

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. КЛИМЕНОК, Е. А. АНДРЕЕВ, О. В. КРЫЛОВ и М. М. САХАРОВ

**ОБМЕН УГЛЕРОДОМ МЕЖДУ УГЛЕВОДОРОДАМИ  
В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 XII 1953)

В литературе нет указаний на существование изотопного углеродного обмена между углеводородами в присутствии катализатора. Выяснение этого вопроса представляет интерес в связи с применением изотопного метода к изучению каталитических реакций углеводородов. Если изотопный обмен углерода идет со скоростями, сравнимыми со скоростями каталитических превращений углеводородов, то при радиохимическом изучении каталитических реакций углеводородов его необходимо учитывать.

При проведении опытов особое внимание было обращено на исключение захвата нерадиоактивными углеводородами (гомологами) радиоактивных углеводородов. Для этого был разработан специальный метод очистки (экстракция), заключающийся в смешении исследуемого углеводорода с большим количеством нерадиоактивного, содержащего в молекуле столько же атомов углерода, сколько и исходный меченый углеводород. Смесь подвергалась фракционированию. Операция очистки экстракцией повторялась 2—3 раза до получения устойчивой или исчезающе малой радиоактивности углеводорода.

Для измерения радиоактивности изотопа углерода  $C^{14}$  применялись торцовые счетчики со слюдяным окошком диаметром 20 мм. Счетчики были наполнены смесью аргона и паров этилового спирта. Измерение радиоактивности углеводородов производилось следующим образом. Отмеренное количество углеводорода постепенно сжигалось в струе чистого кислорода над платинированным асбестом в кварцевой трубке, помещенной в электрическую печь, нагретую до 600—700°. Образующаяся в результате сжигания углеводорода углекислота просасывалась через пористый стеклянный фильтр, помещенный в сосуд-абсорбер, и полностью поглощалась раствором едкого натра, приготовленным разбавлением 10 мл 1 *N* спиртового раствора NaOH в 80 мл дистиллированной воды. Содержимое абсорбера переливалось в коническую колбу с притертой пробкой; туда же вливали воду после промывки сосуда-абсорбера и пористого фильтра.

К раствору углекислого натрия добавляли 5 мл 2 *N* раствора хлористого аммония и 10 мл 2 *N* раствора хлористого бария для перевода углекислого натрия в углекислый барий. Осадок углекислого бария, полученный после фильтрования, промывался небольшим количеством воды, сушился и взвешивался. Часть этого осадка растиралась в ступке с небольшим количеством этилового спирта в суспензию. Часть суспензии переносилась пипеткой на предварительно взвешенный алюминиевый диск, который был зажат на дне разъемной кюветы (внутренний диаметр кюветы 17 мм), изображенной на рис. 1 а. Сушка мишеней карбоната

бария производилась на горячей металлической поверхности при скользящем колебательном движении кюветы с целью получения равномерного по толщине осадка. После высыхания осадка диск вынимался из кюветы и взвешивался.

Для расположения мишени точно против окошка торцового счетчика применялась небольшая кассета (рис. 1 б) с ручкой и круглым гнездом, изготовленная точно по размеру алюминиевого диска. Стойки столика, на котором устанавливался торцовый счетчик, обладали пазами. В эти пазы вставлялась кассета таким образом, чтобы мишень устанавливалась точно под слюдяным окошком счетчика. При определении радиоактивности мишеней карбоната бария учитывались: фон, самопоглощение в образце, поглощение радиации воздухом и слюдяным окошком и геометрическое расположение мишени и вводились поправочные множители. При вычислении этих поправок мы пользовались материалами опубликованных статей (1).



Изотопный углеродный обмен между этаном, меченным  $C^{14}$ , и неактивным пропаном при  $500^\circ$ . Этан, меченный  $C^{14}$ , приготовлялся по опубликованному методу (2). Опыт проводился на струевой стеклянной лабораторной крекинг-установке. Смесь  $160 \text{ см}^3$  этана с полной радиоактивностью  $80 \text{ } \mu\text{C}$  и  $860 \text{ см}^3$  обыкновенного пропана пропускалась через реактор со  $100 \text{ см}^3$  алюмосиликатного катализатора при  $500^\circ$  в течение часа. Во время опыта катализатор почернел, что указывает на образование кокса. Собранный газ был разделен на этановую и пропановую фракции. После двукратной очистки пропана неактивным этаном полная радиоактивность пропана была  $0,62 \text{ } \mu\text{C}$ , что составляет  $0,78\%$  от исходной радиоактивности этана. Удельная радиоактивность пропана составляла  $0,016 \text{ } \mu\text{C}$  на моль. На основании полученного результата можно заключить, что в условиях каталитического крекинга изотопный обмен углеродом между этаном и пропаном, если и идет, то в ничтожной степени.

Изотопный углеродный обмен между радиоактивным метаном и нерадиоактивным этиленом при  $500^\circ$ . Метан, меченный изотопом углерода  $C^{14}$ , был приготовлен восстановлением углекислого газа водородом на рутениевом катализаторе в температурном интервале  $240\text{--}310^\circ$  (3). Взято  $232 \text{ мл}$  метана, меченного  $C^{14}$ , общей радиоактивностью  $206 \text{ } \mu\text{C}$ , и смешано с  $490 \text{ мл}$  неактивного этилена. Смесь была пропущена в струевой крекинг-установке через слой алюмосиликатного катализатора при  $500^\circ$ . Продолжительность опыта  $47,5 \text{ мин}$ . Общая радиоактивность этилена после первой очистки была  $8,03 \text{ } \mu\text{C}$ , после второй очистки  $0,35 \text{ } \mu\text{C}$ , или  $0,17\%$  от исходной радиоактивности. Можно думать, что эта относительно небольшая радиоактивность также обусловлена примесью метана, меченного  $C^{14}$ .

Очистка этилена производилась каждый раз путем смешения его с большим количеством нерадиоактивного метана с последующей разгонкой на колонке («экстрагирование» метана, меченного  $C^{14}$ ). Вес углерода в коксе, образовавшемся на алюмосиликатном катализаторе, в этом опыте составлял  $106 \text{ мг}$  с общей активностью  $0,08 \text{ } \mu\text{C}$ .

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в при-

сутствии алюмосиликатного катализатора при температуре 500° обмен углеродом между метаном и этиленом при временах контакта порядка 2 мин. практически отсутствует.

Изотопный углеродный обмен между метаном и коксом при 500°. Кокс, полученный в результате крекинга изооктана в течение часа при 500° и объемной скорости 0,08, был продут перегретым водяным паром для удаления адсорбированных углеводородов. Радиоактивный метан пропусклся в течение часа через реактор с закоксованным алюмосиликатным катализатором, нагретым до 500°; затем катализатор был снова продут перегретым водяным паром при 500°. Кокс был сожжен, а углекислота была переведена в карбонат бария. Измерение радиоактивности показало, что изотопный углеродный обмен между метаном и коксом на алюмосиликате в условиях крекинга практически отсутствует.

Все опыты, проведенные для обнаружения изотопного обмена углеродом между указанными углеводородами на алюмосиликатном катализаторе крекинга при 500°, показали, что обмен углеродом в указанных условиях или не идет или идет с очень малыми скоростями.

Поступило  
18 IX 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Дж. Рейд, Сборн. статей. Получение и определение меченых атомов, 1948.  
<sup>2</sup> Н. П. Кейер, Б. В. Клименок, Г. В. Исагулянец, ДАН, 85, № 5, 1029 (1952). <sup>3</sup> Е. А. Андреев, Б. В. Клименок, М. М. Сахаров, ДАН, 94, № 6 (1954).