

В.В. Челинцев

**Контактно-каталитические
процессы в области
органических соединений и
их приложение в технике**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
В11

В11 **В.В. Челинцев**
Контактно-каталитические процессы в области органических соединений и их
приложение в технике / В.В. Челинцев – М.: Книга по Требованию, 2021. –
246 с.

ISBN 978-5-458-58413-5

ISBN 978-5-458-58413-5

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2021

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2021

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint



П. САБАТЬЕ.

ВВЕДЕНИЕ

Первые наблюдения, относящиеся к контактно-каталитическим процессам или к гетерогенному катализу, были сделаны более, чем 100 лет тому назад, и в некоторых отношениях они уже давно дали интересные данные как с теоретической точки зрения, так и в смысле некоторых практических приложений; но в виде целого большого течения, охватившего громадное количество разных процессов органической химии, развитие контактно-каталитических процессов относится к последним десятилетиям, начиная с 1901 года, чему теперь как раз исполнилось 25 лет.

С конца XVIII и особенно на протяжении XIX века было поставлено большое количество разных опытов в области контактного катализа, показавших его важное значение; в последней же четверти XIX века некоторые из добытых сведений получили уже приложение и в технике; тем не менее, систематическое исследование этих явлений, постижение их своеобразных сторон и широкое овладение ими—есть дело последних 25 лет, ознаменованных капитальными работами на Западе—начиная с работ Sabatier с сотрудниками, у нас в России—начиная с работ Ипатьева.

Точно также первое название этих процессов „каталитические явления“ было дано еще Берцелиусом в 1835 г. ¹⁾, название „контактные процессы“ было дано Митчерлихом в 1841 г. ²⁾, и ими же были созданы первые теории этих явлений; тем не менее—более точное определение каталитических процессов вообще, с выделением среди них особой группы гетерогенных каталитических процессов, было сделано лишь Оствальдом в 1901 г. в его известном докладе на 73-м съезде германских естествоиспытателей в Гамбурге ³⁾.

Из работ Sabatier на 1901 г. падают основное исследование факта превращения бензола в циклогексан ⁴⁾ над восстановленным

¹⁾ Berzelius—Ann. XI, 141; Jahresber. ü. die Fortschr. d. phys. Wiss.—1836, 237.

²⁾ Mitscherlich—Ann. ch. (3) 7, 15 [1841]. Pogg. Ann. 1847, 31, 273, 381.

³⁾ Ostwald—«Ueber Katalyse», Votr. am 26 Sept. 1901.

⁴⁾ Sabatier и Senderens—C. r. 132, 210 [1901].

мелко-измельченным никкелем и восстановление гомологов бензола в производные циклогексана ¹⁾, далее—опыты восстановления с слабо-активным Ni стирола в этилбензол, окончание опытов по гидрированию ацетилена в присутствии Pt, Ni, Fe, Cu, начатых за год—за два до этого, а также—получение основных данных по дегидрированию алициклических соединений при температуре около 260° с Ni и Cu с обратным превращением их в ароматические соединения; суммируя все это, можно видеть, что в этих данных заключались в миниатюре все основные пункты для последующих работ Sabatier в области контактно-каталитических процессов.

Из работ Ипатьева на 1901 г. падают его основные опыты по констатированию влияния различных катализаторов—на разложение алкоголей ²⁾, с образованием из них в хороших выходах альдегидов, что было изложено им в его первой статье по „пирогенетическим контактными реакциям“, затем—изучение факта разложения простого эфира при прохождении через Fe-трубку с образованием из него в качестве главного продукта уксусного альдегида ³⁾, а также—первая попытка количественного определения разложения этилового алкоголя, с одной стороны, на альдегид и водород, с другой стороны—на этилен и воду ⁴⁾ и, наконец, его основные наблюдения—о роли при разложении спиртов на альдегиды и водород окислов металлов, как то: ZnO, CuO, SnO₂ и др. Правда, опыты с бомбой под большим давлением были начаты Ипатьевым позже—в 1902—1903 г., но они вытекли непосредственно из вышеуказанных основных наблюдений и были осуществлены для изучения влияния давления на эти процессы.

Конечно, контактно-каталитические процессы самым тесным образом связаны со всеми каталитическими явлениями вообще, но, останавливаясь только на них, следует сказать, что надо удивляться, до какой степени близко некоторые из исследователей прежнего времени подходили ко многим из тех вопросов, которые разобраны в последние 25 лет в области контактного катализа. Среди исторических данных можно указать, что даже применение Ni и Co для каталитических процессов не является безусловно новым, ибо, например, Pleischl уже в 1822 г. наблюдал, что Ni, в виде проволоки, накаливается в парах спирта и эфира, а что касается Co, то он на ряду с Zn и Bi, фигурировал уже и раньше, еще в 1796 г., в опытах Van-Marum'a, относившихся к разложению органических веществ с отщеплением от них водорода ⁵⁾. Точно также и применение глинозема, или просто глины и фарфора для разложения алкоголя упоминается уже в рабо-

1) Sabatier et Senderens—С. г. 132, 561, 1254 [1901].

2) Ипатьев—Ж. 33, 143 [1901].

3) Ипатьев—Ж. 33, 356 [1901].

4) Ипатьев—Ж. 33, 632 [1901].

5) Van-Marum—Grens. Journ. 3; 369 [1796].

тах—Deiman'a, van-Trooswyk'a, Lauwrenberg'a и Bond'ta в 1797—99 гг. ¹⁾, а также—в работах de Saussure'a в 1807 г. Но то, что сделал Sabatier, применивши мелко-измельченный никкель при гидрогенизации органических соединений, и Ипатьев, применивши впервые железо, как катализатор для дегидрогенизации алко-голей, и глинозем—для получения из алкоголей непредельных углеводородов, открыло такие области и горизонты, которые раньше трудно было и подозревать; удивительные данные, полученные ими, послужили толчком ко всем другим исследованиям в этой области, что и создало громадное историческое течение в химии, в высшей степени плодотворное своими результатами.

Из прежних работ по контактному катализу, касавшихся органических соединений, можно упомянуть в их исторической последовательности следующие ²⁾:

В 1817 г. Davy наблюдал, что в парах различных органических веществ, как то: спирта, эфира, скипидара, нефтяных погонцов, нагретая платиновая проволока, а также Pd-проволока в присутствии воздуха остаются раскаленными, способствуя окислению этих веществ; с препаратом Pt, который Дэви получил выпариванием до суха азотнокислого раствора Pt и которому он присвоил название „гремучей платины“, те же процессы, в частности—процесс окисления винного спирта в уксусную кислоту, шли еще энергичнее ³⁾. Через несколько лет после этого, в 1823—24 гг., Garden и Fischer показали, что, подобно платине и палладию, к органическим веществам относятся так же иридий—Ir и родий—Rh. Другие же металлы, как Cu, Ag, Au, Fe, Zn, не обнаруживали таких свойств, и среди этих последних, как нашел почти в то же время Pleischl, только Ni, в виде проволоки, представлял исключение, уподобляясь металлам платиновой группы.

В 1822—23 г. Döbereiner еще ближе изучил отношение Pt при окислении органических веществ, применивши это окисление для аналитических целей определения алкоголя в растворах, затем—для окисления окиси углерода в угольную кислоту, окисления винной кислоты и сахара и для попыток обратного получения сахара из алкоголя и углекислоты ⁴⁾. В параллель к этому Доберейнер изучил также окисление в присутствии Pt и минеральных веществ, как то: водорода—в воду, создавши при этом свое знаменитое „водородное огниво“.

¹⁾ Woker—Die Katalyse, 1910 г., стр. 20.

²⁾ Акад. В. Н. Ипатьев и М. А. Блох. Каталитические явления в природе. НХТИ. 1922.

³⁾ Davy. 1817.

⁴⁾ Döbereiner-Schweigg. Beitr. 34, 91 [1822]; Jahrbuch d. Ch. u. Phys. 8. 34 [1823]; Ann. d. Phys. [1], 72, 93 [1822], 74, 269 [1823].

атмосферного азота в аммиак и сернистой кислоты в дымящую серную кислоту.

В 1823 г. Dulong и Thénard, расширяя эту область, показали, что, подобно Pt, Pd, Ir, Rh, относятся при этих окислительных процессах также Au и Ag, а сверх того—различные пористые вещества—уголь, пемза и, наконец, даже—твердые компактные тела, как: стекло, фарфор, кристаллы разных пород и т. п., но особенно активными являются металлы в виде тонких порошков, получаемых выделением из разных соединений при помощи цинка; полученное таким образом Au, например, вызывает реакцию между водородом и кислородом уже при 55°; в подобном же состоянии Ag обуславливает ту же реакцию при 120°, тогда как упомянутые выше не металлические вещества требуют для этого температуру в 350° ¹⁾. Углубляясь в условия действия металлов и особенно Pt, Dulong и Thénard нашли, что если новая платиновая проволока начинает вызывать взрыв гремучей смеси при 300°, проволока, несколько раз прокаленная, начинает таким же образом действовать уже при 50°; если же проволоку предварительно, в течение хотя бы нескольких минут, обработать азотной кислотой, то она начинает действовать на смесь водорода с кислородом даже при обыкновенной температуре; это новое качество, однако, не особенно устойчиво и при некотором лежании проволоки на воздухе скоро опять теряется. Губчатая платина, сильно прокаленная, утрачивает способность раскаливаться в парах органических веществ и смеси водорода с кислородом, хотя все-таки продолжает несколько действовать на эти вещества, вызывая медленное окисление, без сколько-нибудь значительного поднятия температуры.

В 1838 г. Kuhlmann нашел, что под влиянием губчатой платины спирт и этилен реагируют также с двуокисью азота, образуя углекислый и цианистый аммоний, а параллельно этому констатировал также, что та-же двуокись азота и вообще окислы азота в смеси с водородом под тем же каталитическим воздействием платины обращаются в аммиак, а циан—тоже с водородом—дает цианистый аммоний ²⁾.

В 1843 г. Reisel и Millon на целом ряде органических веществ окончательно устанавливают, что в присутствии губчатой платины наступает настоящее горение или вообще глубокое изменение углеродистых соединений при сравнительно невысоких температурах с образованием, например, из винного спирта и эфира при 220° большого количества газов, каковые в отсутствии платины не выделяются даже при температурах до 330°; уксусная кислота при тех же условиях с Pt нацело разлагается на газы, тогда-как без Pt, например, с пемзой, она

¹⁾ Dulong и Thénard—Ann. 24, 381 [1823].

²⁾ Kuhlmann—C. VIII, 1107 [1838].

перегоняется без всякого изменения; винная кислота окисляется в углекислый газ и воду уже при 160° , лимонная кислота — разлагается при $185—190^{\circ}$, виноградный сахар, лактоза и тростниковый сахар начинают окисляться уже при $140—150^{\circ}$, а при 250° нацело превращаются тоже в углекислый газ и воду; азотнокислая мочевина с Pt уже при 130° быстро разлагается на газы, при повышении же температуры до 170° образуются даже продукты, отличные от тех, какие получаются без Pt и т. д. ¹⁾.

Параллельно этому изучению влияния Pt и других металлов на изменение органических соединений, Faraday исследовал влияние различных примесей на каталитические функции платины и нашел, что такие вещества, как: H_2S , CO , CS_2 , PH_3 , даже в небольших количествах, отравляют катализатор; мало этого — он показал, что Pt-пластинка, очищенная действием кислоты и промытая дистиллированной водой, долго проявляет свою активность, если ее сохранять в запаянном сосуде; при некотором же лежании на воздухе она утрачивает эти свойства и для регенерирования ее требуется новое ее очищение ²⁾. По этим данным видно, что Faraday может считаться основоположником в области изучения отравления катализаторов.

Все эти сведения о контактно-каталитических явлениях из истории развития химии в первой половине XIX века показывают, как близко и как глубоко подходила к этим процессам мысль химиков уже 80—100 лет тому назад, но недостаточная ориентировка в органических соединениях, отсутствие понимания их структуры и проистекавшая отсюда невозможность глубокого изучения их изменений при действии катализаторов затормозили дело изучения контактно-каталитических процессов на долгое время.

Если прибавить еще к этому различные наблюдения, сделанные за то же время в области контактно-каталитических явлений среди неорганических веществ, то набросанная историческая перспектива становится еще глубже.

Из исследований над неорганическими соединениями заслуживают внимания особенно следующие: Thénard'a в 1818 г. ³⁾ — над разложением перекиси водорода H_2O_2 действием мелко-измельченных металлов Pt, Au, Ag, окислов, кислот, щелочей, крови, алкалоидов и т. д., причем им было сделано интересное наблюдение, что прибавление кислоты, например, к мелко-измельченному Au останавливает разложение перекиси водорода, усреднение — вновь усиливает; затем интересны наблюдения того же Thénard'a, Berthollet-сына, Dulong'a в 1823 г., Ampère'a ⁴⁾ в 1829 г., подтвержденные и раз-

¹⁾ Reisel и Millon—Ann. VIII, 33 [1843].

²⁾ Faraday—Pogg. Ann. 33, 149 [1834].

³⁾ Thénard—1818 г.

⁴⁾ Berthollet, Ampère—Ann. Ch. phys [2] 42, 122 [1829].

витые дальше в работах Ramsay и Joung'a в 1884 г. над разложением разными металлами аммиака NH_3 , причем по силе действия была установлена следующая шкала: $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au} > \text{Pt}$. Далее, характерно, что еще Faraday, а затем Austin в 1825 г. наблюдали обратное образование — синтез NH_3 под влиянием Fe и др. металлов из азота и водорода, а также были сделаны наблюдения относительно образования его из окислов азота и водорода в присутствии ZnO , CuO и Fe_2O_3 , а также пемзы и др. Corenwinder уже в 1851 г. наблюдал реакцию образования HBr и HJ из Br и J с водородом под влиянием губчатой платины, а Hautefeuille и Lemoine в 1867 г. и 1877 г. дополнили эти сведения изучением обратного разложения HJ под влиянием пористых тел — губчатой Pt и др. В том же 1851 г. Corenwinder показал, что под влиянием пемзы происходит и соединение S и Se с водородом ¹⁾, а Calvert ²⁾ нашел, что многие из процессов соединения галоидов и S, а также процессы окисления H_2S и SO_2 в SO_3 , далее — PH_3 в PO_4H_3 и т. д. также происходят под влиянием угля С.

Из работ второй половины XIX века особенно интересны работы Schönbein'a, около 1860 г., над различными каталитическими процессами, Deacon'a и Hurter'a в 1868 г. — над каталитическим получением хлора из соляной кислоты при действии воздуха, Winkler'a в 1875 г. — над фабричным получением SO_3 из SO_2 при действии воздуха в присутствии Pt, Traube в 1884 г. — над первыми случаями явлений „активирования“, Chance и Claus'a в 1885 г. — над фабричным получением из H_2S , путем окисления, обратно серы и т. п.

Из работ в области органических соединений во второй половине XIX века выдаются работы Зайцева в 1871 г. — над каталитическим восстановлением нитробензола в анилин в присутствии Pd ³⁾, Tollens'a и Loew'a в 1882 г. — над окислением древесного спирта в формальдегид в присутствии CuO , Sapper'a в 1895 г. — над каталитическим окислением нафталина действием серной кислоты в присутствии ртути Hg, Claisen'a — над уплотнением сложных эфиров в присутствии алкоголятов и т. д.

Но несмотря на очень крупные достижения, полученные в органической химии при помощи катализаторов, реакции с ними все-таки носили характер разрозненных эпизодов. Сами по себе в высшей степени интересные и важные отдельные наблюдения, однако, не могли еще создать течения, и теперь они кажутся не более, чем прелюдией к новейшему развитию знаний в области контактно-каталитических процессов. Не редко в XIX веке самые реакции дели-

¹⁾ Corenwinder — 1351 г.

²⁾ Calvert — С. г. 64, 1146.

³⁾ Зайцев — См. Kolbe J. pr. Ch. (2) 4, 418 [1871].

лись на „каталитические“ и „некаталитические“, что до сих пор остается еще в общей терминологии; но теперь уже — на почве всех новейших данных в этом направлении — ясно, что тут речь идет совсем не о разных группах реакций и не о делении их по существу, а лишь о характере, приемах или условиях их осуществления; с общей же точки зрения все химические процессы следует считать, вообще, „катализаторными процессами“, т.е. способными в известных условиях к ускорению при помощи катализаторов, и все дело сводится лишь к тому, найдены ли для данных реакций такие вещества или нет. Исходя из этого положения, следует сказать, что нет „каталитических и некаталитических реакций“, и что для всех реакций в интересах и научного исследования и техники нужно искать катализаторов; таковые отныне в принципе должны считаться возможными для всех реакций.

Если перебрать все применяемые теперь катализаторы, то среди них мы встречаем и металлы, и металлоиды, и их окислы, и получаемые из них кислоты, щелочи и соли, и разнообразные органические соединения, особенно с О и Н в составе, словом, — самые разнообразные вещества. В каждом отдельном случае требуется лишь подыскать соответствующее вещество, и так как сущность этого соответствия еще не расшифрована, то часто при подборе катализатора приходится идти чисто экспериментальным путем и еще во многих случаях наталкиваться на неожиданности и подчас случайные открытия.

В связи с широким изучением каталитических процессов в данный момент шире развывается и исследование веществ, действующих угнетающим или отравляющим образом на каталитические явления, или — область, так называемых, каталитических ядов, а вместе с тем шире развивается и изучение состояния катализатора, характер изменений, совершающихся на его поверхности, обуславливающих его активность и его утомление и вызывающих необходимость его регенерирования.

С другой стороны, после открытия большого влияния на каталитические явления некоторых примесей к катализаторам, значительно усиливающих их действие, в последнее время уделяется большое внимание изучению этого рода веществ; они получили название „ускорителей“, „активаторов“ или „промотеров“, т.е. двигателей. Так как такие вещества сами в отдельности не влияют на органические вещества, подвергающиеся изменению при помощи катализаторов, то отсюда следует, что они действуют либо на самые катализаторы, либо на промежуточные вещества, получающиеся при катализе, причем их действие может быть и физическим, и химическим.

Что касается объяснения контактно-каталитических процессов, то теперь существует целый ряд теорий, связывающих контактный катализ с диффузией и адсорбцией реагирующих веществ на поверхности катализатора и с происходящими при этом ионизацией молекул и де-

формацией атомов участвующих в процессе веществ; принимая все это, как условия, благоприятствующие наступлению реакций, тем не менее нельзя не видеть, что, по крайней мере, во многих случаях между катализируемыми веществами и катализаторами существует явное химическое соотношение, которое, повидимому, и является главным направляющим фактором во всем каталитическом процессе. Эти теории мы излагаем в заключении, как выводы из всего фактического материала.

Создавши целое грандиозное течение в области изучения органических веществ, охватившее уже теперь большое количество отделов органической химии, а в ближайшем будущем имеющее тенденцию проникнуть во все ее отделы, изучение контактно-каталитических процессов далеко вышло в настоящее время за пределы утилитарных целей органической химии, за пределы органического синтеза, и дает богатейший и интереснейший материал для общих соображений в химии, для понимания явлений, разыгрывающихся на поверхности веществ и тел, и для вывода общих основных представлений о химических процессах, как процессах, могущих осуществляться в присутствии катализаторов в очень широких температурных интервалах. Данные, полученные из изучения превращений органических веществ, указывающие на очень различное состояние катализаторов в зависимости от их приготовления и хранения, несомненно, дадут большой толчок делу изучения вообще состояния тел и характера их поверхностей.

С этой точки зрения изменение органических веществ под влиянием различных каталитических агентов и скорость их превращений могут играть служебную роль, являясь очень чувствительным показателем для суждения о состоянии материи в катализаторах и общего понимания характера и структуры поверхности в этих веществах, а так как катализаторами могут быть чуть ли не все вещества, то эти выводы будут иметь большое значение для общего изучения характера материи вообще, особенно в твердом состоянии.

Наконец, изучение контактно-каталитических процессов имеет громаднейшее значение для техники. Осуществляя многие химические превращения при сравнительно невысоких температурах, отстоящих от температур тех же изменений, но без катализаторов, на 100—200°, а иногда и больше 200 градусов, катализаторы, во-первых, дают экономию в смысле затраты топлива в технике, а во-вторых, вследствие снижения температуры, обуславливают получение многих веществ в более чистом состоянии и в лучших выходах. Немудрено после этого, что все основные процессы техники теперь все шире и шире переводятся на новые основы—полного использования катализаторов, которые вносят положительно переворот во многие химические производства.