

Академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

О НОВЫХ СИНТЕЗАХ УГЛЕВОДОРОДОВ С УЧАСТИЕМ ОКСИ УГЛЕРОДА

Одним из наших научных направлений за последние 10 лет, экспериментально осуществляемым совместно Я. Т. Эйдусом и сотрудниками, является исследование контактных реакций окиси углерода, а также открытие новых ее реакций, в механизме которых важнейшую роль играют метиленовые радикалы.

Идея о возможности существования метиленовых радикалов своими корнями крепко связана с русской химией. Она принадлежит Бутлерову, который при действии металла на иодистый метилен стремился получить метиленовые радикалы. Однако оказалось, что образуясь они тотчас же ассоциируются между собой и дают более сложный непредельный углеводород — этилен.

Еще в 1908 г. представления о метиленовом радикале были применены в нашей стране для объяснения процесса гидрирования окиси углерода в присутствии гетерогенного катализатора. Была высказана гипотеза, что образование этилена из окиси углерода и водорода на никель-палладиевом контакте идет через метиленовые радикалы, образующиеся гидрированием окиси углерода водородом ⁽¹⁾. Когда в 1926 г. в Германии был осуществлен синтез высших углеводородов из окиси углерода и водорода, гипотеза о метиленовом радикале снова была положена в основу механизма этого процесса. Авторы синтеза (Фишер и Тропш) высказали предположение, что из окиси углерода и металла-контакта, относящегося, как правило, к восьмой группе периодической системы Менделеева, в качестве промежуточных образований получают карбиды, которые, реагируя с водородом, дают метиленовые радикалы. Последние полимеризуясь превращаются в непредельные углеводороды, которые в свою очередь гидрируются в предельные. Эта гипотеза, однако, не была никем подвергнута экспериментальной проверке, когда Н. Д. Зелинский, Я. Т. Эйдус и их сотрудники приступили в 1938 г. к осуществлению этой задачи, предприняв широкое исследование процесса и его механизма.

Прежде всего необходимо было опытным путем убедиться в применимости идеи Бутлерова о метиленовых радикалах к данному процессу образования высших углеводородов из окиси углерода и водорода через метиленовые радикалы. Это исследование было нами выполнено с положительным результатом в 1940—42 гг. ⁽²⁾.

Допустив возникновение при реакции на поверхности катализатора метиленовых радикалов, можно было ожидать, что какой-нибудь углеводород, введенный в зону реакции, должен ими метилироваться, превращаясь в ближайший гомолог. Действительно, оказалось, что бензол, попадая в зону реакции, частично превращается в толуол. Было

показано, что метиленовые радикалы, обнаруженные реакцией метилирования бензола в толуол, возникли из окиси углерода и водорода, а не из бензола или из получающегося из него циклогексана по реакции, описанной ранее Н. Д. Зелинским и Н. И. Шуйкиным⁽³⁾ и заключающейся в глубоком распаде молекул циклогексана в метиленовые радикалы, метилировании ими других его молекул в метил- и диметилциклогексаны и превращении последних в толуол и ксилолы.

Таким образом, нами впервые было доказано экспериментально промежуточное образование метиленовых радикалов и при каталитической гидрогенизации окиси углерода в алифатические углеводороды.

При дальнейшем переходе к выяснению роли карбидообразования в процессе возникновения метиленовых радикалов в этой реакции была исследована сравнительная кинетика реакций: 1) образования углеводородов из окиси углерода и водорода, 2) образования карбидов взаимодействием окиси углерода с поверхностью катализаторов и 3) восстановления образующихся карбидов водородом⁽⁴⁾.

Исследование проводилось с кобальтовыми, никелевыми и железными катализаторами. Результаты сопоставления скоростей этих процессов при их протекании на кобальтовых и никелевых катализаторах оказались в противоречии с карбидной теорией. Они приводят к выводу, что на этих катализаторах карбиды, образующиеся воздействием на контакт окиси углерода, не могут быть промежуточными образованиями синтеза углеводородов, поскольку из указанных трех процессов наиболее медленно идущим оказался процесс карбидообразования, причем это относится не только к устойчивым, но и к неустойчивым карбидам, могущим образоваться в самом начале процесса. На железных катализаторах, наоборот, установлено соответствие между скоростями карбидообразования и образования углеводородов.

Таким образом, установлено, что механизм синтеза различен на кобальтовых и никелевых катализаторах, с одной стороны, и на железных, с другой, причем только для последних справедлива карбидная гипотеза. Вся совокупность результатов дала основание принять, что адсорбированные на поверхности кобальтового катализатора молекулы окиси углерода и водорода взаимодействуя дают сначала неустойчивую группу СНОН, которая далее под действием еще одной частицы водорода превращается в метиленовый радикал с выделением воды.

Таковы кратко изложенные результаты исследования генезиса метиленовых радикалов из окиси углерода и водорода на различных катализаторах, глубоко вскрывшие механизм процесса образования углеводородов из этих газов.

При переходе к исследованию процессов каталитической полимеризации метиленовых радикалов, основываясь на результатах, полученных ими ранее, Я. Т. Эйбус и Н. Д. Зелинский и их сотрудники в 1946—47 гг. пришли к открытию двух новых, весьма интересных и важных с теоретической и практической стороны реакций, тесно связанных между собой по исходным реагентам и механизму, а также генетически родственных процессу образования высших углеводородов из окиси углерода и водорода. Первой реакцией является каталитическая гидроконденсация окиси углерода с олефинами (этилен, пропилен, бутилен и др.) при атмосферном давлении⁽⁵⁾. Эта реакция идет на 70—80%, считая на олефин, и приводит к образованию предельных и непредельных углеводородов алифатического ряда, к которым примешаны незначительные количества (2—3%) кислородных соединений.

Второй реакцией является каталитическая гидрополимеризация олефинов (этилен, пропилен, бутилен и др.) в присутствии небольших

(5—7%) количество окиси углерода, в результате которой также образуется смесь непредельных и предельных алифатических углеводородов.

Особенность этой реакции заключается в том, что она протекает только в присутствии окиси углерода. Даже малейшие примеси окиси углерода уже вызывают в некоторой степени гидрополимеризацию олефина, в то время как при полном элиминировании окиси углерода этот процесс не имеет места. Полимеризующее или конденсирующее действие окиси углерода на олефины в присутствии водорода является совершенно новым и притом весьма интересным и важным химическим явлением, в основе которого лежит активное действие метиленовых радикалов.

Эти вновь открытые реакции, помимо своего самостоятельного теоретического и практического значения, интересны еще в том отношении, что, являясь моделью реакции полимеризации метиленовых радикалов в присутствии водорода, они еще более глубоко вскрывают механизм каталитических реакций, имеющих место при синтезе высших углеводородов из окиси углерода и водорода. Они убедительнейшим образом подтверждают важную роль метиленового радикала в этих реакциях, которая нами экспериментально была доказана.

Таким образом, Н. Д. Зелинский, Я. Т. Эйдус и их сотрудники, начав с исследования процесса и механизма синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода, экспериментально доказали важную роль метиленовых радикалов в этом синтезе; далее, перейдя от исследования генезиса метиленовых радикалов на разных катализаторах к процессам их полимеризации, они пришли к открытию новых реакций окиси углерода, в которых метиленовые радикалы играют важную роль в качестве промежуточных образований: 1) гидроконденсации окиси углерода с олефинами и 2) гидрополимеризации олефинов в присутствии малых количеств окиси углерода.

Поступило
19 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. И. Орлов, ЖРФХО, 40, 1583 (1903). ² Я. Т. Эйдус и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 289 (1940); № 4, 190 (1942). ³ Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, ДАН, 3, 255 (1934). ⁴ Я. Т. Эйдус и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 45 (1942); Я. Т. Эйдус, там же, № 4, 255 (1944); № 5, 349 (1944); № 1, 62 (1945); № 4, 447 (1946). ⁵ Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, ДАН, 54, № 1 (1946).