

В.Н. Ипатьев

**Каталитические реакции при высоких
температурах и давлениях**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
В11

В11 **В.Н. Ипатьев**
Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях / В.Н. Ипатьев – М.: Книга по Требованию, 2023. – 778 с.

ISBN 978-5-458-53937-1

ISBN 978-5-458-53937-1

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

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 первоизданном 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.

Предисловие

Предлагаемая книга „Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях“ содержит все работы автора, его учеников и сотрудников, сделанные в продолжении последних 33 лет в важнейшей области химии, именно в области катализа органических соединений.

Этот труд необходимо было осуществить ранее, но особые обстоятельства не позволили мне выполнить эту заветную мечту. С одной стороны, многие как русские, так и иностранные коллеги и друзья неоднократно упрекали меня в том, что отсутствие объединения в одном издании моих работ, опубликованных в виде отдельных сообщений в различных русских и иностранных химических изданиях, препятствует возможности надлежащего использования означенного материала, зачастую необходимого им в процессе их исследовательской работы. С другой стороны, для будущей истории катализа необходимо облегчить правильное освещение значения идей и работ моих, так как я посвятил всю свою жизнь прокладыванию новых путей в этой мало исследованной области химии. Хотя в литературе имеются многие монографии по катализу, но при знакомстве с ними мне пришлось убедиться в том, что в большинстве случаев их составителям остались не известными многие мои первоначальные работы по катализу органических соединений, и авторы в своих трудах пользовались не первоисточниками, а рефератами из различных книг по катализу, куда могли и не войти многие мои исследования. Только L. F. Marek в своей книге „The Catalytic Oxidation of Organic Compounds in the Vapor Phase“ (1932) справедливо указывает на значение моих работ по дегидрогенизации алкогелей и на приоритет первого количественного исследования (1901 г.) двойного разложения алкогелей под влиянием вновь мною открытых специфических катализаторов как металлов, так и их окислов.

Как известно ныне всем работникам в области органического катализа, применение давления для различного вида каталитических реакций с органическими веществами получило очень широкое распространение. Оно оказало громадную услугу также и в отношении получения неорганических соединений (синтез аммиака, мочевины и др.). Что же касается опасности работы с моим аппаратом (бомбой), то с самого начала применения такового (1903 г.) и по сие время мною

и моими сотрудниками выполнены несколько тысяч опытов, и всем, кому приходилось работать с моей бомбой, считают ее простой и вполне безопасной; предложенный же мною затвор признан наилучшим и притом наиболее надежным.

Никто также не будет оспаривать, что только применение давления дало возможность осуществить гидрогенизацию разнообразных органических соединений до полного насыщения их водородом и получить очень чистые продукты, причем оказалось возможным сильно увеличить скорость реакции. Таким образом получают в настоящее время, путем применения моего метода, циклогексан, циклогексанол, тетрил, декалин и т. п. соединения.

Вводя новый метод гидрогенизации под давлением, я впервые указал на возможность гидрогенизации в жидкой и твердой фазах (например, солей непредельных и ароматических кислот, растворов углеводов и т. п.), что представлялось ранее неосуществимым при применении других методов.

Приведенных соображений достаточно для оправдания необходимости издания полного собрания моих работ по катализу органических соединений. Хотя многие предположения и мысли, высказанные мною в опубликованных научных статьях, были уже использованы целым рядом исследователей, тем не менее они и в настоящее время в значительной степени смогут облегчить работу занимающимся в этой области. При знакомстве с настоящим трудом читатель будет наведен на целый ряд вопросов, в свое время затронутых автором, но не проработанных в виду отсутствия соответствующих условий работы. Некоторые из этих вопросов, и поныне не получившие надлежащего разрешения, не потеряли своей актуальности, и если предлагаемый вниманию читателя труд послужит к достижению указанных мною целей, то издание такового окажется вполне оправданным и принесет автору большое удовлетворение.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить мою глубокую благодарность Высшему Совету Народного Хозяйства и Народному Комиссариату Тяжелой Промышленности СССР, а также и Академии Наук СССР за широко предоставленную возможность проведения научно-исследовательских работ, начиная с 1922 г., как в самой Академии, так и в Государственном Институте Высоких Давлений.

Академии Наук СССР приношу особенную благодарность за издание этого труда. Одновременно приношу мою сердечную признательность Dr. R. Willstätter, любезно давшему характеристику моих исследований.

Жене моей, Варваре Дмитриевне Ипатьевой, приношу искреннюю и глубокую благодарность за непрерывную повседневную дружескую поддержку и помощь в течение всей моей жизни.

В. Ипатьев

Die Jugendarbeiten von V. Ipatieff wurzeln in den grossen Traditionen der russischen Chemiker. Sie liefern schöne Beiträge zur Kenntnis der Kohlenwasserstoffe, insbesondere der Additionsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Schon hier, namentlich in den Untersuchungen über die Konstitution und die Synthese des Isoprens vom Jahre 1897, tritt die Selbstständigkeit und Originalität in der Wahl und Behandlung grosser Probleme hervor, die Jahrzehnte später in der Entwicklung der organischen Chemie eine Rolle spielten.

In noch höherem Masse gilt dies für die aus sehr zahlreichen und gründlichen Untersuchungen bestehende Hauptgruppe des Lebenswerkes von V. Ipatieff, dass darin neue Probleme, neue Wege, neue Methoden eröffnet werden und zwar von solcher Tragweite, dass darin die moderne Entwicklung der anorganischen und organischen technischen Chemie vorgeahnt und angebahnt erscheint. Die Arbeiten von Ipatieff über „Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbindungen“ und über „Katalytische Hydrierungen“ sind nämlich durch zwei Umstände ausgezeichnet: erstens, durch die Wahl und Variation der Katalysatoren. Heute wird als eine Hauptaufgabe der Chemie die Erforschung des Wesens, der Wirkungsweise und die Konstitution der organischen Katalysatoren (der Fermente) deutlich, und in der praktischen Chemie hat die Ausgestaltung der Lehre von den anorganischen Katalysatoren, die Steigerung ihres Leistungsvermögens und ihre Ausbildung für spezifische Reaktionslenkungen in den technischen Methoden der Ammoniaksynthese, der Salpetersäuregewinnung, der Hydrierung von Kohlenoxyd und der Gewinnung von Benzinen aus Kohle ihre überragende Bedeutung erwiesen.

Der zweite wesentliche Umstand in den Arbeiten von V. Ipatieff über die Katalyse und zwar schon in den ersten Jahren dieses Jahrhunderts war die Anwendung hoher Drucke. Dieses Prinzip ist in den letzten zwei Jahrzehnten, seit dem Erfolg der Haber'schen Ammoniaksynthese, immer mehr zu einer beherrschenden Methode für grossindustrielle Prozesse geworden.

Diese neuen Prinzipien sind in den Untersuchungen von V. Ipatieff ausserordentlich früh angewandt worden. V. Ipatieff zählt daher zu den grossen Anregern und Förderern der Chemie unserer Zeit.

Prof. Willstätter

Введение

К началу XX столетия разнообразные процессы разложения органических соединений, происходящие при высоких температурах и называемые пирогенетическими, почти совсем не были изучены с химической точки зрения. Несмотря на то, что к этим реакциям относили сухую перегонку органических соединений, имеющую огромное значение для получения многих веществ, пирогенетические реакции не исследовались с той полнотой, которая была необходима для разъяснения хода реакций, дающих начало разнообразным продуктам. Главная причина отсутствия научных исследований в области пирогенетических процессов заключалась, вероятно, в разнообразии продуктов, получаемых при этих процессах. Почти всеми исследователями высказывалось определенное мнение, что при высокой температуре выше 300—400° молекула органического соединения будет разлагаться по разнообразным, быть может, произвольным направлениям, и образовавшиеся осколки молекулы будут соединяться между собою, образуя вследствие этого различные соединения. В этих пирогенетических процессах мы могли наблюдать разнообразные реакции разложения, полимеризации, конденсации и т. д., но уловить последовательность совершающихся здесь реакций и объяснить образование тех или других продуктов представлялось делом очень трудным, а в некоторых случаях даже и невозможным. При исследовании пирогенетических реакций очень мало обращалось внимания на температуру, при которой происходит процесс, и никто не придавал значения материалу того сосуда, в котором велся процесс. После многочисленных исследований, сделанных с органическими веществами при высоких температурах и давлениях в течение первой трети XX в., нам совершенно понятно, почему пирогенетические процессы не могли привлечь к себе внимания. Надо было сначала приступить к изучению пирогазификации простейших органических соединений и на них подметить законы как разложения означенных соединений, так и ход других возможных здесь реакций.

Первое капитальное исследование в области пирогенетических реакций было сделано Бертело М., в целом ряде работ показавшим интересные пирогенетические синтезы разнообразных углеводов.

Но в пирогенетических реакциях, изученных Бертело, а также и другими авторами, главная роль приписывалась температуре (почему этим реакциям и дано было название пирогенетических), в то время как на многие другие условия опыта совсем не обращалось внимания.

Так, например, в литературе мы еще и ранее Бертело находим указания на то, что этиловый спирт подвергался пирогенетическому разложению при пропускании его через раскаленную трубку. Разные авторы брали трубки из разных материалов: стеклянную, фарфоровую, стеклянную с пемзой и т. д. Никто не придавал значения последнему обстоятельству, никто точно не измерял температуру, при которой велся процесс, и понятно, что разные авторы получали и разные результаты. Дейман, описывая разложение этилового спирта в стеклянной трубке, указывает на то, что при этом образуется газ, горящий слабо светящимся пламенем; Маршан находит, что при пропускании паров этилового спирта через раскаленную фарфоровую трубку с кусками пемзы получаются газы, уголь и альдегид. Сассюр в продуктах разложения этилового спирта не находит альдегида. Четыре голландских химика — Deiman, van-Trooswyk, Launwrenberg и Bondt уже в конце XVIII в. наблюдали разложение этилового спирта глиной на газы, в которых преобладал маслородный газ — этилен. Наконец, Tille I. в 1898 г., изучая пирогенетическое разложение изоамилового спирта с целью получения бутадиена, применил железную трубку, имея в виду исключительно безопасность опыта.

Однако, несмотря на разнообразие получаемых результатов при разложении самого простого органического вещества под влиянием высокой температуры, никто не поинтересовался установить причину этого разнообразия и изучить количественно продукты реакции.

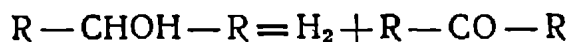
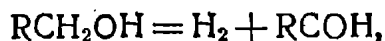
Столь часто употребляемое разложение спиртов при участии хлористого цинка при температуре около 300° считалось уже пирогенетической реакцией, и предполагалось, что уже при этой температуре происходит полное разложение молекулы алкоголя. Так как в результате получались разнообразные продукты, то полагали, что это возможно только оттого, что молекула распадается на произвольные осколки. Если обратить внимание на то, как велась эта реакция различными авторами, то оказывается, что при этом даже не была точно измерена температура реакции, не обращалось внимания на то, что происходит с хлористым цинком, и не придавалось никакого значения стенкам сосуда, в котором происходила эта пирогенетическая реакция. Если к сказанному прибавить, что в это время даже приблизительно не были известны те температуры, при которых происходит разложение органических соединений только от действия жара (например, при накаливании паров спирта в тугоплавкой стеклянной трубке), то станет вполне понятным, что ни о каких каталитических воздействиях при высоких

температурах на ход разложения углеродистых соединений не могло быть и речи.

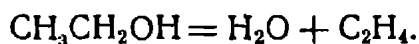
Действительно, для решения вопроса о том, имеет ли место катализ при разложении органического соединения, в высшей степени важно знать, при какой температуре происходит известный распад частицы только под влиянием самой температуры и какова будет температура разложения молекулы по тому же направлению, если оно будет вызываться введением некоторых тел в сферу реакции. Если введенное тело сильно понижает температуру разложения органического соединения по известному направлению, причем само остается без изменения, то оно будет катализатором, и, следовательно, рассматриваемая реакция разложения будет каталитической. До начала XX в. никому не удалось подметить, что при температурах, превышающих 300° , в особенности же при температурах $500\text{--}600^{\circ}$, на ход разложения органического вещества может влиять катализатор и заставлять разложение идти только по определенному направлению.

В 1900 г. я впервые мог положительно ответить на этот вопрос. Изучая пирогенетическое разложение изоамилового спирта при $520\text{--}540^{\circ}$ при пропускании его паров через железную трубку с целью получения бутадиена, я обратил внимание на жидкие продукты разложения, которые до этого никем не были подвергнуты исследованию. Главным продуктом реакции явился изоамиловый альдегид и, кроме того, в жидкости оказался непрореагировавший спирт. Полученные мною данные сразу заставили меня обратить внимание на фактор, полностью оставленный без внимания другими исследователями, как не играющий никакой роли в пирогенетических реакциях органических веществ, а именно материал оболочки того сосуда, в котором происходит разложение органического вещества, могущий играть роль катализатора. С самого начала, с первой же работы по пирогенетическим реакциям мне стало ясно, что мы имеем дело с „контактными явлениями“, так как была подмечена разница в продуктах разложения органических веществ в зависимости от материала трубки, в которой происходила пирогенетическая реакция, и я имел возможность при надлежащем выборе катализатора направить реакцию по определенному направлению. Конечно, изучить точно реакцию разложения органического соединения, происходящую под влиянием одного тепла, без влияния посторонних веществ, нельзя уже потому, что на ход реакции, хотя и в малой степени, но всегда влияют стенки сосуда. Если я с начала исследования реакций при высоких температурах и делил эти реакции на две категории — собственно пирогенетические и пирогенетическо-каталитические, то, конечно, имел при этом в виду такие катализаторы, которые, сильно понижая температуру разложения, заставляли молекулу разлагаться по определенному направлению с образованием известных продуктов. Начиная с 1900 г.,

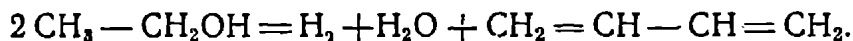
в течение двух лет мною было впервые было точно установлено, что спирты могут быть разложены под влиянием катализаторов при высоких температурах двояко: 1) с образованием почти чистого альдегида или кетона и водорода под влиянием металлов цинка, железа, латуни и т. д., а также и окислов тех же металлов (окиси цинка, железа, окиси меди и т. д.):



и 2) с образованием только этилена и воды под влиянием глинозема и глины:



В следующем, 1903 г., был открыт мною третий вид разложения этилового спирта под влиянием порошкообразного алюминия с образованием бутадиена:



Когда было установлено с несомненностью влияние катализаторов на ход разложения органических соединений, мною было тотчас же обращено внимание на необходимость изучить эти каталитические реакции в замкнутом пространстве — с целью изучения их с точки зрения химической кинетики — и решить вопрос об их обратимости. Кроме того, представляло большой интерес изучить влияние нового фактора — давления — на ход каталитических процессов. Несомненно, что изучение каталитических реакций при высоких температурах и давлениях в то время (1901—1903) встретило очень большие затруднения, так как нигде — ни в России, ни за границей — я не мог найти такого автоклава, который позволил бы мне работать при 400—500° и давлениях до 400 атм. Автоклавы того времени для давлений до 25—50 атм. не могли быть с уверенностью использованы даже для таких малых давлений. К концу 1903 г. мне удалось, после ряда неудач, сконструировать аппарат-бомбу, имевшую такой надежный запор при помощи ножей и обтюраторов, что я смог приступить с безопасностью к изучению разнообразнейших каталитических реакций при высоких температурах и давлениях. В этой бомбе я и мои ученики произвели несколько тысяч опытов, и можно сказать, что для лабораторных работ предложенный мною запор оказался самым надежным и безопасным.

Изучение каталитических реакций под давлением при высоких температурах дало сразу очень ценные результаты. Было показано, что многие каталитические реакции при высоких температурах обратимы, а также и то, что мы можем наблюдать промежуточные стадии реакции, которые под обыкновенным давлением не могли быть заме-

чены. Процесс гидрогенизации под давлением совершается с гораздо большей скоростью, и мы можем гидрировать такие органические соединения, которые при обыкновенном давлении при данной температуре разлагаются. Впервые было установлено, что гидрогенизация может идти также в жидкой и твердой фазах (гидрогенизация солей) и в водных растворах.

Вскоре уже явилась возможность осуществить гидрогенизацию многих органических соединений в большом масштабе, так как под давлением реакции гидрогенизации идут до конца с почти теоретическим выходом продуктов.

Кроме того, мы можем изучать многие реакции с кинетической точки зрения, так как является возможность следить за ходом реакции по показаниям манометра. Благодаря введенному новому методу, мне удалось изучить целый ряд органических реакций в зависимости от температуры, давления и активности катализатора; эти реакции впоследствии были подтверждены другими авторами и были реализованы в заводском масштабе; они дали возможность получить целый ряд ценных продуктов для химической промышленности. Начиная с 1903 по 1914 г. мною были изучены под давлением следующие реакции: 1) разложение органических соединений без водорода и с водородом в присутствии катализаторов и без них (железные стенки бомбы или автоклава из фосфористой бронзы); 2) гидрогенизация разнообразных классов органических соединений в присутствии различных катализаторов, в особенности окислов металлов; 3) дегидратация алифатических и циклических спиртов; 4) изомеризация; 5) полимеризация олефинов; 6) деструктивная гидрогенизация (1924).¹

В 1910 г. при изучении гидрирования органических соединений мною был замечен очень важный факт, что гидрогенизация протекает особенно благоприятно и при более низкой температуре, когда к катализатору прибавлено некоторое другое вещество. Само по себе это вещество, помогающее реакции и называемое ныне часто промотором, иногда не в состоянии катализировать гидрогенизацию, но его помощь может быть объяснена вследствие побочной каталитической реакции, которую оно производит в данной системе. Поэтому можно было объяснить такие реакции совместным действием катализаторов и заранее сделать предсказания, какие вещества могут быть промотором для гидрогенизации.²

¹ Изучение последней реакции было начато еще в 1904—1905 гг., но было окончено в 1923 г., так как вследствие войны я должен был прекратить всякую научную деятельность с 1914 по 1918 г.

² Это открытие, сделанное мною в 1909 и 1910 гг. и опубликованное в 1910 г. в *Bericht. Deut. Ch. Ges.*, сразу обратило внимание проф. Paal, который в следующем номере журнала указал на важность этого наблюдения и применил его для своих работ.

Хотя уже было давно известно, что прибавка некоторых веществ к каталитической реакции и ускоряет процесс, но при процессах гидrogenизации при высоких температурах и давлениях ничего не было известно ни в литературе, ни в патентах до 1910 г., и потому проф. Taylor и Rideal в своей книге о катализе справедливо приписывают мне честь открытия влияния промоторов на действие катализаторов. Как известно, в настоящее время в громадном числе случаев приходится выполнять каталитические реакции при совместном действии катализаторов.

С самого начала открытия мною каталитических реакций по разложению алкогoлей в 1901 г. мною была дана гипотеза относительно объяснения каталитического разложения алкогoлей под влиянием металлов и их окислов. Эта гипотеза была очень поверхностно разобрана Sabatier и Senderens на страницах *Comp. Rendus* в 1909 г., но, к сожалению, и этот слабый разбор моей гипотезы не попал в книгу Sabatier „*Le catalyse dans la chemie organique*“. По этой причине никто из других авторов по катализу не упоминает о моей гипотезе, которая однако заслуживает внимания по ряду соображений. Во-первых, она дала мне возможность предсказать, какие металлы и какие окислы могут быть хорошими катализаторами альдегидного разложения спиртов. Во-вторых, эта гипотеза привела меня скоро к открытию глинозема как катализатора, вызывающего дегидратацию алкогoлей, а затем и открытию совместного действия катализаторов-промоторов. Та гипотеза, которая приводит к предсказанию новых фактов и позволяет наиболее просто с химической точки зрения объяснять мало известные каталитические процессы, конечно, должна заслуживать внимания и было бы справедливо указать и дату ее появления в науке. Тем более это является справедливым, что во многих монографиях¹ и у различных авторов, излагающих теорию катализа, можно найти определенное указание на то, что в каталитических реакциях гидрогенизации² и дегидрогенизации существенную роль играют металл, окисел металла и вода, т. е. как раз то, что мною было высказано еще в 1901 г. Работы Лангмюра также подтверждают, что на поверх-

¹ H. Wölbing. *Hydrirung*, 1926, Seite 97.

² Начиная с 1923 г., когда обстоятельства вновь сложились благоприятно для продолжения моей научной деятельности в оборудованной мною лаборатории Академии Наук, а потом в Институте высоких давлений, мною была изучена главным образом деструктивная гидрогенизация и конденсация под влиянием смешанных катализаторов.

За последние годы главное внимание было обращено на изучение полимеризации олефинов и на алкилирование разнообразных классов органических соединений. Последний период моей научной деятельности был облегчен сотрудничеством со мной целого ряда учеников, всецело посвятивших себя научным работам, вследствие чего я был в состоянии поставить работы в более широком масштабе, чем это имело место до войны 1914 г.