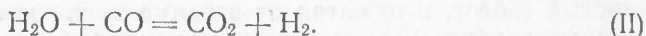
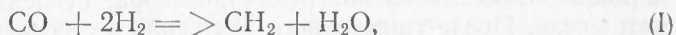


И. Б. РАПОПОРТ и М. М. ЛЕВКОВИЧ

**О МЕХАНИЗМЕ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОКСИ
УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА НАД ЖЕЛЕЗНЫМИ
КАТАЛИЗАТОРАМИ**

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 25 III 1952)

В литературе (1-3) имеется ряд указаний на то, что синтез углеводородов из окиси углерода и водорода над железными катализаторами в начальной стадии процесса протекает так же, как и над кобальтовыми катализаторами, с образованием воды и углеводородов. Образование же двуокиси углерода в продуктах реакции в случае синтеза над железными катализаторами является результатом конверсии окиси углерода парами воды, получающейся в результате прямой реакции синтеза.



Для обоснования этого положения основывались, главным образом, на том, что увеличение объемной скорости сказывается на уменьшении относительного количества окиси углерода, превращенного в CO_2 .

А. Н. Башкирову с сотр. удалось при кажущемся времени контактирования порядка 0,024 сек. полностью устранить образование в продуктах реакции углекислоты. Синтез, как указано в этой работе, был проведен при 300° под давлением 20 ат.

Представлялось крайне важным показать, что синтез и при атмосферном давлении над железными катализаторами также может протекать с образованием в продуктах реакции воды и углеводородов. С этой целью над активным железо-медным катализатором изучался процесс в проточной системе, в котором прогрессивно увеличивалось соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ в синтез-газе.

Полученные результаты (см. табл. 1) показывают, что с увеличением отношения $\text{CO} : \text{H}_2$ до 1:4 в исходном газе в продуктах синтеза наблюдается образование воды за счет реакции (I).

Таблица 1

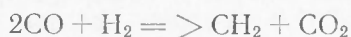
Условия синтеза над Fe—Cu-катализатором: давление атмосферное, $T = 225^\circ$

| Отношение $\text{CO} : \text{H}_2$ в исходном газе | Отношение $\text{CO} : \text{H}_2$, вступивших в реакцию * | Экспериментально наблюдаемая доля реакции (I) | Колич. воды в г, собранное за опыт и относенное к 1 мм ³ исходного газа |
|--|---|---|--|
| 1:1 | 1:0,5 | 0 | 0 |
| 1:4 | 1:0,8 | 19 | 31 |
| 1:7 | 1:1 | 33 | 30 |

* В этом отношении исключен водород, пошедший на гидрирование алкенов в алканы.

Таким образом, одним из наиболее существенных моментов этой части работы является экспериментальное доказательство наличия воды в условиях синтеза над железным катализатором при атмосферном давлении.

Однако, чтобы сделать заключение о том, что реакция



вовсе не имеет места, т. е. что образование CO_2 непосредственно не связано с синтезом метиленовых радикалов, полученных данных, очевидно, недостаточно.

Это вытекает из того, что даже в наиболее благоприятных случаях, при отношении $\text{CO}:\text{H}_2$ в исходном газе, равном 1:7, отношение компонентов, вступивших в реакцию, еще далеко от стехиометрического отношения 1:2 по реакции (1). Можно лишь констатировать, что определенная часть CO_2 , образующейся в ходе синтеза углеводородов, обязана своим происхождением реакции конверсии.

Такое частичное решение вопроса не могло решить поставленной задачи, и поэтому нами была сделана попытка провести синтез в таких условиях, чтобы уже в самой сфере реакции реакционная вода была как можно полнее уловлена и локализована раньше, чем она успеет прореагировать с окисью углерода. С этой целью было опробовано несколько водопоглощающих веществ, среди которых наиболее подходящим оказался карбид кальция. Для достижения наиболее тесного контакта между катализатором и водопоглощающим веществом карбид кальция был измельчен до размера $< 0,25$ мм и в таком виде смешан с порошком восстановленного катализатора, суспендированным в синтинном масле. После тщательного смешения к суспензии прибавлялся волокнистый асбест, и отжатая от избытка масла масса загружалась в реакторные трубки. С целью осушения поступающего синтез-газа от паров воды синтез-газ предварительно осушался в колонке, заполненной фосфорным ангидридом.

Результаты этих испытаний, сведенные в табл. 2, позволяют полностью выявить характер превращений CO в обычных условиях синтеза под атмосферным давлением в присутствии водопоглощающего вещества.

Таблица 2

Условия синтеза: давление атмосферное, $T = 225^\circ$

| Катализатор | Отношение $\text{CO}:\text{H}_2$ в исходном газе | Отношение $\text{CO}:\text{H}_2$, вступивших в реакцию * | Доля реакции (1), вычисл. на основании кон-тракции и CO_2 в обратном газе, в % | Примечания |
|---------------------------------|--|---|---|---|
| Fe — Cu . . . | 1:1 | 1:0,5 | 0 | |
| Fe — Cu на кар- биде кальция | 1:1 | 1:2 ÷ 1:1,40 | 100 ÷ 61 | } 1-й — 3-й часы после подачи синтез-газа в реактор |
| | 1:4 | 1:2 ÷ 1:1,77 | 100 ÷ 82 | |
| | 1:7 | 1:2 | 100 | |
| | 1:1 | 1:1,40 ÷ 1:1,13 | 61 ÷ 42 | } 3-й — 8-й часы после подачи синтез-газа в реактор |
| | 1:4 | 1:1,77 ÷ 1:1,51 | 82 ÷ 67 | |
| | 1:7 | 1:2 ÷ 1:1,84 | 100 ÷ 89 | |

* В этом отношении исключен водород, пошедший на гидрирование алкенов в алканы.

Прежде всего следует отметить резкое изменение отношения $\text{CO} : \text{H}_2$ в перерабатываемом газе после введения карбида кальция в состав железо-медного катализатора.

В первый час работы, когда карбид кальция еще совершенно свежий, он обладает максимальной поглотительной способностью и поглощает всю реакционную воду. Именно этому периоду соответствует полное отсутствие CO_2 в обратном газе и наиболее значительная контракция. По мере отработывания карбида кальция появляется CO_2 в отходящем газе и падает контракция. Более резкое снижение отношения $\text{CO} : \text{H}_2$ в перерабатываемом газе в случае синтеза на газе 1 : 1 объясняется тем, что абсолютное количество воды и продуктов реакции, образующихся в единицу времени, здесь выше и, следовательно, карбид кальция расходуется быстрее, чем тогда, когда применяется газ, более бедный окисью углерода. Цифры, приведенные в табл. 2, являются средними из нескольких испытаний, которые неизменно подтверждали указанную закономерность.

Следует отметить, что ацетилен, выделяющийся в результате взаимодействия реакционной воды с карбидом кальция, подвергался в условиях синтеза каталитическим изменениям, превращаясь в твердое вещество, которое после разгрузки реактора было отделено от массы катализатора. Наряду с этим в содержимом реакторных трубок, которые достаточно продолжительное время находились в работе, карбид кальция не был обнаружен.

Отделенное от катализатора вещество представляло собой продукт желтого цвета, напоминающий по внешнему виду купрен.

Если синтез проводился при повышенной температуре, то получался жидкий, прозрачный, темнооранжевый продукт ароматического характера с показателем преломления n_D^{20} 1,5220, который, повидимому, представляет собой метилированную ароматику.

Полученные данные позволяют утверждать, что в случае синтеза при атмосферном давлении, так же как и под давлением 10 атм., углекислота над железными катализаторами образуется только за счет реакции конверсии, и, следовательно, в первой стадии процесса над железными катализаторами механизм синтеза углеводородов аналогичен синтезу над кобальтовыми и никелевыми катализаторами, а образование углекислоты является результатом реакции конверсии, специфичной для железных катализаторов, приготовленных таким образом. Полученные данные полностью подтверждают выводы, сделанные впервые А. Н. Башкировым с сотр.

Одновременно было показано, что введением водопоглощающих веществ в зону синтеза можно устранить или, по крайней мере, регулировать реакцию конверсии и при определенных условиях изменить состав продуктов синтеза.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного жидкого топлива и газа

Поступило
18 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Башкиров, Ю. Б. Крюков и Ю. Б. Коган, ДАН, 67, 1029 (1949)
² А. Н. Башкиров, Ю. Б. Крюков, Ю. Б. Коган и И. В. Калечиц, Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1, в. 2, 306 (1950). ³ А. Н. Башкиров, Ю. Б. Коган и Ю. Б. Крюков, ДАН, 78, № 2 (1951).