

УДК 542.97 : 547.281

РАЗВИТИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИНТЕЗОВ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА*Б. К. Нефедов и Я. Т. Эйдус*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

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

## ВВЕДЕНИЕ

Каталитические синтезы углеводов и кислородсодержащих соединений из окиси углерода и водорода, в особенности получившие промышленное и полупромышленное осуществление (синтез углеводов по Фишеру — Тропшу, синтез спиртов), представляют большой практический, а также теоретический интерес<sup>1-7</sup>. Последние обзоры в этой области, опубликованные одним из нас, относятся к 1950—1951 годам<sup>1, 2</sup>. 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 углеводов из окиси углерода и водорода, открытый в Германии в 1925 г. и осуществленный там же в промышленности в конце 30-х годов<sup>5, 8, 9</sup> 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 давлении<sup>10</sup>. 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 парафин<sup>11-16</sup>. Одновременно с этим развивались новые методы приготовления дешевого исходного газа, высокопроизводительных и стабильных катализаторов и появлялись новые технологические схемы синтеза<sup>11, 17-23</sup>.

\* Механизм этих процессов будет рассмотрен в отдельном обзоре.

## 1. Fe-катализаторы

Fe-катализаторы обладают рядом преимуществ по сравнению с Co-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  $\text{H}_2 : \text{CO}$  в исходном газе.

### а. Способы приготовления

Первые Fe-катализаторы готовили термическим разложением нитратов, они содержали активирующие добавки меди и щелочи<sup>24, 25</sup>. Однако *осажденные* Fe-катализаторы оказались значительно более активными, особенно при содержании меди, щелочи ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KOH,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ), боратов и силикатов щелочных металлов и ряда трудновосстановимых окислов ( $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ), а также Co и Ni<sup>1, 26-34</sup>. Когда на носители наносили:  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , кизельгур, пемзу, доломит, диатомиты, инфузорную землю, активированный уголь, — их механическая прочность повышалась<sup>16, 35</sup>. На лучших Fe-катализаторах: 100 Fe : 5—25 Cu : 0,08—2 щелочи при 200—280°, 1—30 атм и объемной скорости  $\sim 100 \text{ час}^{-1}$  смеси  $\text{CO} : \text{H}_2 = 0,5-2:1$  получали 100—130 г/нм<sup>3</sup> жидких продуктов при выходе всех продуктов 140—160 г/нм<sup>3</sup> исходного газа. Получавшиеся при 10 атм и 212—218° в присутствии Fe—Cu-катализаторов, промотированных силикатами (10—20% от Fe) с суммарным выходом 131—134 г/нм<sup>3</sup>, углеводороды состояли на 52—55% из твердого парафина с т. кип. выше 300°<sup>36</sup>. Активные катализаторы для синтеза низкомолекулярных углеводородов готовили на носителях из тонкоизмельченных природных минералов, содержавших более 10% растворимых силикатов<sup>37</sup>.

В связи с разработкой высокопроизводительных процессов синтеза в последнее время интенсивно исследовались плавные, спеченные и цементированные Fe-катализаторы<sup>1, 16, 38</sup>.

*Плавные* 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<sup>39-43</sup>. Плавные Fe-катализаторы типа контактов в синтезах аммиака начали применять в синтезе углеводородов еще в 30-х годах<sup>3, 44</sup>. Впоследствии в Германии был разработан «синол»-процесс в присутствии подобного катализатора состава 100 Fe : 4,9  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0,9  $\text{K}_2\text{O}$  : 2,9  $\text{CaO}$  с активностью, приближавшейся к активности осажденных Fe-катализаторов. Аналогичные катализаторы разработаны также в США<sup>16</sup>. После восстановления водородом при 450—500° они давали при 247—254°, 7—8 атм и объемной скорости газа 1  $\text{CO} : 1 \text{ H}_2$ , равной 100—300 час<sup>-1</sup>, до 114—117 г/нм<sup>3</sup> углеводородов. Однако все эти катализаторы были нестабильны.

Башкиров с сотрудниками<sup>40-43, 45</sup> нашли, что плавные Fe-катализаторы, промотированные  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и восстановленные  $\text{H}_2$  или CO при 900—1150°, обладают большей активностью и стабильностью, чем восстановленные при более низких температурах. При 300—310°, 20—25 атм и объемной скорости смеси 1  $\text{CO} : 1 \text{ H}_2$ , равной 1500 час<sup>-1</sup>, достигалось 85%-ное превращение при суммарном выходе углеводородов 140—150 г/нм<sup>3</sup>. Наиболее активным оказался катализатор состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4-7\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 4-6\% \text{ SiO}_2 + 1-1,4\% \text{ K}_2\text{CO}_3$ , причем поташ необходимо было вводить в катализатор таким образом, чтобы исключить взаимодействие с  $\text{SiO}_2$ . 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 дезактивирующим образом.

Спеченные и цементированные катализаторы готовят спеканием железа или его окислов со связующими добавками ( $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и др.)<sup>3, 16, 46–50</sup>, а также спеканием осажденных Fe— $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов<sup>51</sup>. Катализаторы, спеченные в атмосфере  $\text{H}_2$ , активны при 20 атм и 300° без предварительной активации. Катализатор 100 Fe + 10  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оставался активным более 1000 часов; в интервале объемных скоростей 100—300 час<sup>-1</sup> степень превращения CO достигала ~98%, а средний суммарный выход углеводородов — 140—145 г/нм<sup>3</sup>.

#### б. Физические свойства и предварительная обработка

Невосстановленные осажденные Fe—Cu-катализаторы имеют структуру геля окиси железа с малыми порами и большой поверхностью до 300 м<sup>2</sup>/г<sup>35, 52–54</sup>, а невосстановленные плавные и спеченные Fe-катализаторы — структуру магнетита<sup>16, 54</sup> с очень небольшой поверхностью (менее 1 м<sup>2</sup>/г) и состоят, по рентгеноструктурному анализу, из окислов FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>42</sup>. Промоторы в сплаве распределены равномерно<sup>40, 42</sup>, что, по-видимому, обусловлено образованием в процессе сплавления алюминатов, силикатов и, возможно, алюмосиликатов железа<sup>40, 42, 55</sup>, частично растворяющихся в окислах железа и частично концентрирующихся между зернами твердого раствора в виде кристаллов или аморфных слоев. По термоманитным данным<sup>56</sup>, 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 сплавления<sup>16</sup>.

Перед синтезом осажденные Fe—Cu-катализаторы обычно обрабатывают  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{NH}_3$  или газовыми смесями CO +  $\text{H}_2$ . Способ предварительной обработки не оказывает влияния на активность (табл. 1),

ТАБЛИЦА 1

Влияние предварительной обработки при 250° на активность осажденных Fe—Cu-катализаторов<sup>16</sup>

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<sup>3, 16, 57, 58</sup>. При обработке водородом при 230—250° окислы железа, по одним данным, почти полностью восстанавливаются до металла, а по другим<sup>35</sup>, 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 · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe · Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); CuO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cu · Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); MgO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или MnO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>59</sup>. Это объясняется, по-видимому,

му, различной степенью восстановления окислов железа в зависимости от ее длительности. При обработке окисью углерода или смесью CO и H<sub>2</sub> образуются магнетит и карбид Хэгга, а при обработке аммиаком — магнетит и нитриды железа<sup>54</sup>. Катализаторы, обработанные H<sub>2</sub> и особенно NH<sub>3</sub>, способствовали образованию продуктов более низкого молекулярного веса, а также значительных количеств спиртов, чем катализаторы, обработанные смесью CO + H<sub>2</sub>. Азотированные катализаторы были менее стабильны, чем обработанные H<sub>2</sub> или смесью CO и H<sub>2</sub>. Чем больше содержание щелочи и меньше меди в катализаторах, тем выше температура и продолжительнее восстановление. При содержании CO в исходном газе температура и длительность обработки были меньше<sup>57</sup>. Вредное влияние на активность оказывало восстановление газом, содержащим CO<sub>2</sub> и особенно H<sub>2</sub>O. В результате обработки смесью CO с H<sub>2</sub> получаются катализаторы, мало чувствительные к сернистым соединениям<sup>60</sup>. После обработки осажденных катализаторов смесью H<sub>2</sub> + CO их поверхность уменьшается с ~300 до ~20 м<sup>2</sup>/г<sup>35, 53, 61</sup>, а поверхность катализаторов, осажденных на носителях, по-видимому, остается неизменной или немного повышается<sup>10</sup>.

Плавленные катализаторы восстанавливают водородом при 375—500° в течение 25—60 часов<sup>16, 62—64</sup> или при ~1000°—1,5—6 часов<sup>41—43, 65—67</sup> при атмосферном или повышенном (до 10 атм) давлении. И в этом случае пары воды или CO<sub>2</sub> отрицательно влияли на активность катализаторов<sup>63</sup>. В процессе восстановления при 450° поверхность катализаторов и объем пор растут линейно с увеличением степени восстановления до ~80%<sup>62</sup>. 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<sup>62, 64</sup>. Чем выше температура, тем быстрее протекает процесс восстановления. Поверхность восстановленных плавленных катализаторов составляет 1—50 м<sup>2</sup>/г<sup>10, 62</sup>. 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<sup>42, 68</sup>. В восстановленных образцах плавленных катализаторов обнаружены α-Fe, α-кварцит, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>49, 50</sup>.

Коэффициент теплопроводности у осажденных Fe—Cu-катализаторов в 2—3 раза больше, чем у Co—ThO<sub>2</sub>-катализаторов<sup>69</sup>, а у сплавов 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

Плавленные 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<sup>65–67</sup>. Осажденные и плавленные катализаторы сразу активируются при  $375–500^\circ$ , однако только в процессе синтеза происходит формирование активной каталитической поверхности при изменении ее структуры и фазового состава в результате химического взаимодействия соединений железа с исходными реагентами и продуктами реакции<sup>35, 70–72</sup>. Ни металлическое железо, ни его карбиды или окислы в отдельности не катализировать синтеза органических соединений из CO и H<sub>2</sub><sup>65, 72</sup>. 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<sup>70, 73–77</sup>. В ходе этих реакций, идущих на межфазовых границах поверхности, молекулы CO и H<sub>2</sub> активируются, и при наличии необходимого геометрического соответствия с поверхностью реагируют между собой<sup>66, 72</sup>. Для приобретения таких свойств катализаторы, восстановленные при  $375–500^\circ$ , или карбидированные<sup>78–80</sup>, или азотированные<sup>80–86</sup>, 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<sub>2</sub>: происходит окислительная дезактивация с изменением фазового состава<sup>70, 73, 76, 87, 88</sup>.

### 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  $450^\circ$  они оказались активными при  $230–300^\circ$ , 7 атм и объемной скорости  $\sim 1000$  час<sup>-1</sup> исходного газа 1CO:1H<sub>2</sub><sup>3, 16, 89–92</sup>. Применяли криворожский охристый гематит (79Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,0SiO<sub>2</sub>), халлиловую руду (56Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10SiO<sub>2</sub>), красный шлам — отход алюминиевого производства (55,4Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 20,3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12,5SiO<sub>2</sub>; 4,8 CaO), титаномагнетит (50Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 24FeO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3SiO<sub>2</sub> · 13TiO<sub>2</sub>), магнитный железняк (60Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 14FeO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6SiO<sub>2</sub> · 6CaO + MgO)<sup>93</sup>. После восстановления при  $800–1000^\circ$  и пропитки растворами K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> катализаторы стабильно работали при 20—40 атм,  $300–320^\circ$  и объемной скорости 500—1500 час<sup>-1</sup> газовой смеси 1CO:1H<sub>2</sub>, давая выход жидких продуктов до 90 г/нм<sup>3</sup>. Для каталитической активности железных руд необходимо высокое содержание окислов железа и наличие щелочных добавок. Входящие в состав руд трудновосстановимые окислы служат структурными промоторами. Каталитические 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 плавленные катализаторы; однако они быстро разрушаются в результате отложения углерода.

ТАБЛИЦА 2

Характеристики процессов синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> на Fe-катализаторах

Процесс	Синтез в газовой фазе над стационарным катализатором			Синтез в газовой фазе над псевдоожиженным катализатором		Синтез в жидкой фазе со стационарным катализатором	Синтез в жидкой фазе с суспендированным катализатором		
Катализатор	Осажденные Fe—Cu	Плавные типа синтеза NH <sub>3</sub>	Таблетированные на основе порошка стали	Осажденные Fe—Cu	Плавные типа синтеза NH <sub>3</sub>	Плавные типа синтеза NH <sub>3</sub>	Осажденные Fe—Cu	Плавные типа синтеза NH <sub>3</sub>	
Ссылки на литературу	22,35	94, 104	97	63, 107	46, 104—107	108, 109	35, 111—115	104, 110, 116	
Давление, атм	1—10	21—42	30	5—15	20—30	20	8—20	21—42	
Температура, °C	175—230	250	230—310	250—320	300—340	255—265	220—290	265—305	
Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	~100	до 1045	300—1000	600—1200	500—2200	~300	~230	до 1000	
N <sub>2</sub> :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	0,7—2,0	
Коэффициент рециркуляции	0—9	2—2,5	2—3,5	нет	1,5—13	1—2	нет	до 6	
Конверсия, %									
CO	90—96	до 96	69	92—97	90—98	—	91	до 96	
CO+H <sub>2</sub>	50—60	до 85	61	70—77	80—93	70	89	до 93,5	
N <sub>2</sub> :CO расходное	0,63—1,52	1,56—1,88	—	0,99—1,04	1,7	0,99—1,22	—	1—1,57	
Выход, г/нм <sup>3</sup>									
C <sub>1</sub>	} 7—15	15—37	} 12—23	10—34	20—63	~14	} 3—12	12,7—22,6	
C <sub>2</sub>		} 34—59		} 40—70	} 55,8—64	11—12		} 37—38	
C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>						72			
Бензин (до 200°)	23—87	} 75—95	} 69	} 20—50	} 38—72	} 11—12	} 10—45	} 11,3—13,4	
Масло (200—320°)	17—45								
Парафин (>320°)	17—60								
Суммарный выход углеводородов, г/нм <sup>3</sup>	157—186	140—170	93—119	140	159—170	124—135	162—182	125—139	
Выход кислородсодержащих соединений, г/нм <sup>3</sup>	23—41	5—16	6	—	5—19	14—15	2—3	8—15	
Производительность, кг/м <sup>3</sup> катализатора, сутки	—	1250	1970	—	до 4320	—	770—1000	—	
Охлаждающая поверхность в реакторе, м <sup>2</sup> /1000 м <sup>3</sup> превращенного газа в час	—	235	—	—	~30	—	50	—	

д. *Промышленные способы синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> в присутствии Fe-катализаторов*

Интенсивное исследование Fe-катализаторов привело к разработке высокопроизводительного процесса<sup>46, 94–99</sup>, осуществляемого различными технологическими способами (табл. 2). Самый ранний из них — в газовой фазе с использованием стационарных осажденных Fe-Cu-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) несоответствие расходного отношения Н<sub>2</sub>:СО 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 постоянных температуре и давлении в кинетической области, при рециркуляции переходит во внешнедиффузионную благодаря изменению концентрации СО и Н<sub>2</sub> в газе, его линейной скорости и гидродинамического режима<sup>35, 97, 100, 101</sup>. Затем при увеличении коэффициента рециркуляции больше 1 реакция переходит во внутреннедиффузионную область. При рециркуляции<sup>102, 103</sup> или увеличении линейной скорости исходного газа<sup>13</sup> производительность процесса повышается в 6–8 раз, и выход продуктов синтеза приближается к теоретическому. Над плавлеными катализаторами оптимальное расходное соотношение Н<sub>2</sub>:СО устанавливалось само собой при объемной скорости 100–50 000 час<sup>-1</sup> и коэффициенте рециркуляции 0–50<sup>102</sup>.

Лучший отвод тепла достигается в синтезе в псевдоожиженном 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)<sup>1, 46, 63, 104–107</sup>. Применяются плавленые и спеченные катализаторы с размером зерна 2–100 мк, активные без регенерации более 350 часов. Такой процесс осуществлен на заводе в Южной Африке. Осажденный катализатор 86,6Fe:5Cu:8Mg:0,4K<sub>2</sub>O в псевдоожиженном слое работал при более низкой температуре и давлении, но его активность, селективность и стабильность были меньше, чем у плавленых катализаторов<sup>63, 107</sup>. Катализаторы в псевдоожиженном 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 СО 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 (Н<sub>2</sub>:СО=1,95–2,5) и с применением циркуляции.

Значительный интерес для этого процесса представляют высокоактивные, селективные и стабильные азотированные катализаторы<sup>63</sup>. Синтез над ними идет при 260–275° и 15–25 атм с исходным газом

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

В синтезе в жидкой фазе применяют как стационарные<sup>108, 109</sup>, так и суспендированные в масле осажденные и плавленные Fe-катализаторы<sup>35, 104, 110—116</sup>. Средой служили фракции синтина 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 плавленные катализаторы (табл. 2) работали, однако, не

ТАБЛИЦА 3

Состав и характеристика продуктов промышленных процессов и ползуаводских испытаний по синтезу углеводородов из CO и  $\text{H}_2$  над Fe-катализаторами

Процесс	Синтез в газовой фазе со стационарным катализатором			Синтез в газовой фазе с псевдооживленным катализатором	Синтез в жидкой фазе с суспендированным катализатором		
	при атмосферном давлении	при среднем давлении			Осажденный Fe—Cu		
		I	II		Плавленный типа катализаторов синтеза NH <sub>3</sub>	Плавленный типа катализаторов синтеза NH <sub>3</sub>	I
Катализатор	Осажденный Fe—Cu		Плавленный типа катализаторов синтеза NH <sub>3</sub>	Плавленный типа катализаторов синтеза NH <sub>3</sub>	Осажденный Fe—Cu		
Ссылки на литературу	35	22, 35, 117—119	118, 120—123	46, 124	35, 112		

Выход вес. % от Σ CH <sub>2</sub>							
C <sub>1</sub>	5,1	4,5—8,1	8,9	13,4—15,8			
C <sub>2</sub>	7,1		7,8	12,2—12,3	6,2	1,7	1,6
C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>	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, %							
C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>	—	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	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							
Цетановое число	—	85	50	—		70	
Т. замерз., °С	—	—4	—24	—		—11	
Содержание кислородных соединений в воде реакции, %							
Кислоты	—	0,31—0,47	1,2—1,3	3,1—3,9		—	
Спирты	—	6,1—14,7	4,3—9,2	9,1—10,4		—	
Альдегиды	—	0,129	0,1—0,6			—	
Кетоны	—		0,6—2,2			—	



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 фазе<sup>112</sup>. Процесс отличается хорошим теплоотводом, высокой селективностью, гибкостью, равномерной нагрузкой катализатора, легкостью и простотой аппаратного оформления, высокой производительностью.

Процессы в стационарном слое Fe-катализатора с циркуляцией газа, а особенно в жидкой фазе с суспендированным 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 плавленными и спеченными катализаторами образуются значительные количества кислородсодержащих соединений, преимущественно спиртов<sup>11, 117—125</sup>. Бензины имеют значительно лучшие моторные характеристики, чем бензины, получаемые из  $CO$  и  $H_2$  на  $Co$ -катализаторах<sup>3, 11, 21, 118, 126</sup>. При добавке 0,5—1,5 мл/кг Р-9 или полимербензина, или после термической обработки в присутствии  $Al_2O_3$  получают товарные автобензины А-66 или А-70. Дизельное топливо, получаемое над Fe-катализаторами, высококачественно и может служить лишь компонентами высококачественных дизельных топлив<sup>126</sup>.

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 водородом<sup>46</sup>.

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

## 2. Окисные катализаторы

### а. Окислы металлов

Трудновосстанавливающиеся окислы:  $ThO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZnO$  и др. известны как промоторы Ni-,  $Co$ - и Fe-катализаторов синтеза углеводородов из  $CO$  и  $H_2$ . Пихлер и Цизеке<sup>139—142</sup> нашли, что при температурах ~450° и давлениях выше 100 атм на этих окислах протекает синтез

жидких и газообразных алифатических углеводородов преимущественно изостроения из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Активными оказались  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ <sup>139, 143, 144</sup>, а также смешанные катализаторы  $\text{ThO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ThO}_2\text{—ZnO}$ ;  $\text{ZnO—Al}_2\text{O}_3$ <sup>143</sup>. В их присутствии при 400—450° и 250 атм степень превращения  $\text{CO}$  составила 70—80°; суммарный выход углеводородов—105 г/нм<sup>3</sup>; из них жидких—до 57 г/нм<sup>3</sup>. При 30 атм степень превращения  $\text{CO}$  и выход продуктов были малы. С повышением температуры (выше 450°) усиливалось газообразование, а ниже 375° образовывались главным образом спирты. Когда к  $\text{ThO}_2$  или  $\text{ThO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  добавляли  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , кизельгур или железо, их активность заметно снижалась и усиливалось метанообразование<sup>143</sup>. 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  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  предложены катализаторы, состоящие из окислов  $\text{Al}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{U}$  и редких земель с добавкой  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или  $\text{Cu}$  и активные при давлениях выше 100 атм и температурах выше 350—400°<sup>145</sup>. Над окислами  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Mg}$ , промотированными 1—5%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , степень превращения  $\text{CO}$  при 30 атм и 400—470° составляла 87—92%; однако образовывались преимущественно газообразные углеводороды. Окислы  $\text{Ti}$  и  $\text{Sr}$ , а также легковосстанавливающиеся окислы металлов:  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdO}$  были неактивны<sup>146, 147</sup>. Катализаторы, приготовленные из бокситов пропиткой или сплавлением с поташом и бурой и содержащие  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , активны при 280°, 20 атм и объемной скорости 1250 час<sup>-1</sup> газа  $1\text{CO}:1\text{H}_2$ . Они работали более 120 часов без снижения активности, давая выход углеводородов  $\text{C}_2$  и выше до 110 г/нм<sup>3</sup><sup>148</sup>.

### 6. 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 силикатсодержащих минералов<sup>144</sup>. Двухокись кремния с 2%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$  или  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  после предварительной обработки активна при 350—450° и 20—40 атм<sup>146, 148</sup>. Степень превращения  $\text{CO}$  при объемной скорости 100—300 час<sup>-1</sup> газа  $1\text{CO}:1\text{H}_2$  составляла 80—95%. Получалось 110—130 г/нм<sup>3</sup> углеводородов; из них жидких—до 65 г/нм<sup>3</sup>. При температурах выше 450° получались более легкие жидкие продукты и много газа, а при 500°—в основном метан. Добавка небольших количеств  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оказывала, а добавка окислов  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Th}$  не оказывала промотирующего действия<sup>144</sup>. Природные силикатные минералы активны при 350—470°, давлениях выше 20 атм и объемной скорости смеси  $1\text{CO}:1\text{H}_2$ , равной 100—300 час<sup>-1</sup><sup>149—154</sup>. Щелочные добавки:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ , как правило, увеличивали активность и способствовали образованию более высокомолекулярных углеводородов. Минералы родонит ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Ca}$ )  $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , каолин  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ , монтмориллонит ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ )  $\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , нонтронит  $\text{H}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , микроклин  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  были практически неактивны. Минералы берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_3]_6$ , дюмортьерит  $\text{HBeAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{20}$ , сподумен  $(\text{Li}, \text{Na})\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , альбит  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  при высоких степенях превращения  $\text{CO}$  давали в основном метан. Жидкие углеводороды образовывались лишь в присутствии алмадина  $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ , диопсида  $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , актинолита  $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$ , жедрита, антофиллита  $(\text{Mg}, \text{Fe})_7$

$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ , талька  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ , биотита  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$  и кизельгура. Наибольшей активностью обладали тальк и кизельгур, дававшие 75 и 95 г/нм<sup>3</sup> жидких продуктов соответственно при общем выходе 130 и 140 г/нм<sup>3</sup>. 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:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и др., а также соли  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  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 СО и общий выход углеводородов. При дальнейшем увеличении содержания  $\text{K}_2\text{CO}_3$  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° происходило 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% СО в исходном газе. С ростом объемной скорости в интервале 100—1650 час<sup>-1</sup> 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 кизельгуровыми 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 СО и  $\text{H}_2$  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 двоянными 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 СО ни карбидов, ни карбониллов, но вызывают распад СО и способствуют ее конверсии водяным паром. Они не окисляются водой и углекислотой, но, возможно, в условиях синтеза реагируют с  $\text{CO}_2$  с образованием карбонатов. Восстановление СО 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 изостроения<sup>155</sup> окисные катализаторы не способны к прямой активации водорода, что приводит к повышению концентрации СНОН-групп наряду с СН<sub>2</sub>-группами на поверхности катализатора. Изосоединения образуются в результате каталитической дегидратационной конденсации, в которой участвуют гидроксилы при вторичных углеродных атомах с атомами водорода в углеводородных цепях.

## II. НАПРАВЛЕННЫЕ СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СО И Н<sub>2</sub>

Синтез углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> по Фишеру—Тропшу над катализаторами на основе Fe, Co и Ni протекает не селективно<sup>5</sup>. Поэтому большой интерес представляют направленные синтезы ценных химических продуктов на основе СО и Н<sub>2</sub>.

### 1. Синтез высокомолекулярных углеводородов

#### а. Рутениевые катализаторы

Еще в 1938 г. из смеси 1СО:2Н<sub>2</sub> при 180—200° и 100—800 атм над мелкодисперсным металлическим рутением получено 140—150 г/н.м<sup>3</sup> углеводородов, на 60—70% состоявших из твердого парафина<sup>156, 157</sup>. 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<sup>158—160</sup>. 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 жидких углеводородов получался из смеси 1СО:2Н<sub>2</sub>. 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 увеличивала селективность, по-видимому, вследствие образования определенной микроструктуры с диаметром пор 400—1000 Å и суммарной поверхностью 7—15 м<sup>2</sup>/г. Катализаторы, содержавшие 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 углеводов из СО и Н<sub>2</sub> может быть заменена двуокисью циркония или титана<sup>161</sup>. Такие катализаторы, предварительно восстановленные водородом при 400° в течение 12 часов, работали при 190° и атмосферном давлении, с выходами жидких углеводов 150—170 г/нм<sup>3</sup> исходного газа 1 СО:2 Н<sub>2</sub>. При давлении 10 атм над катализаторами состава 100 Со:6 ZrO<sub>2</sub> или TiO<sub>2</sub>:10 MgO:200 кизельгур первые 144 часа протекало восстановление СО, 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/нм<sup>3</sup>. Катализаторы проработали более 800 часов без потери активности<sup>162</sup>.

### в. Фосформолибденовые катализаторы

Твердые парафины получены из смеси СО:Н<sub>2</sub> от 10:1 до 1:5 при 125—350° и 450—500 атм в присутствии фосформолибденовых кислот Р<sub>2</sub>Мо<sub>х</sub>О<sub>у</sub>,  $x=20-24$  и  $y=31-60$  и их солей М<sub>у</sub>Р<sub>2</sub>Мо<sub>х</sub>О<sub>з</sub>, М — 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  $z=37-65$ <sup>163, 164</sup>. В качестве катализаторов были использованы кислоты Р<sub>2</sub>Мо<sub>22</sub>О<sub>39</sub>, Р<sub>2</sub>Мо<sub>21</sub>О<sub>47</sub>, Р<sub>2</sub>Мо<sub>22</sub>О<sub>48</sub> и их соли Ni<sub>2</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>(Мо<sub>2</sub>О<sub>5</sub>)<sub>11</sub>, Со<sub>3</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>(Мо<sub>2</sub>О<sub>5</sub>)<sub>11</sub>, Fe<sub>3</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>(Мо<sub>2</sub>О<sub>5</sub>)<sub>10</sub>, Cu<sub>3</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>(Мо<sub>2</sub>О<sub>4</sub>)<sub>12</sub> и Zn<sub>3</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>(Мо<sub>2</sub>О<sub>3</sub>)<sub>12</sub>. Катализатор, взятый в количестве 1,5—30%, предварительно восстанавливался в течение 17—19 часов при 400° водородом. Синтез проводили в разбавителях: циклогексане, метаноле, декагидро- и тетрагидронафталинах, ароматических углеводородах или циклогексаноне.

## 2. Синтез этилена

Этилен — ценное сырье для промышленности органического синтеза<sup>165</sup>. Поэтому делаются попытки его получения из СО и Н<sub>2</sub><sup>166—170</sup>. Впервые такой синтез осуществлен еще в 1908 г. Орловым при 95—100° и атмосферном давлении над Ni — Pd-катализатором<sup>171, 172</sup>. По новым патентным данным, этилен образовался над Fe-катализатором, промотированным 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<sup>-1</sup> циркулирующего газа (коэффициент циркуляции 0,5—5) СО:Н<sub>2</sub>=1:1—2. В зону реакции необходимо добавлять небольшие количества NH<sub>4</sub>F или NH<sub>4</sub>Cl, или другие соединения, способные в условиях реакции образовывать галоидоводород<sup>166</sup>. Предложены<sup>168</sup> еще следующие катализаторы: 1) ZnO+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавками MgO; причем Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть заменена окислами V, Nb, Ta, Mo, W, а ZnO — окислами Cd, Cu или Ag; 2) один из несколько 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, 0,13Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,64Co, 0,04K<sub>2</sub>O и 100Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при атмосферном давлении, 430° и объемной скорости 350 час<sup>-1</sup> получено 25 нл С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> и 2 нл

$\text{C}_2\text{H}_6$  на  $1 \text{ м}^3$  газа  $1 \text{ CO} : 1 \text{ H}_2$ . Катализатор 3%  $\text{CuO}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  активен при  $20\text{--}40 \text{ атм}$  и  $250^\circ$ <sup>169</sup>. Этилен образовывался также при пропускании газовых смесей  $1\text{--}3 \text{ CO} : 1 \text{ H}_2$  при  $350\text{--}550^\circ$ , атмосферном давлении и объемной скорости  $370\text{--}2500 \text{ час}^{-1}$  через медную трубку<sup>170</sup>.

### 3. Синтез спиртов

Еще в 1913 г. на Баденской анилиново-содовой фабрике было найдено, что в присутствии окисей  $\text{Co}$  и  $\text{Os}$ , нанесенных на асбест и активированных щелочами, из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  при  $300\text{--}400^\circ$  и  $100\text{--}200 \text{ атм}$  образовывалась смесь спиртов, альдегидов, кетонов и кислот с небольшой примесью углеводородов<sup>173</sup>. Фишер и Тропп осуществили «синтол»-процесс, идущий в присутствии окиси железа, промотированной щелочью, при  $400\text{--}450^\circ$  и  $100\text{--}150 \text{ атм}$ , с образованием из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  сложной смеси спиртов, альдегидов, кетонов и кислот<sup>174</sup>. Позднее при «синтол»-процессе над плавленным  $\text{Fe}$ -катализатором типа катализатора синтеза аммиака при  $190\text{--}220^\circ$  и  $20 \text{ атм}$  из смеси  $1 \text{ H}_2 : 1\text{--}1,3 \text{ CO}$  в Германии получали с выходом до  $170\text{--}180 \text{ г/нм}^3$  жидкого продукта, содержавшего 60—70% спиртов<sup>5, 175, 176</sup>. В продуктах, полученных на осажденных  $\text{Fe}\text{--}\text{Cu}$ -катализаторах при  $180\text{--}220^\circ$  и  $30 \text{ атм}$ , 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 соединений<sup>177</sup>. Спирты были первичные и с малой степенью разветвления.

Важным этапом в развитии синтеза спиртов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  была разработка цинкмедных и цинкхромовых катализаторов, в присутствии которых селективно образуется метиловый спирт<sup>178–181</sup>. Промышленный синтез метанола осуществлялся при  $300\text{--}325 \text{ атм}$ ,  $325\text{--}375^\circ$  и объемной скорости около  $10\,000 \text{ час}^{-1}$  циркулирующего газа  $1 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$ . При исходном газе со стехиометрическим соотношением  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  встречались трудности в регулировке температуры реакции. Снижение концентрации  $\text{CO}$  в циркулирующем газе до 5—6% значительно улучшило процесс<sup>182, 183</sup>. Оказалось возможным совместить синтез метанола с процессами деструктивной гидрогенизации в паровой и жидкой фазах и синтезом аммиака, что удешевило продукт реакции.

Синтез высших спиртов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  термодинамически более выгоден, чем синтез метанола<sup>5, 184</sup>. 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  $380\text{--}490^\circ$ ,  $150\text{--}250 \text{ атм}$  и объемной скорости  $2000\text{--}20\,000 \text{ час}^{-1}$  смеси  $\text{H}_2 : \text{CO} = 5\text{--}1 : 1$  (см.<sup>184</sup>). Содержание спиртов в продуктах реакции достигало 60%, причем преобладали метанол и первичный изобутанол<sup>184, 185</sup>. При более низких температурах в продукте реакции содержалось до 20% этанола. Селективные катализаторы синтеза этанола получены на основе металлов VIII группы<sup>186–191</sup>.

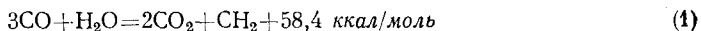
В присутствии плавленных  $\text{Fe}$ -катализаторов<sup>188–191</sup>, промотированных трудновосстанавливающимися окислами:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и щелочными добавками, при  $150\text{--}180^\circ$ ,  $200 \text{ атм}$  и объемной скорости  $300\text{--}2000 \text{ час}^{-1}$  газа  $1 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$  образовалось  $160\text{--}170 \text{ г/нм}^3$  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  $3 \text{ CO}_2 : 1 \text{ H}_2$  протекал при  $200\text{--}350 \text{ атм}$ ,  $335\text{--}370^\circ$  и объемной скорости  $10\,000\text{--}20\,000 \text{ час}^{-1}$  циркулирующего газа над плавленными Fe-катализаторами с добавкой оксидов  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  и др.<sup>190</sup>.

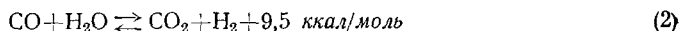
В качестве катализатора синтеза кислородсодержащих соединений из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  может служить природный минерал тальк с добавками алюмината бария и поташа<sup>149–154, 192</sup>. Продукт реакции при  $430^\circ$ ,  $30 \text{ атм}$  и объемной скорости  $500 \text{ час}^{-1}$  газа  $1 \text{ CO} : 1 \text{ H}_2$  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 $\text{CO}$ И $\text{H}_2\text{O}$ ПО КЕЛЬБЕЛЮ — ЭНГЕЛЬГАРДТУ

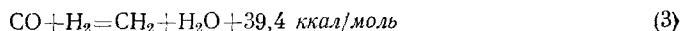
Синтез углеводородов из окиси углерода и водяного пара, открытый Кельбелем и Энгельгардтом в связи с изучением механизма синтеза Фишера — Тропша в присутствии Fe-катализаторов<sup>35, 70, 193</sup>, протекает по суммарному уравнению:



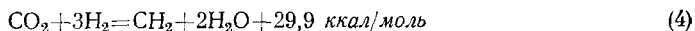
Это открытие стало осуществимым после того, как было экспериментально установлено, что образование  $\text{CO}_2$  обязано вторичной реакции водяного газа<sup>87, 88</sup>:



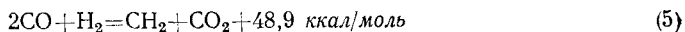
Вода образуется в результате первичной реакции восстановления окиси углерода:



При рассмотрении термодинамики реакций восстановления двуокиси углерода в высшие углеводороды<sup>194–196</sup>:



синтеза Фишера — Тропша с выделением воды (3) или  $\text{CO}_2$ :



и взаимодействия  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  по реакции (1) было найдено, что условия для реакции образования углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (1) при  $200\text{--}250^\circ$  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  $\sim 500^\circ$ .

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<sup>113, 197–202</sup>. Оптимальные условия синтеза углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  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 H<sub>2</sub>O

Условия	Катализатор на основе				
	Fe		Co	Ni	Ru
	стаационарный слой	жидкофазный синтез			
Температура, °C	220—240	240—280	200—240	190—205	160—199
Давление, атм	1—100	15—20	1—10	2,5	50—110
Объемная скорость исходной парогазовой смеси, час <sup>-1</sup>	10—100	—	10—50	—	16—48
Исходное соотношение CO : H <sub>2</sub> 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 <sup>3</sup> CO					
C <sub>1</sub>	4—12	} 22	2—4	25,0 **	} 2,8—4,4
C <sub>2</sub>	11—14			0,3	
C <sub>3</sub> и выше	140—190	160	} 204	74,7	66—142
Всего углеводородов	160—210	182	206—208	100	70—145

\* Продолжительности 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 трудновосстанавливающихся окислов препятствует углеобразованию<sup>194–196</sup>. 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<sup>195, 203, 204</sup>. Увеличение объемной скорости при атмосферном давлении приводит к ослаблению побочных процессов и к уменьшению общего выхода жидких углеводородов. Найдено, что в общем максимальная объемная скорость, выраженная в час<sup>-1</sup>, 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 : H<sub>2</sub>O в газовой смеси для получения углеводородов 3 : 1, а для синтеза кислородсодержащих соединений — 2 : 1. Избыток CO приводит к усилению коксообразования, особенно при атмосферном давлении<sup>203</sup>, а избыток паров воды — к окислению и дезактивации катализаторов<sup>195, 203, 205, 206</sup>. Наиболее легко окисляются Fe-катализаторы, и для них соотношение CO : H<sub>2</sub>O должно быть не ниже 2 : 1. Стабильность катализаторов повышается при их обработке смесью 3 CO : 1 H<sub>2</sub> при температуре 220°, Co — при 200° и объемной скорости



80 час<sup>-1</sup>, или аммиаком при 200° и объемной скорости 300 час<sup>-1</sup> 206. 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 СО:1 Н<sub>2</sub>О не влияет на насыщенность продуктов реакции 203. Повышение давления до 100 атм способствовало образованию ~30% кислородсодержащих соединений, в основном спиртов. В присутствии Ru-катализаторов 209, как и при синтезе Пихлера 156, 157, образуются твердые парафиновые углеводороды со средним молекулярным весом 500—7000. Сырьем для синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>О 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 С<sub>3</sub> и выше в сутки на 1 м<sup>3</sup> реакционного пространства 113. 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 СО и Н<sub>2</sub>О представляет собой совокупность последовательно протекающих с большой скоростью реакций водяного газа (2) и восстановления СО (3). Для Fe-, Co- и Ni-катализаторов с увеличением времени контакта в продуктах реакции содержание СО<sub>2</sub> и углеводородов растет, а СО и Н<sub>2</sub>О непрерывно снижается. Содержание Н<sub>2</sub> проходит через максимум, который уменьшается с ростом давления и возрастает с увеличением отношения Н<sub>2</sub>О:СО. В области высоких парциальных давлений СО и Н<sub>2</sub>О скорость образования водорода по (2):

$$r_1 = k_1 P_{\text{CO}}^a P_{\text{H}_2\text{O}}^b \quad (8)$$

превалирует над скоростью его вступления в реакцию по (3)

$$r_2 = k_2 P_{\text{CO}}^c P_{\text{H}_2}^d \quad (9)$$

С уменьшением парциальных давлений СО и Н<sub>2</sub>О скорость образования Н<sub>2</sub> 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 СО и Н<sub>2</sub>О

Катализатор	Общее давление, атм	Реакция СО+Н <sub>2</sub> О=Н <sub>2</sub> +СО <sub>2</sub>		Реакция СО+Н <sub>2</sub> =СН <sub>4</sub> +Н <sub>2</sub> О	
		$r_1 = k_1 P_{\text{CO}}^a P_{\text{H}_2\text{O}}^b$		$r_2 = k_2 P_{\text{CO}}^c P_{\text{H}_2}^d$	
		a	b	c	d
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 СО и Н<sub>2</sub>О  $r_2$  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 СО и Н<sub>2</sub> и СО и Н<sub>2</sub>О 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 СО и Н<sub>2</sub>О содержится больше олефинов и кислородсодержащих соединений. Температура синтеза из СО и Н<sub>2</sub>О на  $\sim 30^\circ$  выше, чем в синтезе по Фишеру — Тропшу. Существенным преимуществом синтеза углеводородов и кислородсодержащих соединений из СО и Н<sub>2</sub>О является незначительное метанообразование и возможность использования дешевых технических и отходящих газов производств с небольшим содержанием СО 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. Эйдуc, Усп. химии, **19**, 32 (1950).
2. Я. Т. Эйдуc, 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. P. H. 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. 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. Kölbel, R. Langheim, Пат. ФРГ 942022 (1956); РЖХим., **1958**, 50908; Ам. пат. 2761847 (1956); РЖХим., **1959**, 31997.
30. J. F. Black, K. K. Kearby, Канад. пат. 518485 (1955); РЖХим., **1957**, 78105.
31. Англ. пат. 711459 (1954); РЖХим., **1956**, 33518.
32. D. R. McAdams, F. J. Buchmann, Ам. пат. 2686195 (1954); РЖХим., **1956**, 20269.
33. Англ. пат. 710339 (1954); РЖХим., **1956**, 44319.
34. F. J. Buchmann, W. J. Mattok, Ам. пат. 2735862 (1956); РЖХим., **1957**, 44280.
35. H. Kölbel, 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. Kölbel, E. Ruschenburg, Пат. ФРГ 859302 (1956); РЖХим., **1958**, 47391.
38. А. А. Фальковская, И. Б. Рапопорт, Труды ВНИИГ, **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. Шекин, 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. Royen, 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. McCartney, B. Seligman, W. K. Hall, R. B. Anderson, J. Phys. and Colloid. Chem., **54**, 505 (1950).
53. H. Kölbel, 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. Bruhauer, *J. Chem. Phys.*, **19**, 303 (1951).
57. Б. П. Вайнштейн, И. Б. Рапопорт, Е. А. Плохинская, *Химия и технол. топлив и масел*, **3**, № 6, 65 (1958).
58. K. Mitroja, *Przem. Chem.*, **11**, 439 (1955).
59. И. Б. Рапопорт, В. Н. Кулаков, *ДАН*, **123**, 887 (1958).
60. И. Б. Рапопорт, 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. Tarr, 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. Zohlbrog, *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. Juza, 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, Ван-Шань-юнь, Кэсюэ Тунбао, **1955**, № 10, 55, *РЖХим.*, **1957**, 78045.
83. E. T. Laung, *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); те же и И. В. Калечиц, *Труды Ин-та нефти АН СССР*, **1**, 306 (1950).
88. И. Б. Рапопорт, 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. Kearby, *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. Traut, *Brennst.-Chem.*, **33**, 21 (1952); *Erdöl u. Kohle*, **5**, 10 (1952); *Chem.-Ing.-Techn.*, **24**, 181, 237 (1952).

95. Н. Грамм, В сб. 5-ый Международный нефтяной конгресс, 1959, т. 3, Гостоптехиздат, стр. 133.
96. C. C. 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. Marundar, 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. Kölbl, P. Ackermann, Chem.-Ing.-Techn., 28, 381 (1956).
112. H. Kölbl, P. Ackermann, В сб. IV Международный нефтяной конгресс. Химическая переработка нефти и газа, т. 5, М., Гостоптехиздат, 1956, стр. 265.
113. H. Kölbl, 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. Brunn, C. O. Hank, 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. Ицксон, 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. Niyogi, Indian Constr. News, 5, № 12, 51 (1956).
128. P. Pirsher, Freiburger 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); С. А., 52, 7688 (1958); РЖХим., 1961, 11130.
136. Англ. пат. 808956 (1959); С. А., 53, 8593 (1959).
137. Англ. пат. 727833 (1955); РЖХим., 1957, 20507.
138. E. T. Laung, 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. Traeger, 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, ОХН, **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. Грожан, 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. «Укринипроект», 1961, вып. 4, 167.
155. Я. Т. Эйдуc, 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. Buffleb, Там же, **21**, 257, 273, 285 (1940).
158. A. Guyer, P. Guyer, F. Schneider, H. R. Marfurt, J. Jutz, Helv. chim. acta, **38**, 798, 971 (1955).
159. P. Guyer, D. Thomas, A. Guyer, Там же, **42**, 481 (1959).
160. H. Kōlbel, K. K. Bhattacharyya, Lieb. Ann., **618**, 67 (1958).
161. Я. Т. Эйдуc, Т. Ф. Буланова, Н. С. Сергеева, ДАН, **147**, 1105 (1962), авт. свид. 150102 (1954), Бюллет. изобр. № 48 (1962).
162. Я. Т. Эйдуc, Т. Ф. Буланова, Авт. свид. 149762 (1958), Бюллет. 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. Рапопорт, В кн. 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. Cryder, 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. Ниязов, 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. «Укрниипроект», 1960, вып. 1, 86.
193. H. Kölbl, F. Engelhardt, Erdöl u. Kohle, 3, 529 (1950).
194. H. Kölbl, F. Engelhardt, Brennst.-Chem., 32, 150 (1951); 33, 13 (1952); 42, 65 (1961).
195. H. Kölbl, P. Ackermann, F. Engelhardt, Erdöl u. Kohle, 5, 1 (1952), 9, 225, 303 (1956).
196. H. Kölbl, F. Engelhardt, Angew. Chem., 64, 54, 167 (1952).
197. Австрал. пат. 159169 (1954); РЖХим., 1956, 40764.
198. Англ. пат. 733792 (1955); РЖХим., 1958, 48194.
199. J. C. Dart, S. D. Sumerford, Канад. пат. 518486 (1955); РЖХим., 1958, 48193.
200. H. Kölbl, F. Engelhardt, Швейц. пат. 314910 (1956); РЖХим., 1959, 21047.
201. Kölbl, E. Vorwerk, Пат. ФРГ 1034146 (1958); РЖХим., 1959, 83643.
202. H. Kölbl, F. Engelhardt, Пат. ФРГ 930685 (1955); РЖХим., 1956, 69481.
203. H. Kölbl, 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. H. Kölbl, J. Kuschel, H. Hammer, Litb. Ann., 632, 8 (1960).
208. H. Kölbl, H. Hammer, Ztschr. Elektrochem., 64, 224 (1960).
209. H. Kölbl, K. K. Bhattacharyya, Lieb. Ann., 618, 67 (1958).
210. H. Kölbl, Chem.-Ing.-Techn., 29, 505 (1957); Stahl u. Eisen, 78, 1165 (1958).
211. H. Kölbl, F. Engelhardt, H. Hammer, Brennst.-Chem., 42, 65 (1961).
212. H. Kölbl, J. Gaube, Erdöl u. Kohle, 14, 263 (1961).
213. H. Kölbl, J. Gaube, 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