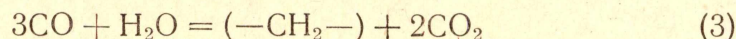
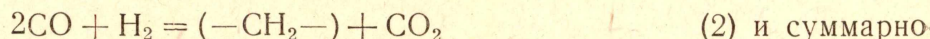
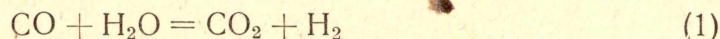


О МЕХАНИЗМЕ СИНТЕЗА ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО
ПАРА

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, В. М. МИРОНОВ

(Представлена органической секцией научного семинара
химико-технологического факультета)

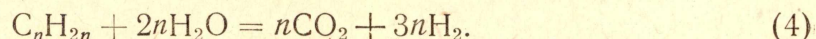
В настоящее время существует мнение по механизму синтеза органических соединений из окиси углерода и водяного пара, высказываемое Г. Кельбелем с сотрудниками [1] и И. Ф. Богдановым [2]. Авторы предлагают механизм, вытекающий из формальных стехиометрических соотношений:



Из указанных уравнений видно, что описываемый синтез наиболее просто представляется как сумма последовательно протекающих реакций конверсии окиси углерода водяным паром и синтеза Фишера — Тропша на железном катализаторе. При этом считается, что скорость реакции конверсии (1) во много раз меньше скорости реакции Фишера — Тропша (2), поэтому суммарная скорость реакции определяется скоростью стадии (1). Однако относительно высокий выход водорода во время процесса синтеза, особенно при средних объемных скоростях синтез-газа [1, 3, 4], авторы упомянутых работ относят за счет реакции конверсии (1).

Образование кислородных соединений при синтезе из окиси углерода и водяного пара предполагается идущим параллельно с полимеризацией метиленового радикала [2] или же как начальная стадия этой полимеризации [3].

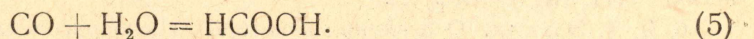
На основании некоторых теоретических положений макрокинетики [5], а также на основании опытных данных исследования влияния гидродинамического режима на описываемый процесс [4] можно предположить наличие при протекании синтеза конверсии углеводородов водяным паром, в общем случае описываемой уравнением:



Опираясь на такое предположение и на некоторые косвенные опытные данные [4], можно представить синтез органических соединений из окиси углерода и водяного пара по следующей схеме:

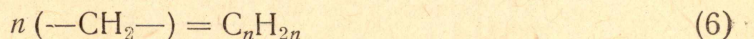
I стадия. Образование метиленового радикала и его полимеризация. Образование и полимеризация метиленового радикала протекают непосредственно на активной поверхности ка-

тализатора, в первых слоях по ходу синтез-газа. В зависимости от условий реакции образование метиленового радикала может, вероятно, идти как через образование оксиметиленового радикала НСОН , так и через образование муравьиной кислоты [6] по уравнению:



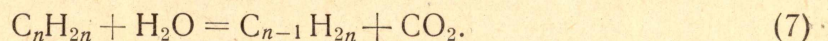
Здесь же, вероятно, и играет некоторую роль реакция конверсии окиси углерода водяным паром, но, несомненно, весь водород, образующийся по реакции (1), немедленно потребляется по реакции (2).

Полимеризация метиленового радикала по уравнению

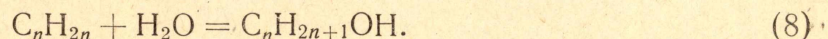


с образованием преимущественно α -олефинов до сих пор изучена слабо, но, по нашему мнению, из многих предлагаемых схем наиболее вероятна описанная И. Ф. Богдановым [2].

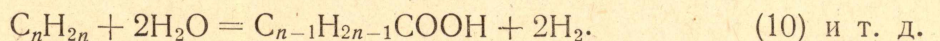
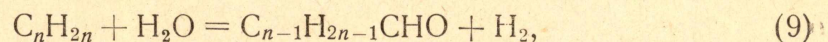
II стадия. Конверсия углеводородов водяным паром. Эта стадия протекает как в первых, так и в последующих слоях катализатора, но особенно значительно в середине слоя катализатора, где еще имеется наличие водяного пара и уже значительно количество синтезированных углеводородов. Конверсия углеводородов водяным паром может протекать как с полным разрушением молекулы углеводорода, так и с частичным. В последнем случае могут образоваться из олефинов парафиновые углеводороды по уравнению:



Одновременно в этих областях может происходить образование спиртов по реакции гидратации олефинов:



Значительное количество карбоновых кислот в продуктах синтеза (в 10 раз большее, чем при тех же условиях при синтезе Фишера—Тропша) так же, как и образование альдегидов и кетонов, можно объяснить неполной конверсией углеводородов водяным паром по уравнениям:



Образующийся по реакциям (4,9 и 10) водород либо выводится из системы, либо возвращается в процесс синтеза.

На основании вышеизложенного можно предположить, что повышение давления поведет к относительному увеличению выхода спиртов по уравнению (8), что и наблюдалось Г. Кельбелем с сотрудниками [1].

Используя предлагаемый механизм синтеза органических соединений из окиси углерода и водяного пара, можно будет подойти к селективному проведению процесса, наряду с подбором катализаторов, раздельным или совместным изменением условий реакции (температуры, давления, соотношения $\text{СО}:\text{H}_2\text{O}$, гидродинамического режима и т. д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Кёйбел, Ф. Энгельхардт, Н. Наммер. Синтез углеводородов из окиси углерода и водяного пара. Сообщение VII. Brennstoff—Chemie, **42**, № 3, стр. 65—72, 1961.
2. И. Ф. Богданов. Механизм синтеза из окиси углерода и водяного пара. Известия института горючих ископаемых, т. XVIII, стр. 31, 1962.
3. Н. Кёйбел, Н. Наммер. Синтез углеводородов из окиси углерода и водяного пара. Сообщение V. Z. f. Elektrochemie Ber. d. Bunsenges. physik. Chemie, **64**, № 2, стр. 224—234, 1960.

4. С. И. Смольянинов, В. М. Миронов, А. В. Кравцов. Влияние гидродинамических условий на синтез органических соединений из окиси углерода и водяного пара. Химия и технология топлив и масел, № 8, 1962.

5. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд. АН СССР, 1947.

6. Я. Т. Эйдус. О реакциях некоторых кислородсодержащих соединений над кобальтовым контактом, применяемым для синтеза бензина из водяного газа. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 1, стр. 65, 1943.
