

И. А. ЗАЙДЕНМАН и К. Г. ХОМЯКОВ

**О НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСИ
УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА С КОБАЛЬТОВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СИНТЕЗА БЕНЗИНА**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 26 III 1952)

С целью выяснения характера начального взаимодействия СО и смесей СО с Н₂ с металлами группы железа нами было предпринято изучение этих процессов кинетико-калориметрическим методом, заключающимся в непрерывном количественном наблюдении энергетических эффектов. Результаты подобного исследования взаимодействия СО и Н₂ с Ni-скелетным катализатором были нами опубликованы в сообщении (1), где содержалось также краткое описание примененной методики. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования тем же методом взаимодействия СО и смеси 1СО : 2Н₂ с осажденным и восстановленным кобальтовым катализатором, содержащим в качестве активирующих добавок ThO₂ и MgO (в весовом соотношении СО : ThO₂ : MgO = 100 : 18 : 2) на носителе. В синтезе при атмосферном давлении этот катализатор давал около 140 г жидких продуктов на 1 м³ исходной газовой смеси (1СО : 2Н₂).

Опыты производились при температуре 178—186° как в проточной, так и в замкнутой циркуляционной системе. В последнем случае, так же как и в опытах с Ni-скелетным катализатором, наряду с непрерывными измерениями теплового эффекта производились непрерывные измерения давления, что позволяло рассчитать тепловой эффект на единицу убыли объема газа в любой момент реакции.

В табл. 1 сопоставлены тепловые эффекты возможных реакций СО с металлическим Со и Н₂ при температуре 180°. Ввиду отсутствия в литературе данных по теплосодержанию карбида кобальта, образующегося, как было показано Я. Т. Эйдусом и Н. Д. Зелинским (2), при действии СО на осажденный и восстановленный СО — ThO₂-кизельгур контакт, нами было принято, что теплосодержание близко к теплосодержанию карбида Fe₂C (3) вследствие схожести состава по числу атомов (формула карбида кобальта (СО₂С)) и близости атомных радиусов Fe и Со. Это вносит ошибку, не превышающую, вероятно, нескольких процентов.

Остальные исходные данные при расчете табл. 1 взяты из книги (4). Так как вода по выходе из калориметра, в котором проводится реакция, конденсируется, то тепловые эффекты реакций, идущих с образованием воды, указаны с учетом образования пара, а изменение числа молей газа — с учетом образования воды.

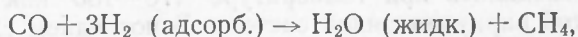
Произведенными опытами установлено следующее.

1. Взаимодействие СО со свежеприготовленным Со-катализатором сопровождается весьма большим тепловым эффектом, если его относить

Тепловые эффекты реакций СО с Со и Н₂ при 180°

№№ п/п	Реакция	Тепловой эффект в ккал/моль	Изменение числа молей газа	Тепловой эффект на убыль 1 моля газа (ккал)
1	$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	41,47	1	41,47
2	$2\text{CO} + \text{Co} \rightarrow \text{Co}_3\text{C} + \text{CO}_2$	37,2	1	37,2
3	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	61,46	2	30,73
4	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	50,91	3	16,97
5	$\text{CO} + \text{Co} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{C} + \text{H}_2\text{O}$	27,6	2	13,8
6	$n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} +$ $+ n\text{H}_2\text{O} (n > 2)$	Зависит от n	3 n или 3 $n + 1$	не более 13,6 (для $n = 2$ 14,3)
7	$2n\text{CO} + (n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} +$ $+ n\text{CO}_2 (n > 2)$	То же	2 n или 2 $n + 1$	не более 25,7 (для $n = 2$ 26,7)

к конверсии газа. Этот эффект составляет около 92 ккал на убыль 1 моля газа, и, как видно из табл. 1, в несколько раз превосходит тепловые эффекты возможных реакций между Со и СО. Однако, в отличие от Ni-катализатора (1), этот эффект не является необратимым, а напротив, легко воспроизводим, и после каждого восстановления водородом (при 180°) обработанного Со-контакта новый пуск СО снова приводит к весьма большим тепловым эффектам (от 75 до 120 ккал на убыль 1 моля газа). Большая величина теплового эффекта указывает на то, что мы имеем дело с протеканием (параллельно с карбидообразованием) экзотермической реакции, не связанной с изменением объема газовой смеси. Воспроизводимость явления при повторных пусках СО позволяет предположить, что такой реакцией является взаимодействие СО с адсорбированным на контакте водородом, например, по схеме:



причем удаленный водород, в отличие от Ni-контактов*, может быть вновь введен обработкой Со-контакта Н₂ при 180°.

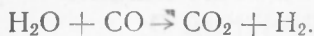
Увеличение продолжительности взаимодействия СО с Со-катализатором ведет к накоплению продукта, способного затем гидрироваться водородом при 180°, т. е. карбида кобальта. Однако скорость выделения тепла при этом сильно замедляется со временем, и точные измерения тепловых эффектов делаются затруднительными.

2. Взаимодействие смеси 1СО : 2Н₂ с Со-катализатором (в проточной системе) приводит сразу к реакции с тепловым эффектом $13,6 \pm 0,3$ ккал на убыль 1 моля газа, что соответствует синтезу предельных углеводородов с образованием Н₂О в качестве побочного продукта реакции. Реакция 5 (табл. 1) с близким тепловым эффектом исключается, так как пропускание водорода над Со-контактом, обработанным смесью 1СО : 2Н₂, не сопровождается сколько-нибудь значительным тепловым

* Рентгенографическое исследование Ni-скелетных контактов, любезно проведенное по нашей просьбе Ю. П. Симановым, показало, что при кратковременной обработке Ni-контактов СО изменений структуры Ni-скелетного катализатора не происходит. Наблюдавшийся нами (1) большой тепловой эффект может быть, по видимому, приписан необратимому удалению части растворенного в никеле водорода, подобно тому как это наблюдали Л. Х. Фрейдлин и Н. И. Зиминова (5) при процессах гидрогенизации в жидкой фазе.

эффектом, что свидетельствует об отсутствии способного восстанавливаться карбида. Ни в одном из опытов со смесью $1\text{CO} : 2\text{H}_2$, а также со смесью $1\text{CO} : 1\text{H}_2$, не наблюдалось тепловых эффектов, характеризующих взаимодействие чистой CO с Co -катализатором, как это имело место при исследовании Ni -контактов.

При проведении опытов со смесью $1\text{CO} : 2\text{H}_2$ в циркуляционной системе тепловой эффект составляет в первые минуты $12\text{--}13$ ккал на убыль 1 моля газа, а затем эффект (суммарный) повышается до $20,8 \pm 1,8$ ккал на убыль 1 моля газа, что, повидимому, объясняется частичной конверсией образующегося водяного пара по реакции



На рис. 1 приведены результаты нескольких опытов с чистой CO и со смесью $1\text{CO} : 2\text{H}_2$, проведенные в циркуляционной системе. Прямая *a* соответствует тепловому эффекту реакции углеобразования, *b* — реакции карбидообразования, заштрихованный сектор — тепловым эффектам реакции синтеза предельных углеводородов (с образованием воды).

По оси абсцисс отложена убыль давления в циркуляционной системе в миллиметрах рт. ст., по оси ординат — изменение сопротивления платинового термометра калориметра в омах (с учетом необходимых калориметрических поправок), прямо пропорциональное количеству выделившегося в калориметре тепла.

Таким образом, в случае осажденного и восстановленного Co -катализатора взаимодействие со смесью $1\text{CO} : 2\text{H}_2$ при 180° начинается с реакций, в которых участвуют оба компонента газовой смеси, а не один (CO), как это имеет место у Ni -скелетного контакта.

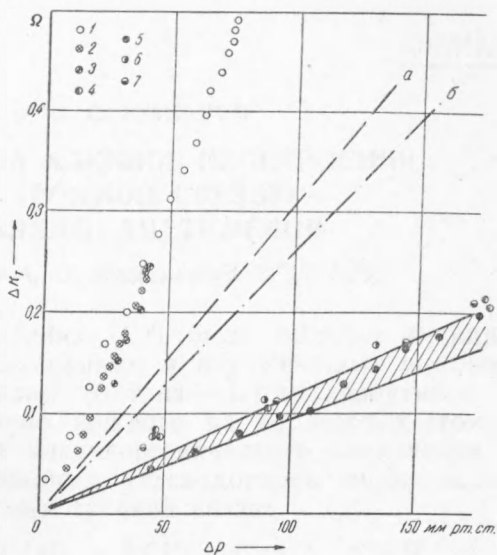


Рис. 1. 1—3—окись углерода: 1—опыт 55, 2—опыт 59, 3—опыт 61; 4—7—смесь $1\text{CO} : 2\text{H}_2$: 4—опыт 66, 5—опыт 73, 6—опыт 67, 7—опыт 72

Поступило
19 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Зайденман и К. Г. Хомяков, 78, 901 (1951). ² Я. Т. Эйдуc и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 45 (1942). ³ L. C. Browning, T. W. De Witt and P. H. Emmet, J. Am. Chem. Soc., 72, 4211 (1950). ⁴ Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. М. Д. Тиличева, в. 3, М.—Л., 1951. ⁵ Л. Х. Фрейдлин и Н. И. Зимникова, ДАН, 74, 955 (1950).