

Я. Т. ЭЙДУС, академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ и Н. И. ЕРШОВ

О КОНДЕНСИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ МЕТИЛЕНОВЫХ РАДИКАЛОВ НА ЭТИЛЕН

Роль свободных атомов и радикалов в иницировании цепных реакций не подлежит сомнению. Одним из нас (1) было показано, что при действии высокочастотного коронного разряда на этилен и смеси его с водородом происходит ряд реакций: гидрогенизация, дегидрогенизация с образованием ацетилена, дегидродимеризация в бутадиев, расщепление углерод-углеродной связи и в особенности полимеризация с образованием бензина или масла, в зависимости от условий опыта.

Исследование процесса показало, что химические превращения этилена в разряде протекают по цепному механизму, причем носителями цепей являются свободные атомы и радикалы, образующиеся диссоциацией реагирующих молекул в разрядной трубке. Аналогичные явления наблюдались в этих условиях и с ацетиленом (2).

В гетерогенном катализе также отмечено возникновение атомов и радикалов, адсорбированных или хемосорбированных на поверхности контакта. В качестве примера можно привести «полугидрированное состояние» при дейтерообмене и гидрировании непредельных (3) и метиленовые радикалы при: 1) распаде циклогексана в присутствии водорода на никеле, отложенном на окиси алюминия, под действием которых образуются продукты метилирования: метил- и диметилциклогексаны, толуол и ксилол (4); 2) синтезе высших углеводов из водяного газа (5) и 3) реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом (6).

В связи со всеми указанными реакциями представляло большой интерес изучение действия метиленовых радикалов на этилен и его смеси с водородом в условиях гетерогенного катализа. Источником метиленовых радикалов могли бы служить молекулы окиси углерода при их гидрогенизации.

В настоящей работе кратко изложены результаты такого исследования, приведшего к открытию новой реакции каталитической гидрополимеризации этилена в присутствии малых количеств окиси углерода. Особенность этой реакции заключается в том, что она протекает только при наличии окиси углерода. Даже малейшие примеси окиси углерода уже в некоторой степени вызывают гидрополимеризацию, в то время как при полном ее исключении процесс не идет.

С примерно эквимолекулярной смесью этилена и водорода, содержащей 4—7% окиси углерода, при объемной скорости 100 л/л к-ра час, температуре около 190° и атмосферном давлении идет интенсивная гидрополимеризация этилена на поверхности контакта. При этом этилен и водород вступают в реакцию на 70—98%, в зависимости от условий опыта. Последние можно подобрать таким образом, что только 25—30% прореагировавшего этилена гидрируются в этан.

Выход жидкого углеводородного конденсата вместе с газолем достигает 400—500 мл/м³, или 30—45 мл/л в час. Как показали разгонка на колонке Подбильняка и газовый анализ фракций, газоль, составляющий около 35% по объему от всего конденсата, состоит наполовину из бутилена (54% по весу), далее из бутана (4,1%), пропилена (19,0%), пропана (3,3%), этана (18,2%) и этилена (1,1%).

Разгонка на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок показала, что конденсат, освобожденный от газаля, содержит фракции С₃, С₇, С₆ и, повидимому, С₅ в количестве 7,3; 11,8; 14,5 и 19,1% (по объему от исходного конденсата). Содержание непредельных в этих фракциях составляет 60—70%.

Образование углеводородов с нечетным числом атомов углерода может быть объяснено конденсацией при непосредственном участии метиленовых радикалов.

Реакция гидрополимеризации этилена, а также степень полимеризуемости зависят от концентрации окиси углерода в исходной газовой смеси.

Таблица 1

№ опыта	СО в %	Длительность в час.	Контракция в %	В ы х о д в мл/м ³				
				тяжелое масло (Т)	легкое масло (Л)	газоль (Г)	Т + Л	Т + Л + Г
124	0,00	13	49,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
123	0,06	27	50,7	0,0	17,0	21,5	17,0	34,5
119	0,1	37	50,5	0,0	45,4	35,0	45,4	81,4
120	0,5	16	57,0	0,0	84,1	81,1	84,4	165,2
121	1,5	9,5	56,5	10,7	146,1	153,9	156,8	310,7
122	4,0	11	57,3	35,1	193,5	63,8	228,6	297,4
125	6,1	10,5	66,5	61,3	184,3	77,3	245,6	322,9

Из табл. 1 видно, что с повышением содержания окиси углерода в газовой смеси до определенного предела последовательно нарастает выход газаля, затем легкого масла и, наконец, тяжелого. Далее уменьшение выхода легкой части продуктов реакции, например газаля, компенсируется нарастанием более тяжелых частей, например легкого или тяжелого масла.

Таким образом, с увеличением концентрации окиси углерода в пределах 0,0—6,1% идет непрерывное нарастание степени полимеризуемости этилена.

Интересно отметить чувствительность реакции к окиси углерода. При проведении опытов с этиленводородной смесью, к которой специально не прибавлялось окиси углерода, неизменно наблюдалось образование некоторых количеств легкого масла и главным образом газаля, несмотря на то, что, по данным обычного газового анализа, в исходной смеси не содержалось окиси углерода.

Как выяснилось, наличие слабой гидрополимеризации обязано присутствию незначительной, обычным методом аналитически не определяемой примеси окиси углерода в этилене. Последний нами приготовлялся дегидратацией этилового спирта; получающийся при этом побочной реакцией ацетальдегид мог при разложении дать окись углерода. Применением более точного аналитического метода действительно удалось обнаружить в этилене до 0,05% окиси углерода; в этиленводородной смеси, следовательно, содержалось ее до 0,025%.

После очистки этилена путем медленного его пропускания через три колонки с аммиачным раствором полухлористой меди, с предварительным продавливанием газа через шоттовские фильтры в основа-

нии колонок, окиси углерода не было обнаружено в пределах точности 0,02%.

Таким образом, была приготовлена смесь, не содержащая окиси углерода в пределах точности 0,01%. С нею был проведен опыт № 124 (табл. 1), в котором не было получено ни масла, ни газа. Шла только гидрогенизация этилена в этан.

В гидрополимеризации этилена важнейшую роль играют метиленовые радикалы. Об этом свидетельствуют, например, отсутствие реакции между этиленом и окисью углерода без водорода, а также исследование влияния температуры на реакцию, показавшее, что оптимальной является температура, которая также оптимальна для генезиса метиленовых радикалов.

Исследование продолжается в направлении распространения этой реакции на другие олефины. Опыты, проведенные с пропиленводородной, бутиленводородной и изобутиленводородной смесями, показали полимеризующее действие окиси углерода и в этих случаях, что свидетельствует об общности этого явления.

Повидимому, метиленовые радикалы, образующиеся гидрогенизацией окиси углерода, являются иницирующими центрами гидрополимеризации олефинов.

Поступило
10 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Т. Эйдус, Диссертация, М., 1940; Изв. АН СССР, ОХН, 737 (1938); Я. Т. Эйдус и Н. Н. Нечаева, там же, № 1, 153 (1940); А. А. Баландин, Я. Т. Эйдус и Н. Г. Залогин, ДАН, 4, 132 (1934). ² А. А. Баландин, Я. Т. Эйдус и Е. М. Терентьева, ДАН, 27, 344 (1940). ³ J. Horiuti, G. Ogden and M. Polanyi, Trans. Farad Soc., 30, 663, 1164 (1934). ⁴ Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, ДАН, 3, 355 (1934). ⁵ Я. Т. Эйдус и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 289 (1940). ⁶ Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, ДАН, 54, № 1 (1946).