

УДК 542.971.3+621.039.83

ХИМИЯ

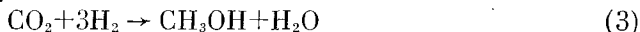
Ю. Б. КАГАН, Л. Г. ЛИБЕРОВ, Е. В. СЛИВИНСКИЙ, С. М. ЛОКТЕВ,
Г. И. ЛИН, А. Я. РОЗОВСКИЙ, член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ

О МЕХАНИЗМЕ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА ИЗ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Согласно общепринятой точке зрения (¹, ²), каталитический синтез метанола из двуокиси углерода и водорода протекает через промежуточное образование окиси углерода:



Однако экспериментальные наблюдения, послужившие основой для выдвижения схемы механизма (1) — (2), неоднозначны и могут также интерпретироваться в рамках предположения о синтезе метанола непосредственно из двуокиси углерода:



с учетом протекания реакции (1) в прямом и обратном направлениях.

В связи с изложенным нами был изучен механизм синтеза метанола из двуокиси углерода и водорода на медно-цинк-алюминиевом окисном катализаторе СМ-1 (²) с применением меченой окиси углерода ¹⁴CO. Радиоактивную окись углерода получали восстановлением двуокиси углерода ¹⁴CO₂ металлическим цинком. Синтез метанола проводили в циркуляционной установке высокого давления при давлении 50 атм и температурах 180 и 248° С.

Условия и основные показатели опытов приведены в табл. 1. Характеристика распределения радиоактивности в продуктах реакции представлена в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, в ходе реакции происходит уменьшение концентрации двуокиси углерода, а концентрации окиси углерода и метанола возрастают. Поскольку в условиях опытов можно пренебречь разложением метанола (основная часть образующегося метанола удаляется из циркуляционного контура), из этих данных следует, что в условиях опытов должна протекать реакция (1) гидрирования двуокиси углерода до окиси углерода.

Из углеродсодержащих продуктов в реакционной смеси найдены CO, CO₂, метанол. Метан, спирты C₂ и выше и другие возможные продукты отсутствовали. Окись углерода после реакции в обоих опытах сохранила ²/₃ первоначальной радиоактивности. Утраченная окисью углерода радиоактивность распределилась между двуокисью углерода (~80%) и метанолом. Сходимость балансов суммарной радиоактивности в обоих опытах удовлетворительная (см. табл. 2).

Удельная радиоактивность окиси углерода после реакции снижается как в результате перехода метки, так и за счет разбавления нерадиоактивной окисью углерода, образующейся по реакции (1). Двуокись углерода и метанол приобретают метку. Однако их удельная радиоактивность в конце опытов остается существенно ниже удельной радиоактивности окиси углерода.

Для интерпретации полученных результатов отметим, что метанол, образующийся по реакции (2), должен обладать удельной радиоактивностью,

равной удельной радиоактивности окиси углерода. Если же метанол образуется непосредственно из двуокиси углерода по реакции (3), минуя промежуточное образование окиси углерода, то его удельная радиоактивность должна быть равна удельной радиоактивности двуокиси углерода. В усло-

Таблица 1

Условия и основные показатели опытов	Опыт № 1	Опыт № 2
Температура, °С	180	218
Объемная скорость циркулирующего газа, час ⁻¹	12 500	90 000
Продолжительность опыта, мин.	180	75
Давление, ати		
в начале опыта	53	59
в конце опыта	44	44
Контракция, %	17	26
Состав газовой смеси (об.%)		
в начале опыта		
СО	1,2	1,1
СО ₂	22	19
Н ₂	73	74
N ₂	4,5	6
в конце опыта		
СО	2,1	1,9
СО ₂	18	17
Н ₂	75	73
N ₂	5,4	8,2
Получено метанола, г	2,8	2,9
Степень превращения СО ₂ , %	31	32

виях проведенных опытов радиоактивность двуокиси углерода в ходе опыта непрерывно возрастает, причем экспериментально измеряемая удельная радиоактивность соответствует ее значению в момент отбора пробы. Измеряемая удельная радиоактивность метанола, напротив, является интегральной величиной, осредненной по всему времени реакции. Поэтому для случая синтеза метанола непосредственно из двуокиси углерода измеряемая удельная радиоактивность метанола должна соответствовать средней за опыт удельной радиоактивности двуокиси углерода.

Данные табл. 2 показывают, что удельная активность окиси углерода более чем на порядок величины превышает удельную активность метанола. Отсюда

следует, что реакция (2) в условиях опытов не протекает, т. е. окись углерода не является промежуточным продуктом при гидрировании двуокиси углерода до метанола.

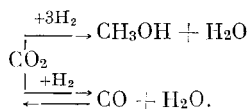
Из приведенных данных также следует, что удельные радиоактивности метанола в обоих опытах соответствуют средним удельным радиоактивностям двуокиси углерода за период опыта (см. табл. 2). Этот результат является дополнительным доказательством протекания реакции (3) непосредственного синтеза метанола из двуокиси углерода без образования окиси углерода в качестве промежуточного продукта.

Таблица 2

Распределение радиоактивности в продуктах опытов

Компоненты реакционной смеси	Количество, л		Радиоактивность			
	начальное	конечное	удельная, имп/мин·мг ВаСО ₃		общая, имп/мин·10 ⁻⁵	
			начальная	конечная	начальная	конечная
Опыт № 1, 180°						
СО	0,38	0,55	406±4	189±4	13,5	9,1
СО ₂	6,8	4,6	0	9±1	0	3,8
СН ₃ ОН	0	2,8(г)	0	5±0,5	0	0,9
Итого					13,5	13,8
Опыт № 2, 218°						
СО	0,39	0,55	406±4	194±4	13,8	8,4
СО ₂	6,6	4,3	0	11±1	0	4,2
СН ₃ ОН	0	2,9(г)	0	7±0,5	0	1,3
Итого					13,8	13,9

На основании полученных результатов схема реакций, протекающих при синтезе метанола из двуокиси углерода и водорода, может быть представлена в виде



Наличие реакции превращения CO в CO₂, обратной реакции (1), доказывается переходом метки из окиси углерода в двуокись углерода (поскольку передача метки через метанол исключена).

Таким образом, протекание всех приведенных на схеме реакций (как и отсутствие прямого превращения окиси углерода в метанол) доказано экспериментально; в условиях синтеза имеет место непосредственное превращение двуокиси углерода в метанол.

Аналогичные выводы следуют из проведенного нами кинетического исследования.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. H. Boomer, P. E. Morris, J. Am. Chem. Soc., v. 54, 407 (1932); Б. Н. Долгов, М. Н. Карпинский, Хим. тверд. топлива, т. 4, 69 (1933); V. N. Ipatieff, G. C. Monroe, J. Am. Chem. Soc., v. 67, 2168 (1945); М. Г. Розенфельд, М. Т. Русов. В сб.: Катализ и катализаторы, Киев, т. 9, 1972, стр. 59. ² М. М. Караванов, А. П. Мастеров, Производство метанола, 1973.