

УДК 547.313 : 542.941

**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ФИШЕРА — ТРОПША И РЕАКЦИИ
ИНИЦИИРОВАННОЙ ГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ
ПО РАДИОХИМИЧЕСКИМ И КИНЕТИЧЕСКИМ ДАННЫМ**

Я. Т. Эйдус

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	824
II. Гипотеза о промежуточном образовании спиртов в реакции Фишера — Тропша	825
III. Начало образования и рост углеродных цепей	828
1. Радиохимические исследования реакции образования углеводородов из CO и H ₂ при помощи меченых спиртов	828
2. Радиохимические исследования реакции образования углеводородов из CO и H ₂ при помощи меченых олефинов	831
3. Радиохимические исследования реакции образования углеводородов из CO и H ₂ при помощи меченого кетена	833
4. Радиохимические исследования реакции гидрополимеризации этилена при помощи меченой CO	835
IV. Деструкция углеродных цепей	839
V. Инициированные гетерогенно-катализитические реакции	840
VI. Гидроконденсация окиси углерода с циклическими углеводородами	841

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие принято обсуждать механизм реакции образования углеводородов и их производных из CO и H₂ по Фишеру — Тропшу^{1—4} в связи с механизмом реакции гидрополимеризации олефинов под действием малых количеств CO в присутствии H₂^{5,6}. Это относится в основном к процессам на Со-катализаторах, поскольку только на них идет гидрополимеризация олефинов^{7—9}. Эта группа реакций на основе CO представляет общий интерес для теории гетерогенного катализа, так как в этой области получены данные, свидетельствующие о существовании плоских цепей и о важной роли промежуточных поверхностных соединений радикального характера в некоторых гетерогенных катализитических реакциях. Поэтому целесообразно объединить рассмотрение механизма реакции гидрополимеризации олефинов с обсуждением новых данных, полученных в области механизма реакции Фишера — Тропша, тем более что их объединяет ряд общих нерешенных или частично решенных теоретических вопросов.

К основным более или менее решенным вопросам в механизме реакции Фишера — Тропша можно прежде всего отнести карбидную гипотезу¹⁰ и неокарбидную теорию Ридиела — Крексфорда^{11—13}, согласно которым объемные или, соответственно, поверхностные карбиды, образовавшиеся из CO и металла катализатора, являются промежуточными образованиями. Эти взгляды подверглись справедливой критике еще в 40-х годах^{14—18}. Из более новых, опровергающих эти гипотезы данных можно отметить результаты работ Рогинского и сотрудников¹⁹ об обмене карбидов, меченых C¹⁴, с окисью углерода на Со-катализаторе и индийских авторов²⁰, показавших, что в нормальных условиях реакции

синтеза углеводородов на Со-катализаторе СО находится на поверхности преимущественно как хемосорбированный газ и не фиксируется в значительной степени в виде карбидов; однократной откачкой в вакуме при 200° можно освободить от СО $\frac{3}{4}$ поверхности.

Другая отвергнутая проблема — гипотеза^{11–13} о «гигантской» молекуле, образующейся полимеризацией метиленовых радикалов и под действием атомарного водорода подвергающейся гидрокрекингу в когнечные продукты. Обоснованный²¹ отказ от этой гипотезы, однако, сыграл и некоторую отрицательную роль, вызвав недооценку процессов деструкции при реакции и роли углеводородных радикалов в образовании цепей.

К наиболее важным, непрерывно обсуждающимся теоретическим вопросам, которые связаны с механизмом обеих рассматриваемых реакций, можно отнести: 1) роль кислородных соединений как промежуточных; 2) роль гетерогенных углеводородных и кислородсодержащих радикалов в начале образования и в процессе роста цепей; 3) химизм образования С—С-связей между звенями цепей — выбор между полимеризационной и конденсационной схемами и 4) роль процессов деструкции в образовании конечных продуктов реакции.

II. ГИПОТЕЗА О ПРОМЕЖУТОЧНОМ ОБРАЗОВАНИИ СПИРТОВ В РЕАКЦИИ ФИШЕРА — ТРОПША

Гипотезы о промежуточном образовании спиртов в реакции Фишера — Тропша главным образом придерживаются американские (Сторч, Эмметт) и английские (Гибсон) исследователи, которые широко изучали реакции спиртов в условиях синтеза углеводородов из СО и Н₂. Поскольку вначале предполагали²², что на поверхности катализатора из СО и Н₂ образуется метиловый спирт, превращения этого спирта исследовали в первую очередь. Отправным пунктом послужили результаты нашей работы²³, согласно которым скорость образования углеводородов из метилового спирта в присутствии катализатора Со—ThO₂ на кизельгуре при 200° меньше, чем при реакции из СО и Н₂, и что образованию углеводородов из этого спирта предшествует его разложение на СО и 2Н₂. Эти результаты, по мнению Сторча и сотрудников²⁴, не обязательно означают, что метиловый спирт разлагается; авторы считали возможным образование из него первичного комплекса на катализаторе. Вскоре Куммер и Эмметт²⁵ пришли к такому же выводу в отношении превращения метилового спирта на Fe-катализаторе на основании своих радиохимических исследований. Однако наши результаты были подтверждены Гибсоном с сотрудниками²⁶, которые отметили, что первичная реакция в присутствии Со-катализатора — разложение метилового спирта на СО и 2Н₂, из которых во вторичной реакции образуются углеводороды. Эти противоречия побудили Дерби и Кэмбелла²⁷ детально исследовать превращения метилового спирта на катализаторе 100Со : 6ThO₂ : 3MgO : 200 кизельгура в разных точках вдоль его слоя. Оказалось, что при 192° метиловый спирт вступил в реакцию на 53%, из них только 1% перешел в продукты синтеза. Аналогичные результаты получены для широкого диапазона температур (163—210°). Реакция была первого порядка по спирту, тормозилась окисью углерода, и при учете побочной реакции образования метана из СО и Н₂ выяснилось, что добавка Н₂ мало влияет на кинетику, которая подчиняется уравнению:

$$-\frac{dp_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} = k \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{1 + bp_{\text{CO}}}$$

Водород адсорбируется слабее метилового спирта; возможно, что его адсорбция протекает на иных центрах. Стадией, лимитирующей скорость процесса, могла быть либо адсорбция спирта, идущая слабее, чем адсорбция CO, либо разложение адсорбированного метилового спирта. Был сделан вывод, что метиловый спирт включается в продукты синтеза не непосредственно, а предварительно разлагаясь на CO и H₂, в согласии с результатами^{23, 26}:

На основании данных о превращениях метилового и этилового спиртов и муравьиной кислоты на Co—ThO₂ кизельгур-катализаторе Эйдус²³ высказал предположение, что при неполном каталитическом восстановлении CO водородом образованию метиленового радикала предшествует возникновение оксиметиленового радикала на поверхности. Позднее было показано²⁸, что при последовательной адсорбции CO и H₂ на катализаторе этого типа образуется комплекс CH₂O. Отсутствие прямого превращения метилового спирта в углеводороды на Co-катализаторе было объяснено²⁷ тем, что неактивный в реакции синтеза углеводородов адсорбционный комплекс метилового спирта изомерен активному оксиметилену и медленно в него превращается; это является причиной слишком малой концентрации оксиметиленовых радикалов, образующихся из метилового спирта:



С учетом данных работы²⁹ был сделан вывод²⁷ о том, что реакции метанола протекают различным образом на Co- и Fe-катализаторах. Эмметт с сотрудниками³⁰ нашли, что при добавлении 1,4% метилового спирта, меченного C¹⁴, к исходной смеси CO : H₂ в присутствии Fe-катализатора при 240° и 1—7,8 atm, со спирта может начаться рост цепей углеводородов; в небольшой степени спирт может включаться в рост цепи. Аналогичные результаты получены с формальдегидом, который, однако, быстро и полностью разлагается на поверхности катализатора с образованием CO и CO₂, имеющих радиоактивность (РА), равную РА исходного формальдегида. Молярная РА конечных продуктов реакции линейно возрастает с ростом числа атомов углерода в молекуле (C-числа). Добавка 1,4% CO₂, меченного C¹⁴, к исходной смеси CO и H₂ показала, что при атмосферном давлении и одинаковых прочих условиях CO₂ мало превращается в CO или углеводороды, очевидно, вследствие незначительной скорости реакции водяного газа.

Авторы³⁰ пришли к выводу, что ни метиловый спирт, ни формальдегид при адсорбции не образуют комплекса, идентичного первичному комплексу, с которого начинается рост углеродной цепи при синтезе углеводородов из CO и H₂.

В качестве одного из доказательств промежуточного образования спиртов в синтезе соединений из CO и H₂ приводится сходство строения спиртов и углеводородов при синильном процессе на Fe-катализаторе (см.²⁴, стр. 474), а также сходные кривые распределения разветвленных спиртов и углеводородов по C-числу, образующихся на этом катализаторе³¹. Вайткамп³¹ считает, что образование спиртов и углеводородов на Fe-катализаторах идет по одному механизму с первичным образованием как спиртов, так и олефинов, причем спирты не дегидратируются и не являются предшественниками олефинов.

Исследования по корреляции скоростей разложения спиртов в смесях с CO и H₂ со скоростями их образования из CO и H₂ на Co-катализаторах провели Гибсон с сотрудниками^{26, 32, 33}. В обычных условиях синтеза (190°, 10 atm) из смеси CO : 2H₂ на стандартном катализаторе

(100 Co : 5ThO₂ : 8MgO : 200 кизельгур) конечный продукт содержит всего 1% спиртов и жирных кислот. Однако, если снизить температуру реакции и уменьшить время контакта, содержание нормальных первичных спиртов можно повысить до 60%. Эти результаты также принимаются за доказательство промежуточного образования спиртов. Обогащенный спиртами продукт реакции, синтезированный при 10 atm, 160—170° (37,5 г/м³ смеси CO : 2H₂) при конверсии 10—20%, был исследован²⁶ в отношении распределения спиртов по C-числу. Распределение сопоставлялось с относительной устойчивостью первичных спиртов нормального строения в условиях синтеза в смеси с H₂ или CO + H₂. Был сделан вывод о непосредственном переходе этилового и высших первичных спиртов в углеводородные продукты без промежуточного разложения с образованием CO. Несколько иные результаты были получены²³ для этилового спирта, который разлагался на катализаторе Co—ThO₂—кизельгур при 200° с образованием газа состава: 48,3% H₂, 27,7 CH₄; 9,6% CO, 9,0% C₂H₆, 2,9% непредельных углеводородов и 2,5% CO₂. Предполагалось, что первоначально образуется ацетальдегид, разлагающийся далее на CH₄ и CO. Во вторичной реакции из CO и H₂ образуются углеводороды с выходом 6%. По данным³², этанол оказался наиболее устойчивым из исследованных спиртов в условиях реакции; при 150° он превращается в насыщенные газообразные углеводороды и воду; при 185° из него образуются газы с содержанием 9% CO и жидкые углеводороды, выход которых, однако, был на 21% (от вошедшего в реакцию этилового спирта) больше, чем мог получиться при нормальном синтезе из CO и H₂. По-видимому, спирт дегидратируется в этилен, который вступает с CO и H₂ в реакцию гидрополимеризации^{5, 6}. Гомологи этилового спирта разлагались в смеси с CO + H₂ при 150° со скоростью, сравнимой со скоростью синтеза из CO и H₂. Основной реакцией была дегидратация. В соответствии со стабильностью этиловый спирт получался при синтезе из CO и H₂ с относительно большими выходами: 8,6% от всех жидких продуктов и более 50% от всех спиртов в водном слое. Понижение температуры реакции и повышение давления и объемной скорости исходного газа способствовали уменьшению скорости разложения спиртов и одновременно увеличению их содержания в продукте синтеза из CO и H₂. Выход спиртов увеличивался также при понижении степени конверсии исходной смеси и увеличении отношения в ней CO : H₂. Понижение температуры реакции и отношения CO : H₂ и повышение степени конверсии CO и активности катализатора способствовали увеличению среднего молекулярного веса конечного продукта. При небольшой конверсии порядка 20—30% повышение давления от 1 до 11 atm приводит к понижению, а при конверсии выше 50% — к повышению среднего молекулярного веса³³. Спирты не образуются из олефинов по схеме оккосинтеза через альдегиды, а, вероятнее всего, непосредственно из CO и H₂ по механизму ступенчатого роста углеродной цепи на катализаторе^{34—38}. Наиболее вероятно³² ступенчатое присоединение метиленовых радикалов к концу растущей цепи, оканчивающейся оксиметиленовой группой²³. Цепи десорбируются водородом с образованием насыщенных спиртов. Если десорбция не зависит от C-числа и определенная доля (α) цепей с любым C-числом десорбируется перед дальнейшим ростом, кривая распределения C-числа для спиртов, образующихся в начале реакции, выразится формулой:

$$Y_n = K \cdot \alpha (1 - \alpha)^{n-1}$$

где Y_n — молярное количество спирта с C-числом, равным n; K — константа. С поправкой на стабильность расчетная кривая совпадает с

опытной, причем максимум приходится, в согласии с опытными данными, на этиловый спирт.

При сравнении кривых распределения спиртов по С-числу с кривой распределения углеводородов, полученных на Со-катализаторе Мартином³⁹ в обычных условиях, выявились расхождения. На кривой выхода углеводородов в отличие от кривой выхода спиртов с максимумом в C_2 в области C_2-C_5 наблюдался минимум. Это различие могло бы противоречить гипотезе о промежуточном образовании спиртов. Было высказано предположение, что при синтезе этиловый спирт дегидратируется в этилен, который далее вступает в реакции гидроконденсации с CO⁴⁰ и гидрополимеризации^{5, 6}. Поскольку эти реакции замедляются при переходе от этилена к пропилену и бутиленам^{41, 42}, максимум на кривой должен сдвигаться в сторону C_5 . Не исключено, что этиловый спирт реагирует с CO и H₂ без разложения, как это происходит на Fe-катализаторе^{25, 29}.

Результаты корреляции скоростей образования и разложения спиртов и влияние на скорости условий процесса согласно^{32, 33} подтверждают гипотезу о промежуточном образовании спиртов, хотя возможно, что наряду с ними первичными продуктами являются и олефины. Механизм реакции частично меняется от условий: если они благоприятны для синтеза углеводородов, в образовании цепей участвуют метиленовые радикалы, в которые переходят оксиметиленовые радикалы, неустойчивые в этих условиях; если же они благоприятны для синтеза спиртов, возрастают устойчивость и концентрация оксиметиленовых радикалов, и они играют преобладающую роль в росте цепей. Допускается возможность укорачивания углеродных цепей в результате вторичных реакций гидрокрекинга.

По мнению Гибсона³², результаты работы⁵ указывают на то, что рост углеводородных цепей начинается лишь в присутствии радикалов, содержащих кислород, так как этилен и водород превращаются только в этан, а добавка менее 1% CO приводит к образованию высших углеводородов. Значительные выходы углеводородов с нечетным С-числом свидетельствуют о диссоциации молекулы этилена на два метиленовых радикала.

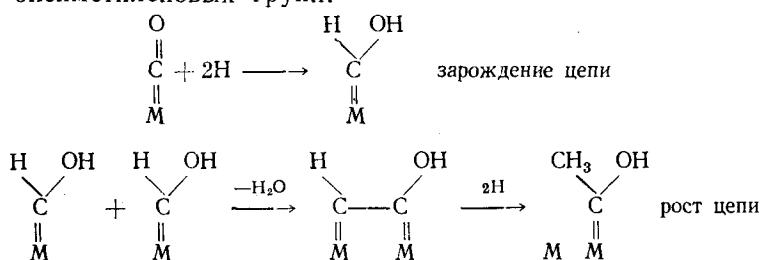
III. НАЧАЛО ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТ УГЛЕРОДНЫХ ЦЕПЕЙ

1. Радиохимические исследования реакции образования углеводородов из CO и H₂ при помощи меченых спиртов

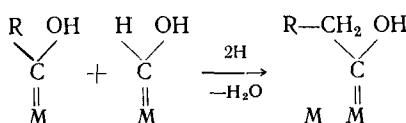
Важные радиохимические исследования в области механизма реакции Фишера-Тропша провели Эмметт с сотрудниками. Были исследованы реакции исходных газовых смесей с добавками спиртов, меченых C¹⁴. Сначала была проведена реакция на Fe-катализаторе, промотированном окислами Al, Zn, и Th, при атмосферном давлении и 230° с газовой смесью 1CO : 1H₂ с добавкой 1,6 об. % этилового спирта, меченого C¹⁴ в метильной или метиленовой группе. Оказалось, что молярная РА метана была ничтожна, у фракций углеводородов C_5-C_{10} — значительна и независима от С-числа, а у фракций C_2-C_4 — немного меньше, чем у жидких углеводородов. Эти результаты показывают, что этиловый спирт не разлагается перед включением в рост цепи и его адсорбционный комплекс играет роль промежуточного образования в синтезе. РА у фракции C_2 указывает на последовательные дегидратацию и гидрирование спирта. Опыты по постепенному расщеплению молекулы пропана показали, что ~90% присоединяющихся С-атомов связываются с а-С-

атомом адсорбционного комплекса спирта и лишь $\sim 10\%$ — с β -С-атомом.

В тех же условиях при добавке 1,5% меченых пропилового или изобутилового спиртов к исходному газу были получены фракции $C_2—C_{10}$, $C_3—C_{10}$ и $C_4—C_{10}$, которые имели почти постоянную молярную РА, равную $1/3—1/2$ РА исходного спирта. Изопропиловый спирт интенсивно превращался в изобутан и изобутилен. Только одна молекула C_7 из 15 и одна молекула C_9 из 27 образовывались с участием меченого изопропилового спирта. Третичный бутиловый спирт в этих условиях, по-видимому, не включался в синтез углеводородов. В опытах с меченым пропиловым спиртом образовались *n*-бутан, содержащий C^{14} , и изобутан, не содержащий C^{14} . В опытах с меченым изопропиловым спиртом, наоборот, изобутан был радиоактивен, а бутан — нет. Адсорбированный метиловый спирт также участвовал в образовании углеродных цепей, но с эффективностью, в 4 раза меньшей, чем другие примененные спирты. Эти результаты привели к выводу, что при синтезе Фишера-Тропша на Fe-катализаторах из CO и H₂ образуются первичные комплексы, похожие на адсорбционные комплексы первичных спиртов. Авторы²⁹ предложили схему роста углеродных цепей, близкую схемам, приведенным в 31, 35, 38. В этой схеме в образовании углеродных цепей основную роль играет CHON-радикал. Он участвует в образовании C—C-связей путем конденсации с выделением воды за счет гидроксила одной и водорода другой оксиметиленовых групп:



В общем случае:



Обрыв цепи происходит при десорбции альдегидов, гидрировании в спирты, разложении в олефины и т. д.

Дальнейшие опыты с добавкой меченого этилового спирта показали^{43, 44}, что он включается в продукты реакции при синтезе на однократно промотированном Fe-катализаторе интенсивнее, чем на двукратно промотированном; на неазотированном — интенсивнее, чем на азотированном. РА продуктов реакции падает с повышением давления в интервале 1—21 ат. РА образовавшихся спиртов на азотированном катализаторе примерно такая же, как у углеводородов в интервале С-числа $C_3—C_6$. При добавлении 0,04 об. % сильно радиоактивного этилового спирта было показано, что степень включения растет медленнее, чем рост парциального давления спирта в исходном газе.

В опытах с Fe-катализатором при 224° с добавкой к исходному газу 1,5% пропилового спирта или пропионового альдегида с их участием образовалась почти половина конечных продуктов, причем бутан и бутилены имели нормальное строение.

Были опубликованы результаты опытов советских исследователей⁴⁵ по синтезу на катализаторе $100\text{Co} : 18\text{ThO}_2 : 100$ кизельгура со смесью $\text{CO} : 2\text{H}_2$ с добавкой меченого этилового спирта при 195° . Молярная РА углеводородов $C_6—C_{29}$ была постоянной и независимой от С-числа. В среднем 1 молекула из 18 образовалась с участием спирта. Молярная РА метана и углеводородов $C_2—C_4$ была значительно меньше молярной РА жидких углеводородов. В аналогичных опытах американских исследователей⁴³ 1 молекула углеводородов из 60 образовалась с участием меченого этилового спирта той же концентрации в исходном газе, т. е. намного меньше, чем в присутствии любого Fe-катализатора. Метан имел примерно такую же РА, как и высшие углеводороды, в то время как на Fe-катализаторах он обладал РА, в 10—100 раз меньшей, чем высшие углеводороды. В продукте реакции с Со-катализатором наивысшей молярной РА обладала фракция C_2 ; это объяснялось тем, что в цепь включается не этиловый спирт, а продукт его дегидратации — этилен, который частично гидрируется в этан. При добавке 1,5% этилового спирта он включается в цепь в большей степени, чем при добавке 0,04%, однако этот рост отстает от роста концентрации. Авторы⁴³ пришли к выводу, что на Fe-катализаторах спирты являются промежуточными образованиями в синтезе углеводородов из CO и H_2 , но механизм синтеза на Со-катализаторах отличается от механизма на Fe-катализаторах.

Исследователи⁴⁵ трактуют эти данные и данные^{25, 29} таким образом, что в результате передачи цепи, начавшейся с адсорбции молекул спирта, возникают материальные цепи, имеющие число звеньев до $n - 1$, где n — С-число углеводородов. Наблюдавшийся коэффициент $1 : 18$ может выразить соотношение звеньев реакционной и материальной цепей. Таким образом, одно звено реакционной цепи соответствует каждой материальной цепи. Постоянство молярной РА жидких углеводородов с изменением С-числа отражает единый механизм образования цепей с прямым участием меченого спирта или его адсорбционного комплекса. Однако это участие может проявляться не только в инициировании роста, как полагают авторы работ^{25, 29}, но и в обрыве материальных цепей, что приведет к тем же результатам. Авторы⁴⁵ отмечают, что ни их результаты, ни результаты работ^{25, 29} не могут служить основанием для опровержения метилено-полимеризационной схемы, так как не доказано, что CH_2 -радикалы не могут участвовать в наращивании цепей, начало роста которых вызвано спиртом. Параллельное течение синтеза без включения спирта также не исключает участия CH_2 -радикалов. Между тем стадия полимеризации CH_2 -радикалов на Со-катализаторе подтверждается реакцией гидрополимеризации олефинов^{5, 6}. Оксиметилено-конденсационная схема образования углеродных цепей более вероятна для механизма изосинтеза в присутствии окисных катализаторов ввиду полуконтактного характера гидрирования CO в этих условиях⁴⁶.

То, что адсорбционные комплексы спиртов склонны вызвать рост углеродных цепей в присутствии CO и H_2 на Со- и Fe-катализаторах, еще не доказывает, что истинный первичный комплекс, образующийся из CO и H_2 , является спиртоподобным образованием. С этой точки зрения было интересно добавлять к исходному газу соединения и других классов.

В опытах на Со-катализаторе применяли газ с добавкой ацетальдегида или этилового спирта, меченых в обоих атомах углерода C^{14} , и метилформиата, меченого в карбометоксильной группе⁴⁷. В продуктах реакции с этанолом и ацетальдегидом наблюдалось постоянство, а с метилформиатом — линейный рост молярной РА с ростом С-числа, причем в первых двух реакциях молярная РА составляла 5—6%, а в последней — 63% от РА исходного меченого соединения. Это показывает, что,

подобно муравьиной кислоте²³ метилформиат разлагается на поверхности катализатора с образованием CO, которая, однако, в момент образования вступает в реакцию, поскольку PA окиси углерода в газе мала. Сходство результатов в опытах с этиловым спиртом и с ацетальдегидом свидетельствует о восстановлении альдегида в спирт. Рост цепи вызван адсорбционным комплексом из спирта, однако не доказано, что в нем содержится кислород.

2. Радиохимические исследования реакции образования углеводородов из CO и H₂ при помощи меченых олефинов

Особый интерес для выяснения механизма реакции гидрополимеризации олефинов^{5, 6} представляют опыты при 195° на Со-катализаторе с исходной смесью CO и H₂, содержащей этилен, меченный C¹⁴. В этих условиях этилен превращается в высшие углеводороды на 25%, в этан — на 50%. Молярная PA жидких углеводородов оставалась постоянной с изменением C-числа и при концентрациях этилена в исходном газе 0,78 и 1,45% составляла 10, соответственно 22% от PA прибавленного этилена. Таким образом, в этих опытах степень участия меченого соединения в образовании цепей возрастала пропорционально его концентрации. Полученные результаты показывают, что этилен входит в первичный комплекс, вызывающий рост материальных цепей на катализаторе. Обрыв цепи этиленом должен быть исключен ввиду того, что повышение его концентрации в исходном газе не вызывает падения выходов высших углеводородов. Реакция гидрополимеризации этилена^{5, 6} также свидетельствует против обрыва цепи этиленом.

Сопоставление данных^{45, 47, 48} позволяет сделать вывод о том, что этилен в большей степени, чем этиловый спирт, участвует в образовании углеводородов на Со-катализаторе. С участием меченого соединения образуется 1 молекула из 4—5 в случае этилена и 1 из 18 в случае этилового спирта. Возможно, что спирт предварительно дегидратируется в этилен, который затем входит в комплекс, инициирующий рост цепи. Это ставит под сомнение применимость конденсационной схемы. Совокупность всех этих данных не оставляет сомнений в том, что наращивание углеводородных молекул на поверхности катализатора протекает по цепному механизму.

Опыты¹⁹ на Со-катализаторе при 195° с исходной смесью, содержащей добавку 1,5% меченого пропилена, показали, что наблюдалось постоянство молярной PA жидких продуктов при изменении C-числа, однако пропилен участвовал в образовании продуктов слабее, чем этилен: только 1 из 12 молекул углеводородов возникла при его участии. Меньшую реакционную способность пропилена по сравнению с этиленом наблюдали и раньше в процессе гидрополимеризации под действием CO^{41, 49}. Интересно отметить, что увеличение концентрации меченого олефина в исходной смеси CO и H₂ выше определенной степени может привести не только к участию олефина в образовании первичного комплекса, но и в росте цепи. Это наблюдалось¹⁹ при добавлении 4,8% этилена, когда молярная PA не изменялась с изменением C-числа углеводородов в интервале 5—9, но возрастила для углеводородов выше C₉. Такое явление можно рассматривать как переходный этап от реакции Фишера — Тропша к реакции гидрополимеризации олефина. В этих условиях 1 из 1—2 молекул углеводородов C₅—C₉ образовалась с участием меченого углерода этилена.

При реакции на Fe-катализаторе при 224° смеси CO : H₂ с добавкой 1,25% меченого этилена при его участии образовалось 12% углеводоро-

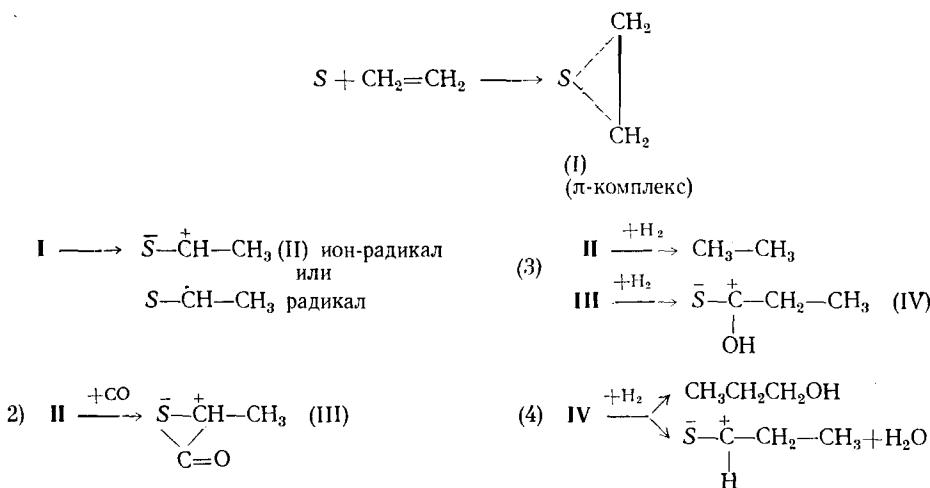
дов при 1 атм и 6% при 6,5 атм. Эти данные показывают, что этилен может начать рост цепи, но не в такой степени, как первичные спирты⁴⁴.

Большой интерес представляет цикл работ Крюкова, Башкирова, Кагана и их сотрудников в области механизма синтеза спиртов и углеводородов на плавленых Fe-катализаторах при 160—300° и 20—150 атм и объемной скорости газа 500—2000 час⁻¹ с применением изотопного метода^{50—55}.

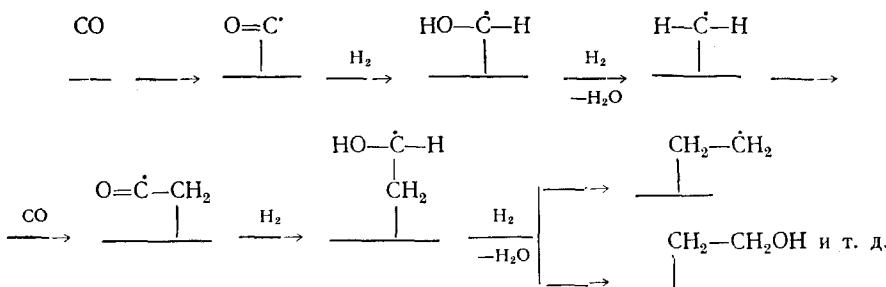
В этих условиях бутанол, меченный С¹⁴, добавленный в количестве 0,04—0,1% к исходной смеси ICO : 2H₂, оставался на 90—95% неизмененным. Менее сотой доли образовавшихся углеводородов выше C₄ и спиртов C₆—C₉ могло образоваться с его участием⁵¹. Следовательно, бутанол не является промежуточным соединением в синтезе. Однако некоторая РА у образовавшихся амилового и гексилового спиртов указывала на образование радиоактивного комплекса, содержащего кислород. Меченный бутилен, добавленный к исходному газу, претерпевал (90 ат, 220°) гидрирование, окисление и гидрокрекинг, участвовал в некоторой степени в образовании продуктов C₅ и не участвовал в синтезе спиртов и углеводородов выше C₉⁵². Метиловый спирт, как и следовало ожидать, в этих условиях был менее устойчив, чем бутанол, и претерпевал различные превращения, особенно разложение на CO и H₂⁵¹. Он участвовал не только в образовании цепи, но и в ее росте, что следует из увеличения молярной РА продукта с ростом С-числа. Авторы объясняют одинаковую РА у спиртов и углеводородов с равным С-числом их происхождением от одного «родоначальника», т. е. от одного первичного комплекса, образующегося из CO и H₂ и содержащего помимо углерода и водорода также кислород^{50, 51}. Первичный комплекс, вызывающий рост углеродной цепи, образуется при взаимодействии CO, активированной на атоме Fe, растворенном в карбиде железа, с водородом, физически адсорбированным на соседних атомах карбида⁵⁴. Интересно отметить, что при исследовании роли карбидов железа при помощи CO, меченой С¹⁴, в синтезе на плавленых катализаторах (300°, 20 ат) выяснилось⁵³, что они и в этом случае не могут считаться промежуточными соединениями. Карбиды гидрировались в метан и обменивались углеродом с CO. Оба эти процесса шли очень медленно. Лишь 1 из 3000 молекул CO обменивалась и 5 из 3000 молекул CH₄ образовались из меченого карбида. Углеводороды только на 0,03% могли образоваться через карбиды. Даже по таким малым превращениям карбидов в продукты реакции можно судить о роли метиленовых радикалов в образовании цепей. На основании данных, полученных при исследовании меченых C¹⁴ карбидов железа и добавленного к исходному газу этилена, авторы⁵⁵ приходят к заключению, что цепи могут наращиваться двумя основными путями одновременно: конденсацией промежуточных кислородсодержащих соединений с выделением воды и полимеризацией поверхностных соединений, содержащих или не содержащих кислород. При полимеризационной схеме рост углеродной цепи происходит на конце молекулы не содержащем гидроксила. Аналогичный двойственный механизм наращивания углеродных цепей при изосинтезе^{56—59} был предложен Эйдусом⁴⁶. Некоторое отличие заключалось в том, что в работе⁴⁶ допускалось постепенное наращивание не только группами с одним С-атомом, но и группами с несколькими С-атомами. Некоторые стадии в обеих схемах, особенно на первых этапах, близки или даже идентичны.

Для объяснения участия этилена в начале роста цепи Рогинский с сотрудниками¹⁹ предложили этапную схему, в которой этилен после образования π-комплекса с катализатором и перехода в ион-радикал или радикал этилиден соединяется с адсорбированной молекулой CO, обра-

зая последовательно и с участием водорода ионы-радикалы или радикалы α -оксипропилидена и затем α -пропилидена при регенерации ненасыщенного атома углерода в α -положении к катализатору:



Воеводский, Волькенштейн и Семенов⁶⁰ предложили цепную схему синтеза органических соединений из CO и H₂, заключающуюся в последовательном наращивании одновалентного поверхностного радикала:

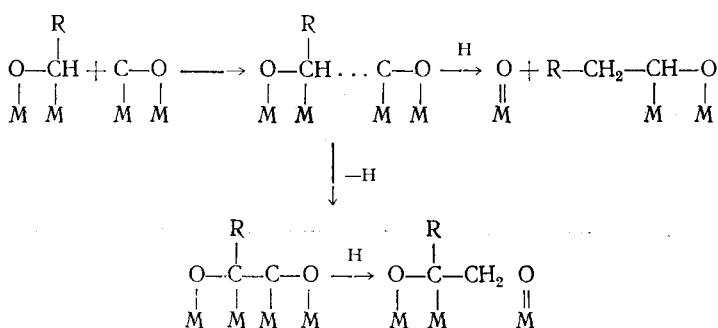


3. Радиохимические исследования реакции образования углеводоров из CO и H₂ при помощи меченого кетена

Блайхолдер и Эмметт⁶¹ применили кетен, меченный радиоактивным C¹⁴ в метиленовой группе. Опыты проводили на Fe-катализаторе при атмосферном давлении и 247° с добавкой 2% кетена к смеси CO : H₂. Углеводородный продукт обладал почти постоянной и независимой от C-числа молярной РА, равной РА исходного кетена. Аналогичные опыты с добавкой 0,25% меченого кетена к смеси 1CO : 2H₂ (катализатор CO — ThO₂ — MgO — кизельгур) при 185°. Молярная РА углеводородов близко не зависела от C-числа и составляла 1/3 РА кетена. Образовавшийся метан не обладал РА. Поскольку адсорбированный кетен интенсивно включался в продукты реакции, был сделан вывод, что его адсорбционный комплекс подобен первичному комплексу реакции Фишера — Тропша. Было сделано допущение, что молекула кетена связана с поверхностью катализатора связями металл — углерод и металл — кислород. Рассмотрены следующие три возможных результата при введении в реакцию кетена, меченного в метиленовой группе: 1) при диссо-

циации кетена на метилен и CO и справедливости метилено-полимеризационной схемы продукт реакции должен иметь молярную РА, прямо пропорциональную С-числу; 2) при диссоциации кетена на CH₂ и CO, если не происходит полимеризации метиленовых радикалов или включения их в синтез по другому механизму, продукт реакции не должен иметь РА; метан, наоборот, должен быть радиоактивным; 3) если кетен не диссоциирует, то с него начинает расти цепь. Продукт реакции должен иметь РА, независимую от С-числа. Опытные данные как будто подтверждают третью возможность.

Полученные результаты показывают, что на CO₂ и на Fe-катализаторах кетен переходит в продукты реакции почти полностью, что указывает на сильную его адсорбцию и, возможно, образование связи кислород — катализатор. О возможности образования такой связи свидетельствует⁶² обмен O-атомами между C¹²O¹⁶ и C¹³O¹⁸ на Fe-катализаторе показывающий, что CO связана с поверхностью атомами С и О. В соответствии с этим авторы⁶¹ предложили схему реакции, в которой кетен и CO адсорбированы атомами С и О, а новые С—С-связи возникают между углеродом окиси углерода и углеродом карбонильной группы кетена без конденсации с выделением воды. Кислород отделяется в виде атомов, адсорбированных на катализаторе:



Кетен адсорбируется сильнее, чем насыщенные спирты, поэтому он эффективнее в начале роста цепей. Спирты, по мнению авторов⁶¹, должны предварительно дегидратироваться, прежде чем войти в начальный комплекс. Об этом можно судить по способности этилена образовывать комплекс, вызывающий рост цепи. Этан такими свойствами не обладает.

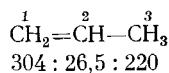
В работе⁶¹ были учтены три возможных результата применения кетена, однако не была принята во внимание четвертая наиболее вероятная возможность: диссоциация кетена с дальнейшим участием метиленового радикала в начале роста цепи. В следующей работе⁶³ были сделаны новые выводы. Реакция была проведена на однократно промотированном Fe-катализаторе при 256° с добавкой к исходному газу 0,7% кетена, меченного в карбонильной группе, и на Со-катализаторе при 189° при добавке 0,5% такого же кетена. На обоих катализаторах образовались углеводороды с молярной РА, прямо пропорциональной С-числу. Следовательно, кетен предварительно диссоциирует на катализаторе с образованием метиленового радикала, начинающего цепь, и окиси углерода, которая непрерывно участвует в росте цепи. Обмен углеродом между CO и кетеном в этих условиях незначителен и не отражается на результатах. Таким образом, получено убедительное подтверждение инициирования гетерогенными метиленовыми радикалами роста цепей в синтезе Фишера—Тропша на Со- и на Fe-катализаторах. Это показывает, что не только O-содержащие, но и углеводородные радикалы обладают

ют такими свойствами. Полученные результаты, однако, не коснулись процесса полимеризации CH_2 -радикалов. Было бы интересно применить большие концентрации кетена, меченного в метиленовой группе, чтобы изучить этот процесс. В этом случае CH_2 -радикалы участвовали бы в росте цепей аналогично этилену при больших концентрациях¹⁹. Интересно отметить, что добавка 0,5—0,7% кетена к исходному газу вызывала повышение выхода более легких продуктов.

4. Радиохимические исследования реакции гидрополимеризации этилена при помощи меченой СО

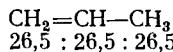
Гибсон совместно с Флетчером опубликовал статью по исследованию механизма гидрополимеризации этилена под действием СО⁶⁴. Главной целью было выяснить роль двух типов радикалов: углеводородных и содержащих кислород. Предполагалось, что рост цепи начинает О-содержащий радикал, так как реакция гидрополимеризации не идет в отсутствие СО и уже заметна при содержании 0,1% СО в исходном газе⁵. Реакцию проводили на катализаторе 100 Co : 5ThO₂ : 8MgO : 200 кизельгуря при 185° со смесью C_2H_4 : H₂, содержащей 5% СО, меченной C¹⁴. В реакцию вошло 50—60% СО и почти весь этилен, 50% которого прогидрировалось в этан. Молярная РА углеводородов C₄—C₁₀ регулярно увеличивалась с ростом С-числа. Примерно 1 из 6—7 атомов углерода происходил из СО. Молярная РА метана и этана была мала. Побочные продукты реакции Фишера — Тропша образовались в малых количествах. За исключением значительных выходов углеводородов C₄, не наблюдалось образования больших количеств других истинных полимерных форм. Авторы⁶⁴ считают это подтверждением ранее сделанного вывода (см. стр. 828) о диссоциации этилена на два метиленовых радикала, образующих углеводороды и метан. Из сравнения РА углеводородов с РА исходной СО видно, что часть образовавшихся молекул не содержит С-атомов, происходящих из СО. Это значит, что после инициирования реакции рост цепи в какой-то степени может продолжаться и возобновляться без участия СО. Авторы⁶⁴ приводят данные исследователей⁶⁵, согласно которым после реакции смеси СО, H₂ и C_2H_4 можно в течение некоторого времени получать жидкие углеводороды при пропускании над СО-катализатором смеси C_2H_4 и H₂, не содержащей СО. Эти опыты были повторены⁶⁶, но применялась C¹⁴O; были получены такие же результаты, причем и летучие и высококипящие фракции продукта реакции содержали C¹⁴. Эти данные^{64, 65} показывают, что возможно образование углеводородных цепей и в отсутствие СО в исходной смеси C_2H_4 —H₂. Рост цепи инициируется радикалами на поверхности катализатора, для чего в начале реакции необходима СО. Эти гетерогенные радикалы в дальнейшем, уже в отсутствие СО, по-видимому, могут быть регенерированы из этилена. Таким образом объясняется отсутствие C¹⁴ в части продуктов реакции и их образование из смеси C_2H_4 и H₂.

При определении РА каждого из трех С-атомов в молекуле выделенного пропилена⁶⁴ было найдено следующее отношение РА:

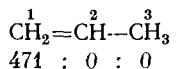


Малая РА среднего С-атома показывает, что он происходит в основном из этилена. РА может выразить количество пропилена, образовавшегося по реакции Фишера — Тропша из СО и H₂. Если пропилен образовался при прямом присоединении С-атома из СО к молекуле этилена

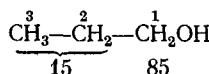
по реакции гидроконденсации^{40, 67, 68}, то на одном из крайних С-атомов должна появиться высокая РА. По-видимому, высокая РА обоих крайних С-атомов вызвана миграцией двойной связи, идущей легко на Со-катализаторе, что многократно было показано ранее⁶⁹⁻⁷⁶. Тогда пропилен, образовавшийся из CO и H₂, имеет РА:



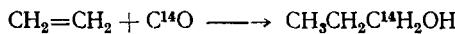
Первоначальное распределение РА в пропилене, образовавшемся гидрополимеризацией этилена, выражается следующим образом:



Было исследовано⁷⁷ распределение РА в пропаноле, выход которого составлял 4% на жидкий продукт реакции. Пропанол был превращен в пропилен методом, исключающим сдвиг двойной связи. Найдено следующее распределение РА:



Молярная РА пропанола была в 11 раз больше РА пропана и более 1/3 РА исходной окиси углерода. Весь пропанол образовался по реакции:



Менее 10% продуктов C₃ образовалось с участием C¹⁴O, а большая их часть образовалась из углерода этилена. Поэтому был сделан вывод о том, что происходит диссоциация этилена на два метиленовых радикала. Распределение РА у пропилена и пропанола однотипно, что является результатом присоединения к этилену C¹⁴ в виде CH₂- или О-содержащих радикалов с одним C¹⁴-атомом в обоих случаях; возможно, что пропилен образуется из пропанола. Поскольку в исходном газе содержится много этилена, реакция гидрополимеризации не тождественна реакции Фишера — Тропша, однако одинаковое распределение РА в пропаноле и пропилене, по мнению автора⁷⁷, подтверждает ранее высказанные утверждения, что в реакции Фишера — Тропша на Со-катализаторе первично образуются спирты, из которых при дегидратации и гидрировании возникают олефины и парафины.

Характеристика жидкого продукта гидрополимеризации этилена

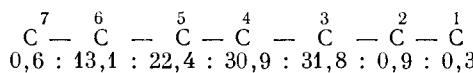
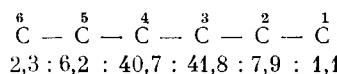
Фракция	Содержание, вес. %	Содержание непредельных соединений, %	Содержание, вес. %	Содержание непредельных соединений, %
По работе ⁷⁸			По работе ⁷⁹	
C ₅	20	73	11	100
C ₆	28	62	18	68
C ₇	8	54	17	65
C ₈	13	53	13	60
C ₉	10	52	9	51
>C ₉	21	—	32	—

В таблице приведена характеристика жидкого продукта гидрополимеризации этилена, полученного из эквимолекулярной смеси этилена и водорода, содержащей ~5% CO. Небольшие расхождения в данных

следует приписать некоторой разнице в составе Со-катализаторов, примененных в обеих работах.

Из данных таблицы видно, что продуктами реакции являются формы с четным и нечетным С-числом. Авторы⁷⁸ подтвердили данные⁵ о том, что с ростом концентрации CO в интервале 0,3—5% возрастает выход углеводородов C₄ и выше. При этом выход метана не растет, а количество этилена, перешедшего в этан, снижается с 90 до 35% при повышении концентрации CO от 0,3 до 6,1%.

Распределение РА по отдельным атомам в молекулах гексена и гептена было определено⁷⁸ при помощи специально разработанного метода ступенчатого расчленения этих молекул. Получены следующие отношения РА:



Точность этих чисел возрастает с ростом самих чисел от ±30—50% для значений 0,6—2,3 до ±1—5% для значений 30—42. Таким образом, в гексене и гептене центральные два соответственно три С-атома имеют высокую, а концевые — низкую РА. Двойные связи находились преимущественно между атомами 2—3 в гексене и 2—3 или 3—4 в гептене.

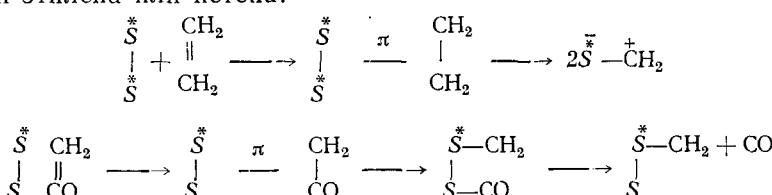
Авторы⁷⁸ считают, что механизмы роста цепи в реакции гидрополимеризации и реакции образования углеводородов из CO и H₂ сходны. Происходит ступенчатое присоединение частиц с одним С-атомом к растущей цепи. Распределение РА в конечном продукте такое же, как в цепи с тем же С-числом на поверхности. РА каждого С-атома 3 и 4 в гексене и гептене соответствуют увеличению РА при присоединении одного атома из C¹⁴O. Свойства радикалов, происходящих из CO и из C₂H₄, различны, этот вывод согласуется с выводом Блайхольдера и Эмметта⁶³.

Принимая, что реакционная группа (гидроксил или кратная связь) является растущим концом цепи, исследуя распределение РА в пропаноле, гексене и гептене, Гибсон и Кларк⁷⁸ приходят к следующему заключению: 1) начало роста цепи осуществляется реакцией CO или образовавшегося из нее радикала, содержащего кислород, с адсорбированным радикалом, происходящим из этилена. В результате образуется цепь из трех С-атомов; 2) рост цепи сводится к присоединению к этому радикалу из трех С-атомов (или к его производному) радикалов, содержащих по одному С-атому, а также кислорода и радикалов, происходящих из CO или этилена. Рост цепи не идет в отсутствие О-содержащих радикалов. Такие радикалы, происходящие из этилена, могут образоваться из углеводородных радикалов при условии большой их концентрации на поверхности путем их взаимодействия с адсорбированным кислородом, возникающим по схеме Блайхольдера и Эмметта⁶⁸ (см. стр. 834). Образованием из углеводородных радикалов кислородсодержащих радикалов, активных в процессе роста цепи, по-видимому, объясняются два наблюдения: во-первых, наличие немеченых С-атомов в центре цепей, во-вторых, образование высших углеводородов из смеси этилена и водорода на катализаторе, участвовавшем в реакции тройной смеси C₂H₄, H₂ и CO^{65, 66}; 3) обрыв цепи происходит при реакции растущей цепи с радикалами, происходящими из этилена, содержащими один или два С-атома.

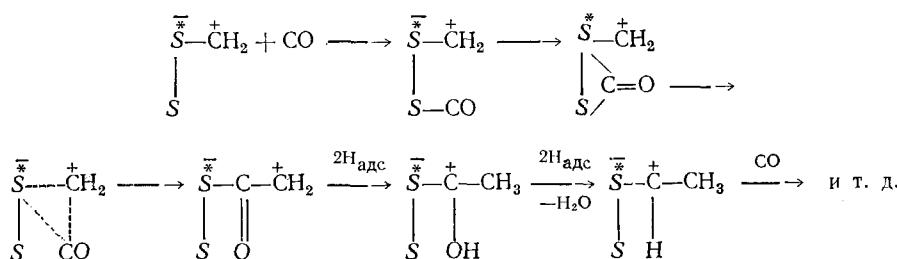
Наблюдается значительная разница во влиянии концентрации CO в исходном газе в реакции Фишера — Тропша и реакции гидрополимеризации. Последняя протекает медленнее при увеличении концентрации CO выше 5%, что, по-видимому, вызвано адсорбционным вытеснением олефина с поверхности катализатора, вследствие чего скорость процесса определяется превращением окиси углерода в метиленовые радикалы. Адсорбционным вытеснением олефина окисью углерода объясняется также меньшая скорость реакции гидрополимеризации пропилена⁴⁹ и бутиленов^{80, 81} при концентрациях CO 10—15%.

В связи с новыми радиохимическими данными Рогинский⁸² развил свою схему¹⁹ роста цепи (см. стр. 833), включив в первую стадию радикалы или ион-радикалы метиlena. Принимается существование особых активных центров *S* поверхности, на которых фиксируются растущие цепи. Центры отличаются своей структурой и содержанием модифицирующих добавок от других активных центров *S*, на которых протекают прозрачные процессы, например адсорбция CO и H₂.

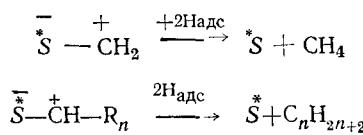
За первичные активные формы со свойствами инициаторов роста цепей принимаются гетерогенные радикалы или простейшие карбоний-ионы $\overset{\bullet}{S} - \overset{+}{\text{CH}_2}$ или $\overset{\bullet}{S} - \overset{+}{\text{CH}_2}$, которые, в частности, образуются при диссоциации этилена или кетена:



Рост углеродных цепей происходит с участием CO и H₂ путем ряда последовательных однородных процессов: CO и метиленовый ион-радикал, соединяясь на поверхности, образуют адсорбированную двумя атомами C молекулу кетена, которая переходит в другое адсорбционное состояние — в молекулу кетена, адсорбированную одним C-атомом карбонильной группы. Под действием водорода карбонильная группа последовательно переходит в оксиметиновую и далее в метиновую с выделением молекулы воды. Рост цепи продолжается с присоединением CO, адсорбированной на поверхности, к ион-радикалу этилидена (см. стр. 833).



Обрыв цепи осуществляется в процессе гидрирования в предельные углеводороды:



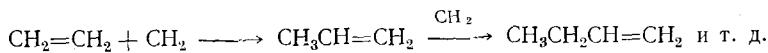
Учитывая изотопный эффект α_i (H_2 , D_2), равный 0,77⁸³, найденный для реакции Фишера — Тропша, автор считает, что любая стадия, в которой переходное состояние образуется при участии свободных молекул водорода, должна быть исключена как стадия, лимитирующая скорость реакции, так же как и диффузия, адсорбция и десорбция водорода. Изотопный эффект, $\alpha_i < 1$ и кинетика реакции⁴³ показывают, по мнению Рогинского⁸², что лимитирующей должна быть одна из стадий образования дополнительных метиленовых радикалов, в которой участвуют окись углерода и водород в адсорбированном состоянии.

IV. ДЕСТРУКЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЦЕПЕЙ

Во всех приведенных схемах учитываются только растущие цепи. Процессы деструкции, за исключением диссоциации этилена на два метиленовых радикала, которая в противоположность диссоциации кетена на CH_2 и CO не была экспериментально доказана, в этих схемах не рассматриваются. Между тем опыт показывает, что процессы деструкции в реакции гидрополимеризации играют весьма важную роль^{84—86}. Предполагается, что распад претерпевают полугидрированные формы олефинов, представляющие собой гетерогенные углеводородные радикалы, причем этот распад идет интенсивно в присутствии CO, что, вероятно, следует приписать действию радикалов, содержащих один атом углерода^{87, 88}. Образование радикалов с меньшим С-числом из цепей с большим С-числом особенно отчетливо наблюдается в реакции гидрополимеризации изобутилена^{89—98} и высших олефинов, как гексен-1^{99, 100} и октен-1¹⁰¹. Эти процессы протекают с участием водорода, причем его концентрация в исходном газе оказывает влияние на скорость и состав конечных продуктов^{102, 103}.

Было отмечено, что в продуктах гидрополимеризации олефинов наряду с полимерными формами образуются соединения, некратные С-числу исходного олефина. Их содержание в вышеизложенной части конденсата, содержащей углеводороды с С-числом, большим, чем у исходного олефина, возрастает с ростом С-числа последнего и составляет (в вес. %): 34, 44, 73, 80 и 85 для этилена, пропилена, бутена-1, пентена-1 и октена-1 соответственно^{74, 104}. Это объясняется тем, что, чем больше С-число исходного олефина, тем большее число «некратных» углеводородов может существовать; это число равно $n - 1$, если С-число олефина равно n .

Рассматривая пути образования высших углеводородов с некратным С-числом, можно прийти к выводу, что они не могут возникнуть в таком большом количестве только за счет гидроконденсации исходного олефина с CO по схеме:



Некратные углеводороды образуются в основном при разрыве C — C-связей в ходе процесса с последующей реакцией образующихся радикалов с адсорбированными молекулами олефинов.

Число вступивших в реакцию образования высших углеводородов молекул исходного α -олефина нормального строения, которое приходится на одну вступившую в ту же реакцию молекулу CO (выход на инициатор), обычно больше единицы, что дает основание для предположения^{105, 106} о цепном механизме реакции, хорошо согласующегося с рассмотренными выше радиохимическими данными. Выход на инициатор

падает с повышением С-числа исходного олефина при прочих равных условиях. При отношении в исходном газе $H_2 : CO \approx 8$ и $C_nH_{2n} : H_2 \sim 1$ выход на инициатор равен для этилена 6—8, пропилена ~4, бутена-1 ~3, гексена-1 ~2¹⁰⁴. Таким образом, на одну молекулу CO вступает в реакции 12 С-атомов независимо от того, в какие молекулы они входят. По-видимому, все эти реагирующие атомы адсорбированы на поверхности катализатора, что может привести к некоторой деформации углеродных цепей и послужить причиной облегчения разрыва С—С-связей при реакции с образованием гетерогенных радикалов. Абсорбция всеми С-атомами олефина происходит при малых концентрациях CO в условиях радикально-цепной реакции наращивания и деградации углеродных цепей. При больших концентрациях CO С-атомы олефина, не примыкающие к кратной связи, вытесняются с поверхности адсорбирующемся окисью углерода. В этом случае олефин адсорбируется только С-атомами при двойной связи без деформации прочих связей, и рост цепи протекает по схеме гидроконденсации без разрыва С—С-связи (см. стр. 839). Поэтому в зависимости от содержания CO и H_2 в исходном газе и адсорбционной способности олефина один вид адсорбции переходит в другой, вследствие чего реакция гидрополимеризации переходит в реакцию гидроконденсации¹⁰⁷.

V. ИНИЦИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Рассмотренная выше гетерогенно-катализитическая реакция гидрополимеризации олефинов в присутствии водорода инициируется при 190—200° малыми количествами CO. Недавно открыта новая гетерогенно-катализитическая реакция, идущая только в присутствии инициатора. Это гидрополимеризация олефинов, инициируемая при 100—120° малыми количествами кислорода в присутствии водорода на Co-катализаторах^{108—113}. В оптимальных условиях эта реакция протекает на 35—45%, а гидрирование олефина до парафинового углеводорода с тем же числом атомов углерода — на 17—30% в расчете на исходный олефин ($C_2—C_4$). Оптимальное содержание кислорода в исходной олефин-водородной смеси составляет ~2%. Реакция гидрополимеризации под действием кислорода протекает всегда одновременно с гидрированием олефина. Катализатор, неактивный в реакции гидрирования, неактивен и в реакции гидрополимеризации. Как и в случае гидрополимеризации олефинов, инициируемой окисью углерода, после инициирования реакции гидрополимеризации кислородом происходит образование новых промежуточных активных форм на поверхности катализатора, свидетельствующих о процессах деструкции. Наряду с истинными полимерными формами в продуктах реакции содержатся углеводороды с некратным по отношению к исходному олефину числом атомов углерода в молекуле. Полученные результаты позволили развить понятие «инициированных гетерогенно-катализитических реакций»¹¹⁴, примером которых являются реакции гидрополимеризации олефинов под действием CO или O_2 . Особенность инициированных гетерогенно-катализитических реакций заключается в том, что они идут целиком на поверхности твердого катализатора и что для их протекания необходимо наряду со специфическим катализатором еще присутствие в реакционной зоне соединения, отличного от непосредственных исходных реагентов и не вступающего в реакции в стехиометрических отношениях. Это соединение вызывает начало реакции и играет роль инициатора. В зависимости от условий реакции инициатор участвует или не участвует в развитии процесса и образовании конечных продуктов.

Были найдены условия, при которых СО практически не восстанавливается водородом и не входит в конечные продукты гидрополимеризации этилена при 190°. Количество СО, введенное в реакцию и полученное после реакции, одинаково. Однако выход и состав продуктов реакции мало отличаются от тех, которые наблюдали в реакции с восстановлением СО. В отсутствие СО реакция не идет.

Особое влияние на реакцию восстановления СО при гидрополимеризации этилена оказывает отношение $C_2H_4 : H_2$ в исходной газовой смеси. Когда это отношение меньше 1,0—1,2, СО вступает в реакцию на 60%, а когда оно превышает 1,7, СО не расходуется. При гидрополимеризации пропилена, бутилена и изобутилена СО восстанавливается и расходуется в реакции. При совместной гидрополимеризации этилена и его гомологов СО расходуется тем больше, чем меньше объемное отношение этилена к водороду в исходном газе¹¹⁵.

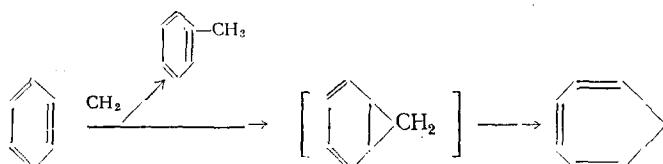
Можно представить себе несколько путей инициирования реакции гидрополимеризации окисью углерода. Окись углерода в какой-то степени восстанавливается в поверхностные промежуточные образования типа метиленовых и оксиметиленовых радикалов, которые участвуют в инициировании, а также, возможно, и в росте углеродных цепей, входя, следовательно, в состав конечных продуктов. В ходе реакции СО регенерируется, причем в молекулы регенерированной СО могут войти атомы углерода, происходящие не из исходной СО, а из олефина. По другому пути инициирование реакции окисью углерода происходит без участия СО в начале образования и роста углеводородных цепей и, следовательно, без вхождения ее атомов углерода в конечные продукты. Это происходит вследствие адсорбционных затруднений, возникающих в связи с большой концентрацией этилена. Можно предположить, что для вхождения в реакцию в виде радикалов CH_2 , $CHON$ и им подобных или в виде СО окись углерода должна адсорбироваться обоими атомами, С и О. При затрудненной адсорбции это маловероятно, и СО адсорбируется лишь одним С-атомом. В такой адсорбированной форме восстановление, вероятно, невозможно, а возможно образование на поверхности катализатора комплексов $CO \cdot nH_2$, в которых активный водород способен взаимодействовать с молекулой олефина, превращая ее в гетерогенный радикал, инициирующий реакцию гидрополимеризации.

Протекание реакции гидрополимеризации этилена без расходования СО, а следовательно, без выделения воды указывает на то, что образование углеводородных цепей в принципе возможно не по дегидратационно-конденсационной схеме²⁹, а по полимеризационной схеме с поправкой на процессы деструкции^{86, 87}, что весьма существенно для понимания механизма реакции.

VI. ГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Каталитическая реакция гидроконденсации окиси углерода с олефинами⁴⁰ является одной из первых стадий реакций Фишера — Тропша и гидрополимеризации олефинов под действием СО. Однако она имеет самостоятельное значение. В ней проявляется свойство СО в смеси с H_2 играть роль алкилирующего, в особенности метилирующего реагента, что приводит к образованию гомологов олефинов. Реакция гидроконденсации протекает избирательно с циклическими углеводородами, хотя и с малыми выходами, так как эти углеводороды не вступают далее в реакцию гидрополимеризации. Впервые эта реакция была применена для доказательства образования поверхностных метиленовых радикалов

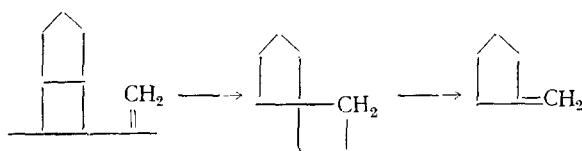
из CO и H₂ на скелетном Co—Ni-катализаторе в процессе превращения бензола в толуол¹¹⁶. Образование толуола из бензола, CO и H₂ наблюдалось¹¹⁷ и над Fe—Cu-катализатором. При проведении этой же реакции при 190° и 1—20 ат (катализатор Co—ThO₂ — кизельгур) в продуктах реакций был найден в малых количествах помимо толуола также и циклогептатриен¹¹⁸. Его образование приписано взаимодействию метиленовых радикалов с бензолом при промежуточном возникновении норкарадиеновой структуры:



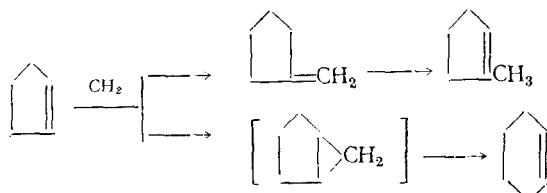
Образование циклогептатриена и толуола из бензола, CO и H₂ проходит параллельно¹¹⁹.

Из смеси циклогексена, CO и H₂ было получено до 10%mono- и ди-метилпроизводных^{120, 121}. Из цикlopентадиена CO и H₂ образуется 4—5% mono-, di- и trimethyl производных¹²².

При гидроконденсации CO с цикlopентеном была получена смесь углеводородов с С-числом, большим, чем в исходном циклоолефине, с выходом 33% от прореагировавшей CO и 5% от пропущенного цикlopентена. После полного гидрирования в ней было обнаружено 45% метилцикlopентана, 20% этилцикlopентана, 8% пропилцикlopентана и 27% циклогексановых углеводородов (10% циклогексана, 10% метилциклогексана и 7% этилциклогексана)^{74, 123}. Процесс расширения цикла связи непосредственно с реакцией гидроконденсации⁷⁵. Показано¹²⁶, что образование шестичленного цикла из пятичленного не связано с изомеризацией пятичленного цикла или с образованием метиленцикlopентана по схеме Герингтона³⁴:



Было сделано предположение¹²⁴ о том, что по аналогии с образованием циклогептатриена из бензола через норкарадиеновую структуру углеводороды с шестичленным циклом возникают из цикlopентена через промежуточное образование структуры бициclo-[1,0,3]-гексана:



Легкость алкилирования уменьшается в ряду: цикlopентен > циклогексен > бензол. Алкилированию благоприятствует снижение концентрации CO в исходном газе с 20 до 5%¹²⁵.

* * *

Из данных обзора можно сделать вывод, что из CO и H₂ при синтезе углеводородов на поверхности катализатора образуется первичный комплекс (C₁-комплекс), с которого начинается рост углеродной цепи. Рост цепи заключается в постепенном присоединении к первичному комплексу структурных единиц, содержащих один атом углерода. Опыты с добавлением к смеси CO — H₂ небольшого количества соединений, меченых C¹⁴, показывают, что эти соединения можно разделить на две группы. В реакции с соединениями первой группы образуются жидкие продукты, молярная радиоактивность которых регулярно возрастает с ростом С-числа фракций. К таким соединениям относятся формальдегид, метиловый спирт, метилформиат и кетен, меченный в CO-группе. В реакции с газом, содержащим соединения второй группы, получаются жидкие продукты, имеющие молярную радиоактивность, сохраняющую постоянство с изменением С-числа. К этим соединениям относятся этиловый и пропиловый спирты, ацет- и пропиоальдегиды, этилен, пропилен и кетен, меченный в CH₂-группе. Они, по-видимому, участвуют в образовании первичного комплекса, аналогичного или идентичного C₁-комплексу, либо в виде целой молекулы, либо как часть молекулы, сохранившая меченный атом C¹⁴. Например, кетен входит в первичный комплекс в виде CH₂-группы, этилен — целиком (менее вероятно — как CH₂-радикал, образовавшийся диссоциацией CH₂=CH₂); спирты на Fe-катализаторах входят целиком, а на Co-катализаторах — скорее в виде продукта дегидратации (олефина). Вещества первой группы предварительно разлагаются с образованием CO, вступающей дальше в синтез, участвуя в росте цепей. При добавлении в больших количествах этилен может включиться в цепь в процессе ее роста. Это показывает, что в росте цепи может участвовать структурная единица и с двумя и более С-атомами. Точно так же и первичный комплекс состоит не только из одного, но и из двух и более С-атомов. Инициирование цепей метilenовыми радикалами, образовавшимися при диссоциации кетена, убедительно показывает, что для начала роста цепи не обязательно присутствие O-содержащего радикала. Этот процесс идет и при участии углеводородного радикала. По-видимому, в зависимости от условий первичный комплекс может содержать или не содержать кислород; возрастает вероятность конденсационной или полимеризационной схемы образования C—C-связей.

То, что рост цепей протекает в известных условиях исключительно по схеме полимеризации, а не конденсации с выделением воды, показывают новые данные, согласно которым в некоторых условиях гидрополимеризация этилена под действием CO идет без практического расходования последней и, следовательно, без выделения воды.

Показано, что в образовании углеродных цепей большую роль играют процессы деструкции. Реакция гидроконденсации непредельных углеводородов с CO может идти не только с образованием прямой цепи, но и через трехчленные комплексы по аналогии с продуктами присоединения кратных связей с карбенами.

Было развито понятие инициированных гетерогенно-катализитических реакций, в которых наряду с твердым катализатором важную роль играет инициатор, не входящий в стехиометрию реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, Усп. химии, **20**, 54 (1951).
2. Б. К. Недедов, Я. Т. Эйдус, Там же, **34**, 630 (1965).
3. Я. Т. Эйдус, Там же, **19**, 32 (1950).

4. Я. Т. Эйдус, Уч. зап. МГУ, **151**, 241 (1951).
5. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, Н. И. Ершов, ДАН, **60**, 599 (1948).
6. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, В кн. Химическая переработка нефтяных углеводородов. Тр. Всес. сов. по комплексной хим. переработке нефтяных газов. Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 616.
7. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдус, В. Р. Ерохина, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 911.
8. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, Там же, **1959**, 1649.
9. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, И. В. Гусева, Там же, **1959**, 1465.
10. F. Fischer, H. Tropsch, Ber., **59**, 830 (1926).
11. S. R. Craggford, E. K. Rideal, J. Chem. Soc., **1939**, 1604.
12. S. R. Craggford, Trans. Faraday Soc., **35**, 947 (1939).
13. S. R. Craggford, E. K. Rideal, Brennst.-Chem., **20**, 263 (1939).
14. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, **1942**, 45.
15. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, Там же, **1942**, 190.
16. S. Weller, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2432 (1947).
17. S. Weller, L. J. E. Hofer, R. B. Anderson, Там же, **70**, 799 (1948).
18. J. T. Kummer, T. W. DeWitt, P. H. Emmett, Там же, **70**, 3632 (1948).
19. О. А. Головина, М. М. Сахаров, С. З. Рогинский, Е. С. Докукина, ЖФХ, **33**, 2452 (1959).
20. M. V. Sastri, S. R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2898 (1953).
21. Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 129.
22. O. C. Elvins, A. W. Nash, Fuel, **5**, 263 (1926).
23. Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ОХН, **1943**, 65.
24. Г. Строч, Н. Голамбик, Р. Андерсон, Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. Перев. под ред. А. Н. Башкирова, ИЛ, М., 1954, стр. 498.
25. J. T. Kummer, H. H. Podgurski, W. B. Spencer, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., **73**, 564 (1951).
26. D. Gall, E. J. Gibson, C. C. Hall, J. Appl. Chem., **2**, 371 (1952).
27. P. W. Dargy, C. Kemball, Trans. Faraday Soc., **53**, 832 (1957).
28. M. V. C. Sastri, T. S. Vismanathan, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3967 (1955).
29. J. T. Kummer, P. H. Emmett, Там же, **75**, 5177 (1953).
30. W. K. Hall, R. J. Kokes, P. H. Emmett, Там же, **79**, 2983 (1957).
31. A. W. Weitkamp, H. S. Seeliger и другие, Ind. Eng. Chem., **45**, 343 (1953).
32. E. J. Gibson, J. Appl. Chem., **3**, 375 (1953).
33. E. J. Gibson, C. C. Hall, Там же, **4**, 49 (1954).
34. E. F. G. Herington, Trans. Faraday Soc., **37**, 361 (1941).
35. R. B. Anderson, R. A. Friedel, H. H. Storch, J. Chem. Phys., **19**, 313 (1951).
36. R. A. Friedel, R. B. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1212 (1950).
37. R. A. Friedel, R. B. Anderson, Там же, **72**, 2307 (1950).
38. S. Weller, R. A. Friedel, J. Chem. Phys., **17**, 801 (1949).
39. F. Martin, Chem. Fabrik, **12**, 233 (1939).
40. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, ДАН, **54**, 35 (1946).
41. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 146.
42. S. F. Birch, J. Naveschaw, Англ. пат. 618455 (1949); С. А., **43**, 5573 (1949).
43. R. J. Kokes, W. K. Hall, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2989 (1957).
44. W. K. Hall, R. J. Kokes, P. H. Emmett, Там же, **82**, 1027 (1960).
45. О. А. Головина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Я. Т. Эйдус, ДАН, **108**, 253 (1956).
46. Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 1024.
47. О. А. Головина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Я. Т. Эйдус, Е. С. Докукина, в кн.: Проблемы кинетики и катализа, IX. Изотопы в катализе, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 76.
48. О. А. Головина, Е. С. Докукина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Я. Т. Эйдус, ДАН, **112**, 864 (1957).
49. Н. Д. Зелинский, Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 647.
50. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, В. К. Бутюгин, Л. Г. Либеров, Н. Д. Степанова, Тр. Всес. конф. по применению изотопов и излучений в нац. хоз-ве, 1957. Изотопы и излучения в химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 58.
51. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, В. К. Бутюгин, Л. Г. Либеров, Н. Д. Степанова, ДАН, **119**, 1152 (1958).
52. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, В. К. Бутюгин, Л. Г. Либеров, Н. Д. Степанова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 642.
53. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, Л. Г. Либеров, В. К. Бутюгин, Н. Д. Степанова, Ю. Б. Каган, Кинетика и катализ, I, 274 (1960).
54. Ю. Б. Каган, А. Я. Розовский, Ю. Б. Крюков, Там же, **2**, 55 (1961).
55. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, Л. Г. Либеров, В. К. Бутюгин, Н. Д. Степанова, Там же, **2**, 780 (1961).

56. H. Pichler, K. H. Ziesecke, *Brennst.-Chem.*, **30**, 13 (1949).
57. H. Pichler, K. H. Ziesecke, Там же, **30**, 60 (1949).
58. H. Pichler, K. H. Ziesecke, Там же, **30**, 81 (1949).
59. H. Pichler, K. H. Ziesecke, E. Titzenthaler, Там же, **30**, 333 (1949).
60. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов, Сб. Вопросы химич. кинетики, катализа и реакционной способности (Докл. к Всес. совещ.). Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 423.
61. G. Blyholder, R. H. Emmett, *J. Phys. Chem.*, **63**, 962 (1959).
62. R. P. Eischens, A. N. Webb, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1048 (1952).
63. G. Blyholder, R. H. Emmett, *J. Phys. Chem.*, **64**, 470 (1960).
64. A. W. Fletcher, E. J. Gibson, *Padioisotope Confer.*, **2**, 44 (1954).
65. Я. Г. Эйдус, М. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 98.
66. Аноп., *Petroleum*, **18**, 10, 371 (1955).
67. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 110.
68. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Там же, **1949**, 326.
69. Я. Т. Эйдус, Р. И. Измайлова, Там же, **1956**, 467.
70. Я. Т. Эйдус, Р. И. Измайлова, Там же, **1956**, 475.
71. Я. Т. Эйдус, Р. И. Измайлова, Там же, **1956**, 723.
72. Я. Т. Эйдус, Р. И. Измайлова, Там же, **1956**, 869.
73. Я. Т. Эйдус, Р. И. Измайлова, Усп. химии, **26**, 212 (1957).
74. Я. Т. Эйдус, М. Б. Ордяна, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1408.
75. Я. Т. Эйдус, М. Б. Ордяна, Там же, **1958**, 243.
76. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, Там же, **1959**, 1312.
77. E. J. Gibson, *Chem. a. Ind.*, **21**, 649 (1957).
78. E. J. Gibson, R. W. Clarke, *J. Appl. Chem.*, **11**, 293 (1963).
79. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, Н. И. Ершов, М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 377.
80. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, М. И. Батуев, Н. З. Зелинский, Там же, **1951**, 722.
81. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, Там же, **1952**, 145.
82. С. З. Рогинский, Тр. III Междунар. конгр. по катализу, Амстердам, 1964.
83. М. М. Сахаров, Е. С. Докукина, Кинетика и катализ, **2**, 710 (1961).
84. Я. Т. Эйдус, Там же, **1**, 117, (1960).
85. Ja. T. Eidus, Actes du deuxième congrès internationale de Catalyse, Paris, 1960, **1**, 659 (1961).
86. Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1336.
87. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, Там же, **1959**, 1655.
88. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, В кн. Проблемы кинетики и катализа, X. Тр. конфер. по физике и физико-химии катализа, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 404.
89. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 978.
90. Я. Т. Эйдус, Б. К. Недедов, *ДАН*, **124**, 111 (1959).
91. Я. Т. Эйдус, Б. К. Недедов, *ДАН*, **127**, 1029 (1959).
92. Я. Т. Эйдус, Б. К. Недедов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 125.
93. Я. Т. Эйдус, Б. К. Недедов, Там же, **1960**, 349.
94. Я. Т. Эйдус, Б. К. Недедов, Там же, **1960**, 2037.
95. Я. Т. Эйдус, Б. К. Недедов, Там же, **1960**, 2221.
96. Я. Т. Эйдус, Б. К. Недедов, Кинетика и катализ, **1**, 604 (1960).
97. Я. Т. Эйдус, Б. К. Недедов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1127.
98. Я. Т. Эйдус, Б. К. Недедов, Нефтехимия, **1**, 74 (1961).
99. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, Е. М. Терентьева, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 882.
100. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдус, В. Р. Ерохина, Там же, **1960**, 366.
101. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдус, В. Р. Ерохина, Там же, **1961**, 1696.
102. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, И. В. Гусева, Там же, **1954**, 890.
103. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, см. ⁶⁰, стр. 549.
104. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдус, В. Р. Ерохина, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1871.
105. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдус, *ДАН*, **115**, 1126 (1957).
106. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдус, *ДАН*, **119**, 1062 (1958).
107. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, В. Р. Ерохина, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1874.
108. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдус, В. Р. Ерохина, *ДАН*, **133**, 108 (1960).
109. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, В. Р. Ерохина, Н. С. Андреев, Кинетика и катализ, **4**, 416 (1963).
110. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдус, В. Р. Ерохина, Н. С. Андреев, Там же, **4**, 829 (1963).

111. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, В. Р. Ерохина, Н. С. Андреев, Там же, 5, 1063 (1964).
112. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдус, В. Р. Ерохина, Н. С. Андреев, Там же, 6, 300 (1965).
113. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдус, В. Р. Ерохина, Там же, 7, 336 (1966).
114. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, ДАН, 162, 610 (1965).
115. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдус, И. В. Гусева, ДАН, 167, 583 (1966).
116. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 289.
117. Dai Hang Bang Hsien-ching, Acta focalia Sinica, 3, 214 (1958); РЖХим., 1959, 77858.
118. Я. Т. Эйдус, Б. К. Нефедов, М. Е. Вольпин, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 548.
119. Б. К. Нефедов, Я. Т. Эйдус, М. А. Прянишникова, Т. М. Иванова, Там же, 1964, 1860.
120. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, ДАН, 87, 433 (1952).
121. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 704.
122. К. В. Пузицкий, Е. М. Терентьева, Я. Т. Эйдус, Там же, 1959, 1318.
123. Я. Т. Эйдус, М. Б. Ордян, ДАН, 116, 101 (1957).
124. Я. Т. Эйдус, Б. К. Нефедов, ДАН, 154, 1139 (1964).
125. Я. Т. Эйдус, Б. К. Нефедов, А. В. Лобзова, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 726.

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