

О СОСТАВЕ ЖИДКОГО ПРОДУКТА СИНТЕЗА ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, А. В. КРАВЦОВ, И. В. ГОНЧАРОВ,
В. И. СИГАЕВ, Е. А. САМСИКОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Использование окиси углерода в целях синтеза ценных органических соединений в связи с загрязнением ею атмосферы представляет в настоящее время большой интерес. Групповой состав продуктов синтеза из окиси углерода и водяного пара в основном определяется применяемым катализатором и давлением. В общем случае эти продукты содержат соединения жирного ряда нормального строения.

1. Углеводороды состоят из парафинов и α -олефинов, а кислородосодержащие соединения включают в себя спирты и кислоты с небольшими примесями альдегидов, кетонов, эфиров. Ароматических и нефтяных углеводородов, несмотря на их термодинамическую вероятность образования, пока обнаружено не было.

Соотношение алканов и алкенов в углеводородной части продукта зависит от применяемого катализатора. Чем большей гидрирующей способностью обладает катализатор, тем больше предельных соединений.

2. Количество олефинов падает в ряду катализаторов: железа, кобальта, никеля. Соотношение между углеводородами и кислородосодержащими соединениями зависит в основном от давления.

3. Молекулярный вес продукта зависит от ряда факторов, таких как давление, температура, объемная скорость и т. д. Нами были проанализированы продукты синтеза из окиси углерода и водяного пара, полученные на железомедном катализаторе при повышенном давлении. Некоторые результаты приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из полученных данных, с повышением давления увеличивается количество кислородосодержащих соединений и падает доля углеводородов. Молекулярный вес продукта также уменьшается.

Хроматографический анализ подтвердил данные химического ана-

Таблица 1

Разгонка продукта синтеза по фракциям

Пределы выкипания	Выход в процентах весовых	
	Давление 50 атм	Давление 100 атм
Фракция, выкипающая до 250° С	50,21	52,43
» » 350° С	96,38	96,47
Остаток выше 350° С	3,62	3,53

Таблица 2

Некоторые результаты опытов

Давление, атм	Степень превращения	Масляный слой							Водный слой			
		молекулярный вес	плотность, г/см ³	показатель преломления	кислотное число $\frac{m_2 \text{ КОН}}{2}$	% кислот в пересчете на C ₁₀	иодное число $\frac{2I_2}{100 \text{ г}}$	% олефинов	гидроксильное число	% спиртов в пересчете на C ₁₀	кислотное число $\frac{m_2 \text{ КОН}}{2}$	% кислот в пересчете на C ₃
10	72,15	154,3	0,8017	1,4483	0,58	0,75	100,0	60,2	7,21	2,0	1,43	0,19
50	65,31	147,7	0,8217	1,4493	7,41	2,24	65,3	39,8	20,13	5,6	10,31	1,36
100	78,18	143,2	0,8242	1,4554	10,91	10,91	59,1	36,3	66,16	18,7	46,28	6,58

лиза. Было установлено, что жидкий продукт представляет собой смесь, состоящую преимущественно из *n*-парафинов, олефинов, *n*-спиртов и *n*-кислот жирного ряда с числом углеродных атомов от 6 до 21.

Вероятность нахождения того или иного соединения с определенным числом углеродных атомов в жидком продукте подчинена нормальному закону распределения. При этом максимум вероятности падает на соединения с числом углеродных атомов, равным 12.

Спектральные исследования подтвердили отсутствие ароматических и нафтеновых углеводородов, в то же время для образцов, полученных при 50 и 100 атм, было обнаружено значительное усиление интенсивности полос поглощения в областях, характерных для жирных спиртов и кислот.
