

УДК 542.97 : 547.281

РАЗВИТИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИНТЕЗОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Б. К. Недедов и Я. Т. Эйдус

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	630
I. Синтез углеводородов по Фишеру — Тропшу	630
1. Fe-катализаторы	631
2. Окисные катализаторы	638
II. Направленные синтезы органических соединений из CO и H ₂	641
1. Синтез высокомолекулярных углеводородов	641
2. Синтез этилена	642
3. Синтез спиртов	643
III. Синтез органических соединений из CO и H ₂ O по Кельбелю — Энгельгардту	644

ВВЕДЕНИЕ

Каталитические синтезы углеводородов и кислородсодержащих соединений из окиси углерода и водорода, в особенности получившие промышленное и полупромышленное осуществление (синтез углеводородов по Фишеру — Тропшу, синтез спиртов), представляют большой практический, а также теоретический интерес^{1—7}. Последние обзоры в этой области, опубликованные одним из нас, относятся к 1950—1951 годам^{1, 2}. В настоящей работе рассмотрены основные достижения в развитии синтезов на основе каталитического восстановления окиси углерода за последнее десятилетие*.

I. СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО ФИШЕРУ — ТРОПШУ

Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода, открытый в Германии в 1925 г. и осуществленный там же в промышленности в конце 30-х годов^{5, 8, 9} имел целью получение жидкого топлива. В 1936—1942 гг. в ряде стран (Германия, Япония, Франция) было построено более полутора десятков заводов, на которых применялись Со-катализаторы преимущественно при атмосферном давлении¹⁰. В послевоенные годы процесс продолжал интенсивно изучаться в США, Англии, Германии, Японии, Индии, а также в Советском Союзе, Польше, ГДР, КНР. Был построен ряд новых заводов, например в Южной Африке и США, на которых при средних давлениях в присутствии Со- и Fe-катализаторов производят наряду с жидким топливом и химические ценные продукты: сжиженный газ, спирты, растворители, твердый парaffин^{11—16}. Одновременно с этим развивались новые методы приготовления дешевого исходного газа, высокопроизводительных и стабильных катализаторов и появлялись новые технологические схемы синтеза^{11, 17—23}.

* Механизм этих процессов будет рассмотрен в отдельном обзоре.

1. Fe-катализаторы

Fe-катализаторы обладают рядом преимуществ по сравнению с Со-катализаторами. Недорогие и легкодоступные, они позволяют интенсифицировать в 10—20 раз процесс синтеза; активны и стабильны в сравнительно широком интервале температур и давлений при различном соотношении H_2 : CO в исходном газе.

a. Способы приготовления

Первые Fe-катализаторы готовили термическим разложением нитратов, они содержали активирующие добавки меди и щелочи^{24, 25}. Однако осажденные Fe-катализаторы оказались значительно более активными, особенно при содержании меди, щелочи (K_2CO_3 , KOH, Rb_2CO_3), боратов и силикатов щелочных металлов и ряда трудновосстановимых окислов (MnO , MgO , Al_2O_3 , ThO_2 , CaO , TiO_2), а также Со и Ni^{1, 26—34}. Когда на носители наносили: MgO , SiO_2 , кизельгур, пемзу, доломит, диатомиты, инфузорную землю, активированный уголь,— их механическая прочность повышалась^{16, 35}. На лучших Fe-катализаторах: 100 Fe : 5—25 Cu : 0,08—2 щелочи при 200—280°, 1—30 atm и объемной скорости ~100 час⁻¹ смеси CO : H_2 = 0,5—2 : 1 получали 100—130 г/нм³ жидких продуктов при выходе всех продуктов 140—160 г/нм³ исходного газа. Получавшиеся при 10 atm и 212—218° в присутствии Fe—Cu-катализаторов, промотированных силикатами (10—20% от Fe) с суммарным выходом 131—134 г/нм³, углеводороды состояли на 52—55% из твердого парафина с т. кип. выше 300°³⁶. Активные катализаторы для синтеза низкомолекулярных углеводородов готовили на носителях из тонкоизмельченных природных минералов, содержащих более 10% растворимых силикатов³⁷.

В связи с разработкой высокопроизводительных процессов синтеза в последнее время интенсивно исследовались плавленые, спеченные и цементированные Fe-катализаторы^{1, 16, 38}.

Плавленые катализаторы готовят сжиганием порошкообразного электролитического железа или паров карбонила железа в кислороде с последующим введением в расплав активирующих добавок; или сплавлением магнитной окиси железа с этими добавками^{39—43}. Плавленые Fe-катализаторы типа контактов в синтезах аммиака начали применять в синтезе углеводородов еще в 30-х годах^{3, 44}. Впоследствии в Германии был разработан «синол»-процесс в присутствии подобного катализатора состава 100 Fe : 4,9 Al_2O_3 : 0,9 K_2O : 2,9 CaO с активностью, приближавшейся к активности осажденных Fe-катализаторов. Аналогичные катализаторы разработаны также в США¹⁶. После восстановления водородом при 450—500° они давали при 247—254°, 7—8 atm и объемной скорости газа 1 CO : 1 H_2 , равной 100—300 час⁻¹, до 114—117 г/нм³ углеводородов. Однако все эти катализаторы были нестабильны.

Башкиров с сотрудниками^{40—43, 45} нашли, что плавленые Fe-катализаторы, промотированные Al_2O_3 , SiO_2 и K_2CO_3 и восстановленные H_2 или CO при 900—1150°, обладают большей активностью и стабильностью, чем восстановленные при более низких температурах. При 300—310°, 20—25 atm и объемной скорости смеси 1 CO : 1 H_2 , равной 1500 час⁻¹, достигалось 85%-ное превращение при суммарном выходе углеводородов 140—150 г/нм³. Наиболее активным оказался катализатор состава Fe_3O_4 + 4—7% Al_2O_3 + 4—6% SiO_2 + 1—1,4% K_2CO_3 , причем поташ необходимо было вводить в катализатор таким образом, чтобы исключить взаимодействие с SiO_2 . Стабильность резко возрас-

тала при введении в катализаторы 0,3—1% Cr, V, Ti или Cr и V одновременно; продолжительность рабочего цикла достигала 600 часов. Добавка 0,5% Mo или 1% Mn не влияла на активность, а добавка Si и W действовала дезактивирующими образом.

Спеченые и цементированные катализаторы готовят спеканием железа или его окислов со связующими добавками ($Al_2(NO_3)_2$, $Na_2B_4O_7$, Na_2SiO_3 и др.)^{3, 16, 46—50}, а также спеканием осажденных Fe— Al_2O_3 -катализаторов⁵¹. Катализаторы, спеченные в атмосфере H_2 , активны при 20 атм и 300° без предварительной активации. Катализатор 100 Fe+ + 10 Al_2O_3 оставался активным более 1000 часов; в интервале объемных скоростей 100—300 час⁻¹ степень превращения CO достигала ~98%, а средний суммарный выход углеводородов — 140—145 г/нм³.

б. Физические свойства и предварительная обработка

Невосстановленные осажденные Fe—Си-катализаторы имеют структуру геля окиси железа с малыми порами и большой поверхностью до 300 м²/г^{35, 52—54}, а невосстановленные плавленые и спеченные Fe-катализаторы — структуру магнетита^{16, 54} с очень небольшой поверхностью (менее 1 м²/г) и состоят, по рентгеноструктурному анализу, из окислов FeO и Fe_3O_4 ⁴². Промоторы в сплаве распределены равномерно^{40, 42}, что, по-видимому, обусловлено образованием в процессе сплавления алюминатов, силикатов и, возможно, алюмосиликатов железа^{40, 42, 55}, частично растворяющихся в окислах железа и частично концентрирующихся между зернами твердого раствора в виде кристаллов или аморфных слоев. По термомагнитным данным⁵⁶, твердый раствор с магнетитом образуют также и окислы щелочных металлов, хотя против этого свидетельствуют высокая степень (>70%) покрытия поверхности щелочью, легкость удаления ее из катализатора и независимость свойств последнего от того, добавляется ли щелочь до или после сплавления¹⁶.

Перед синтезом осажденные Fe—Си-катализаторы обычно обрабатывают H_2 , CO, NH_3 или газовыми смесями CO+ H_2 . Способ предварительной обработки не оказывает влияния на активность (табл. 1),

ТАБЛИЦА 1

Влияние предварительной обработки при 250° на активность осажденных Fe—Си-катализаторов¹⁶

Предварительная обработка	Длительность обработки, часы	Активность катализатора	
		температура синтеза, °C	контракция газа, %
Без обработки	—	251	64
Азотом	24	250	65
Природным газом	16	250	67
Водородом	17	250	65
Углекислым газом	21	250	69
Воздухом	16	248	67

но существенно сказывается на длительности дальнейшей разработки катализатора, его селективности и стабильности^{3, 16, 57, 58}. При обработке водородом при 230—250° окислы железа, по одним данным, почти полностью восстанавливаются до металла, а по другим³⁵, после подобной обработки металлического железа не найдено или его обнаружено не более 1—2%, а катализаторы состоят на 50—60% из FeO и соединений типа шпинелей: $FeO \cdot Fe_2O_3$ ($Fe \cdot Fe_2O_4$); $CuO \cdot Fe_2O_3$ ($Cu \cdot Fe_2O_4$); $MgO \cdot Fe_2O_3$ или $MnO \cdot Fe_2O_3$ ⁵⁹. Это объясняется, по-видимому,

му, различной степенью восстановления окислов железа в зависимости от ее длительности. При обработке окисью углерода или смесью CO и H₂ образуются магнетит и карбид Хэгга, а при обработке аммиаком — магнетит и нитриды железа⁵⁴. Катализаторы, обработанные H₂ и особенно NH₃, способствовали образованию продуктов более низкого молекулярного веса, а также значительных количеств спиртов, чем катализаторы, обработанные смесью CO+H₂. Азотированные катализаторы были менее стабильны, чем обработанные H₂ или смесью CO и H₂. Чем больше содержание щелочи и меньше меди в катализаторах, тем выше температура и продолжительное восстановление. При содержании CO в исходном газе температура и длительность обработки были меньше⁵⁷. Вредное влияние на активность оказывало восстановление газом, содержащим CO₂ и особенно H₂O. В результате обработки смесью CO с H₂ получаются катализаторы, мало чувствительные к сернистым соединениям⁶⁰. После обработки осажденных катализаторов смесью H₂+CO их поверхность уменьшается с ~300 до ~20 м²/г^{35, 53, 61}, а поверхность катализаторов, осажденных на носителях, по-видимому, остается неизменной или немного повышается¹⁰.

Плавленые катализаторы восстанавливают водородом при 375—500° в течение 25—60 часов^{16, 62—64} или при ~1000°—1,5—6 часов^{41—43, 65—67} при атмосферном или повышенном (до 10 атм) давлении. И в этом случае пары воды или CO₂ отрицательно влияли на активность катализаторов⁶³. В процессе восстановления при 450° поверхность катализаторов и объем пор растут линейно с увеличением степени восстановления до ~80%⁶². Образуются поры со средним диаметром ~333 Å. При степени восстановления более 80% поверхность увеличивается быстрее, чем объем пор. Между 99,5 и 100% восстановления происходит некоторое уменьшение поверхности. При 550° образуется катализатор со средним диаметром пор 830 Å. Размер зерна катализатора при восстановлении в интервале 400—650° не изменяется; пористая структура образуется благодаря удалению кислорода из окислов железа. При этом объем пор возрастает, а поверхность уменьшается^{62, 64}. Чем выше температура, тем быстрее протекает процесс восстановления. Поверхность восстановленных плавленых катализаторов составляет 1—50 м²/г^{10, 62}. Промоторы стабилизируют структуру, возникающую при восстановлении, но не предохраняют от уменьшения поверхности с повышением температуры. В ходе восстановления промоторы выталкиваются на поверхность образующихся кристаллов α-Fe, в котором они нерастворимы^{42, 68}. В восстановленных образцах плавленых катализаторов обнаружены α-Fe, α-кварцит, γ-Al₂O₃ и соединения типа андалузита. Положительное влияние на активность спеченных катализаторов оказывала экстракция их горячей водой благодаря удалению примесей сернистых соединений и образованию мелкодисперсной, высокоактивной окиси железа при разложении ферритов, образовавшихся в процессе приготовления катализаторов^{49, 50}.

Коэффициент теплопроводности у осажденных Fe—Cu-катализаторов в 2—3 раза больше, чем у Co—ThO₂-катализаторов⁶⁹, а у сплавленных выше, чем у осажденных. Он повышается в ~2 раза в процессе работы всех катализаторов, вследствие их насыщения продуктами реакции. Это имеет значение поскольку при выводе промышленного реактора на режим, для эффективного отвода тепла реакции необходимо температуру и нагрузку по газу повышать постепенно. Лишь после насыщения катализатора продуктами реакции (для чего его иногда сразу заливают парафином) и повышения его коэффициента теплопроводности можно осуществлять синтез в нормальных условиях.

в. Разработка

Плавленые Fe-катализаторы, восстановленные при $\sim 1000^\circ$, непосредственно после восстановления неактивны и приобретают высокую активность только после пропускания над ними исходного газа в течение 7—50 часов^{65—67}. Осажденные и плавленые катализаторы сразу активируются при $375—500^\circ$, однако только в процессе синтеза происходит формирование активной катализитической поверхности при изменении ее структуры и фазового состава в результате химического взаимодействия соединений железа с исходными реагентами и продуктами реакции^{35, 70—72}. Ни металлическое железо, ни его карбиды или окислы в отдельности не катализируют синтеза органических соединений из CO и H_2 ^{65, 72}. В начальный период синтеза на поверхности катализатора протекает ряд конкурирующих реакций между его компонентами и газами реакционной смеси: карбидирование железа, гидрирование карбидов, окисление железа водой, восстановление окислов железа окисью углерода и водородом и др., и устанавливается динамическое равновесие поверхностных фаз^{70, 73—77}. В ходе этих реакций, идущих на межфазовых границах поверхности, молекулы CO и H_2 активируются, и при наличии необходимого геометрического соответствия с поверхностью реагируют между собой^{66, 72}. Для приобретения таких свойств катализаторы, восстановленные при $375—500^\circ$, или карбидированные^{78—80}, или азотированные^{80—86}, не нуждаются в длительном процессе активирования. Формирование их активной поверхности сводится, по-видимому, к быстрому возникновению необходимого для протекания синтеза сочетания фаз. В процессе формирования поверхности и затем синтеза вредное влияние на активность и селективность оказывают пары воды и CO_2 : происходит окислительная дезактивация с изменением фазового состава^{70, 73, 76, 87, 88}.

г. Катализаторы на основе природных руд

Давно уже ведутся исследования по использованию в качестве катализаторов восстановления окиси углерода природных минералов и руд, содержащих железо или его окислы. После восстановления водородом при 450° они оказались активными при $230—300^\circ$, 7 атм и объемной скорости ~ 1000 час⁻¹ исходного газа $1CO : 1H_2$ ^{3, 16, 89—92}. Применили криворожский охристый гематит ($79Fe_2O_3$; $7Al_2O_3$; $1,0SiO_2$), халлитовую руду ($56Fe_2O_3$; $12Al_2O_3$; $10SiO_2$), красный шламм — отход алюминиевого производства ($55,4Fe_2O_3$; $20,3Al_2O_3$; $12,5SiO_2$; $4,8CaO$), титаномагнетит ($50Fe_2O_3 \cdot 24FeO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 13TiO_2$), магнитный железняк ($60Fe_2O_3 \cdot 14FeO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6CaO + MgO$)⁹³. После восстановления при $800—1000^\circ$ и пропитки растворами K_2CO_3 или $Na_2B_4O_7$ катализаторы стабильно работали при 20—40 атм, $300—320^\circ$ и объемной скорости $500—1500$ час⁻¹ газовой смеси $1CO : 1H_2$, давая выход жидких продуктов до 90 г/нм³. Для катализитической активности железных руд необходимо высокое содержание окислов железа и наличие щелочных добавок. Входящие в состав руд трудновосстановимые окислы служат структурными промоторами. Катализитические свойства железных руд улучшаются при их переплавке, приводящей к более равномерному распределению окислов-промоторов и удалению некоторых веществ, снижающих активность. Такие катализаторы активны, как и обычные плавленые катализаторы; однако они быстро разрушаются в результате отложения углерода.

ТАБЛИЦА 2

Характеристики процессов синтеза углеводородов из CO и H₂ на Fe-катализаторах

Процесс	Синтез в газовой фазе над стационарным катализатором			Синтез в газовой фазе над псевдоожженным катализатором		Синтез в жидкой фазе со стационарным катализатором	Синтез в жидкой фазе с супендированным катализатором	
	Катализатор	Осажденные Fe—Cu	Плавленые типа синтеза NH ₃	Таблетированные на основе порошка стали	Осажденные Fe—Cu	Плавленые типа синтеза NH ₃	Плавленые типа синтеза NH ₃	Осажденные Fe—Cu
Ссылки на литературу		22,35	94, 104	97	63, 107	46, 104—107	108, 109	35, 111—115
Давление, атм		1—10	21—42	30	5—15	20—30	20	8—20
Температура, °С		175—230	250	230—310	250—320	300—340	255—265	220—290
Объемная скорость, час ⁻¹		~100	до 1045	300—1000	600—1200	500—2200	~300	~230
H ₂ : CO в исходном газе		0,67—2	2	0,83—1,2	1,35—1,9	1,95—2,5	1—1,3	0,65—1,5
Коэффициент рециркуляции		0—9	2—2,5	2—3,5	нет	1,5—13	1—2	нет
Конверсия, %								
CO		90—96	до 96	69	92—97	90—98	—	91
CO+H ₂		50—60	до 85	61	70—77	80—93	70	89
H ₂ : CO расходное		0,63—1,52	1,56—1,88	—	0,99—1,04	1,7	0,99—1,22	—
Выход, г/н.м ³								
C ₁		7—15	15—37		10—34	20—63	~14	12,7—22,6
C ₂		22—51	34—59	12—23	40—70	55,8—64	11—12	3—12
C ₃ +C ₄				11—27				4—48
								37—38
Бензин (до 200°)		23—87					72	13—102
Масло (200—320°)		17—45	75—95	69	20—50	38—72	11—12	57—58
Парафин (>320°)		17—60					16—23	10—45
Суммарный выход углеводородов, г/н.м ³		157—186	140—170	93—119	140	159—170	124—135	11,3—13,4
Выход кислородсодержащих соединений, г/н.м ³		23—41	5—16	6	—	5—19	14—15	16—30
Производительность, кг/м ³ катализатора, сутки		—	1250	1970	—	до 4320	—	2—150
Охлаждающая поверхность в реакторе, м ² /1000 м ³ превращенного газа в час		—	235	—	—	~30	—	125—139
							50	8—15
							—	—

д. Промышленные способы синтеза углеводородов из CO и H₂
в присутствии Fe-катализаторов

Интенсивное исследование Fe-катализаторов привело к разработке высокопроизводительного процесса^{46, 94–99}, осуществляемого различными технологическими способами (табл. 2). Самый ранний из них — в газовой фазе с использованием стационарных осажденных Fe-Си-катализаторов — малоэффективен. К его недостаткам относятся: 1) низкая производительность из-за малой объемной скорости исходного газа, обусловленной трудностью эффективного отвода тепла реакции; 2) узкий температурный интервал реакции; 3) неравномерное распределение температуры и состава реакционной смеси по длине слоя катализатора, приводящее к его закоксовыванию и окислению парами воды; 4) несопадение расходного отношения H₂:CO с отношением в исходном газе, что приводит к уменьшению теоретически возможного выхода продуктов синтеза. Проблема эффективного отвода тепла реакции частично разрешается при синтезе на плавленых, спеченных и цементированных катализаторах, работающих с высокими степенями превращения газа в широком интервале объемных скоростей, а также применением рециркуляции отходящих газов. Реакция синтеза, идущая обычно при постоянной температуре и давлении в кинетической области, при рециркуляции переходит во внешнедиффузационную благодаря изменению концентрации CO и H₂ в газе, его линейной скорости и гидродинамического режима^{35, 97, 100, 101}. Затем при увеличении коэффициента рециркуляции больше 1 реакция переходит во внутреннедиффузационную область. При рециркуляции^{102, 103} или увеличении линейной скорости исходного газа¹³ производительность процесса повышается в 6–8 раз, и выход продуктов синтеза приближается к теоретическому. Над плавлеными катализаторами оптимальное расходное соотношение H₂:CO устанавливалось самим собой при объемной скорости 100–50 000 час⁻¹ и коэффициенте рециркуляции 0–50¹⁰².

Лучший отвод тепла достигается в синтезе в псевдоожженном слое катализатора, взвешенного в газовой фазе. Способ характеризуется производительностью, в 2–4 раза превышающей производительность в стационарном слое, высокой степенью превращения исходного газа, легкостью замены и регенерации катализатора (табл. 2)^{1, 46, 63, 104–107}. Применяются плавленые и спеченные катализаторы с размером зерна 2–100 μ , активные без регенерации более 350 часов. Такой процесс осуществлен на заводе в Южной Африке. Осажденный катализатор 86,6Fe:5Cu:8Mg:0,4K₂O в псевдоожженном слое работал при более низкой температуре и давлении, но его активность, селективность и стабильность были меньше, чем у плавленых катализаторов^{63, 107}. Катализаторы в псевдоожженном слое должны обладать повышенной механической прочностью. Недопустимость образования высокомолекулярных продуктов, которые, отлагаясь на поверхности частиц катализатора, вызывают дефлюидизацию, требует повышенных температур синтеза. Однако это может значительно ускорить побочные реакции конверсии CO водой (реакцию водяного газа) и углеобразования и привести к снижению селективности и стабильности катализаторов. Эти нежелательные явления можно предотвратить, проводя синтез с обогащенным водородом газом (H₂:CO=1,95–2,5) и с применением циркуляции.

Значительный интерес для этого процесса представляют высокоактивные, селективные и стабильные азотированные катализаторы⁶³. Синтез над ними идет при 260–275° и 15–25 atm с исходным газом

1,2—1,3 $\text{H}_2 : 1\text{CO}$. Длительность рабочего цикла без регенерации составляла более 1500 часов.

В синтезе в жидкой фазе применяют как стационарные^{108, 109}, так и супендируемые в масле осажденные и плавленые Fe-катализаторы^{35, 104, 110—116}. Средой служили фракции синтана с т. кип. 200—450 и 300—450°. Тепло реакции шло на нагрев и испарение легкой части циркулирующего масла. Повышение температуры масла не превышало 50°. Осажденные Fe-катализаторы были очень активны, но быстро разрушались циркулирующим маслом. Менее активные и более устойчивые плавленые катализаторы (табл. 2) работали, однако, не

ТАБЛИЦА 3

Состав и характеристика продуктов промышленных процессов и полу заводских испытаний по синтезу углеводородов из CO и H_2 над Fe-катализаторами

Процесс	Синтез в газовой фазе со стационарным катализатором			Синтез в газовой фазе с псевдоожиженным катализатором	Синтез в жидкой фазе с супендированным катализатором		
	при атмосферном давлении	при среднем давлении					
Катализатор	Осажденный Fe—Cu		Плавленый типа катализаторов синтеза NH_3	Плавленый типа катализаторов синтеза NH_3	Осажденный Fe—Cu		
	I	II			I	II	III
Ссылки на литературу	35	22, 35, 117—119	118, 120—123	46, 124		35, 112	
Выход вес. % от ΣCH_2							
C_1	5,1	4,5—8,1	8,9	13,4—15,8			
C_2	7,1		7,8	12,2—12,3	6,2	1,7	1,6
$\text{C}_3 + \text{C}_4$	6,1	15—30	29,8	24,5—25,1	17,0	6,8	2,2
Бензин (н. к. 190°)	34,8	15—50	41,0	29—31	63,8	39,4	7,0
Дизельное топливо (190—310°)	24,4	10—30	6,2	3—4	10,2	25,4	8,1
Мягкий парафин (310—450°)	13,1				2,3	18,0	32,6
Твердый парафин (>450°)	9,4	10—40	6,3	1,6—2,6	0,5	8,9	48,5
Содержание непредельных, %							
$\text{C}_3 + \text{C}_4$	—	50	до 83	85—86	70—92		
Бензин	26	42—53	74—87	44—49	62—95		
Дизельное топливо	—	25,4	73—76	—	30—80		
Парафин (>310°)	—	—	75	—	10—60		
Моторные характеристики							
1. Бензина							
Октановое число (моторный метод)	35	55—61	58	73,8	73		
После обработки Al_2O_3	—	—	—	74,9	81		
С добавкой Р-9							
0,5 мг/кг	—	67,0—68,3	—	—	—		
1,0 »	—	71,7—73,2	—	—	—		
1,5 »	—	73,8—77,0	68	—	—		
2. Дизельного топлива	—	85	50	—	70		
Цетановое число	—	—4	—24	—	—11		
Т. замерз., °C	—						
Содержание кислородных соединений в воде реакции, %	—	0,31—0,47	1,2—1,3	3,1—3,9	—		
Кислоты	—	6,1—14,7	4,3—9,2	—	—		
Спирты	—	—	0,1—0,6	9,1—10,4	—		
Альдегиды	—	0,129	0,6—2,2	—	—		
Кетоны	—						

более 2—3 месяцев вследствие их цементирования и резкого возрастания гидравлического сопротивления. Этот недостаток устраняется, когда катализатор с размером зерна 6—20 меш образует циркулирующую или стационарную суспензию в масле. В зависимости от условий синтеза и катализатора можно получить преимущественно бензин, или дизельное масло, или твердые парафины. Важную роль играют растворимость газов и продуктов реакции в жидкой фазе¹¹². Процесс отличается хорошим теплоотводом, высокой селективностью, гибкостью, равномерной нагрузкой катализатора, легкостью и простотой аппаратурного оформления, высокой производительностью.

Процессы в стационарном слое Fe-катализатора с циркуляцией газа, а особенно в жидкой фазе с суперсвешенным в масле Fe-катализатором наиболее селективны (наименьший выход метана), отличаются высокой стабильностью и производительностью, хорошим теплообменом, сравнительно низкими температурой и давлением реакции, а также большой гибкостью. Из газов с соотношением $H_2 : CO$ от 0,6 до 2,0, а следовательно, и из отходящих газов ряда производств, можно получать преимущественно бензин, либо бензин и дизельное топливо, либо твердые парафины (табл. 3). Над плавлеными и спечеными катализаторами образуются значительные количества кислородсодержащих соединений, преимущественно спиртов^{11, 117—125}. Бензины имеют значительно лучшие моторные характеристики, чем бензины, получаемые из CO и H_2 на Со-катализаторах^{3, 11, 21, 118, 126}. При добавке 0,5—1,5 мл/кг Р-9 или полимербензина, или после термической обработки в присутствии Al_2O_3 получаются товарные автобензины А-66 или А-70. Дизельное топливо, получаемое над Fe-катализаторами, низкокачественно и может служить лишь компонентами высококачественных дизельных топлив¹²⁶.

Процесс в газовой фазе над псевдоожиженными Fe-катализаторами используется для получения высококачественных бензинов, хотя он менее селективен, чем предыдущие два, и требует более высоких температур и давления и применения исходного газа, обогащенного водородом⁴⁶.

Топливная схема синтезов углеводородов из CO и H_2 имеет определенное значение для стран, не имеющих вовсе или имеющих очень ограниченные природные источники нефти^{11, 18, 19, 21, 127}. Однако более целесообразно получать из CO и H_2 сырье для органического синтеза в виде непредельных углеводородов и кислородсодержащих соединений^{45, 118, 128}. Для синтеза непредельных углеводородов $C_2—C_4$ ¹²⁹ или смеси жидких и газообразных олефинов^{130—134} рекомендуются Fe-катализаторы в стационарном или псевдоожиженном слое с добавкой к исходному газу галоидов, галоидводородов, органических галоидных соединений, способных при диссоциации давать галоидоводород. Катализатор может быть промотирован галогенидами железа или щелочного металла¹³⁴, свинцом^{135, 136}, а также 0,02—0,5 вес. % серы^{129, 137, 138}. Процесс осуществляется при повышенном давлении, 295—400° и объемной скорости 3100 час⁻¹ исходного газа 2,25 CO : 1 H_2 .

2. Окисные катализаторы

a. Окислы металлов

Трудновосстанавливющиеся окислы: ThO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO и др. известны как промоторы Ni-, Со- и Fe-катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 . Пихлер и Цизеке^{139—142} нашли, что при температурах ~450° и давлениях выше 100 atm на этих окислах протекает синтез

жидких и газообразных алифатических углеводородов преимущественно изостроения из CO и H₂. Активными оказались ThO₂, ZrO₂ и CeO₂^{139, 143, 144}, а также смешанные катализаторы ThO₂—Al₂O₃; ThO₂—ZnO; ZnO—Al₂O₃¹⁴³. В их присутствии при 400—450° и 250 атм степень превращения CO составила 70—80%; суммарный выход углеводородов — 105 г/нм³; из них жидких — до 57 г/нм³. При 30 атм степень превращения CO и выход продуктов были малы. С повышением температуры (выше 450°) усиливалось газообразование, а ниже 375° образовывались главным образом спирты. Когда к ThO₂ или ThO₂—Al₂O₃ добавляли K₂CO₃, кизельгур или железо, их активность заметно снижалась и усиливалось метанообразование¹⁴³. В продуктах реакции содержались большие количества непредельных алифатических углеводородов, в основном (более 90%) изостроения; в небольших количествах найдены ароматические и нафтеновые углеводороды. Для получения высококачественных бензинов из CO и H₂ предложены катализаторы, состоящие из окислов Al, W, Zr, U и редких земель с добавкой ZnO, Cr₂O₃ или Cu и активные при давлениях выше 100 атм и температурах выше 350—400°¹⁴⁵. Над окислами Mo, W, Cr, Mn, V, Mg, промотированными 1—5% K₂CO₃, степень превращения CO при 30 атм и 400—470° составляла 87—92%; однако образовывались преимущественно газообразные углеводороды. Окислы Ti и Sr, а также легковосстанавливющиеся окислы металлов: PbO, SnO₂, CdO были неактивны^{146, 147}. Катализаторы, приготовленные из бокситов пропиткой или сплавлением с поташом и бурой и содержащие Fe₃O₄, активны при 280°, 20 атм и объемной скорости 1250 час⁻¹ газа 1CO:1H₂. Они работали более 120 часов без снижения активности, давая выход углеводородов C₂ и выше до 110 г/нм³¹⁴⁸.

б. Кремнекислотные катализаторы

Большую группу окисных катализаторов реакции восстановления окиси углерода составляют промотированные кремнекислотные катализаторы, которые готовят как из растворимых силикатов, так и на основе природных силикатов содержащих минералов¹⁴⁴. Двуокись кремния с 2% K₂CO₃, KOH или Na₂B₄O₇ после предварительной обработки активна при 350—450° и 20—40 атм^{146, 148}. Степень превращения CO при объемной скорости 100—300 час⁻¹ газа 1CO:1H₂ составляла 80—95%. Получалось 110—130 г/нм³ углеводородов; из них жидких — до 65 г/нм³. При температурах выше 450° получались более легкие жидкие продукты и много газа, а при 500° — в основном метан. Добавка небольших количеств Al₂O₃ оказывала, а добавка окислов Mg, Ca, W, Th не оказывала промотирующего действия¹⁴⁴. Природные силикатные минералы активны при 350—470°, давлениях выше 20 атм и объемной скорости смеси 1CO:1H₂, равной 100—300 час⁻¹^{149—154}. Щелочные добавки: K₂CO₃, Na₂CO₃, KOH, как правило, увеличивали активность и способствовали образованию более высокомолекулярных углеводородов. Минералы родонит (Mn, Ca) [Si₂O₆], каолин Al₂[Si₂O₅] (OH)₄, монтмориллонит (Mg, Ca)O·Al₂O₃·5SiO₂·7H₂O, нонтронит H₂Fe₂Si₂O₅·H₂O, микроклин K[AlSi₃O₈] были практически неактивны. Минералы берилл Be₃Al₂ [SiO₃]₆, дюмортьерит H₂Al₈Si₃O₂₀, сподумен (Li, Na)Al₂[Si₂O₆], альбит Na [AlSi₃O₈] при высоких степенях превращения CO давали в основном метан. Жидкие углеводороды образовывались лишь в присутствии альмандина Fe₃Al₂[SiO₄]₃, диопсида CaMg[Si₂O₆], активолита Ca₂(Mg, Fe)₅[Si₄O₁₁](OH)₂, жедрита, антофиллита (Mg, Fe)₇

$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$, талька $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, биотита $\text{K}(\text{Mg, Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$ — $(\text{F, OH})_2$ и кизельгур. Наибольшей активностью обладали тальк и кизельгур, дававшие 75 и 95 г/нм³ жидких продуктов соответственно при общем выходе 130 и 140 г/нм³. Реакция начиналась только при 320°. Оптимальная температура реакции для кизельгура — 350—450°, для талька — 415—450°. Выше 450° резко усиливались метано- и коксообразование. При атмосферном давлении реакция не шла даже при температурах выше 450°: оптимальное давление 20—40 атм. Повышение давления до 200 атм снижало выход жидких углеводородов, усиливало образование кислородных соединений и кокса. Щелочные добавки: K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KOH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и др., а также соли KNO_3 , KMnO_4 и др. являются активаторами. Эффективность катионов при добавках солей убывала в ряду: $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$. Наиболее эффективны карбонаты, нитраты, фториды, а хлориды, бромиды и сульфаты дезактивировали катализаторы. С увеличением содержания поташа от 0 до 10% непрерывно повышались степень превращения CO и общий выход углеводородов. При дальнейшем увеличении содержания K_2CO_3 до 50% выходы продуктов падали; одновременно снижалась стабильность катализатора. Активность тальковых катализаторов в значительной мере зависит от предварительной термической обработки. Наилучшие результаты получены при прокаливании до 600°. Это, согласно рентгеноструктурному анализу, не нарушало структуры талька, но способствовало удалению всей адсорбционной, межплоскостной и межпакетной воды. При температурах 850—1000° происходит разрушение структуры и сокращение в 2—3 раза поверхности. Тальк, прокаленный при 600° вместе со щелочной добавкой, малоактивен, по-видимому, вследствие спекания его частиц и уменьшения поверхности. Максимальный общий выход, а также выход жидких углеводородов наблюдался при содержании 54—60% CO в исходном газе. С ростом объемной скорости в интервале 100—1650 час⁻¹ непрерывно растет производительность катализатора, но резко падает стабильность. Силикатные катализаторы регенерируются воздухом при 450°. Над кремнекислотными катализаторами образуются газообразные и жидкие углеводороды, кислородсодержащие соединения, вода и углекислота. Содержание кислородсодержащих соединений, представляющих собой главным образом спирты и карбонильные соединения, в продуктах реакции над кизельгурными катализаторами невелико — 5—8%; над тальковыми — достигает 80%. Углеводороды выкипают в основном до 170°, содержат 60—70% непредельных и представляют собой преимущественно алифатические углеводороды изостроения. Содержание ароматических углеводородов не превышает 6—10%. Октановые числа бензина, получаемого из CO и H₂ над кремнекислотными катализаторами, достигают 76—81.

Характерная особенность природных кремнекислотных минералов — их кристаллохимическая структура, в основе которой лежат разные сочетания в пространстве тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Над силикатами с одиночными и сдвоенными тетраэдрами образуются лишь низкомолекулярные, преимущественно газообразные углеводороды, а над силикатами ленточной структуры — жидкие углеводороды.

Итак, окисные катализаторы — новый класс катализаторов восстановления окиси углерода. Они не образуют с CO ни карбидов, ни карбонилов, но вызывают распад CO и способствуют ее конверсии водяным паром. Они не окисляются водой и углекислотой, но, возможно, в условиях синтеза реагируют с CO₂ с образованием карбонатов. Восстановление CO над окисными катализаторами протекает при высоких

температурах (350—500°) и давлениях (20—600 атм) с образованием углеводородов преимущественно изостроения.

По гипотезе о полуконтактном характере гидрирования окиси углерода в углеводороды изостроения¹⁵⁵ окисные катализаторы не способны к прямой активации водорода, что приводит к повышению концентрации СНОН-групп наряду с СН₂-группами на поверхности катализатора. Изосоединения образуются в результате катализитической дегидратационной конденсации, в которой участвуют гидроксили при вторичных углеродных атомах с атомами водорода в углеводородных цепях.

II. НАПРАВЛЕННЫЕ СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СО И Н₂

Синтез углеводородов из СО и Н₂ по Фишеру — Тропшу над катализаторами на основе Fe, Co и Ni протекает не селективно⁵. Поэтому большой интерес представляют направленные синтезы ценных химических продуктов на основе СО и Н₂.

1. Синтез высокомолекулярных углеводородов

а. Рутениевые катализаторы

Еще в 1938 г. из смеси 1СО : 2Н₂ при 180—200° и 100—800 атм над мелкодисперсным металлическим рутением получено 140—150 г/н.м³ углеводородов, на 60—70% состоявших из твердого парафина^{156, 157}. В связи с развитием радиоэлектронных и других процессов и производств в настоящее время возросла потребность в синтетических твердых парафинах, по ряду свойств превосходящих нефтяные. Проведены новые исследования в области синтеза твердых парафинов в присутствии Ru-катализаторов^{158—160}. Найдено, что с повышением температуры реакции в интервале 165—275° непрерывно повышается степень превращения исходного газа, однако выход парафинов проходил через максимум при 170—180°. Повышение общего давления до 1500 атм и снижение времени контакта способствовали образованию твердых парафинов, содержание которых в продукте реакции доходило до 65%. Одновременно снижалась оптимальная температура реакции. Максимальный выход твердых и жидкых углеводородов получался из смеси 1СО : 2Н₂. Над рутением с добавкой 20% окислов Th, Al, Mg образовывалось больше жидких и газообразных углеводородов. Однако позднее было показано, что добавка небольших количеств окислов металлов, например 1,5% MgO, приводила к резкому повышению выхода твердых углеводородов. Предварительная обработка катализаторов водородом при 220—420° приводила к снижению на 20% активности, но резко увеличила селективность, по-видимому, вследствие образования определенной микроструктуры с диаметром пор 400—1000 Å и суммарной поверхностью 7—15 м²/г. Катализаторы, содержащие следы щелочи и имевшие диаметр пор 1200—1600 Å, были значительно менее селективны. Катализаторы, азотированные при 250—300° с образованием нитридов рутения, давали в основном жидкие и газообразные углеводороды, а азотированные при 400—450° отличались высокой селективностью и устойчивостью к окислению и давали продукты с 93—95%ным содержанием твердых парафинов.

Таким образом, в настоящее время найдены условия активации Ru-катализаторов для очень селективного синтеза твердых парафинов с т. пл. 50—140°.

б. Модифицированные Со-катализаторы

Двуокись тория в составе Со-катализаторов синтеза углеводородов из CO и H₂ может быть заменена двуокисью циркония или титана¹⁶¹. Такие катализаторы, предварительно восстановленные водородом при 400° в течение 12 часов, работали при 190° и атмосферном давлении, с выходами жидких углеводородов 150—170 г/нм³ исходного газа 1 CO:2 H₂. При давлении 10 атм над катализаторами состава 100 Co:6 ZrO₂ или TiO₂:10 MgO:200 кизельгур первые 144 часа протекало восстановление CO, как и при атмосферном давлении преимущественно в жидкие углеводороды. Затем начинал образовываться в основном твердый парафин с т. пл. 70—98° со средним и максимальным выходом соответственно ~92 и 116 г/нм³. Катализаторы прорабатывали более 800 часов без потери активности¹⁶².

в. Фосформолибденовые катализаторы

Твердые парафины получены из смеси CO:H₂ от 10:1 до 1:5 при 125—350° и 450—500 атм в присутствии фосформолибденовых кислот P₂Mo_xO_y, x=20—24 и y=31—60 и их солей M_yP₂Mo_xO_z, M—металлы: Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, y=2—10, x=20—26 и z=37—65^{163, 164}. В качестве катализаторов были использованы кислоты P₂Mo₂₂O₃₉, P₂Mo₂₁O₄₇, P₂Mo₂₂O₄₈ и их соли Ni₂P₂O₅(Mo₂O₅)₁₁, Co₃P₂O₅(Mo₂O₅)₁₁, Fe₃P₂O₅(Mo₂O₅)₁₀, Cu₃P₂O₅(Mo₂O₄)₁₂ и Zn₃P₂O₅(Mo₂O₃)₁₂. Катализатор, взятый в количестве 1,5—30%, предварительно восстанавливается в течение 17—19 часов при 400° водородом. Синтез проводили в разбавителях: циклогексане, метаноле, декагидро- и тетрагидрофталинах, ароматических углеводородах или циклогексаноне.

2. Синтез этилена

Этилен — ценное сырье для промышленности органического синтеза¹⁶⁵. Поэтому делаются попытки его получения из CO и H₂^{166—170}. Впервые такой синтез осуществлен еще в 1908 г. Орловым при 95—100° и атмосферном давлении над Ni—Pd-катализатором^{171, 172}. По новым патентным данным, этилен образовался над Fe-катализатором, промотированым соединениями Cu, Ti, Mn, Cr, Mo, Al, Th, Ce, Zr и содержащим 20—50% силикатов Al, Mg, Zn. Реакция протекала при атмосферном или несколько повышенном давлении, 470—600° и объемной скорости 500—5000 час⁻¹ циркулирующего газа (коэффициент циркуляции 0,5—5) CO:H₂=1:1—2. В зону реакции необходимо добавлять небольшие количества NH₄F или NH₄Cl, или другие соединения, способные в условиях реакции образовывать галоидоводород¹⁶⁶. Предложены¹⁶⁸ еще следующие катализаторы: 1) ZnO+Cr₂O₃ с добавками MgO; причем Cr₂O₃ может быть заменена окислами V, Nb, Ta, Mo, W, а ZnO — окислами Cd, Cu или Ag; 2) один из нескольких металлов VIII группы периодической системы или их соединения; 3) окись или гидроокись Al и (или) окислы Si, Ti, Zr, Hf, Th, Ce, V или редкоземельных элементов и, наконец, 4) карбонаты, окислы или гидроокиси щелочных металлов. Катализаторы могут быть отложены на носителе: кизельгуре, силикагеле, глине. Над катализатором состава 51Zn, 0,13Cr₂O₃, 0,64Co, 0,04K₂O и 100Al₂O₃ при атмосферном давлении, 430° и объемной скорости 350 час⁻¹ получено 25 нл C₂H₄ и 2 нл

C_2H_6 на 1 m^3 газа 1 $CO : 1 H_2$. Катализатор 3% CuO на Al_2O_3 активен при 20—40 atm и 250° ¹⁶⁹. Этилен образовывался также при пропускании газовых смесей 1—3 $CO : 1 H_2$ при $350—550^\circ$, атмосферном давлении и объемной скорости 370—2500 час⁻¹ через медную трубку¹⁷⁰.

3. Синтез спиртов

Еще в 1913 г. на Баденской анилиново-содовой фабрике было найдено, что в присутствии окисей Co и Os , нанесенных на асбест и активированных щелочами, из CO и H_2 при $300—400^\circ$ и 100—200 atm образовывалась смесь спиртов, альдегидов, кетонов и кислот с небольшой примесью углеводородов¹⁷³. Фишер и Тропш осуществили «синтол»-процесс, идущий в присутствии окиси железа, промотированной щелочью, при $400—450^\circ$ и 100—150 atm , с образованием из CO и H_2 сложной смеси спиртов, альдегидов, кетонов и кислот¹⁷⁴. Позднее при «синтол»-процессе над плавленым Fe -катализатором типа катализатора синтеза аммиака при $190—220^\circ$ и 20 atm из смеси 1 $H_2 : 1—1,3 CO$ в Германии получали с выходом до 170—180 g/m^3 жидкого продукта, содержащего 60—70% спиртов^{5, 175, 176}. В продуктах, полученных на осажденных $Fe—Cu$ -катализаторах при $180—220^\circ$ и 30 atm , также содержалось большое количество кислородных соединений, состоявших на 75—80% из спиртов и эфиров и на 20—25% из карбонильных соединений, либо, при несколько других условиях синтеза, на 80% из спиртов и на 20% из эфиров и карбонильных соединений¹⁷⁷. Спирты были первичные и с малой степенью разветвления.

Важным этапом в развитии синтеза спиртов из CO и H_2 была разработка цинкмедных и цинкхромовых катализаторов, в присутствии которых селективно образуется метиловый спирт^{178—181}. Промышленный синтез метанола осуществлялся при $300—325\ atm$, $325—375^\circ$ и объемной скорости около 10 000 час⁻¹ циркулирующего газа $1CO : 2H_2$. При исходном газе со стехиометрическим соотношением CO и H_2 встречались трудности в регулировке температуры реакции. Снижение концентрации CO в циркулирующем газе до 5—6% значительно улучшило процесс^{182, 183}. Оказалось возможным совместить синтез метанола с процессами деструктивной гидрогенизации в паровой и жидкой фазах и синтезом аммиака, что удашевило продукт реакции.

Синтез высших спиртов из CO и H_2 термодинамически более выгоден, чем синтез метанола^{5, 184}. Смещению реакции в сторону высших спиртов способствует более высокая температура ($>400^\circ$), меньшая объемная скорость исходного газа и щелочные добавки в катализаторе. На модифицированных окисных катализаторах, применяемых в синтезе метанола, образование высших спиртов протекало при $380—490^\circ$, 150—250 atm и объемной скорости 2000—20 000 час⁻¹ смеси $H_2 : CO = 5—1 : 1$ (см.¹⁸⁴). Содержание спиртов в продуктах реакции достигало 60%, причем преобладали метанол и первичный изобутанол^{184, 185}. При более низких температурах в продукте реакции содержалось до 20% этанола. Селективные катализаторы синтеза этанола получены на основе металлов VIII группы^{186—191}.

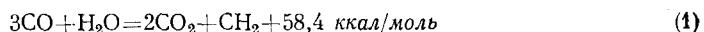
В присутствии плавленых Fe -катализаторов^{188—191}, промотированных трудновосстановливающимися окислами: ZrO_2 , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 и щелочными добавками, при $150—180^\circ$, 200 atm и объемной скорости 300—2000 час⁻¹ газа $1CO : 2H_2$ образовалось 160—170 g/m^3 жидкого продукта. В нем содержалось 85—100% кислородсодержащих соединений; из них 80—90% спиртов нормального строения и 5—10% карбонильных соединений. Синтез этанола и непредель-

ных углеводородов из газовой смеси 3 CO_2 :1 H_2 протекал при 200—350 атм , 335—370° и объемной скорости 10 000—20 000 час $^{-1}$ циркулирующего газа над плавленными Fe-катализаторами с добавкой окислов K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , MnO и др.¹⁹⁰.

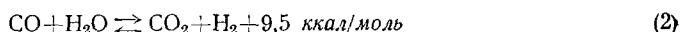
В качестве катализатора синтеза кислородсодержащих соединений из CO и H_2 может служить природный минерал тальк с добавками алюмината бария и поташа^{149—154, 192}. Продукт реакции при 430°, 30 атм и объемной скорости 500 час $^{-1}$ газа 1 CO :1 H_2 содержал до 80% спиртов и карбонильных соединений. После дополнительного гидрирования он представлял собой смесь спиртов с преобладанием *n*-пропилового и изопропилового спиртов.

III. СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ CO И H_2O ПО КЕЛЬБЕЛЮ — ЭНГЕЛЬГАРДТУ

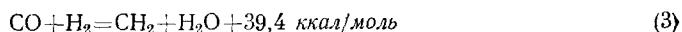
Синтез углеводородов из окиси углерода и водяного пара, открытый Кельбелем и Энгельгардтом в связи с изучением механизма синтеза Фишера — Тропша в присутствии Fe-катализаторов^{35, 70, 193}, проекает по суммарному уравнению:



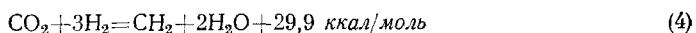
Это открытие стало осуществимым после того, как было экспериментально установлено, что образование CO_2 обязано вторичной реакции водяного газа^{87, 88}:



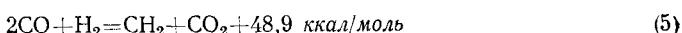
Вода образуется в результате первичной реакции восстановления окиси углерода:



При рассмотрении термодинамики реакций восстановления двуокиси углерода в высшие углеводороды^{194—196}:



синтеза Фишера — Тропша с выделением воды (3) или CO_2 :



и взаимодействия CO и H_2O по реакции (1) было найдено, что условия для реакции образования углеводородов из CO и H_2O (1) при 200—250° гораздо благоприятнее, чем для реакции Фишера — Тропша (3). Все рассмотренные реакции формально вытекают из реакции Фишера — Тропша (3) с учетом реакции водяного газа (2). Образование углеводородов из окиси углерода и воды возможно до температур ~500°.

Катализаторы синтеза Кельбеля — Энгельгардта имеют в своей основе металлы VIII группы Fe, Co, Ni, Ru и по составу и способам приготовления не отличаются от катализаторов синтеза Фишера — Тропша^{113, 197—202}. Оптимальные условия синтеза углеводородов из CO и H_2O приведены в табл. 4. Наряду с образованием углеводородов протекают побочные процессы: реакция водяного газа, разложение окиси углерода:

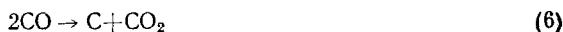


ТАБЛИЦА 4

Условия и выход продуктов синтеза углеводородов из CO и H₂O

Условия	Катализатор на основе				
	Fe		Co	Ni	Ru
	стационарный слой	жидкофазный синтез			
Температура, °С	220—240	240—280	200—240	190—205	160—199
Давление, atm	1—100	15—20	1—10	2,5	50—110
Объемная скорость исходной парогазовой смеси, час ⁻¹	10—100	—	10—50	—	16—48
Исходное соотношение CO : H ₂ O	3 : 1—2 : 1	3 : 1,15	3 : 1—1 : 1	2 : 1	—
Степень превращения CO, %	92—98	93	86—97	50—60	34—71
Выход г/нм ³ CO	C ₁ 4—12 C ₂ 11—14 C ₃ и выше 140—190 Всего углеводородов 160—210	22	2—4 204	25,0 ** 0,3 74,7 100	2,8—4,4 66—142 70—145

* Продолжительность реакции, часы.

** Состав продуктов синтеза, %.

метанообразование:



и окисления железа, входящего в состав катализатора. Изменяя условия процесса и состав катализаторов, эти побочные реакции можно довести до минимума. Добавка к катализатору щелочных агентов значительно снижает метанообразование, а добавка трудновосстановливающихся окислов препятствует углеобразованию^{194—196}. В присутствии Fe- и Co-катализаторов реакция с образованием углеводородов протекает наиболее гладко в интервале температур 200—240°; при этом 93—98% CO превращается в жидкие продукты. При температурах ниже 200° идет лишь реакция образования водяного газа. При температурах выше 240° резко усиливаются процессы метано- и углеобразования и снижается доля CO, идущая на образование жидких углеводородов^{195, 203, 204}. Увеличение объемной скорости при атмосферном давлении приводит и к ослаблению побочных процессов и к уменьшению общего выхода жидких углеводородов. Найдено, что в общем максимальная объемная скорость, выраженная в час⁻¹, при 90%-ном превращении CO должна в 9—12 раз превышать общее давление, выраженное в атмосферах. В отличие от синтеза Фишера — Тропша повышение общего давления приводит к увеличению производительности катализатора и ослаблению побочных реакций. Для обеспечения нормального протекания синтеза необходимо придерживаться стехиометрических соотношений CO : H₂O в газовой смеси для получения углеводородов 3 : 1, а для синтеза кислородсодержащих соединений — 2 : 1. Избыток CO приводит к усилиению коксообразования, особенно при атмосферном давлении²⁰³, а избыток паров воды — к окислению и дезактивации катализаторов^{195, 203, 205, 206}. Наиболее легко окисляются Fe-катализаторы, и для них соотношение CO : H₂O должно быть не ниже 2 : 1. Стабильность катализаторов повышается при их обработке смесью 3 CO : 1 H₂ при температуре 220°, Co — при 200° и объемной скорости

80 час⁻¹, или аммиаком при 200° и объемной скорости 300 час⁻¹²⁰⁶. Продукты реакции, полученные в оптимальных условиях, представляют собой алифатические предельные и непредельные углеводороды в смеси с небольшими количествами кислородных соединений. Содержание олефинов в продуктах реакции над Fe- и Co-катализаторами достигает 50—70 %. Над Ni-катализаторами образуются главным образом предельные углеводороды^{207, 208}. При повышении парциального давления паров воды снижается молекулярный вес продуктов и содержание непредельных соединений; общее давление до 16 атм при исходной смеси 1 CO:1 H₂O не влияет на насыщенность продуктов реакции²⁰³. Повышение давления до 100 атм способствовало образованию ~30 % кислородсодержащих соединений, в основном спиртов. В присутствии Ru-катализаторов²⁰⁹, как и при синтезе Пихлера^{156, 157}, образуются твердые парафиновые углеводороды со средним молекулярным весом 500—7000. Сырьем для синтеза углеводородов из CO и H₂O могут служить газы, свободные от контактных ядов и содержащие окись углерода даже в небольших количествах, такие, как колошниковые, доменные и другие технические газы^{194—196, 210}. Синтез проведен в укрупненном масштабе в присутствии Fe-катализаторов в жидкой фазе с объемной производительностью 272 кг углеводородов C₃ и выше в сутки на 1 м³ реакционного пространства¹¹³. В зависимости от условий процесса и состава катализатора можно получить либо преимущественно бензин, либо дизельное топливо или твердый парафин. Содержание непредельных углеводородов в продуктах синтеза во всех случаях достигало 70—80 %. Как показали кинетические измерения^{208, 211—214}, процесс синтеза углеводородов из CO и H₂O представляет собой совокупность последовательно протекающих с большой скоростью реакций водяного газа (2) и восстановления CO (3). Для Fe-, Co- и Ni-катализаторов с увеличением времени контакта в продуктах реакции содержание CO₂ и углеводородов растет, а CO и H₂O непрерывно снижается. Содержание H₂ проходит через максимум, который уменьшается с ростом давления и возрастает с увеличением отношения H₂O:CO. В области высоких парциальных давлений CO и H₂O скорость образования водорода по (2):

$$r_1 = k_1 P_{CO}^a P_{H_2O}^b \quad (8)$$

превалирует над скоростью его вступления в реакцию по (3)

$$r_2 = k_2 P_{CO}^c P_{H_2}^d \quad (9)$$

С уменьшением парциальных давлений CO и H₂O скорость образования H₂ снижается, а скорость его вступления в реакцию растет. Обе

ТАБЛИЦА 5

Порядок реакций образования и расхода водорода на Fe-, Co- и Ni-катализаторах при синтезе углеводородов из CO и H₂O

Катализа- тор	Общее давление, атм	Реакция CO+H ₂ O=H ₂ +CO ₂		Реакция CO+H ₂ =CH ₂ +H ₂ O	
		$r_1 = k_1 P_{CO}^a P_{H_2O}^b$		$r_2 = k_2 P_{CO}^c P_{H_2}^d$	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Fe	11	0,5	0,2	0,2	1,5
Co	21	1,0	0,3	-0,3...+0,3	1,0
Ni	5	0	0,6	0	0,6

скорости становятся равными в точке максимума содержания водорода в продуктах реакции в зависимости от продолжительности контакта. При дальнейшем снижении парциальных давлений CO и H₂O r_2 становится больше r_1 . Численные значения показателей степеней парциальных давлений компонентов: a , b , c и d в уравнениях (8) и (9) зависят, в основном, от поверхностных концентраций и мало отличаются для Fe-, Co и Ni-катализаторов (табл. 5).

Константы скоростей k_1 и k_2 определяются адсорбционными факторами и отличаются друг от друга различно на разных катализаторах. Для Fe-катализаторов $k_1 > k_2$, для Co-катализаторов $k_1 \approx k_2$, а соотношения констант скоростей реакций образования и расхода водорода уменьшаются в ряду:

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_{\text{Fe}} > \left(\frac{k_1}{k_2}\right)_{\text{Co}} > \left(\frac{k_1}{k_2}\right)_{\text{Ni}} \quad (10)$$

Водород после образования по (2) десорбируется в газовую фазу на Fe-катализаторах на $2/3$, на Co- на $1/3$ и на Ni- на $1/6$. Процессы синтеза органических соединений из CO и H₂ и CO и H₂O имеют много общих черт и в их основе лежит реакция каталитического восстановления окиси углерода водородом. Они протекают над одними и теми же катализаторами, сопровождаются одинаковыми побочными реакциями и имеют близкие значения кажущейся энергии активации. Продукты реакции в обоих процессах практически одинаковы по фракционному составу, однако в продуктах синтеза из CO и H₂O содержится больше олефинов и кислородсодержащих соединений. Температура синтеза из CO и H₂O на $\sim 30^\circ$ выше, чем в синтезе по Фишеру — Тропшу. Существенным преимуществом синтеза углеводородов и кислородсодержащих соединений из CO и H₂O является незначительное метанообразование и возможность использования дешевых технических и отходящих газов производств с небольшим содержанием CO и большой примесью инертных компонентов.

* * *

Таким образом, синтезы углеводородов и кислородсодержащих соединений восстановлением окиси углерода за последнее десятилетие получили дальнейшее развитие. Разработаны дешевые, легкодоступные и эффективные катализаторы на основе железа и новые технологические схемы. Разработан новый способ восстановления окиси углерода при помощи водяного пара, позволяющий использовать отходящие газы ряда производств с получением ценных продуктов. Получены интересные результаты по осуществлению направленных синтезов кислородных соединений, в основном спиртов, высокомолекулярных твердых парафинов и этилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, Усп. химии, **19**, 32 (1950).
2. Я. Т. Эйдус, Там же, **20**, 54 (1951).
3. H. H. Storch, Advances in Catalysis, **1**, 115 (1948).
4. R. B. Anderson, Там же, **5**, 355 (1953).
5. H. Storch, N. Golumbic, R. Anderson, The Fischer — Tropsch and Related Syntheses, N. Y., 1951; Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода, Перев. под ред. А. Н. Башкирова, ИЛ, М., 1954.
6. R. B. Anderson, Catalysis (изд. Р. Н. Emmett), **4**, 371 (1956).

7. L. J. E. Hofer, Там же, **4**, 373 (1956).
8. F. Fischer, H. Tropsch, Ber., **59**, 830, 832, 923 (1926).
9. Синтез жидкого топлива из окиси углерода, под ред. Б. А. Казанского, Гостехиздат, М.—Л., 1940.
10. H. Tramm, Erdöl u. Kohle, **12**, 347 (1959).
11. C. C. Hall, Research (London), **9**, 6, (1956).
12. H. Tramm, Brennst.-Chem., **37**, 117 (1956).
13. W. Herbert, H. Tramm, Erdöl u. Kohle, **9**, 363 (1956).
14. J. C. Hoogendoorn, J. M. Silomon, Brit. Chem. Engng., **2**, 238, 308, 368 (1957).
15. Chem. Engng. News, **33**, 950 (1955).
16. J. F. Shultz, L. J. E. Hofer, E. M. Cohn, K. C. Stein, R. B. Anderson, U. S. Bur. Mines Bull., № 578 (1959).
17. H. Eckardt, Technik, **8**, 457 (1953); **9**, 477 (1954).
18. R. Dobrowolski, Przem. Chem., **11**, 347 (1955).
19. K.-H. Ziesecke, Fette, Seifen, Anstrichmittel, **59**, 409 (1957).
20. L. Ladowski, Chemik, **13**, 309 (1960).
21. K. P. Mitra, G. S. Davies, C. Ghosh, S. N. Sarkar, S. G. Mukherjee, A. W. Roy, Res. and Ind., **5**, 160 (1960).
22. А. П. Блюдов, В. Н. Кулаков, И. Б. Рапопорт, Химия и технол. топлив и масел, **4**, № 5, 8 (1959).
23. G. C. Basak, N. C. Niyogi, J. Technol., **1**, 82 (1956); **2**, 117 (1957); **3**, 67 (1958).
24. F. Fischer, H. Tropsch, Ber., **60**, 1330 (1927); Ges. Abh. Kenntn. Kohle, **10**, 333 (1932).
25. F. Fischer, H. Pichler, Пат. ФРГ 888240 (1953); РЖХим., **1957**, 55434.
26. H. G. McGrath, L. C. Rubin, Ам. пат. 2751405 (1956); РЖХим., **1958**, 78573.
27. W. Rottig, W. Wischermann, Пат. ФРГ 971908 (1959); РЖХим., **1960**, 58880.
28. W. H. Gross, W. Rottig, P. Roven, K. Sohenke, Пат. ФРГ 919288 (1954); W. Rottig, 923128, 925346 (1955); РЖХим., **1958**, 22041.
29. H. Köbel, R. Langheim, Пат. ФРГ 942022 (1956); РЖХим., **1958**, 50908; Ам. пат. 2761847 (1956); РЖХим., **1959**, 31997.
30. J. F. Black, K. K. Keagby, Канад. пат. 518485 (1955); РЖХим., **1957**, 78105.
31. Англ. пат. 711459 (1954); РЖХим., **1956**, 33518.
32. D. R. Mc Adams, F. J. Buschmann, Ам. пат. 2686195 (1954); РЖХим., **1956**, 20269.
33. Англ. пат. 710339 (1954); РЖХим., **1956**, 44319.
34. F. J. Buschmann, W. J. Mattok, Ам. пат. 2735862 (1956); РЖХим., **1957**, 44280.
35. H. Köbel, P. Ackermann, E. Ruschenburg, R. Langheim, F. Engelhardt, Chem. Ing. Techn., **23**, 151, 183 (1951).
36. Б. П. Вайнштейн, Е. А. Плохинская, И. Б. Рапопорт. Химия и технол. топлива, **1**, № 8, 31 (1956).
37. H. Köbel, E. Ruschenburg, Пат. ФРГ 859302 (1956); РЖХим., **1958**, 47391.
38. А. А. Фальковская, И. Б. Рапопорт, Труды ВНИГИ, **6**, 60 (1954).
39. Франц. пат. 1064858 (1954); С., **1955**, 126, 6432, РЖХим., **1957**, 20503.
40. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Ю. Б. Крюков, С. М. Локтев. Изв. АН СССР, ОТН, **1956**, 106.
41. А. Н. Башкиров, С. М. Локтев, Там же, **1956**, 139.
42. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Ю. Б. Крюков, С. М. Локтев, В. В. Щекин, С. А. Гольдин, Н. Г. Морозов, Труды ин-та нефти АН СССР, **10**, 247 (1957).
43. Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, С. М. Локтев, Н. Г. Морозов, Н. А. Орлова, Там же, **12**, 228 (1958).
44. Erdöl u. Kohle, **11**, 625 (1958).
45. А. Н. Башкиров, Сб. Химическая переработка топлива, М., Изд. АН СССР, 1957, стр. 408.
46. C. C. Hall, A. H. Taylor, J. Inst. Petrol., **41**, 101 (1955).
47. P. Rozen, H. Kahles, Пат. ФРГ 947466 (1956); РЖХим., **1958**, 41089.
48. H.-W. Gross, Пат. ФРГ 1002746 (1957); РЖХим., **1959**, 24937.
49. T. A. Dorling, D. Gall, C. C. Hall, J. Appl. Chem., **8**, 533 (1958).
50. T. A. Dorling, C. C. Hall, D. Gall, Англ. пат. 785116 (1957); РЖХим., **1959**, 35526.
51. А. Н. Башкиров, М. И. Хотимская, Ю. Б. Крюков, Труды ин-та нефти АН СССР, **8**, 162 (1956).
52. J. T. McCarter, B. Seligman, W. K. Hall, R. B. Anderson, J. Phys. and Colloid. Chem., **54**, 505 (1950).
53. H. Köbel, R. Langheim, Erdöl u. Kohle, **2**, 544 (1949).
54. K. C. Stein, G. P. Thompson, R. B. Anderson, Ind. Engng. Chem. **49**, 410 (1957).

55. A. Nielsen, *Advances in Catalysis*, **5**, 1 (1953).
56. L. K. Maxwell, J. S. Smart, S. Brühauer, *J. Chem. Phys.*, **19**, 303 (1951).
57. Б. П. Вайнштейн, И. Б. Рапорт, Е. А. Плохинская, *Химия и технол. топлив и масел*, **3**, № 6, 65 (1958).
58. K. Mitoraj, *Przem. Chem.*, **11**, 439 (1955).
59. И. Б. Рапорт, В. Н. Кулаков, *ДАН*, **123**, 887 (1958).
60. И. Б. Рапорт, О. А. Музовская, *Химия и технол. топлив и масел*, **2**, № 2, 18; № 5, 19 (1957).
61. A. Simon, A. Vinke, *J. prakt. Chem.*, **5**, 306 (1956).
62. W. K. Hall, W. H. Tagg, R. B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5436 (1950); *J. Phys. Chem.*, **56**, 688 (1952).
63. Chang Ta Yu, Leo Nan Tsuen, Chang Chun Hao, *Chem. Engng. Progr.*, **38**, 403 (1957); **54**, 55 (1958); *Petroleum*, **20**, 336 (1957); *Techn. et applic. petrole*, **12**, 5067, 5443 (1957); *Brennst.-Chem.*, **38**, 362 (1957).
64. J. F. Shultz, M. Abelson, K. C. Stein, R. B. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **63**, 496 (1959).
65. Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Ю. Б. Крюков, С. М. Локтев, *Химия и технол. топлив и масел*, **3**, № 3, 14 (1958).
66. Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Ю. Б. Крюков, С. М. Локтев, Н. А. Орлова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 1274.
67. Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Е. В. Камзолкина, С. М. Локтев, *Кинетика и катализ*, **1**, 393 (1960).
68. A. Nielsen, H. Bohlberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 963 (1952).
69. А. П. Блюдов, *Труды ВНИГИ*, **6**, 85 (1954).
70. H. Kölbel, F. Engelhardt, *Erdöl u. Kohle*, **2**, 52, (1949).
71. H. Kölbel, P. Ackermann, R. Juzo, H. Tentschert, *Erdöl u. Kohle*, **2**, 278 (1949).
72. Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Н. Г. Морозов, Ю. Б. Крюков, Л. Я. Розовский, *Труды Ин-та нефти АН СССР*, **13**, 167 (1959).
73. А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, М. И. Хотимская, *Там же*, **6**, 147 (1955).
74. R. B. Anderson, L. J. E. Hofer, E. M. Cohn, B. J. Seligman, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 944 (1951).
75. J. T. McCartney, L. J. E. Hofer, B. Seligman, J. A. Lecky, W. C. Peebles, R. B. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **57**, 730 (1953).
76. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Ю. Б. Крюков, Р. М. Федорович, М. И. Хотимская, *Труды Ин-та нефти АН СССР*, **4**, 151 (1954).
77. C. G. Frey, H. L. Pickering, H. C. Eckstrom, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1508 (1958).
78. J. F. Shultz, W. K. Hall, B. Seligman, R. B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 213 (1955).
79. J. F. Shultz, W. K. Hall, T. A. Dubs, R. B. Anderson, *Там же*, **78**, 282 (1956).
80. J. F. Shultz, B. Seligman, J. A. Lecky, R. B. Anderson, *Там же*, **74**, 637 (1952).
81. R. B. Anderson, J. F. Shultz, B. Seligman, W. K. Hall, H. H. Storch, *Там же*, **72**, 3502 (1950).
82. Чжань Цунь-хао, Вань-Шань-юнь, Кэсюэ Тунбао, **1955**, № 10, 55, РЖХим., 1957, 78045.
83. E. T. Layng, Канад. пат. 511595 (1959); РЖХим., **1957**, 42278.
84. J. F. Shultz, B. Seligman, L. Shaw, R. B. Anderson, *Ind. Engng. Chem.*, **44**, 397 (1952).
85. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Л. М. Кирсанов, *Труды Ин-та нефти АН СССР*, **10**, 269 (1957).
86. J. F. Shultz, M. Abelson, L. Shaw, R. B. Anderson, *Ind. Engng. Chem.*, **49**, 2055 (1957).
87. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Крюков, Ю. Б. Каган, *ДАН*, **67**, 1029 (1949); **78**, 275 (1951); *т. же* и И. В. Калечиц, *Труды Ин-та нефти АН СССР*, **1**, 306 (1950).
88. И. Б. Рапорт, М. М. Левкович, *ДАН*, **84**, 725 (1952).
89. H. G. McGrath, L. C. Rubin, Ам. пат. 2683726 (1954); 2778845 (1957); РЖХим., **1956**, 26640; **1959**, 57676.
90. W. Herbert, H.-W. Gross, Пат. ФРГ 906931 (1954); РЖХим., **1957**, 5678; С., **1955**, 126, 8492.
91. W. J. Mattox, F. J. Buchmann, Ам. пат. 2708674 (1955); РЖХим., **1956**, 23376.
92. J. F. Black, K. K. Keagby, Ам. пат. 1682552 (1954); РЖХим., **1956**, 37091.
93. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, С. М. Локтев, М. Г. Морозов, *Труды Ин-та нефти АН СССР*, **10**, 234 (1957).
94. H. Traum, *Brennst.-Chem.*, **33**, 21 (1952); *Erdöl u. Kohle*, **5**, 10 (1952); *Chem.-Ing.-Techn.*, **24**, 181, 237 (1952).

95. Н. Тгамт, В сб. 5-ый Международный нефтяной конгресс, 1959, т. 3, Гостоптехиздат, стр. 133.
96. С. С. Hall, Gas World, **139**, № 3629; Coking. Sect., **49**, 60 (1954).
97. И. Б. Рапопорт, В. Я. Кругликов, И. И. Большов, Химия и технол. топлив и масел, **3**, № 12, 36 (1958).
98. W. Rottig, W. Wishermann, Пат. ФРГ 1017151 (1958); РЖХим., **1959**, 83645.
99. O. Roelen, K. Schenk, Пат. ФРГ 952799 (1956); РЖХим., **1958**, 12612.
100. O. Dorschner, Chem.-Ing.-Techn., **25**, 277 (1953).
101. И. В. Геблер, С. И. Смольянинов, Химия и технол. топлив и масел, **2**, № 8, 51 (1957).
102. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Ю. Б. Крюков, Изв. АН СССР, ОТН, **1956**, 136.
103. J. Kowalski, Польск. пат. 39477 (1957); РЖХим., **1959**, 54328.
104. C. C. Hall, D. Gall, S. Smith, J. Inst. Petrol., **38**, 845 (1952).
105. C. C. Hall, J. Rennie, Труды III Междунар. нефт. конгресса, 1951, секция 4, **25**.
106. H. G. McGrath, L. R. Hill, Канад. пат. 515751 (1955); РЖХим., **1958**, 22315.
107. N. G. Basak, S. R. Srinivasan, V. A. Krishnamurthy, A. C. Magindar, A. Lahiri, Chem. Age India, **12**, 14 (1961).
108. J. H. Crowell, H. E. Benson, J. H. Field, H. H. Storch, Ind. Engng. Chem., **42**, 2376; **43**, 1474 (1954).
109. M. L. Kastens, L. L. Hirst, R. J. Dressler, Там же, **44**, 450 (1952).
110. H. E. Benson, J. H. Field, D. Bienstock, H. H. Storch, Ind. Engng. Chem., **46**, 2278 (1954).
111. H. Kölbel, P. Ackermann, Chem.-Ing.-Techn., **28**, 381 (1956).
112. H. Kölbel, P. Ackermann, В сб. IV Международный нефтяной конгресс. Химическая переработка нефти и газа, т. 5, М., Гостоптехиздат, 1956, стр. 265.
113. H. Kölbel, P. Ackermann, F. Engelhardt, Erdöl u. Kohle, **9**, 153, 225, 303 (1956).
114. W. Linder, Пат. ФРГ 1022202 (1958); РЖХим., **1959**, 43778.
115. H. H. Koppers, Chem. Age India, **12**, 7 (1961).
116. H. E. Benson, J. H. Field, D. Bienstock, R. R. Nagel, L. W. Grunp, C. O. Hancock, J. H. Crowell, H. H. Storch, U. S. Bur. Mines Bull., № 568 (1957).
117. Б. М. Хейфец, Н. В. Миловидова, И. Б. Рапопорт, Химия и технол. топлива, **1**, № 2, 35 (1956).
118. Б. М. Хейфец, Н. В. Миловидова, М. С. Борухова, И. Б. Рапопорт, Там же, **1**, № 5, 8 (1956).
119. Г. Н. Безрадецкий, Е. А. Мелентьева, Труды ВНИГИ, **6**, 90 (1954).
120. А. Н. Башкиров, М. И. Хотимская, Н. А. Орлова, Труды Ин-та нефти АН СССР, **6**, 135 (1953).
121. А. Н. Башкиров, М. И. Хотимская, Н. А. Орлова, ДАН, **106**, 65 (1956).
122. A. W. Weitkamp, H. S. Seelig, N. J. Bowman, W. E. Cady, Ind. Engng. Chem., **45**, 343 (1953).
123. A. Steitz, мл., D. K. Barnes, Там же, **45**, 353 (1953).
124. И. Б. Рапопорт, М. Ф. Уланова, Нефтехимия, **1**, 392, (1961).
125. М. Ф. Уланова, И. Б. Рапопорт, А. А. Полякова, Т. М. Ициксон, Там же, **1**, 653 (1961).
126. В. Н. Покорский, С. В. Кацман, Л. И. Левин, Тр. Всес. н.-и. ин-та нефтехим. процессов, 1960, вып. 1, 105.
127. G. C. Basak, N. C. Niayogi, Indian Constr. News, **5**, № 12, 51 (1956).
128. P. Pirscher, Freiberger Forschungs., **A 80**, 65 (1958).
129. Австрал. пат. 157676, 159132 (1954); РЖХим., **1956**, 48168, 10762.
130. Франц. пат. 1026569 (1953); Chim. et ind., **70**, 430 (1953); РЖХим., **1956**, 44381.
131. Англ. пат. 692158 (1953); РЖХим., **1954**, 47272.
132. T. G. Day, F. G. Hurley, Пат. ФРГ 924384 (1955); РЖХим., **1957**, 20504; Ам. пат. 2778844 (1957); РЖХим., **1959**, 21045.
133. H. G. Davis, T. P. Wilson, Ам. пат. 2717259 (1959); РЖХим., **1957**, 24335.
134. W. J. Mattox, Ам. пат. 2707713 (1955); РЖХим., **1956**, 62672.
135. T. P. Wilson, Ам. пат. 2824116 (1958); C. A., **52**, 7688 (1958); РЖХим., **1961**, 11130.
136. Англ. пат. 808956 (1959); C. A., **53**, 8593 (1959).
137. Англ. пат. 727833 (1955); РЖХим., **1957**, 20507.
138. E. T. Layng, Канад. пат. 519211 (1955); РЖХим., **1957**, 78103.
139. H. Pichler, K.-H. Ziesecke, Brennst.-Chem., **30**, 13, 60, 81 (1949).
140. H. Pichler, K.-H. Ziesecke, E. Titzenthaler, Там же, **30**, 333 (1949).
141. H. Pichler, K.-H. Ziesecke, B. Traeler, Там же, **31**, 361 (1950).
142. F. Fischer, H. Pichler, K.-H. Ziesecke, Пат. ФРГ 890501 (1953); 897548 (1953); **1954**, 9201; **1955**, 923; РЖХим., **1956**, 4750, 55640.

143. А. Н. Башкиров, С. М. Локтев, Изв. АН СССР, ОТН, **1954**, 147.
144. А. Н. Башкиров, С. М. Локтев, Ф. И. Новак, Сб. Химическая переработка топлива, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 419.
145. F. Fischer, H. Pichler, K.-H. Ziesecke, Пат. ФРГ 903572 (1954); С. 1954, 6393; РЖХим., 1955, 56350.
146. А. Н. Башкиров, С. М. Локтев, ДАН, **102**, 947 (1955).
147. А. Н. Башкиров, С. М. Локтев, Г. В. Сабирова, Тр. Ин-та нефти, **8**, 168 (1956).
148. А. Н. Башкиров, М. М. Грохан, Химия и технол. топлива, **1**, № 12, 12 (1956).
149. А. Н. Башкиров, Ф. И. Новак, С. М. Локтев, В. В. Камзолкин, Там же, **1**, № 3, 38 (1956).
150. А. Н. Башкиров, С. М. Локтев, Там же, **1**, № 4, 7 (1956).
151. А. Н. Башкиров, С. М. Локтев, М. И. Хотимская, Там же, **1**, № 5, 18 (1956).
152. А. Н. Башкиров, Ф. И. Новак, Там же, **1**, № 10, 32 (1956).
153. А. Н. Башкиров, Ф. И. Новак, Тр. Ин-та нефти АН СССР, **12**, 240 (1958).
154. С. М. Локтев, Г. В. Сабирова, Ф. И. Новак, Науч. зап. Гос. н.и. и проектн. ин-та угольн., рудн., нефт. и газ. пром. «Укрниипроект», 1961, вып. 4, 167.
155. Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 1024; в кн. Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, 1955, стр. 446.
156. H. Pichler, Brennst.-Chem., **19**, 226 (1938).
157. H. Pichler, H. Buffelb, Там же, **21**, 257, 273, 285 (1940).
158. A. Guyer, P. Guyer, F. Schneider, H. R. Margiut, J. Jutz, Helv. chim. acta, **38**, 798, 971 (1955).
159. P. Guyer, D. Thomas, A. Guyer, Там же, **42**, 481 (1959).
160. H. Köbel, K. K. Bhattacharya, Lieb. Ann., **618**, 67 (1958).
161. Я. Т. Эйдус, Т. Ф. Буранова, Н. С. Сергеева, ДАН, **147**, 1105 (1962), авт. свид. 150102 (1954), Бюлл. изобр. № 48 (1962).
162. Я. Т. Эйдус, Т. Ф. Буранова, Авт. свид. 149762 (1958), Бюлл. изобр. № 17 (1962).
163. H. R. Arnold, F. S. Fawcett, W. W. Gilbert, Ам. пат. 2825704 (1958); РЖХим., **1960**, 63599.
164. H. R. Arnold, F. S. Fawcett, B. W. Hawk, Ам. пат. 2825705 (1958); РЖХим., **1960**, 63600.
165. Нефтехимия, **2**, 415 (1962).
166. H. Nonnenmacher, W. Oettinger, Пат. ФРГ 922883 (1955); РЖХим., **1957**, 67135.
167. K. Asboth, Франц. пат. 1026398 (1953); РЖХим., **1956**, 44383.
168. K. Peters, Австр. пат. 204018 (1959); РЖХим., **1960**, 94039.
169. С. Цуцуми, Т. Хаяси, Япон. пат. 3214 (1959); РЖХим., **1961**, 10Л49.
170. С. Цуцуми, Япон. пат. 319 (1960); РЖХим., **1961**, 8Л30.
171. Е. И. Орлов, ЖРХО, **40**, 1588 (1908).
172. G. Fester, Brennst.-Chem., **3**, 244 (1922).
173. Герм. пат. 293787 (1913), 295202 (1914), 295203 (1914); С., **1916**, 530, 1095.
174. F. Fischer, H. Tropsch, Brennst.-Chem., **4**, 276 (1923); **5**, 201, 217 (1924); **7**, 97, 299 (1926); **8**, 65 (1927).
175. W. Wenzel, Angew. Chem., **20**, 222 (1948).
176. W. Wenzel, Пат. ФРГ 923008 (1955); РЖХим., **1957**, 32146.
177. И. Б. Рапорт, В. К. Опыт применения синтетических жирозаменителей в производстве мыла и моющих средств, Госинти, М., 1962, стр. 92.
178. Герм. пат. 415686, 462837 (1923); С., **1925**, 1802; 1928, 1381.
179. P. K. Frolich, D. S. Crayder, Ind. Engng. Chem., **21**, 867 (1929).
180. Б. Н. Долгов, А. З. Карпов, Химия твердого топлива, **3**, 195 (1932); **4**, 492 (1933).
181. Б. Н. Долгов, Уч. зап. ЛГУ, серия хим. наук, **7**, № 79, 56 (1945).
182. И. А. Макаров, В. М. Нязов, Химия и технол. топлив и масел, **3**, № 1, 9, № 5, 1 (1958).
183. И. А. Макаров, **5**, № 6, 17 (1960).
184. G. Natta, U. Colombo, I. Pasquon, Catalysis (изд. P. H. Emmett) **5**, 131 (1957).
185. T. Goto, J. Fuel Soc. Japan, **39**, 523, 584, 658, 878 (1960); **40**, 33 (1961).
186. H. Uchida, N. Todo, K. Ogawa, J. Chem. Soc. Japan (Ind. Sect.), **56**, 487 (1953).
187. H. Uchida, K. Ogawa, H. Ichinokawa, Там же, **57**, 100 (1954).
188. H. Uchida, H. Ichinokawa, K. Ogawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 68 (1955); **29**, 181 (1956).
189. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Л. И. Звездкина, ДАН, **109**, 525 (1956).
190. А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, ДАН, **118**, 293 (1958).
191. Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Л. И. Звездкина, Н. А. Орлова, Тр. Ин-та нефти АН СССР, **12**, 200 (1958).

192. Г. В. Сабирова, С. М. Локтев, Науч. зап. Гос. н.-и. и проектн. ин-та угольн., рудн., нефт. и газ. пром. «Укрнипроект», 1960, вып. 1, 86.
193. Н. Kölbel, F. Engelhardt, Erdöl u. Kohle, 3, 529 (1950).
194. Н. Kölbel, F. Engelhardt, Brennst.-Chem., 32, 150 (1951); 33, 13 (1952); 42, 65 (1961).
195. Н. Kölbel, P. Ackermann, F. Engelhardt, Erdöl u. Kohle, 5, 1 (1952), 9, 225, 303 (1956).
196. Н. Kölbel, F. Engelhardt, Angew. Chem., 64, 54, 167 (1952).
197. Австралия, пат. 159169 (1954); РЖХим., 1956, 40764.
198. Англ. пат. 733792 (1955); РЖХим., 1958, 48194.
199. J. C. Dart, S. D. Summerville, Канад. пат. 518486 (1955); РЖХим., 1958, 48193.
200. Н. Kölbel, F. Engelhardt, Швейц. пат. 314910 (1956); РЖХим., 1959, 21047.
201. Kölbel, E. Vorwerk, Пат. ФРГ 1034146 (1958); РЖХим., 1959, 83643.
202. Н. Kölbel, F. Engelhardt, Пат. ФРГ 930685 (1955); РЖХим., 1956, 69481.
203. Н. Kölbel, E. Vorwerk, Brennst.-Chem., 38, 2 (1957).
204. И. Ф. Богданов, К. М. Бурцев, В. В. Коробов, Н. В. Лавров, А. М. Мосин, Труды ИГИ АН СССР, 11, 91 (1959).
205. Н. В. Лавров, М. А. Самарская, Там же, 11, 100 (1959).
206. М. А. Костомарова, И. Ф. Богданов, Химия и технол. топлив и масел, 6, № 1, 19 (1961).
207. Н. Kölbel, J. Kuschel, H. Hammer, Litb. Ann., 632, 8 (1960).
208. Н. Kölbel, H. Hammer, Ztschr. Elektrochem., 64, 224 (1960).
209. Н. Kölbel, K. K. Bhattacharya, Lieb. Ann., 618, 67 (1958).
210. Н. Kölbel, Chem.-Ing.-Techn., 29, 505 (1957); Stahl u. Eisen, 78, 1165 (1958).
211. Н. Kölbel, F. Engelhardt, H. Hammer, Brennst.-Chem., 42, 65 (1961).
212. Н. Kölbel, J. Gauß, Erdöl u. Kohle, 14, 263 (1961).
213. Н. Kölbel, J. Gauß, Brennst.-Chem., 42, 149 (1961).
214. Н. В. Лавров, А. М. Мосин, И. Ф. Богданов, Узб. хим. ж., 1960, № 4, 62.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР