

определить содержание этих компонентов в катализаторе, насыщенном газом окислительного пиролиза метана, в котором содержится 4,4 об. % метана, 0,3 об. % этилена, 25 об. % окиси углерода.

При температуре 40° и давлении 1,3 атм. оно будет равно для:
 метана $988,0 \cdot 0,6 \cdot 4,4 / 100 \cdot 631 = 0,036$ об./об.кат.,
 этилена $988 \cdot 1,6 \cdot 0,3 / 100 \cdot 631 = 0,0055$ об./об.кат.,
 окиси углерода $988 \cdot 9 \cdot 25 / 100 \cdot 631 = 6,62$ об./об.кат.

Эксперимент показал, что в присутствии ацетиленовых катализаторов, относительно которого катализатор проявляет избирательность, растворимость всех неацетиленовых компонентов снижается. Установлено, что при вышеотмеченных условиях общая растворимость продуктов окислительного пиролиза метана в катализаторе составляет примерно 8 объемов газа на один объем катализатора; при этом доля ацетилена равна 4 объемам. Из полученных данных видно, что ацетилен может вытеснять из катализатора все другие легколетучие компоненты, в том числе и окись углерода. Это показывает, что стойкость медных комплексов окиси углерода меньше, чем медноацетиленовых комплексов.

С целью определения оптимальных условий вытеснения окиси углерода из раствора катализатора при помощи ацетилена были изучены фазовые равновесия бинарных смесей ацетилен — окись углерода с каталитическим раствором при различных температурах. Результаты этих опытов приведены в виде кривых на рисунках 1, 2, 3, 4.

Из кривых фазового равновесия видно, что для полного вытеснения окиси углерода из жидкой фазы (катализатора) необходимо концентрацию окиси углерода в газовой фазе снизить до нуля. Практически это возможно осуществить в противоточных системах, в которых насыщенный катализатор встречается с чистым ацетиленом.

На всех кривых фазового равновесия четко отмечается весьма важное свойство равновесных систем: при исчезающе малых концентрациях ацетилена в газовой фазе содержание ацетилена в жидкости (в катализаторе) довольно высоко, причем этому не мешает наличие высокой концентрации окиси углерода в газовой фазе. Именно это свойство катализатора создает возможность полного улавливания ацетилена из сильно разбавленных смесей, в том числе из смесей с высоким содержанием окиси углерода.

Различие выпуклости равновесных кривых в зависимости от температуры показывает, что с повышением температуры облегчается вытеснение окиси углерода из раствора насыщенного газом катализатора, уменьшаются необходимое число теоретических тарелок и количество ацетилена, необходимое для полного удаления окиси углерода из раствора катализатора. Так, при донасыщении катализатора чистым ацетиленом при давлении 680 мм рт. ст. и температуре 40° для полного вытеснения из него окиси углерода необходимо израсходовать 5,5 объемов ацетилена на 1 объем катализатора, тогда как при прочих равных условиях и температуре 70° необходимо израсходовать всего 1,5 объема ацетилена на один объем катализатора. Кроме того, рав-

новесные кривые показывают, что с повышением температуры падает концентрация ацетилена в газовой фазе, равновесной с раствором

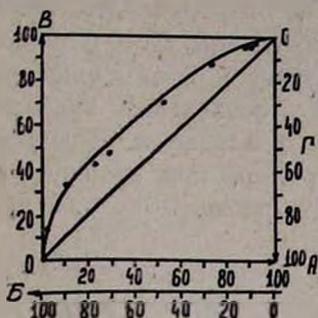


Рис. 1. Кривая равновесия бинарной смеси окиси углерода и ацетилена с катализатором при температуре 40° и давлении 630 мм рт. ст. А — концентрация ацетилена в газовой фазе, % об. Б — концентрация окиси углерода в газовой фазе, % об. В — концентрация ацетилена в растворенном газе, % об. Г — концентрация окиси углерода в растворенном газе, % об.

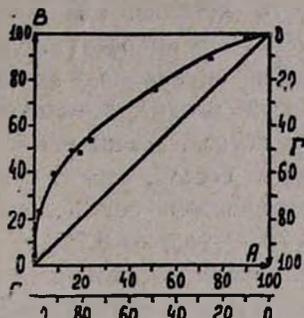


Рис. 2. Кривая равновесия бинарной смеси окиси углерода и ацетилена с катализатором при температуре 50° и давлении 620 мм рт. ст. (Обозначение см. рис. 1).

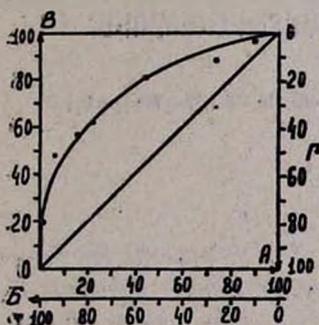


Рис. 3. Кривая равновесия бинарной смеси окиси углерода и ацетилена с катализатором при температуре 60° и давлении 590 мм рт. ст. (Обозначения см. рис. 1).

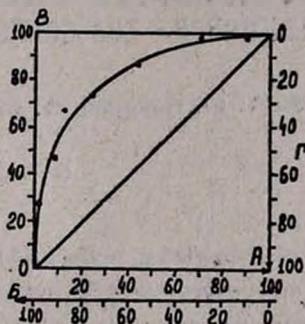


Рис. 4. Кривая равновесия бинарной смеси окиси углерода и ацетилена с катализатором при температуре 70° и давлении 520 мм рт. ст. (Обозначения см. рис. 1).

катализатора, имеющим одну и ту же степень насыщенности по ацетилену и по окиси углерода. Например, при температуре 40° над раствором насыщенного катализатора, содержащим равные количества ацетилена и окиси углерода (по 50%) концентрация ацетилена в газовой фазе при равновесии составляет 30%, тогда как при температуре Армянский химический журнал, XIX, 4—5

60° она равна только 12%. Цифры для сравнения взяты из кривых рисунков 1 и 3. Это показывает, что вытеснение окиси углерода из насыщенного катализатора целесообразно осуществлять при допустимо высокой температуре, учитывая при этом, что с уменьшением концентрации ацетилена в равновесной газовой фазе снижается дополнительный расход катализатора для улавливания ацетилена из уходящего абгаза. Уменьшение расхода катализатора с повышением температуры весьма значительно. Например, при температуре 40° расход катализатора составляет 43% от первоначального, а при температуре 70° — только 8,7%.

Улавливание ацетилена из абгаза особенно важно в тех случаях, когда требуется окись углерода выделить в чистом виде. Следует отметить, что количество получаемой при этом чистой окиси углерода примерно равно количеству выделяемых ацетиленовых углеводородов, что во многих случаях является весьма важным.

Опыты проводились в статических условиях с помощью „утки“, установленной в термостате [3, 5]; анализ газовой фазы производился хроматографическим способом.

Центральная заводская лаборатория
завода им. С. М. Кирова, Ереван

Поступило 29 XII 1964

ԱԾԻԱԾՆԻ ՄՈՆՈՔՄԻԴԻ ԵՎ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՊՂՆՁԻ (I) ՔԼՈՐԻԴԻ ԼՈՒԾՈՒՅՑԻ ՀԵՏ ՏԱՐԲԵՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ: II.

Ս. Գ. Սուֆիասյան, Ռ. Ա. Մելիքյան և Ա. Ն. Ոսկանյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է ացետիլենի և ածխածնի մոնօքսիդի խառնուրդի ֆազային հավասարակշռությունը պղնձի (I) քլորիդի շրային այնպիսի լուծույթի հետ, որը օգտագործվում է իբրև կատալիզատոր ացետիլենից վինիլացետիլեն ստանալու համար:

Ուսումնասիրման արդյունքները բերված են ֆազային հավասարակշռության կորերի ձևով 40°, 50°, 60° և 70° ջերմաստիճաններում: Ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ ուսումնասիրված կատալիտիկ լուծույթը ացետիլենի նկատմամբ հանդես է բերում ընտրողական կլանողականությամբ, վերջինս ջերմաստիճանի բարձրացմամբ այնպիսի է:

Հալոնաբերված օրինաչափություններից երևում է ացետիլենի և ածխածնի մոնօքսիդի բաժանման հնարավորությունը պղնձի քլորիդի կատալիկ լուծույթի կիրառմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Сукиасян, Р. А. Меликян, А. Н. Восканян, Арм. хим. ж., 19, 235 (1966).
2. H. Schmitz, H. J. Schumacher, Z. Elektrochem., 45, 503 (1939).
3. А. С. Тарханян, Канд. диссертация, ЛГУ, 1954.
4. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат. Ереван, 1963.
5. Л. Г. Цюрих, А. А. Гинзбург, ЖОХ, 5, 1468 (1935).