

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 , $\text{ThO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 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).

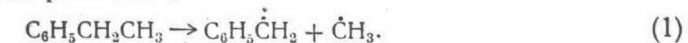
М. Г. ГОНИКБЕРГ и В. Е. НИКИТЕНКОВ

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СКОРОСТЬ И НАПРАВЛЕНИЕ ГОМОГЕННОГО ДЕСТРУКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

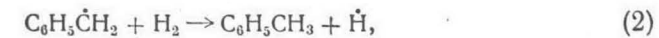
(Представлено академиком Б. А. Казанским 29 I 1955)

Как известно, скорость и направление гомогенного деструктивного гидрирования алкилбензолов существенно зависят от давления водорода. Повышение давления водорода при гомогенном деструктивном гидрировании этилбензола приводит к увеличению содержания бензола и уменьшению содержания толуола в продуктах реакции (1). Этот факт и другие аналогичные данные интерпретируются иногда как уменьшение относительной прочности связи $\text{C}_{\text{алиф}} - \text{C}_{\text{аром}}$ в алкилбензолах под давлением водорода. Однако очевидно, что давление водорода (порядка сотен атмосфер) не может сколько-нибудь заметно изменить соотношения прочности тех или иных химических связей (как и абсолютных величин энергий связи). Речь здесь по существу идет о различии механизмов термического распада и гомогенного деструктивного гидрирования алкилбензолов.

В проведенном нами ранее исследовании гомогенного деструктивного гидрирования толуола под высоким давлением водорода (2) (так же как и в работе (1)) было показано значительное ускорение деметилирования толуола с повышением давления водорода. В статье (2) была предложена цепная схема механизма изученного процесса. В основе этой схемы лежит взаимодействие радикалов, образующихся при термическом распаде толуола, с молекулярным водородом (а также с молекулами толуола и продуктов реакции). Взаимодействие с молекулами H_2 приводит к образованию атомарного водорода; последний, в свою очередь, атакует молекулу толуола (3,4) с образованием метана и фенильного радикала или бензола и метильного радикала (возможно, также и толильного радикала) и тем самым продолжает цепь. Именно указанное взаимодействие атомарного водорода с молекулами алкилбензолов, повидимому, ответственно за изменение состава продуктов гомогенного деструктивного гидрирования с повышением давления водорода. Так, для этилбензола можно ожидать, в частности, следующих реакций*:



Реакция (1) является первым актом термического распада этилбензола (см. (5)).



* Мы пишем здесь только реакцию зарождения цепей и некоторые реакции продолжения цепей с участием водорода.