

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

О. А. Головина, Е. С. Докукина, С. З. Рогинский,
М. М. Сахаров, Я. Т. Эйдус, Исследование роли
плоских цепей в синтезе углеводов из CO и H₂,
Докл. АН СССР, 1957, том 112, номер 5, 864–867

<https://www.mathnet.ru/dan21628>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.85

19 мая 2025 г., 02:20:37



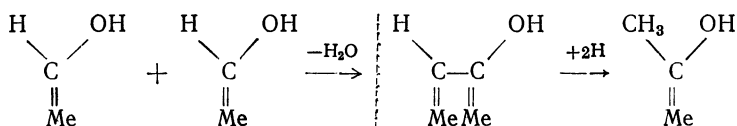
О. А. ГОЛОВИНА, Е. С. ДОКУКИНА,
член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, М. М. САХАРОВ и Я. Т. ЭЙДУС

**ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ПЛОСКИХ ЦЕПЕЙ В СИНТЕЗЕ
УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н₂**

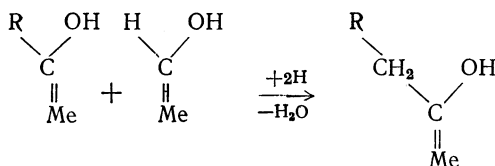
Куммером и Эмметом ⁽¹⁾ и нами ⁽²⁾ было показано, что при синтезе углеводородов из СО и Н₂ на железных и кобальтовых катализаторах с добавлением к исходному газу синтеза меченых спиртов молярная радиоактивность получающихся углеводородов постоянна и не зависит от числа атомов углерода в молекуле. Обнаруженное постоянство молярной радиоактивности американские исследователи рассматривали как подтверждение дегидратационно-конденсационной схемы синтеза, предложенной Сторчем, Галомбиком и Андерсоном ⁽³⁾. По этой схеме, из СО и Н₂ на поверхности

образуется комплекс $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ || \\ \text{Me} \end{array}$, близкий по строению к метиловому

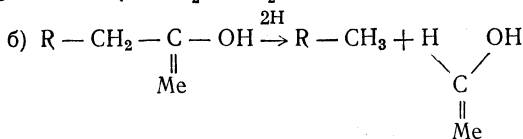
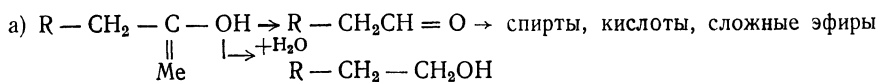
спирту. При сравнительно редкой реакции двух радикалов СНОН_{адс} образуются хемосорбированные радикалы СН₃СОН, служащие начальными центрами роста углеводородной цепи. Последняя растет в результате реакций конденсации дегидратационного типа и гидрирования:



которые в общем виде могут быть представлены как



с реакциями обрыва:



Как отмечалось ранее ⁽²⁾, результаты опытов с добавлением меченых спиртов к исходному газу синтеза не являются однозначным доказательством правильности дегидратационно-конденсационной схемы, часть допущений которой нам представляется мало правдоподобной. Для обоснования этой

схемы следует прежде всего доказать, что постоянство молярной радиоактивности углеводородов не может быть обусловлено добавлением к газу синтеза других меченых соединений, кроме спиртов, например, каких-нибудь продуктов их превращения. В виду этого мы в наших первых опытах, в качестве меченых соединений, добавляемых к исходному газу синтеза, наряду с этиловым спиртом, использовали также ацетальдегид и метилформиат. В настоящем сообщении приводятся результаты, полученные при добавлении меченого этилена к исходному газу синтеза.

Изучение поведения этилена в условиях синтинного процесса представляло особенный интерес в связи с результатами, полученными в работах (4,5) по гидроконденсации олефинов с СО и гидрополимеризации олефинов в присутствии малых количеств СО. Эти работы показывают активное участие олефинов в росте углеводородной цепи при синтезе углеводородов из СО и Н₂ и в иницировании цепи. По Е. И. Орлову (6), в определенных условиях этилен может быть основным продуктом каталитического гидрирования СО. По Куммеру и Эммету (1), этилен в условиях синтеза в небольших количествах образуется из добавленного этилового спирта. Следовательно, отправные условия для иницирования этиленом как при обычном синтезе, так и при синтезе с участием этилового спирта налицо. С помощью меченого этилена можно было надеяться выяснить, играет ли этилен в действительности эту роль.

Опыты по синтезу углеводородов из СО и Н₂ с добавлением этилена, меченого С¹⁴, проводились при 195° на кобальт-ториевом катализаторе состава 100Со : 18ThO₂ : 100 кизельгур.

Концентрация этилена в газе синтеза составляла в одном из опытов 0,78 об.%, в другом 1,45 об.%. Исходный газ, состава 1СО : 2Н₂, подавался в реактор с объемной скоростью 102—107 л/л/час. Условия проведения опытов и результаты радиометрического анализа полученных углеводородов приведены в табл. 1 и 2. Зависимость молярной радиоактивности от длины углеводородной цепи молекул углеводородов представлена графически на рис. 1.

Как следует из приведенных данных, меченый этилен и в 1-м и во 2-м опытах более чем на 50% превращается в этан и на 25—26% входит в состав других образующихся углеводородов. Лишь в очень небольшой мере идет образование кислородсодержащих соединений из этилена, как это следует из незначительной радиоактивности, обнаруженной в водном слое в опыте 2 (см. табл. 1). Молярная радиоактивность пентанов и углеводородов с числом атомов С, превы-

Т а б л и ц а 1

Баланс опытов по синтезу углеводородов с участием этилена

	Опыт № 1	Опыт № 2
В з я т о:		
Исходный газ синтеза, л	102	105
Меченый этилен, л	48,6	49,7
Меченый этилен, об. %	1,54	0,82
Продолжительность опыта, час.	1,45	0,78
Контракция газа, %	39	41
	76	76
П о л у ч е н о:		
Жидкие углеводороды, г	8,4	7,9
Водный слой, г	16,8	18,5
Общая радиоактивность углеводородов С ₃ и выше, % от исходной	24,5	26
Общая радиоактивность этана, % от исходной	71 *	55
Общая радиоактивность водного слоя, % от исходной	—	1,5

* Приведенная величина, возможно, завышена, так как радиоактивность С₂Н₆ рассчитывалась как сумма радиоактивности С₂Н₆, выделенного из конденсируемых газов, и общей радиоактивности неконденсируемых газов, в которых содержались заметные количества газообразных углеводородов.

шающим 5, так же как и в опытах с мечеными спиртами практически постоянна и не зависит от длины цепи молекул углеводов. Этот результат свидетельствует об участии этилена в иницировании материальных цепей на катализаторе.

Таблица 2

Удельная и молярная радиоактивность продуктов синтеза *

Опыт № 1			Опыт № 2		
продукты реакции **	уд. активность, имп. на 1 мг BaCO ₃ в 1 мин.	мол. активн., мк/ммоль	продукты реакции **	уд. активность, имп. на 1 мг BaCO ₃ в 1 мин.	мол. активн., мк/ммоль
CO ₂	7	0,023	CO ₂	6	0,007
CH ₄	45	0,15	CH ₄	200	0,24
C ₂ H ₆	852	5,5	C ₂ H ₆	3930	9,47
C ₃	221	2,15	C ₃	460	1,66
C ₄	118	1,53	C ₄	375	1,80
C _{6,3}	142	2,92	C _{5,5}	352	2,32
C _{6,6}	121	2,58	C _{6,3}	314	2,38
C _{7,0}	107	3,00	C _{7,4}	240	2,15
C _{7,7}	93	2,32	C _{7,6}	262	2,39
C _{9,0}	77	2,25	C _{9,6}	159	2,29
C _{11,0}	85	3,02	C _{10,6}	168	2,14
C _{11,9}	75	2,92	C ₁₅	139	2,50
C ₁₆	63	3,25	C ₂₁	87	2,19
C ₂₂	45	3,20	C ₃₂	58	2,23
C ₂₆	30	2,53	исходный C ₂ H ₄	9120	21,9
исходный C ₂ H ₄	—	12,5			

* Радиометрический анализ опытов № 1 и № 2 проводился на разных счетчиках с эффективностью счета соответственно 3 и 7%.

** Число С рассчитано из молекулярных весов соответствующих фракций при предположении 100%-го содержания в них парафинов.

в опыте с этиловым спиртом около 6% от исходной радиоактивности меченого соединения. В одинаковых условиях этилен участвовал в образовании в среднем одной из каждых 4—5 молекул образующихся углеводов, а этиловый спирт всего лишь одной из восемнадцати. Из этих данных следует, что иницирование цепей этиленом происходит с большей легкостью, чем иницирование этиловым спиртом. Это делает вероятным предположение, что иницирование этиловым спиртом вызвано его предварительным превращением в этилен. Таким образом, на основании наших опытов с этиленом можно сомневаться в правильности дегидратационно-конденсационной схемы синтеза предложенной Сторчем, Голамбиком и Андерсоном, по крайней мере при протекании синтеза над кобальтовым катализатором.

Отметим, что изменение концентрации этилена не приводит к существенным отклонениям от постоянства молярной радиоактивности углеводов и практически не изменяет соотношения между гидрированием этилена в этан и превращением этилена в углеводороды C₃ и выше. Лишь от-

возможность участия этилена в обрыве цепей, которая также могла бы привести к постоянству молярной радиоактивности, исключается в виду доказанного работами Я. Т. Эйдуса, Н. Д. Зелинского и др.⁽⁶⁾ интенсивного участия этилена в росте материальных цепей, а также данными настоящей работы, свидетельствующими об отсутствии снижения выхода продуктов с увеличением концентрации этилена в исходном газе. Удельная радиоактивность α фракций C₃ и C₄ в 1,3—1,8 раз ниже α более тяжелых фракций. Это может указывать на заметное участие в их образовании других реакций. Высокое значение α для этана показывает большую роль гидрирования в его образовании. Сопоставление результатов настоящей и ранее опубликованных работ^(1,2) приводит к выводу, что в идентичных условиях этилен в значительно большей степени, чем этиловый спирт, участвует в образовании углеводов. При одной и той же объемной скорости (100 л/л/час.) и одинаковых концентрациях меченых компонентов в исходном газе синтеза (1,45 об.%) радиоактивность углеводов C₃ и выше составила в опыте с этиленом 24,5%,

ношение молярной радиоактивности исходного этилена к средней молярной радиоактивности углеводородов, равное 9,6 при концентрации этилена 0,78 об. % падало до 4,5 при концентрации последнего 1,45 %. Следовательно, участие этилена в образовании более тяжелых углеводородов растет прямо пропорционально концентрации этилена. Эти данные, так же как и отсутствие изменений в выходе продуктов реакции с изменением концентрации этилена, можно объяснить близкими скоростями образования началь-

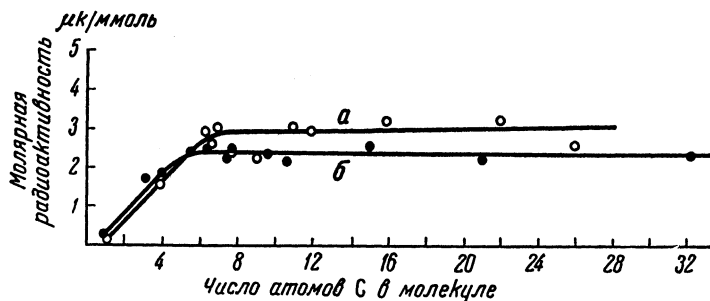


Рис. 1. Зависимость молярной радиоактивности углеводородов от длины их молекул в опыте с добавлением к исходному газу синтеза 1,45 об. % $C^{14}CH_4$ (а) и 0,78 об. % $C^{14}CH_4$ (б)

ного центра углеводородной цепи по двум параллельным путям: с участием этилена в образовании начального центра и без его участия. Отсутствие существенных изменений выхода продуктов реакций с изменением концентрации этилена не позволяет также рассматривать отношение средней молярной радиоактивности углеводородов к молярной радиоактивности исходного этилена как число материальных цепей, возникших в результате процессов передачи цепи, начавшейся с адсорбции молекулы этилена.

Изложенные результаты ставят под сомнение правильность спиртово-конденсационных схем синтинного процесса применительно к кобальтовым катализаторам, а также выводы американских исследователей, сделанные ими из опытов с мечеными спиртами с использованием железных катализаторов. Для полной этапной схемы этого процесса пока еще нет достаточных данных, однако уже сейчас очевидна активная роль в синтинном процессе этилена (может быть и других олефинов) и большая близость механизма синтинного процесса к процессам гидроконденсации⁽⁴⁾. Представляется интересным обследовать под этим углом зрения другие типы процессов с участием $CO + H_2$ и изучить с помощью меченых соединений участие в реакциях этого класса других обычных и лабильных молекул как над Co -, так и над Fe -катализаторами. Целесообразно также проведение опытов с меченым этиленом над Fe -катализаторами с целью выяснения пригодности спиртовоконденсационных схем синтинного процесса для этой группы катализаторов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
1 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. T. Kummer, H. N. Podgurski, W. B. Spencer, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 73, № 2, 564 (1951); J. T. Kummer, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 75, № 21, 5177 (1953). ² О. А. Головина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Я. Т. Эйдуc, ДАН, 108, № 3 (1956). ³ Г. Сторч, Н. Голамбик, Р. Андерсон, Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода, ИЛ, 1954, стр. 499. ⁴ Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, ДАН, 65, 35 (1946); Н. Д. Зелинский, ДАН, 60, 235 (1948); Я. Т. Эйдуc, Н. Д. Зелинский и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 110 (1949); № 3, 326 (1949); № 1, 98 (1950); № 4, 380 (1950); № 6, 647 (1950); № 6, 722 (1951); № 1, 145 (1952); ДАН, 60, 599 (1948). ⁵ D. F. Smith, C. O. Hawk, P. L. Golden, J. Am. Chem. Soc., 52, 3221 (1930). ⁶ Е. И. Орлов, ЖРФХО, часть химич., 40, 1142, 1588 (1908).