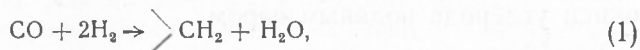


А. Н. БАШКИРОВ, Ю. Б. КАГАН и Ю. Б. КРЮКОВ

О МЕХАНИЗМЕ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОКСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 28 II 1951)

В наших предыдущих работах (^{1,2}) было высказано предположение о том, что синтез углеводородов на железных катализаторах, так же как и на кобальтовых, идет по реакции



а образующаяся при этом двуокись углерода является продуктом вторичной реакции конверсии окиси углерода водяным паром:



В этих работах были получены экспериментальные данные, убедительно говорящие в пользу такого предположения, находящегося, как известно, в противоречии с высказываниями большинства исследователей, работающих в области синтеза из CO и H₂ (³⁻⁷).

В данной статье излагаются результаты дополнительного исследования, предпринятого с целью получения бесспорного доказательства правильности высказанной точки зрения.

Предпринимая настоящее исследование, авторы исходили из того, что таким доказательством явилось бы осуществление синтеза над железным катализатором при столь малом времени контактирования, что реакция образования CO₂, если она действительно является вторичной, не могла бы протекать. С этой целью опыты проводились с применением весьма высоких объемных скоростей поступающего на катализатор газа и рециркуляции отходящих газов.

Многочисленное возвращение реакционного газа в каталитическую трубку позволило достаточно точно снять показатели, характеризующие процесс, несмотря на весьма малую степень превращения, имеющую место при однократном прохождении исходного газа при больших объемных скоростях.

Условия опытов обеспечивали полную промежуточную конденсацию воды в процессе циркуляции. Это позволило сохранить в реакционной зоне характерное для одноразового прохождения исходного газа соотношение между CO и H₂O, неблагоприятное для реакции (2) в силу малой концентрации водяных паров в зоне реакции (²).

Опыты проводились при 300° и 20 атм. в лабораторной установке, соединенной с циркуляционным насосом. Исходный газ содержал CO и H₂ в отношении 1:2.

Ожидаемые результаты были получены при объемной скорости циркулирующего газа около $150\,000\text{ час}^{-1}$. В этих условиях свежий газ синтеза, поступающий со скоростью 44 л/час, претерпевал практически полное превращение за счет многократной циркуляции.

В результате многочасового эксперимента было израсходовано 290 л исходного газа. При этом выход продуктов составил: жидких углеводородов $22,5\text{ г/м}^3$, газообразных углеводородов ($C_3 + C_4$) $44,2\text{ г/м}^3$, метана $100,0\text{ г/м}^3$, воды $252,2\text{ г/м}^3$, двуокиси углерода 0.

Приведенные данные говорят о том, что синтез углеводородов осуществлялся только по реакции (1). Если образование двуокиси углерода рассматривать как результат протекания первичной реакции



то благодаря высокой степени превращения, достигнутой при циркуляции, должно было бы происходить значительное накопление CO_2 в циркулирующем газе, чего, как видно из приведенных данных, не наблюдается.

Изложенные выше результаты эксперимента являются впервые полученным доказательством единства механизма синтеза углеводородов на кобальтовых, никелевых и железных катализаторах, объясняющим образование CO_2 на Fe-катализаторах как результат протекания на их поверхности в обычных условиях реакции конверсии окиси углерода водяным паром.

Поступило
28 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Башкиров, Ю. Б. Крюков и Ю. Б. Каган, ДАН, 67, 1029 (1949).
² А. Н. Башкиров, Ю. Б. Крюков, Ю. Б. Каган и И. В. Калечиц, Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1, в. 2, 306 (1950). ³ F. Fischer u. H. Koch, Brennst. Chem., 13, 61 (1932). ⁴ Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 255 (1944).
⁵ Я. Т. Эйдус, там же, 1, 62 (1945). ⁶ H. N. Storch, Ind. Eng. Chem., 37, 340 (1945).
⁷ W. W. Muddleton, Journ. Inst. Petr., 30, 211 (1944).