Такое заключение подтверждается результатами изучения влияния парциальных давлений ацетилена и окиси углерода на их растворимость в катализаторе. Эти зависимости приведены в виде графика на рисунке 5.

Ранее, изучив эту зависимость относительно ацетилена, Шмитц и Шумахер [8] нашли, что она линейная. Как видно из кривой растворимости ацетилена на рисунке 5, закон Генри соблюдается только при парциальном давлении ацетилена выше 100 мм рт. ст. Ниже этого парциального давления растворимость ацетилена изменяется по другому закону, вероятно, по кривой, показанной в графике пункти-

ром. Растворимость окиси углерода в катализаторе подчиняется закону Генри на всем диапазоне парциальных давлений, охваченном нашими опытами. При температуре 40° и парциальном давлении в 90 мм рт. ст., растворимость ацетилена в катализаторе равна примерно

4 объемам на 1 объем катализатора, тогда как в тех же условиях растворимость окиси углерода равна только 1,4 объемам на 1 объем катализатора.

Отмеченная избирательность относительно ацетилена открывает возможность для практического применения катализатора в качестве абсорбента при выделении ацетилена из газовой смеси, без применения высоких давлений.

Наличие окиси углерода в газовой смеси при низких парциальных давлениях ацетилена, как показали опыты, не влияет на растворимость ацетилена в катализаторе. Так например, нашими опытами установлено, что

при давлении 0,8 атм. и температуре 40° из газовой смеси, по составу близкой к газовой смеси продуктов окислительного пиролиза, в одном объеме катализатора растворяется 8 объемов газа, из которых 4,02 объема составляет ацетилен. На кривой растворимости ацетилена в катализаторе (рисунок 5) мы видим ту же растворимость для чистого ацетилена при том же парциальном давлении (90 мм рт. ст.).

Центральная заводская лаборатория
завода им. С. М. Кирова

Поступило 29 XII 1964

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԻԶ ՊԻՐՈԼԻԶՈՎ ԳՈՅԱՑՈՂ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻՑ ԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ՍՈՐԲԵԻԱՆ ՊՂՆՁԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԼՈՒՇՈՒՅԹՈՎ

Ռ. Ա. ՄԵԼԻՔԻԱՆ, Ա. Գ. ՍՈՒԲԻՐՅԱՆ և Ա. Ն. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Ուսումնասիրված է բնական գազի մասնակի օքսիդացմամբ ստացվող ացետիլենի և նրան ուղեկցող հիմնական խառնուրդների լուծելիությունը զինիլացետիլենի ստանալու համար իբրև կատալիզատոր օգտագործվող պղնձի քլորիդի ջրալին լուծույթում: Դժված են ացետիլենի, ածխածնի օքսիդի, զինիլացետիլենի, մեթիլացետիլենի, էթիլենի և ջրածնի լուծելիության կինե-տիկական կորերը (նկ. 1):

Ուսումնասիրված է ացետիլենի և ածխածնի օքսիդի լուծելիության կախումը և ճնշումից (նկ. 5) և ջերմաստիճանից (նկ. 4) առանձին-առանձին, ինչպես նաև նրանց խառնուրդի լուծելիությունը՝ կախված ջերմաստիճանից (նկ. 3)։ Պարզված է, որ կատալիզատորը ացետիլենի նկատմամբ ցուցաբերում է ընտրողական լուծողունակություն, նույնիսկ ածխածնի օքսիդի առկա-լությամբ պայմաններում, որն իր լուծելիությամբ չի զիջում ացետիլենին։ Պարզված է նաև, որ ցածր պարջիալ ճնշումների դեպքում ացետիլենի լուծելիությունը կատալիզատորում շեղվում է Հենրիի օրենքից։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. A. Nieuwland, W. V. Calcott, F. B. Dawning, A. C. Garter, J. Am. Chem. Soc. 53, 4197 (1931).
2. О. А. Чалтыкян, ЖОХ, 18, 1626 (1948).
3. Chavastelon, C. r., 132, 1489 (1901).
4. Л. Г. Цюрих, А. А. Гинзбург, ЖОХ, 5, 1468 (1935).
5. Chavastelon, C. r. 126, 1810 (1898); M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. (7), 23, 34—5 (1901).
6. А. Е. Фаворский, Bull. Soc. Chim. (2) 47, 168 (1887); A. Bihl, Bull. Soc. Chim. (2) 48, 216 (1887).
7. R. Vestin, R. Vestin, C. Lofman, Acta Chim. Scand. 3, 650 (1949).
8. H. Schmitz, H. Schumacher, Z. Elektrochem. 45, 503 (1939).
9. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1954.
10. P. W. Sherwood, Ind. Chem. 34, 401, 361 (1958).
11. Ю. Шмидт, Окись углерода, ее значение и применение в технической химии. М—Л, 1936 г.
12. H. J. Green, Thesis, Massach. Inst. Technol. (1938).
13. Лурье, Марушкин, Афанасьев и Пишеков, Синтетический каучук, 3, 13—18 (1931).