Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 5

ХИМИЯ

А. Н. БАШКИРОВ и С. М. ЛОКТЕВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ В СИНТЕЗЕ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 29 I 1955)

Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода обычно осуществляется на смешанных катализаторах, основными компонентами которых являются металлы VIII группы периодической системы (Co, Ni, Fe, Ru). Наряду со способностью вести синтез из CO и H_2, эти катализаторы в определенных условиях могут проводить реакции каталитического гидрирования ненасыщенных соединений. Это обстоятельство обычно рассматривается как показатель способности указанных катализаторов каталитически активировать молекулы водорода. Такая активация водорода считалась одним из необходимых этапов синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода. Следует отметить, что обычно гидрирующую способность указанных выше катализаторов приписывают металлической фазе, тогда как носителю и промотирующим окисным добавкам отводится полимеризующая функция.

Пихлер и Цизеке (1) впервые показали, что в качестве катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 при давлениях 300—600 ат. могут быть применены некоторые трудновосстановимые окислы металлов (ThO_2, CeO_2, ZrO_2 и др.). Нами изучались катализаторы на основе ThO_2, ThO_2—Al_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, ZnO—Al_2O_3 в синтезе под высоким и средним давлениями (2).

Окисные катализаторы, в отличие от катализаторов на основе металлов VIII группы, обладают рядом особенностей, из которых важно отметить отсутствие у них гидрирующей способности такого же рода, как у известных кобальтовых, никелевых и железных катализаторов.

Представляло значительный интерес испытать в синтезе из CO и H_2 и другие трудновосстановимые окислы, в частности двуокись кремния. В литературе нами не было найдено никаких данных о наличии у двуокиси кремния гидрирующей способности и проведении над нею каких-либо реакций гидрирования. В ходе экспериментального изучения каталитических свойств двуокиси кремния нами впервые показано, что синтетическая двуокись кремния работает как катализатор синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода. Целесообразно введение в состав катализаторов небольших количеств щелочных агентов (поташ, бура и др.).

Синтетические кремнекислотные катализаторы после периода предварительной обработки активны при температурах 350—500° и давлениях 20—100 ат. Катализаторы удовлетворительно работают на газе синтеза $1CO + 1H_2$ при объемных скоростях 100—300 $час^{-1}$. Достигнутые выходы жидких продуктов составляют 30—65 $г/м^3$ исходного газа при суммарных выходах 120—130 $г/м^3$. При давлении 30 ат и температурах 350—450° степень превращения окиси углерода имеет величину от 80 до 95%, а контракция от 50 до 60%.

Суммарные выходы при разных температурах сохраняются на уровне 120—130 $г/м^3$, но значительно меняется фракционный состав продук-

тов. С повышением температуры синтеза выход жидких фракций уменьшается, а выход газообразных фракций возрастает. При температурах около 500° образуются исключительно газообразные углеводороды (преимущественно метан).

При синтезе на кремнекислотных катализаторах кислород окиси углерода выделяется в основном в виде углекислого газа. Обычно при общей степени превращения окиси углерода около 90% лишь 10% CO реагирует по реакции с образованием в качестве побочного продукта воды. Как жидкие, так и газообразные продукты синтеза на кремнекислотных катализаторах характеризуются высоким содержанием непредельных углеводородов (50—60%).

По характеру работы и другим особенностям кремнекислотные катализаторы приближаются к ранее изученным катализаторам на основе ThO_2, ThO_2 — Al_2O_3 и др. Наиболее заметным отличием кремнекислотных катализаторов является их способность работать при средних давлениях.

Специфический характер закономерностей синтеза на кремнекислотных катализаторах позволяет предполагать, что механизм синтеза на этих катализаторах отличен от механизма синтеза на металлических катализаторах. Возможная схема механизма синтеза должна учитывать имеющиеся данные о неспособности двуокиси кремния осуществлять каталитическую активацию водорода таким же путем, как в случае кобальтовых или никелевых катализаторов. Однако может быть, вообще не следует рассматривать начальную стадию синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода как стадию, требующую такой же активации молекул водорода, как при гидрировании олефинов. Поэтому гидрирующая способность по отношению к ненасыщенным алифатическим углеводородам может не являться обязательным свойством катализаторов синтеза (3).

Способность кремнекислотных катализаторов к каталитической активации окиси углерода определенно доказывается протеканием реакции распада окиси углерода на углерод и углекислый газ. После синтеза на катализаторах всегда обнаруживались заметные количества углерода.

Таким образом, впервые показана возможность применения в синтезе из окиси углерода и водорода искусственных окисных катализаторов, основным компонентом которых является двуокись кремния.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
27 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Pichler, K.-H. Ziesecke, Brennstoff-Chemie, **30**, 13, 60, 81 (1949).
[2] А. Н. Башкиров, С. М. Локтев, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 147 (1954).
[3] С. М. Локтев, Тр. Инст. нефти АН СССР, **6**, 128 (1955).