В. Н. ДОЛГОВ

КАТАЛИЗ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ГОСХИМИЗДАТ
1959

Б. Н. ДОЛГОВ

КАТАЛИЗ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ
переработанное и дополненное

Допущено Министерством высшего образования СССР
в качестве учебного пособия
для химических специальностей высших учебных заведений

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАД - 1959

541.128
Д64

13-5-2

В книге подробно изложены основы и принципы каталитических процессов, факторы катализа и современное состояние теорий каталитических процессов, описаны новейшие достижения в области органического катализа и применение их в промышленности.

Книга предназначается в качестве учебного пособия для студентов университетов и химико-технологических вузов, а также в качестве руководства для аспирантов, научных и инженерно-технических работников промышленности органической химии и смежных с ней областей.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие ко второму изданию 10
Введение 12

Глава I. Принципы и факторы каталитических реакций

Общие сведения 21

А. Принципы катализа

1. Сродство катализаторов к реагентам 23
2. Избирательность (селективность) катализаторов 26
3. Снижение энергии активации 30
4. Ускорение достижения равновесия 35
5. Ускорение прямой и обратной реакций 36
6. Пропорциональность между скоростью реакции и количеством катализатора 37
7. Влияние дисперсности катализатора 39

Б. Факторы катализа

1. Влияние температуры 42
2. Влияние давления 44
3. Объемная скорость и время контакта 46
4. Влияние растворителей на скорость каталитических реакций 47

В. Катализаторы

1. Приготовление катализаторов сухим путем 50
2. Приготовление катализаторов влажным путем 50
3. Восстановление катализаторов 52
4. Служба катализаторов 53
5. Регенерация катализаторов 56
6. Сплавные катализаторы 57
7. Коллоидные катализаторы 58
8. Взвешенные и распыленные катализаторы 58
9. Активность катализаторов 60
10. Активаторы (промотеры) 62
11. Контактные яды (антикатализаторы) 67
12. Детоксикация 74
13. Активирующее действие ядов. Теория модифицирования 75
14. Сравнение свойств активаторов и антикатализаторов 81
15. Носители (трегеры) 82
Литература 84

Глава II. Теории и механизм катализа

1. Теория промежуточных соединений 87
2. Ранние адсорбционные теории катализа 89
3. Адсорбция 93
4. Ориентация молекул на поверхностях 96
5. Хемосорбция 103
6. Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра 104
7. Принцип неоднородности поверхности 107
8. Активные центры и их природа 109
9. Теория пересыщения Рогинского и теория генезиса активного твердого вещества (генезиса катализаторов) 114
10. Активированная адсорбция 116
11. Деформационный катализ 122
12. Теория активированных комплексов 128
13. Геометрический фактор в катализе 137
14. Мультиплетная теория Баландина 139
15. Кристаллохимическая природа активных центров 143
16. Основы теории каталитически активных ансамблей Кобозева 145
17. Дефекты и деформации кристаллических решеток 151
18. Теория каталитических процессов на неоднородных поверхностях 155
19. Электронные теории в катализе 159
20. Цепной механизм катализа 163
21. Механизм и проблемы гетерогенного катализа 167
22. Теоретические основы подбора катализаторов и классификация каталитических реакций 170
Литература 172

Глава III. Каталитическое окисление

Общая классификация 175

А. Окисление

I. Реакции полного окисления

1. Общие сведения 175
2. Каталитическое окисление CO до CO_2 176
3. Поверхностное сгорание 177
4. Теории процесса полного сгорание углеводородов 179
5. Скорость сгорания и строение углеводородов 186
6. Горение углей 192
7. Окисление микроорганизмами 193

II. Реакции неполного окисления

1. Окисление предельных углеводородов 194
2. Окисление непредельных углеводородов 198
3. Окисление спиртов 202
4. Окисление альдегидов в кислоты 205
5. Окисление аминов в альдегиды 206
6. Окисление ароматических соединений (без разрыва кольца) 207
7. Окислительная гидратация (оксилирование) 215

Б. Деструктивное окисление

1. Окисление предельных углеводородов 218
2. Окисление кислот 222

3. Окисление ароматических соединений 224
4. Окисление алициклических и гетероциклических соединений 227
5. Окисление природных углеводородов 228

В. Аутоксидация

1. Общие сведения 232
2. Смолообразование в бензинах 237
3. Аутоксидация альдегидов и эфиров 237
4. Прогоркание жиров 238
5. Высыхание эфирных масел и жиров 239
6. Механизм высыхания масел 241
7. Аутоксидация ароматических аминов и красителей 245
8. Аутоксидация углей 247
Литература 249

Глава IV **Каталитическое дегидрирование**

Общая классификация 251

А. Дегидрирование углеводородов

1. Дегидрирование полиметиленовых углеводородов 252
2. Механизм дегидрирования циклических систем 258
3. Дегидроконденсация ароматических соединений 259
4. Дегидроконденсация ароматических соединений в присутствии $AlCl_3$ (реакция Шолля) 262
5. Дегидрирование алкилароматических углеводородов 264
6. Дегидрирование углеводородов с открытой цепью 266
7. Дегидроциклизация 270

Б. Дегидрирование кислородсодержащих соединений

1. Дегидрирование спиртов 281
2. Получение диеновых углеводородов из спиртов 286
3. Сложноэфирная конденсация первичных спиртов 288
4. Получение кетонов из первичных спиртов (кетонизация первичных спиртов) 290
5. Реакция образования «диспиртов» 294
6. Ароматизация кислородсодержащих алифатических соединений 296

В. Дегидрирование азотсодержащих соединений 298

Г. Дегидроконденсация некоторых кремнеорганических соединений 301

Литература 303

Глава V. **Каталитический крекинг**

1. Общие сведения 305
2. Катализаторы для крекинга 309
3. Основные типы крекинга 311
4. Механизм термического крекинга 315
5. Теории и механизм каталитического крекинга 319
6. Каталитический крекинг углеводородов 325
7. Крекинг с хлористым алюминием 330
8. Теории каталитического происхождения нефтей 334
Литература 336

Глава VI. **Каталитическое гидрирование и восстановление**

Общая классификация 338

А. Каталитическое гидрирование 339

1. Катализаторы 339
2. Методы гидрирования 344
3. Органический анализ методами гидрирования 349
4. Гидрирование алифатических соединений 350
5. Гидрирование изоциклических соединений 361
6. Гидрирование кислородсодержащих ароматических соединений 371
7. Гидрирование азотсодержащих ароматических соединений 376
8. Гидрирование алициклических соединений и терпенов 378
9. Гидрирование гетероциклических соединений 381
10. Избирательное и конкурирующее гидрирование 388

Б. Каталитическое восстановление

1. Восстановление без выделения воды 396
2. Восстановление с выделением воды, азота, аммиака, хлористого водорода 399

В. Деструктивное гидрирование

1. Общие сведения 411
2. Деметилирование предельных углеводородов 412
3. Деструктивное гидрирование различных органических соединений 413
4. Деструктивное гидрирование полиметиленовых углеводородов 415
5. Деструктивное гидрирование для получения жидкого горючего 420
6. Теория процесса деструктивного гидрирования 421

Г Теории гидрирования

1. Теории промежуточных соединений 424
2. Адсорбционные теории 426
3. Кинетика гидрирования 431

Литература 435

Глава VII. **Каталитическое перераспределение водорода (каталитическое дегидрогидрирование)**

Общая классификация 439

1. Необратимый катализ 439
2. Сопряженное гидрирование 444
3. Внутримолекулярное дегидрогидрирование 447

Литература 449

Глава VIII. **Каталитическая дегидратация**

Общая классификация 450

А. Внутримолекулярная дегидратация

1. Дегидратация спиртов 451
2. Получение диенов из гликолей 457
3. Дегидратация карбонильных и карбоксильных соединений 458
4. Различные случаи внутримолекулярной дегидратации 459

Б. Межмолекулярная дегидратация

I. Гомоконденсация

1. Получение простых эфиров из спиртов 460
2. Получение «диспиртов» 462
3. Дегидратация гликолей и высших многоатомных спиртов 462
4. Дегидратация карбоновых кислот 464
5. Получение кетонов из карбоновых кислот и их смесей 464

II. Гетероконденсация

1. Получение сложных эфиров 467
2. Получение ацеталей и кеталей 474
3. Конденсация циклических углеводородов со спиртами и фенолами 474
4. Конденсация ароматических углеводородов и их производных с альдегидами и кетонами 477
5. Хлорметилирование (реакция Блана) 478
6. Синтез арилакриловых кислот и их производных 481
7. Совместные каталитические дегидратации гетероциклических соединений (взаимные превращения гетероциклов) 485

В. Поликонденсация (конденсационная полимеризация)

1. Получение алкидных и эпоксидных смол 488
2. Получение фенолопластов 494
3. Получение аминопластов 499
4. Получение синтетических волокон 502
5. Ресинтез белков 507

Литература 508

Глава IX. **Каталитическая гидратация. Гидролиз и алкоголиз**

Общая классификация 510

А. Гидратация

1. Гидратация олефиновых углеводородов 510
2. Гидратация ацетиленовых углеводородов 516
3. Превращения ениновых соединений 520
4. Гидратация окисей олефинов 523

Б. Гидролиз

I. Гидролиз без распада молекул

1. Получение спиртов из галогеналкилов 524
2. Гидролиз ди- и полигалогенпроизводных жирного ряда 525
3. Гидролиз ароматических галогенпроизводных. 527
4. Гидролиз азотсодержащих соединений 528

II. Гидролиз с распадом молекул

1. Гидролиз простых эфиров 528
2. Гидролиз сложных эфиров 529
3. Гидролиз высокомолекулярных соединений 534

В. Алкоголиз 545

Г. Теории гидролиза 547

Литература 551

Глава X. Каталитическая изомеризация углеводородов

Общие принципы 553
1. Изомеризация парафиновых углеводородов 553
2. Изомеризация олефиновых углеводородов 560
3. Изомеризация ацетиленовых углеводородов 563
4. Изомеризация диеновых и более непредельных углеводородов 567
5. Изомеризация циклических углеводородов . 570
6. Техническое значение процесса изомеризации 581
Литература 583

Глава XI. Полимеризация

Общие принципы и классификация 586

А. Истинная полимеризация

1. Общие сведения 589
2. Полимеризация олефинов. 590
3. Полимеризация алленовых диолефинов 598
4. Полимеризация диолефинов с сопряженными двойными связями 598
5. Синтетические каучуки 599
6. Полимеризация ацетилена, хлоропрена, фторопрена 602
7. Полимеризация циклоолефинов 608
8. Полимеризация этеноидов 610
9. Полимеры стирола и других ароматических производных 612
10. Виниловые смолы 615
11. Поливиниловые простые эфиры 616
12. Полиакрилаты 617
13. Полимеризация карбонильных соединений 619
14. Механизм полимеризации непредельных соединений 621

Б. Сополимеризация

1. Общие сведения 629
2. Сополимерные каучуки и другие аналогичные вещества 631
3. Привитые сополимеры 638
4. Блок-сополимеры 641

В. Теломеризация

Литература 645

Глава XII. Каталитическое алкилирование и арилирование

1. Общие сведения 648
2. Алкилирование углеводородов 648
3. Механизм алкилирования углеводородов 659
4. Алкилирование кислородсодержащих органических соединений 662
5. Реакции алкилирования для получения азотсодержащих соединений 668
6. Каталитическое алкилирование в кремнеорганической химии 671
Литература 675

Глава XIII. **Синтезы на основе углеродсодержащих газов**

А. Использование природных газов и газов нефтепереработки 676

Б. Синтезы на основе окислов углерода

I. Синтез углеводородов

1. Синтез метана 679
2. Синтез жидкого топлива (синтина) 682
3. Техническое развитие процесса синтеза углеводородов 689
4. Различные направления синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода 692
5. Теория процесса синтеза углеводородов 701

II. Синтез кислородсодержащих соединений

1. Синтез синтола 708
2. Синтез метанола 709
3. Синтез высших спиртов 715
4. Синтез индивидуальных высших спиртов 718
5. Механизм синтеза высших спиртов 720
6. Синтез альдегидов и кетонов 725
7. Синтез карбоновых кислот и их производных 733

III. Синтез азот- и серосодержащих соединений

1. Синтез азотсодержащих соединений 739
2. Синтез серосодержащих соединений 741

В. Некоторые пути химического использования ацетилена 742

Литература 757

Глава XIV. **Каталитическое галогенирование**

1. Галогенирование парафинов 760
2. Галогенирование олефинов 767
3. Получение галогенированных олефинов 769
4. Галогенирование ацетилена 773
5. Хлорирование каучука 773
6. Галогенирование ароматических углеводородов 774
7. Присоединение галогеноводородных кислот 777

Литература 779

Заключение 780

Именной указатель 781

Предметный указатель 787

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Наука о катализе по сравнению со своими «старшими сестрами»—физикой и химией—является молодой, но ее достижения настолько велики, что промышленность органического синтеза перестраивает многие процессы на каталитические, как конструктивно более простые и экономически выгодные. Такие проблемы, как синтез полимеров, получение и переработка жидкого моторного топлива, методы использования природных газов, синтезы на базе окислов углерода, олефинов и ацетилена, алкилирование, изомеризация и многие другие, могли быть разрешены только при помощи катализа. В присутствии различных катализаторов были открыты и изучены многочисленные реакции, недоступные для методов классической органической химии и казавшиеся в свое время даже невероятными. Без преувеличения можно сказать, что будущее органической химии и органической промышленности во многом зависит от развития катализа.

Перед нашей страной поставлены огромные задачи по ускоренному развитию химической промышленности и особенно производства синтетических материалов (волокон, пластических масс, каучуков). Разрешение этих задач во многом зависит от развития, применения и внедрения каталитических методов.

В основу данного руководства положен курс лекций, читаемых автором в течение более 20 лет на химическом факультете Ленинградского ордена Ленина государственного университета имени А. А. Жданова.

За время, прошедшее после выпуска первого издания этого руководства, учебников или пособий по катализу не появилось. Автор поэтому считает, что выпуск второго издания—переработанного и значительно расширенного—будет своевременным и полезным.

Во втором издании все главы пересмотрены, многие из них подверглись коренной переработке, так как за истекший срок наши теоретические познания и достижения в области катализа значительно расширились. Гл. II—«Теории и механизм катализа»—написана заново; включены главы: «Каталитическое алкилирование и арилирование», «Каталитическая изомеризация углеводородов», «Каталитическое перераспределение водорода». Значительно расширена цитируемая литература, и для удобства пользования помещена

после каждой главы. Введен указатель авторов. Не имея возможности изложить здесь другие изменения, внесенные во второе издание, автор отдает свой труд на суд читателей и заранее выражает благодарность тем из них, которые в порядке объективной критики сделают свои замечания о недостатках.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую признательность сотрудникам кафедры органической химии Ленинградского государственного университета, а особенно руководителю лаборатории доц. В. А. Комарову и старшему научному сотруднику Б. А. Болотову за просмотр и замечания по отдельным главам этой книги.

Проф. *Б. Долгов*

ВВЕДЕНИЕ

Слово катализ, вероятно, было впервые введено химиком XVI в. А. Либавиусом в его учебнике «Алхимия». Оно произошло от греческого слова κατάλυσις и обозначало разложение или разрушение. В начале XIX в. этот термин был узаконен И. Берцелиусом для реакций, протекающих в присутствии посторонних соединений, которые сами как будто в реакции не участвуют. По современным представлениям каталитическими называют такие реакции, протеканию которых способствуют специфические вещества—катализаторы, оказывающие существенное влияние на направление и скорость химических реакций.

К каталитическим относятся и многочисленные реакции, проходящие при воздействии катализаторов биогенного происхождения—различных биокатализаторов—энзимов, или ферментов. Такие биокаталитические реакции лежат в основе многообразных жизненных процессов, происходящих в животных и растительных организмах и являющихся предметом изучения биологической и физиологической химии.

Некоторые из биокаталитических процессов были известны уже в глубокой древности и использовались для практических целей. В виде примеров можно привести приготовление теста при хлебопечении, брожение виноградного и других соков для получения вин и других алкогольных напитков, получение уксуса при скисании вин, брожение молочных продуктов при сыроварении, брожение экстрактов из растений и моллюсков, содержащих красящие вещества, и т. д. При этом постепенно были разработаны производственные приемы и рецептура, достигшие поразительного по тому времени совершенства. Они передавались из поколения в поколение и не утратили в ряде случаев своего значения и в наше время. Однако достижения эти были основаны только на эмпирических наблюдениях. Сущность используемых биокаталитических реакций в течение многих веков оставалась неизвестной и была выяснена лишь сравнительно недавно.

В XVII и XVIII вв., когда создавались первые научные основы химии, были открыты некоторые каталитические реакции, протекающие при участии не только биологических, но и других катали-

заторов. Еще в 1666 г. А. Лефебр и Н. Лемери разработали камерный способ синтеза серной кислоты, базируясь на более старых способах. Самой древней каталитической реакцией в области органической химии является, вероятно, получение диэтилового эфира из спирта под действием серной кислоты. Считают, что эта реакция была впервые описана в VIII в. Джабиром ибн Хайям (в Европе его неверно именуют Гебером). Затерявшись в веках, она была затем вновь открыта в 1540 г. Валерием Кордусом и получила техническое оформление к 1730 г. в работах С. Фробениуса. Механизм камерного синтеза серной кислоты изучали впервые в 1793 г. М. Клеман и Х. Дезорм, механизм образования диэтилового эфира — А. Геннель в лаборатории М. Фарадея в 1828 г. Оба эти процесса являются первыми гомогенно-каталитическими реакциями.

С конца XVII в. появляются работы в области органического катализа. Следует указать на работы К. Шееле, открывшего в 1782 г. этерификацию карбоновых кислот спиртами в присутствии небольших количеств минеральных кислот.

В 1778 г. Ж. Пристли открыл первую гетерогенно-каталитическую реакцию дегидратации. При пропускании паров этилового спирта через нагретый глиняный чубук курительной трубки он установил образование «горючего воздуха» и воды, т. е. он впервые наблюдал реакцию разложения спирта на этилен и воду:

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$$

Этот замечательный факт несколько позже, в 1795 г., был проверен четырьмя голландскими химиками (Дейманн, ван-Троостник, Бондт и Лауренбург). Они подтвердили, что пары этилового спирта при прохождении через нагретую глиняную трубку действительно разлагаются на воду и «маслородный газ» (этилен), и что разложение происходит под влиянием глиняных стенок трубки. Так как глина, как уже было известно, является веществом, состоящим из нескольких компонентов, исследователи задались целью выяснить, который же из них вызывает распад спирта. В результате поставленных опытов было установлено, что пары спирта разлагаются в трубке, наполненной Al_2O_3 или SiO_2, тогда как CaO или $CaCO_3$ эффекта не дают. Окончательных выводов голландские химики сделать не могли, но эти эксперименты показывают, насколько правильно уже и тогда химики смогли подойти к пониманию процесса, протекающего под действием катализатора.

К этой ранней эпохе в истории катализа относятся замечательные работы А. Пармантье, который в 1781 г. разработал каталитический метод осахаривания пшеничного и картофельного крахмала при кипячении с разбавленной H_2SO_4. Позднее эти работы были продолжены и завершены Г. С. Кирхгофом в Петербурге (1811—1814 гг.); впоследствии его исследования легли в основу современного крахмало-паточного производства.

Работы Г С. Кирхгофа вызвали исключительный интерес в Европе в период континентальной блокады (война Наполеона с Англией), так как тростниковый сахар из заокеанских колоний стал недоступен.

Примерно к этому же периоду относятся работы Т Е. Ловица в Петербурге (1786 г.), который впервые показал, что пористые вещества, например уголь, способны дезодорировать или обесцвечивать растворы, адсорбируя примеси из них. Эти работы были выполнены наряду с наблюдениями К. Шееле (1773 г.) и Ф Фонтана (1774 г.) по поглощению паров и газов углем и являются по существу обоснованием хроматографической адсорбции, разработанной много позднее М. С. Цветом.

В 1796 г. М. Ван-Марум подробно исследовал действие различных металлов на дегидрирование этилового спирта. Ему удалось установить, что при пропускании паров последнего через раскаленную железную трубку с вставленной в нее глиняной трубкой, наполненной различными металлами (Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Pb, Sn, Mn), выделяется «горючий газ», не являющийся чистым водородом. Он был назван «обуглероженным водородом» (hydrogéne carbonisé), так как и медь и другие металлы превращались в черную рыхлую массу. Впоследствии было установлено, что «обуглероженный водород» представляет собой смесь водорода с ацетальдегидом, образующуюся по реакции·

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$$

Таким образом ·была открыта первая реакция гетерогенного каталитического дегидрирования, получившая в дальнейшем большое практическое применение.

Необъяснимость каталитических реакций вызвала большой интерес, и в первой половине XIX в. почти все ученые того времени уделяли катализу большое внимание. В результате многочисленных работ было получено огромное количество новых данных, требовавших объяснений и обобщений. К этому периоду относятся замечательные работы Г Дэви по беспламенному горению, что привело его к изобретению хорошо известной безопасной лампы для рудокопов, работы Л. Тенара по разложению аммиака над различными металлами, исследования М. Фарадея, объединенные им в труде «О способности металлов и других твердых тел соединять газы между собою», и созданная им же одна из первых адсорбционных теорий катализа. Сюда же относятся работы И. Берцелиуса, Ю. Либиха, И. Деберейнера, А. Бертолле, Е. Митчерлиха, А. де ла Рив и многих других, о работах которых излагается ниже.

Их трудами были впервые разработаны многие реакции каталитического гидрирования, восстановления, гидролиза, окисления и т. д. Так, например, в 1844 г. М. Фарадей осуществил первую реакцию гидрирования этилена в этан над платиной, а в 1863 г. Г Дебус получил в этих же условиях из синильной кислоты метиламин.

К. Кюльман осуществил окисление аммиака в азотную кислоту над платиной, И. Деберейнер открыл способность губчатой платины осуществлять многие каталитические реакции и разработал «водородное огниво» и т. д.

Почему-то принято считать, что после неудач, связанных с первыми попытками промышленного внедрения каталитических процессов (контактный способ синтеза серной кислоты, синтез аммиака и др.), интерес к катализу во второй половине XIX в. ослабел и возродился лишь к началу XX в. в связи с открытием П. Сабатье замечательных каталитических свойств никеля и других металлов. Это совершенно неверно, так как именно во второй половине XIX в. катализ обогатился многими теоретическими и экспериментальными работами, положенными в основу современного учения о катализе.

В 1867 г. Г Дикон разработал получивший всемирную известность хлорный процесс—получение хлора окислением HCl воздухом над медными соединениями. В 1867 г. А. Гофман получил впервые формальдегид окислением метилового спирта воздухом над платиной. В 1871 г. М. Г Кучеров открыл замечательную реакцию гидратации ацетилена разбавленной серной кислотой в присутствии ртутных солей, которая лежит в основе многих каталитических превращений ацетилена, его гомологов и производных. В 1875 г. Кл. Винклер разрешил, наконец, проблему каталитического окисления SO_2 в SO_3 воздухом в присутствии платинового катализатора, разработав промышленный способ контактного синтеза серной кислоты. Этот вопрос имеет многолетнюю интересную историю, начиная с работ И. Деберейнера и патента П. Филлипса в 1831 г., рекомендовавшего также платиновый катализатор, но потерпевшего неудачу из-за неумения проводить очистку сернистого газа от контактных ядов. В 1877 г. М. М. Зайцев опубликовал свои исследования по восстановлению различных органических соединений водородом в гетерогенной фазе над платиной или палладием, предвосхитив по существу методику гидрирования, разработанную гораздо позднее. В том же 1877 г. Н. А. Меншуткин начал свои классические исследования по приложению химической кинетики к органическим соединениям в области изучения скоростей этерификации различных карбоновых кислот спиртами. В 1878 г. А. М. Бутлеров открыл реакцию уплотнения олефинов под действием серной кислоты, что явилось преддверием к синтезу высокомолекулярных соединений и процессов алкилирования, имеющих сейчас огромное значение. Г Г Густавсон провел ряд исследований по каталитическому действию галогенидов алюминия на органические соединения, несколько опередив работы Ш. Фриделя и Дж. Крафтса.

На грани XX в. П. Сабатье открыл замечательные свойства никеля, что явилось стимулом для многочисленных исследований по гидрированию, восстановлению и окислению разнообразных органических соединений и способствовало внедрению катализа в технику.

Работы П. Сабатье и его сотрудников явились стимулом для разработки различных методов гидрирования (С. А. Фокин, Р. Вилльштеттер, К. Пааль, А. Скита, А. Броше и др.). В 1901 г. В. Н. Ипатьев сконструировал простую и удобную аппаратуру для проведения каталитических реакций под высокими давлениями («бомба Ипатьева»), которая легла в основу всех современных установок, работающих при повышенных давлениях (синтез аммиака, синтез метилового спирта, гидрирование и т. д.).

Благодаря огромному количеству фактов, накопленных в XIX в., открытию новых процессов и разработке катализаторов, а также теоретическим обобщениям, проведенным в XX в., катализ приобрел многочисленное применение в органической технологии.

Успехи катализа неразрывно связаны с развитием теории каталитических процессов, хотя и сейчас еще практические его достижения значительно опережают наши теоретические познания и представления. Первые представления о сущности каталитических явлений относятся к началу XIX в. Уже в 1833 г. Е. Митчерлих пытался объяснить схему реакции получения эфира из спирта в присутствии серной кислоты тем, что под влиянием последней «спирт разлагается в эфир так же, как сахар при брожении под действием ферментов или как перекись водорода под действием металлов». Все аналогичные каталитические явления он объединил под названием *контактных реакций*, при которых вещества химически изменяются лишь в присутствии *контактов (катализаторов)*, остающихся (по Е. Митчерлиху) неизмененными. Примерно в это же время была обоснована теория промежуточных соединений, т. е. учение о том, что катализатор принимает активное участие в катализируемом им процессе, образуя с реагентами нестойкие промежуточные соединения, которые получаются и распадаются, облегчая протекание каталитических реакций. Это особенно ясно было сформулировано Л. Плэйфейром в 1848 г и окончательно развито П. Сабатье и другими в XX в.

Почти одновременно возникли представления о катализе, как о процессе, связанном с явлениями адсорбции. Это легло в основу первых адсорбционных теорий катализа А. Беллани (1824 г.) и М. Фарадея (1833 г.). Наряду с этими теориями, в основном верно, хотя и односторонне отражавшими сущность каталитических реакций, были предложены и идеалистические теории.

И. Берцелиус, как известно, придерживался виталистической теории в органической химии, считая, что вещества, входящие в состав животных и растительных организмов, образуются в них под влиянием некоей «жизненной силы», недоступной, по И. Берцелиусу, человеческому познанию. В соответствии с этим и специфичность каталитических явлений И. Берцелиус приписывал проявлению непознаваемой и не связанной с материей силе (динамиде), которую он назвал «каталитической силой», или «таинственной силой» (vis occulta), а катализом—превращения веществ, происходящие

под влиянием этой силы. В своем учебнике по химии, выпущенном в 1843 г., И. Берцелиус дает следующее определение катализа: «...известные вещества, приходя в соприкосновение с другими, оказывают на эти последние такое действие, что возникает химическая реакция—разрушаются одни соединения и возникают другие, причем, однако, само вещество, присутствие которого вызывает эти явления, не принимает ни малейшего участия в этом процессе. Причину, вызывающую указанные явления, мы называем каталитической силой».

В этой формулировке основное внимание уделяется «каталитической силе», сам же катализатор только «присутствует», что в корне неверно, так как твердо установлено, что катализатор активно участвует в реакции.

В дальнейшем с развитием науки и накоплением экспериментальных фактов метафизические представления И. Берцелиуса об органических веществах и о каталитических явлениях потерпели поражение. Тем не менее их отголоски встречаются в науке и более позднего времени. Так, например, Л. Пастер в начале своих исследований считал, что брожение следует отличать от обычных каталитических реакций в мертвой природе, что оно связано с жизнедеятельностью микроорганизмов и в основе его лежит якобы своеобразная форма жизненной силы—дисимметрическая сила.

Представления И. Берцелиуса и Л. Пастера о сущности каталитических явлений подверглись критике Ю. Либиха, который подошел к оценке катализа односторонне и механистически, так как усматривал действие катализаторов лишь в определенных свойствах и состояниях материальных частиц, совершенно исключая энергетические воздействия. По Ю. Либиху причиной ферментативных и вообще каталитических реакций «...является способность тела, находящегося в состоянии разложения или ином активном состоянии, вызывать ту же деятельность в соприкасающихся с ним телах и делать их способными претерпевать те же изменения, которые оно само испытывает».

В противовес Л. Пастеру Ю. Либих не признавал различия между каталитическими процессами и брожением и видел в последнем лишь частный случай катализа. Этот спор, длившийся несколько десятилетий, закончился победой материалистических представлений. В 1871 г. М. М. Манассеина впервые установила, а в 1897 г. Е Бухнер окончательно экспериментально доказал, что брожение может протекать и без участия живых микроорганизмов или продуцируемых ими ферментов. Сок, выдавленный из механически разрушенных дрожжевых клеток, обладал такой же бродильной способностью, как и живые дрожжи. Представление виталистов о том, что лишь живая протоплазма является действующим началом, было экспериментально опровергнуто путем добавления к дрожжевой вытяжке ацетона, являющегося активным ядом протоплазмы.

В эту переломную эпоху перехода от фактов, ждущих своего объяснения, к теоретическим выводам в совершенно новой, и мало понятной области химии—катализе—большие услуги оказала физическая химия, устанавливающая закономерности на основе каталитических реакций. В 1870 г Л. Вильгельми открыл кинетический закон действия масс при каталитическом исследовании инверсии тростникового сахара под действием разбавленных кислот. Это позволило позднее в 1867 г. К. Гульдбергу и П. Вааге сформулировать общий закон действия масс в виде динамического равновесия. К этому времени относятся классические исследования Я. Вант-Гоффа по законам кинетики (принципы различия моно-, ди- и полимолекулярных реакций), работы М. Боденштейна по газовым реакциям и их кинетике и исследования В. Оствальда по катализу.

Первые правильные представления о сущности катализатора появились в конце XIX в. Мысль о том, что катализаторы принимают активное участие в каталитическом процессе, оказалась верной. В 1852 г. А. И. Ходнев пытался объяснить каталитические явления образованием парных промежуточных соединений—в результате реакции между катализатором и реагентами, приблизившись к позднее высказанным воззрениям Л. Плэйфейра.

Особое значение в истории теоретического катализа имеют взгляды Д. И. Менделеева. В одной из своих работ[1] он высказал идею о том, что при соприкосновении двух веществ наступает изменение их внутреннего движения (пертурбации), что может привести к поглощению (сорбции) одного реагента другим, т. е. к катализу. Последний тесно связан с обычными реакциями, но отличается от них тем, что при обычных реакциях изменению подвергаются все реагирующие вещества, при катализе же один из них—катализатор—практически остается неизмененным. Взгляды Д. И. Менделеева находятся в тесной связи с теорией строения органических соединений и с учением о взаимном влиянии атомов в молекулах по А. М. Бутлерову и В. В. Марковникову. Эти пертурбации или деформации молекул под действием катализаторов приводят к образованию новых соединений. Не менее важную роль в развитии теоретического катализа сыграли работы Д. П. Коновалова. Он впервые в 1884 г обратил внимание на физико-химические закономерности в катализе, на роль поверхности контакта и ее состояние, на роль адсорбции и на важность подбора катализаторов.

Менделеевское направление в теории катализа на многие годы определило пути дальнейшего развития. Позднее Н. Д. Зелинский говорил: «...как много в мыслях Д. И. Менделеева того, что ныне говорят о механизмах катализа И. Лэнгмюр, Г. Тейлор и другие».[2] Взгляды Д. И. Менделеева нашли отражение в теории деформацион-

---

[1] Д. И. Менделеев, Записка о влиянии прикосновения на ход химических превращений, ЖРФХО, 18, 8 (1886).

[2] Н. Д. Зелинский, Избранные труды, т. 2, Изд. АН СССР, 1940, стр. 22.

ного катализа, признанного ныне зарубежными и советскими учеными.

Работы Лэнгмюра о хемосорбции в монослое, учение Тейлора об активных центрах, взгляды Шваба и других зарубежных ученых являются признанием общей, но не детализированной теории Менделеева. Она получила дальнейшее развитие и признание в деформационной теории катализа Рогинского, в мультиплетной теории Баландина и других ученых.

Основы учения о катализе стали успешно развиваться лишь в последние десятилетия. В основу их положены работы И. Лэнгмюра, Г Тейлора, Дж. Мак-Бена, Е. Рейдила, Н. Н. Семенова, С. З. Рогинского, Ф. Ф. Волькенштейна и других.

В результате многочисленных работ в области каталитических реакций и процессов, обобщений ранее накопленных наблюдений и теоретических работ создалось новое направление в химии, которое оформилось в виде самостоятельной дисциплины—каталитической химии, или учения о катализе. Границы этой новой науки еще недостаточно определены, так как каталитическое влияние могут оказывать стенки сосудов, в которых проводится реакция, всегда имеющиеся примеси в реагентах и получающиеся промежуточные продукты. Все эти факторы усложняют понимание процессов. Каталитические реакции в гетерогенной фазе являются наиболее сложными вследствие того, что в основе их лежит физическое представление о твердом теле, еще не достаточно изученное.

Вопрос о действии катализатора сам по себе еще не достаточно ясен, возможно, из-за существующих за рубежом представлений, что теоретически катализ может протекать и без катализаторов, поскольку он проходит лишь по термодинамически вероятным направлениям. В данном случае имеются отголоски концепций В. Оствальда, считавшего, что все каталитические реакции могут в какой-то степени протекать и без катализаторов. Он, например, полагал, что продукты распада уже существуют в самом подвергающемся распаду веществе. Поэтому будто бы сахар, который при брожении превращается в спирт, должен всегда содержать, «на основании энергетических соображений», какие-то количества спирта.

Следует указать, что несмотря на неправильные взгляды некоторых зарубежных ученых современный катализ вышел на большую техническую арену, границы которой трудно описать. Классическая органическая химия уступает место органическому катализу. Современная промышленность перестраивается на каталитические процессы как более экспрессные и простые по техническому осуществлению.

Хотя каталитические реакции подчиняются тем же законам химии и термодинамики, что и обычные реакции, но присутствие катализаторов придает им особую специфичность. Гетерогенно-каталитические реакции протекают при температурах более низких, что энергетически и экономически значительно выгоднее.

Катализаторы ускоряют реакции в сотни и миллионы раз, что имеет большое практическое значение для современной химической промышленности. Катализаторы дают возможность проводить процессы, протекающие некаталитически во много стадий или вообще неосуществимые, на поверхности контакта как бы в одну стадию. Наконец, катализаторы обладают, как и ферменты, драгоценным свойством избирательности, т. е. в зависимости от характера, состава и метода получения они способны проводить реакцию лишь в одном направлении, подавляя побочные.

Новая технология и новая техника требуют новых методов, более действенных и экспрессных. В данном случае в полной мере выступают процессы каталитической химии, проводящие фактически в одну стадию многоступенчатые процессы. Без катализа были бы невозможны такие процессы, как синтез углеводородов из водяного газа, синтезы полиэтилена, многие реакции олефинов и ацетилена, синтезы каучука и т. д.

Новое поколение химиков обязано быть знакомо с катализом, его пользой и необозримыми перспективами, в которых заложен прогресс дальнейших достижений органической химии.

Глава I

ПРИНЦИПЫ И ФАКТОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Скорость химических реакций может изменяться от участия различных веществ. Такие реакции называют *каталитическими*, вещества, изменяющие скорость,—*катализаторами*, реагирующую систему—*катализатом*, а само явление—*катализом*.

При реакции катализатор входит в соприкосновение, или контакт, с реагентами, поэтому, по терминологии Е. Митчерлиха, катализатор называют *контактом*, а каталитические реакции—*контактными*. Катализаторами могут быть самые разнообразные вещества всех трех агрегатных состояний—газы, жидкости, твердые: окислы, соли, кислоты, основания и другие минеральные или органические соединения. Каталитическое действие могут оказывать и всевозможные случайные примеси, пыль, поверхность стенок сосудов, промежуточные продукты реакции и т. д. Каталитические реакции очень распространены и часто их трудно отличить от некаталитических.

Если добавка катализатора действует на процесс ускоряюще, то явление называют *положительным катализом*, при замедлении (торможении) реакции—*отрицательным катализом*. Большинство каталитических реакций протекает с ускорением, и лишь в последние годы повысилось значение реакций торможения. К реакциям торможения относятся, например, стабилизация раствора формальдегида добавками метанола, стабилизация хлороформа добавками 1% этанола, замедление полимеризации небольшими добавками гидрохинона, замедление сгорания моторного топлива антидетонаторами и т. д.

Иногда реакции приобретают значительное ускорение без внесения катализатора, вследствие каталитического действия образующихся промежуточных соединений. Такие реакции называют *ауто-*

каталитическими, а само явление *аутокатализом* (например, самоокисление, или аутоксидация).

Если катализируемая система и сам катализатор находятся в одинаковом агрегатном состоянии (жидком, паро- или газообразном), катализ называют *гомогенным*.[1] Примерами последнего могут служить: хлорирование метана в присутствии паров хлористого сульфурила, образование сложных эфиров из спиртов и карбоновых кислот под действием небольших количеств серной или соляной кислот, реакции кислотного гидролиза и т. д. Если же катализируемая система и катализатор находятся в разных агрегатных состояниях, катализ называют *гетерогенным*. Примерами гетерогенных каталитических реакций являются: синтез метанола или высших спиртов из смесей окиси углерода с водородом над твердыми катализаторами, различные гидро- или дегидрирования, процессы дегидроциклизации, каталитический крекинг, окисление бензола в малеиновый ангидрид или нафталина во фталевый ангидрид и т. д. Гетерогенные каталитические реакции более распространены и имеют большее практическое значение, чем гомогенные.

Под действием различных ферментов или энзимов с исключительной избирательностью в животных и растительных организмах проходят многочисленные реакции. Ферменты являются органическими катализаторами белковой природы и обладают свойствами, переходными между гомогенными и гетерогенными катализаторами, приближаясь, однако, к свойствам гетерогенных. По этой причине в настоящее время ферментативные реакции называют *микрогетерогенными*.

Различные химические процессы всегда протекают в лимитированном объеме—в трубках, колбах, автоклавах. Поэтому реакция, протекающая гомогенно, может быть по существу гетерогенной вследствие каталитического влияния поверхности стенок. Чтобы не впасть в ошибку, определяют—влияют ли стенки на скорость реакции. Для этой цели в реагирующую систему вводят материал стенок в измельченном состоянии. Если скорость реакции при этом не изменяется, можно считать, что она протекает гомогенно. Такое испытание можно проводить и другим способом: сравнивают скорости той же реакции в идентичных условиях либо в сосудах из разного материала, либо покрывая стенки данного сосуда слоем другого вещества (парафинирование, металлизация).

Еще недавно существовало неверное мнение, что катализаторы могут осуществлять реакции, которые сами по себе не протекают. Этот идеалистический и ложный взгляд теперь совершенно опровергнут. Катализированные и некатализированные процессы подчиняются одним и тем же законам и протекают лишь по термодинами-

---

[1] В случае несмешивающихся жидкостей катализ по существу относится к гетерогенному.

чески возможным направлениям, независимо от присутствия или отсутствия катализатора, отличаясь лишь скоростью достижения равновесия. Ускорение катализированной реакции может быть очень значительным. Классическим примером является образование этилацетата из этилового спирта и уксусной кислоты. При взаимодействии эквимолекулярных количеств последних равновесная концентрация в 66,7% этилацетата достигается лишь через много лет, тогда как небольшая добавка серной кислоты дает то же количество эфира через 12—16 час., а при нагревании—через 1—1,5 часа.

Многие технически важные реакции протекают со столь малой скоростью, что без катализаторов они не имеют практического значения. В присутствии катализаторов они проходят быстро, этим и объясняется широкое развитие и практическое значение новейшей каталитической химии и технологии. Значение катализа в органической химии и технологии исключительно велико, поэтому считают, что будущее органической химии зависит от развития и внедрения каталитических процессов. Роль катализаторов особенно велика потому, что они позволяют проводить многостадийные процессы как бы в одну стадию и в нужном направлении при более низких температурах, что дает экономию энергии и времени и подавляет вторичные процессы, снижающие выходы основных продуктов.

Чтобы применение катализаторов приносило наибольшую пользу и экономию, необходимо овладеть искусством получения их, управления их специфическим действием, знанием природы и поведения их, что лежит в основе новой науки—*учения о катализе.*

А. ПРИНЦИПЫ КАТАЛИЗА

1. Сродство катализаторов к реагентам

И. Берцелиус, а затем почти век спустя В. Оствальд и их сторонники считали, что катализатор не принимает участия в катализируемой реакции. И. Берцелиус приписывал катализ проявлению непонятной и непостижимой vis occulta (таинственной силы), а В. Оствальд считал, что катализатор является «смазкой», уничтожающей «химическое трение» (сопротивление) реагирующей системы, будучи совершенно пассивным и инертным. Эти идеалистические представления сейчас опровергнуты. Катализаторы, которые в результате реакции не изменяются химически, часто изменяются физически в результате набухания, диспергирования и других изменений. Довольно часто катализаторы теряют в весе, образуют налеты на трубках или реакторах, что является прямым доказательством активного участия их в каталитических реакциях. Внимательный анализ каталитических реакций заставил ученых, еще в середине XIX в., признать, что катализаторы являются действенными компонентами проводимых ими реакций, облегчая протекание

процесса. Если система A и B в отсутствие катализатора реагирует по схеме

$$A + B \rightarrow AB$$

то тот же процесс в присутствии катализатора K можно представить таким образом:

$$\text{а)}\ A + K \rightarrow AK$$

$$\text{б)}\ AK + B \rightarrow AB + K$$

Катализатор образует промежуточное соединение, активное, лабильное и богатое свободной энергией, которое, реагируя дальше, образует конечный продукт и регенерированный катализатор. В общих схемах катализатор как бы не участвует, что являлось обильной пищей для идеалистов. М. Фарадей и его ученик А. Геннель впервые поняли в эпоху И. Берцелиуса, что катализатор является активным участником процесса, а не мистической «каталитической силой».

Промежуточные соединения должны быть активными и малоустойчивыми, так как, в противном случае, реакция может остановиться на стадии (а), и катализатор явится просто реагентом.

Образование промежуточных соединений доказано многими фактами.

Очень характерно протекает следующая гомогенная реакция:

$$H_3PO_3 + K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + K_2SO_4 + H_3PO_4$$

Скорость этой реакции без катализатора очень мала, но добавка HJ ускоряет ее во много раз. При этом выделяется иод, что видно по побурению раствора, который затем быстро обесцвечивается.

Пофазно катализируемая реакция протекает следующим образом:

$$K_2S_2O_8 + 2HJ \rightarrow H_2SO_4 + K_2SO_4 + J_2$$

$$J_2 + H_2O \rightarrow HJ + HJO$$

$$H_3PO_3 + HJO \rightarrow H_3PO_4 + HJ$$

Промежуточным соединением при этом является HJO.

Аналогичную роль играют окислы азота при камерном способе получения серной кислоты, этилсерная кислота—при получении эфира из спирта, JCl_3—при реакциях хлорирования в присутствии следов иода и т. д.

Проще всего предположить, что скорость гомогенной каталитической реакции зависит от скорости образования и разложения промежуточных соединений. Допустим, что мономолекулярная реакция протекает по схеме

$$AB \xrightarrow{K_1} A + B - Q$$

где K_1—константа скорости, а Q—тепловой эффект реакции.

В присутствии катализатора C та же реакция протекает следующим образом:

$$AB + C \xrightarrow{K_2} AC + B$$

$$AC \xrightarrow{K_3} A + C$$

Скорости реакций соответственно будут:

$$v_1 = K_1[AB]$$

$$v_2 = K_2[AB]\cdot[C]$$

$$v_3 = K_3[AC]$$

При состоянии равновесия ($v_2 = v_3$) AC образуется и разлагается с одинаковой скоростью.

Если общее количество катализатора C_1, т. е. сумму свободных и связанных молекул его, обозначить как $[C_1] = [C] + [AC]$, то из последних двух уравнений получим

$$K_2[AB]\{[C_1] - [AC]\} = K_3[AC]$$

откуда:

$$[AC] = \frac{K_2[AB]}{K_3 + K_2[AB]}\cdot[C_1]$$

Подставив значение $[AC]$ в уравнение скорости реакции v_3, получим окончательно:

$$v_3 = \frac{K_2K_3[AB]}{K_3 + K_2[AB]}\cdot[C_1]$$

Длительность «жизни» промежуточного соединения AC зависит от скорости его превращения. Рассмотрим два предельных случая. Если при реакции $A \rightarrow B$ под действием катализатора C образуется промежуточное вещество Z, то последнее может быть или промежуточным соединением AC, или неустойчивым комплексом AC, получившимся при эффективном соударении молекул. Реакция идет по схеме

$$A + C \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} Z \xrightarrow{K_3} B + C$$

т. е. скорость и направление процесса определяются значениями констант скоростей реакций K_1, K_2 и K_3. В равновесном состоянии концентрация Z постоянна, и образование и превращение промежуточного вещества протекают с равной скоростью. Истинные значения констант неизвестны, но они лежат в пределах:

1) $K_2 \gg K_3$—скорость разложения Z на компоненты A и C значительно больше, чем превращение в конечный продукт, и скорость

каталитической реакции очень мала (в данном случае вещество Z называют промежуточным веществом Аррениуса);

2) $K_3 \gg K_2$—скорость превращения Z в конечный продукт очень велика (Z—промежуточное вещество Вант-Гоффа), каталитическая реакция протекает быстро.

Практически большинство известных каталитических реакций занимает среднее положение между этими двумя предельными случаями.

При гетерогенных каталитических реакциях промежуточные соединения образуются на поверхности катализатора. В этом случае вопрос значительно усложняется структурой поверхности, характером сорбции и т. д. Можно, однако, считать, что при гетерогенном катализе при взаимодействии реагентов с поверхностными атомами катализатора образуются вещества, мало отличающиеся от обычных химических соединений. При контактном окислении SO_2 воздухом над Fe_2O_3 протекают реакции:

$$SO_2 + 3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + SO_3$$
$$2Fe_3O_4 + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 2FeSO_4$$
$$2FeSO_4 + {}^1/_2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2SO_3$$
$$\overline{3SO_2 + 1{}^1/_2O_2 \rightarrow 3SO_3}$$

Образование $FeSO_4$ в этой реакции как промежуточного соединения можно обнаружить непосредственно.

Классическим примером гетерогенной реакции, протекающей с образованием промежуточного соединения, является получение ацетона из уксусной кислоты над $CaCO_3$ при 500° При 400° из CH_3COOH получается лишь ацетат кальция:

$$2CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + CO_2 + H_2O$$

Но при 500° идет разложение ацетата:

$$(CH_3COO)_2Ca \rightarrow CH_3COCH_3 + CaCO_3$$

Общая реакция при 500°:

$$2CH_3COOH \xrightarrow{CaCO_3} CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

Другие примеры будут приведены далее. Из изложенного видно, что промежуточные соединения могут быть иногда достаточно прочными, чтобы существовать самостоятельно, но в большинстве случаев изолировать их не удается, хотя реальность кратковременного существования этих соединений часто неоспорима.

2. Избирательность (селективность) катализаторов

Не все катализаторы при добавке их в реагирующую систему вызывают изменение скорости процесса; необходимо, чтобы катали-

затор обладал химическим сродством к реагентам. Таким образом, ускорение вызывается лишь специфически пригодными для данного процесса контактами, причем каждый из них проводит реакцию только в одном определенном направлении. В полной мере это относится лишь к так называемым *идеальным катализаторам*, ибо *реальные катализаторы* часто способны проводить и побочные реакции.

Свойство избирательности наиболее резко проявляется у ферментов; каждый фермент проводит лишь одну определенную реакцию, являясь строго специфичным по отношению к веществу, или, образно говоря,—по Э. Фишеру—«...фермент так же относится к субстрату, как ключ к замку». Известно, например, что α-амилаза действует на центральные цепи крахмала, гидролизуя декстрины, в то время как β-амилаза гидролизует лишь боковые цепи крахмальных молекул, отрывая от них молекулы мальтозы. Протеолитические ферменты—пепсин, трипсин и эрепсин—ведут специфические процессы гидролиза белков. Инвертин гидролизует лишь α-, а эмульсин—лишь β-глюкозидные связи и т. д.

Реальные катализаторы во многих случаях также проявляют избирательность,—это имеет громадное техническое значение.

Хорошим примером избирательности в гомогенных реакциях является окисление тиосульфата перекисью водорода в присутствии ионов иода или молибденовой кислоты.

В присутствии иода тиосульфат окисляется в тетратионат

$$H_2O_2 + 2S_2O_3'' + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + S_4O_6''$$

причем ускорение реакции ионами иода может быть пояснено следующей схемой:

$$H_2O_2 + J' \rightarrow H_2O + JO'$$
$$JO' + J' + 2H^+ \rightarrow J_2 + H_2O$$
$$J_2 + 2S_2O_3'' \rightarrow 2J' + S_4O_6''$$

Если эту же реакцию вести в присутствии $HMoO_4'$, то она протекает в ином направлении с образованием сульфата:

$$4H_2O_2 + S_2O_3'' \rightarrow 2SO_4'' + 2H^+ + 3H_2O$$

Специфическое действие молибденовой кислоты объясняется тем, что она окисляется перекисью водорода в надмолибденовую кислоту

$$H_2O_2 + MoO_4'' \rightarrow H_2O + MoO_5''$$

которая и окисляет тиосульфат в сульфат:

$$5MoO_5'' + S_2O_3'' \rightarrow 5MoO_4'' + 2SO_4''$$

В случаях, когда система теоретически может реагировать по различным направлениям (потенциальный пучок реакций), катализатор ускоряет процесс в одном из направлений. Так, например, известно, что из этанола каталитически могут быть получены многие продукты.

Схема каталитических превращений этанола:

$$C_2H_5OH \begin{cases} \rightarrow CH_3CHO + H_2 & (1) \\ \rightarrow C_2H_4 + H_2O & (2) \\ \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O & (3) \\ \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + 2H_2 & (4) \\ \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2 + 2H_2O & (5) \\ \rightarrow CH_3COCH_3 + 3H_2 + CO & (6) \\ \rightarrow C_4H_9OH + H_2O & (7) \end{cases}$$

Каждое из указанных на схеме направлений ускоряется специфическим катализатором. Дегидрирование этанола в ацетальдегид (1) протекает очень хорошо над медью при 200—250°; активированные медные катализаторы превращают этанол в этилацетат (4) или ацетон (6). Этилен можно получить из этанола над Al_2O_3 или ThO_2 при 350—360° или с серной кислотой при 170—200° (2); диэтиловый эфир (3) с этими катализаторами—соответственно при 250 и 140° Превращение этанола в дивинил (5) имеет место над $ZnO \cdot Cr_2O_3$ при 400—450° Наконец, превращение этанола в «диспирт»—бутанол (7) происходит при действии металлического натрия или щелочных катализаторов.

Другим ярким примером специфической избирательности катализаторов являются синтезы из водяного газа.

Схема синтезов из водяного газа:

$$CO + H_2 \begin{cases} \rightarrow CH_2O & (1) \\ \rightarrow CH_3OH & (2) \\ \rightarrow \text{синтол} & (3) \\ \rightarrow \text{высшие спирты} & (4) \\ \rightarrow CH_3COOH & (5) \\ \rightarrow CH_2{=}CO & (6) \\ \rightarrow CH_4 & (7) \\ \rightarrow \text{синтин} & (8) \\ \rightarrow \text{твердые парафины} & (9) \\ \rightarrow \text{изопарафины} & (10) \end{cases}$$

Из возможных направлений взаимодействия окиси углерода с водородом еще не все практически осуществлены, но они потенциально возможны. Под давлением 300—400 *ат* над Cu- или ZnCr-катализаторами получается метанол (2). Если к катализаторам до-

бавить щелочь, то примерно в тех же условиях получаются синтол (3) или высшие спирты (4). Над Ni-катализаторами при 250° и нормальном давлении образуется метан (7); над активированными Fe-, Co- или Ni-катализаторами при нормальном или повышенном (10—20 *am*) давлении образуется синтин—смесь парафинов и олефинов (от CH_4 до твердых парафинов) (8); над Ru при 150 *am*—высокомолекулярные твердые парафины с молекулярным весом более 8000, которые неизвестны в природе (9). Наконец, если проводить синтез над AlTh- или ZnTh-катализаторами при 300 *am* и 450° образуются главным образом изобутан и изопентан (10).

Пользуясь избирательностью катализаторов, отбирая индивидуальные или смешанные контакты, можно по желанию вести процесс в нужном направлении. К сожалению, на современном уровне знаний еще нельзя предсказать пригодность или непригодность катализатора для данной реакции. Катализаторы находят эмпирически, испытывая различные комбинации компонентов и подбирая лучшие условия изготовления и работы катализаторов. Естественно, что современная научная литература изобилует различными рецептами катализаторов.

Проблема нахождения и подбора катализаторов для отдельных процессов является и сейчас наиболее трудной и наименее разработанной. С. З. Рогинский [1] считает, что «...подбор катализаторов неотделим от представлений о глубоком механизме процессов, который нам недостаточно известен, но несомненно не один и тот же в отдельных случаях». Г. К. Боресков [2] приписывает каталитическую активность вообще всей поверхности кристаллических твердых веществ (без выделения повышенно активных участков поверхности или активных центров, что вряд ли правильно). Критерием активности катализаторов, по Г. К. Борескову, является их удельная каталитическая активность, т. е. активность единицы поверхности,— в случае катализаторов примерно одинакового состава. По А. А. Баландину [3] необходимо учитывать геометрическое и энергетическое соответствие между решеткой катализатора и строением реагирующих молекул. Эти примеры показывают, что ученые еще далеки от понимания существа катализа.

Теоретическая сторона вопроса избирательности катализаторов также еще не ясна. Раньше исследователи находили в этом свойстве аргументацию в пользу теории промежуточных соединений. П. Сабатье считал, что химическая природа катализатора оказывает значительное влияние, которое трудно объяснить иначе, чем исходя из предположения о промежуточных соединениях. Другие авторы полагали, что избирательность является своеобразным подавлением возможных направлений реакций, кроме одного, что основано на избирательной адсорбции реагентов поверхностью катализаторов. Эта идея весьма вероятна. При наличии пучка потенциальных реакций в первую очередь протекает та, которая требует наименьшей энергии активации, т. е. которая связана с наиболее легкой хемо-

сорбцией. Избирательное действие катализаторов, вероятно, зависит и от соответствия между расстояниями атомов в молекуле и активными центрами на поверхности катализатора, т. е. от геометрических соотношений (стр. 137).

3. Снижение энергии активации

Для определения скорости и направления реакции основным фактором в кинетике является энергия активации.

Из физической химии известно, что к химической реакции приводят далеко не все столкновения молекул, так как иначе все процессы происходили бы с одинаковой скоростью и взрывоподобно. В единицу времени при бимолекулярной реакции A с B в 1 *мл* объема в секунду сталкивается

$$z = \sigma_A\, \sigma_B \sqrt{8\pi kT\left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)} \quad \text{молекул}$$

где z—число сталкивающихся молекул, σ_A и σ_B—диаметры молекул, m_A и m_B—массы молекул, k—константа Больцмана.

Из числа столкнувшихся молекул в реакцию вступает (в результате *эффективных столкновений*) лишь относительно небольшое число молекул; остальные же не реагируют (*неэффективные столкновения*).

С повышением температуры скорость химических реакций возрастает, что зависит от числа эффективных столкновений. Согласно С. Аррениусу, реагировать могут лишь молекулы, обладающие повышенным уровнем энергии (*активированные молекулы*). Для каждой температуры существует равновесие

$$a \rightleftarrows a^*$$

где a—общее число обычных молекул, a^*—число активированных молекул.

Применяя уравнения изохоры Вант-Гоффа к равновесию между a и a^*, С. Аррениус выразил зависимость скорости реакции от температуры следующим образом

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

где E—разность теплосодержания между обычными и активированными молекулами, A—константа, называемая *числом соударений*, или лучше, *фактором частоты*.

Приведенное уравнение может быть представлено в следующем виде

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

которое в настоящее время применяют для расчетов зависимости скорости реакции от температуры. Экспонента $e^{-\frac{E}{RT}}$ выражает вероятность активированного состояния и характеризует часть молекул, обладающих величиной энергии E, т. е. активированных. По существу A равно числу соударений между a и a^* Если принять, что в единицу времени сталкивается z молекул, то константа скорости, пропорциональная числу активных молекул

$$K = \tau_A \tau_B \sqrt{8\pi kT\left(\frac{1}{m_A}+\frac{1}{m_B}\right)}\, e^{-\frac{E}{RT}} = ze^{-\frac{E}{RT}}$$

где E—энергия активации.

Логарифмируя и дифференцируя результат по T получим.

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} + \frac{1}{2T}$$

Величина $\frac{1}{2T}$ очень мала, поэтому ею можно пренебречь. В результате получается известное уравнение Аррениуса

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

из которого можно определить величину E.

Последняя представляет энергию (на 1 *г-мол*), необходимую для активирования молекул до состояния, при котором они становятся способными к реакции.

Скорость любой реакции зависит от числа эффективных столкновений активированных молекул с обычными. Вероятность таких соударений, в свою очередь, зависит от длительности активации (τ—средняя продолжительность существования активированных молекул) и концентрации.

Было вычислено, что величина τ составляет 10^{-7}—10^{-9} сек., а интервал времени между соударениями 10^{-6}—10^{-9} сек. Это обеспечивает протекание реакции.

В дальнейшем было показано, что механизм активации, основанный лишь на увеличении скорости движения молекул, не может объяснить полностью скорости химических реакций. В активации играет роль как кинетическая, так и внутримолекулярная энергия, т. е. энергии активации соответствует избыток общей энергии, благодаря чему молекулы переходят в возбужденное состояние. При этом повышается не только скорость движения молекул, но и энергия колебания составляющих молекулу атомов и атомных групп, а также изменяется электронное состояние молекулы, так как электроны переходят на более высокие энергетические уровни.

Недостаточность теории столкновений проявляется в том, что расчетные данные хорошо совпадают с опытом лишь для быстрых

реакций в небольшой температурной области. В случае медленно протекающих реакций получаются большие расхождения, поэтому в уравнение, определяющее константу скорости K, вводится дополнительная величина p—пространственный фактор, или фактор вероятности:

$$K = pze^{-\frac{E}{RT}}$$

Фактор p имеет значения 10^{-1}—10^{-8} и показывает отклонение действительной реакции от идеальной, вычисленной по теории столкновений. В настоящее время это несоответствие разрешено при помощи статистической теории абсолютных скоростей реакции (стр. 128). Последняя учитывает распределение энергии в молекулах реагентов. Тогда в общем уравнении Аррениуса величину pz или A можно представить в виде функций распределения:

$$K_v = \frac{F^{+}}{F_A F_B} \frac{kT}{h} e^{-\frac{E}{RT}}$$

Таким образом:

$$A = \frac{F^{+}}{F_A F_B} \frac{kT}{h}$$

Возможен, однако, и другой тип активации. В этом случае число активных молекул возрастает не за счет сдвига равновесия $a \rightleftarrows a^*$ а путем такого изменения направления реакции, при котором она может протекать на более низком энергетическом уровне. Каталитические, и в частности ферментативные, процессы протекают с повышенной скоростью именно потому, что они требуют меньшей энергии активации. Это достигается тем, что реакции проходят через новые промежуточные этапы, каждый из которых в отдельности требует преодоления меньшего энергетического барьера; иллюстрировать это можно средними значениями E (в *кал/г-мол*) для различных процессов:

Некаталитические реакции	45 000 — 30 000
Каталитические реакции	30 000 — 16 000
Ферментативные реакции	12 000 — 8 000

На рис. 1 приведена схема протекания некаталитической реакции и той же реакции в присутствии катализатора.

Для реакции

$$A + B \rightarrow AB$$

требуется преодоление энергетического барьера E_1, в присутствии же катализатора (K) образуются промежуточные соединения, что значительно снижает высоту этого барьера

$$A + K \rightarrow AK \qquad (E_2 < E_1)$$
$$AK + B \rightarrow AB + K \qquad (E_3 < E_2)$$

и суммарно:

$$E_2 + E_3 < E_1$$

В случае ферментативных реакций значения энергии активации снижаются еще больше, так как процессы протекают многоступенчато, с участием нескольких катализаторов, каждый из которых проводит лишь одну стадию процесса. Это позволяет сложным ферментативным реакциям протекать с большой скоростью при

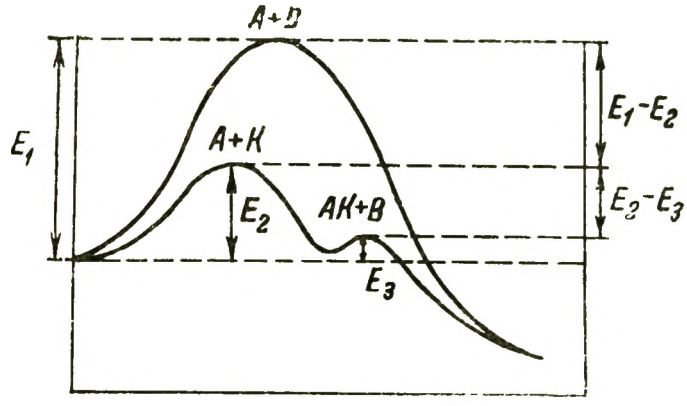


Рис. 1. Профиль некатализированной и катализированной реакций.

обычной или слегка повышенной температуре, так как общая энергия активации дробится на ряд низких барьеров. Благодаря этому с такой же легкостью могут протекать и обратные реакции.

Причина снижения энергии активации при каталитических процессах еще не совсем ясна, но имеются вполне вероятные предположения. Старые представления об ускорении реакции (благодаря адсорбции поверхностью) подверглись пересмотру с точки зрения кинетики. Было действительно установлено, что адсорбированные пары и газы активируются легче, чем не адсорбированные, и что молекулы адсорбента при адсорбции поверхностью деформируются и связи между атомами могут даже разорваться.

Это доказано многими фактами. Диссоциирующая сила поверхности металлов может быть столь большой, что, например, молекула водорода при малой затрате энергии диссоциирует на атомы; так же атомизируются компоненты гремучего газа, протекает конверсия *п*-водорода в *о*-водород и т. д. При адсорбции или образовании промежуточных соединений под действием электростатического поля поверхности происходит перераспределение энергии и связей при затрате меньшей внешней энергии.

Электростатические силы поверхности деформируют молекулы, попадающие в сферу их действия, т. е. прежде всего поляризуют их, перемещая электроны, участвующие в образовании неполярных связей. Как известно, ковалентная связь состоит из пары электро-

нов и обладает наиболее высоким потенциальным барьером, что проявляется в высокой энергии активации большинства органических реакций. Однако всякое смещение электронов в сторону одного или другого атома поляризует атом и тем самым снижает величину энергии активации. В пределе такой деформации ковалентной связи образуется истинно полярная, или ионная, связь, при которой энергия активации становится равной нулю, и реакции протекают моментально.

Поверхностные силы катализатора вызывают поляризацию, т. е. придают ковалентным или слабо полярным связям более полярный характер, в результате чего величина энергии активации катализированных реакций снижается. Такие явления происходят при гетерогенном катализе, и на этом же основан гомогенный катализ в присутствии кислот.

ТАБЛИЦА 1

Разложение	E, кал/г-мол		Катализатор
	гомогенно	гетерогенно	
HJ...	44 000	25 000	Au
N_2O...	58 500	29 000	Au
NH_3...	~80 000	39 000	Pt, W

Как видно из табл. 1, снижение энергии активации E при гетерогенных реакциях обычно значительно больше, чем при гомогенных.

Меньшие значения величин энергии активации для гетерогенных реакций можно вывести с помощью теории абсолютных скоростей реакций (стр. 128). Скорость гетерогенной реакции второго порядка выражается уравнением

$$v_{\text{гет}} = C_A C_B C_{\text{п}} \frac{kT}{h} \frac{1}{F_A F_B} e^{-\frac{E_{\text{гет}}}{RT}}$$

где C_A и C_B—концентрации реагирующих веществ, $C_{\text{п}}$—концентрация свободных мест на поверхности, $\frac{kT}{h}$—универсальная функция, F_A и F_B—функции распределения.

Скорость гомогенной реакции

$$v_{\text{гом}} = C_A C_B \frac{kT}{h} \frac{F^{\ddagger}}{F_A F_B} e^{-\frac{E_{\text{гом}}}{RT}}$$

где $F^{\ddagger}$—функция распределения активированного комплекса AB.

Тогда отношение скоростей гетерогенной и гомогенной реакций

$$\frac{v_{\text{гет}}}{v_{\text{гом}}} = \frac{C_{\text{п}}}{F^{\ddagger}} e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

т. е. суммарная энергия активации гомогенной реакции больше, чем гетерогенной. Вычислено, например, что при 500° К величина $E_{\text{гет}}$ должна быть на 27,6 *ккал* меньше, чем $E_{\text{гом}}$.

4. Ускорение достижения равновесия

Катализаторы ускоряют достижение равновесия, но не смещают его. Это положение полностью приложимо лишь к идеальным катализаторам и вывести его можно из принципа независимости изменения свободной энергии от пути процесса. Если принять, что катализатор влияет на равновесие, то можно придти к случаю perpetuum mobile. Положим, что один раз катализатор отсутствует, другой раз—присутствует. Тогда при многократном проведении химической реакции в ту или иную сторону можно было бы получить работу без соответствующего изменения температуры, что находилось бы в противоречии с положениями термодинамики. Иначе говоря, если реакцию

$$A \rightleftarrows B$$

проводить в присутствии катализатора, который, допустим, смещает равновесие вправо, то вводя и выводя катализатор, мы получали бы работу из ничего, что немыслимо. При рассматриваемой реакции изменение свободной энергии ΔF в присутствии или в отсутствие катализатора должно быть одинаковым, если предположить, что работа по введению или выведению последнего очень мала и, кроме того, взаимно компенсируется. Так как константа равновесия K_p определяется через изменение свободной энергии

$$\Delta F = -RT \ln K_p$$

то состояние равновесия в присутствии или в отсутствие катализатора остается неизменным.

Правильность этого принципа подтверждается экспериментально. Так, например, детально изучено равновесие

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$$

в присутствии Pt-катализатора и без него. Полученные при этом данные очень показательны: при 350° степень диссоциации без катализатора составляет 0,186, тогда как над Pt—0,19. Этому принципу хорошо подчиняются каталитические реакции в гетерогенной фазе, но для гомогенных реакций иногда наблюдаются значительные отклонения, особенно в присутствии растворителей. Например, при изучении равновесия системы

$$\underset{1/3}{CH_3COOH} + \underset{1\ 3}{C_2H_5OH} \rightleftarrows \underset{2\ 3}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{2/3}{H_2O}$$

в присутствии различных количеств HCl было найдено, что значения константы равновесия K_p

$$K_p = \frac{[CH_3COOC_2H_5]\cdot[H_2O]}{[CH_3COOH]\cdot[C_2H_5OH]} = \frac{^2/_3 \cdot ^2/_3}{^1/_3 \cdot ^1/_3} = 4$$

с увеличением концентрации HCl возрастают до 9. Это непонятное смещение константы K_p приписывают образованию комплекса

$HCl \cdot 2H_2O$, благодаря которому часть воды связывается и степень гидролиза с нарастанием содержания HCl в системе снижается. Такое «ложное» смещение равновесия не противоречит теории, так как $[H_2O]$ представляет не всю воду, а лишь разность

$$[H_2O] = [H_2O]_{общ} - [H_2O]_{связ}$$

где $[H_2O]_{связ} = [HCl \cdot 2H_2O]$; поэтому величина K_p растет.

Часто бывает, что катализаторы в процессе работы частично теряются, изменяют свою функцию, дают побочные соединения, переходят в другую форму и т. д., что также проявляется в «ложном» смещении равновесия процесса.

5. Ускорение прямой и обратной реакций

Из предыдущего следует, что катализатор одинаково ускоряет как прямую, так и обратную реакции. Если катализатор не может смещать равновесие, но действует лишь ускоряюще, то он должен оказывать одинаковое влияние на скорости прямой и обратной реакций в равновесной системе. Это положение в полной мере приложимо лишь к идеальным катализаторам, однако и реальные катализаторы хорошо подчиняются этому принципу. Так, катализаторы для гидрирования проводят и дегидрирование; гидратирующие контакты являются дегидратирующими и т. д. (см. последующие главы).

Примером может служить синтез метанола, который протекает по простой равновесной реакции:

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH + 26\ ккал$$

Эта реакция осуществляется под давлением и ускоряется различными катализаторами (стр. 709). Оказывается, что те же катализаторы сохраняют порядок активности и при разложении метанола (при нормальном давлении), чем широко пользовались различные исследователи при подыскании активных катализаторов для синтеза под давлением.

Бензол легко гидрируется в циклогексан над Pt-, Pd- или Ni-катализаторами

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftarrows C_6H_{12}$$

причем при 200—240° идет почти количественное превращение бензола в циклогексан, а при 260—300° циклогексан обратно дегидрируется в бензол.

При промежуточных температурах получаются равновесные смеси бензола, циклогексана и водорода. На рис. 2 графически показана зависимость между прямой и обратной реакциями:

$$\underset{\text{экзотермическая реакция}}{\text{гидрирование}} \rightleftarrows \underset{\text{эндотермическая реакция}}{\text{дегидрирование}}$$

Как видно из рис. 2, для осуществления прямой реакции системе, обладающей запасом U_1 полной внутренней энергии, необходимо сообщить энергию активации E_1, чтобы после выделения некоторого количества тепла $(+Q)$ эта система перешла в новое состояние с меньшим запасом полной внутренней энергии U_2. Для осуществления обратной эндотермической реакции системе надо сообщить энергию активации

$$E_2 = E_1 + Q$$

откуда

$$Q = E_2 - E_1$$

т. е. тепловой эффект реакции равен разности энергий прямой и обратной реакций.

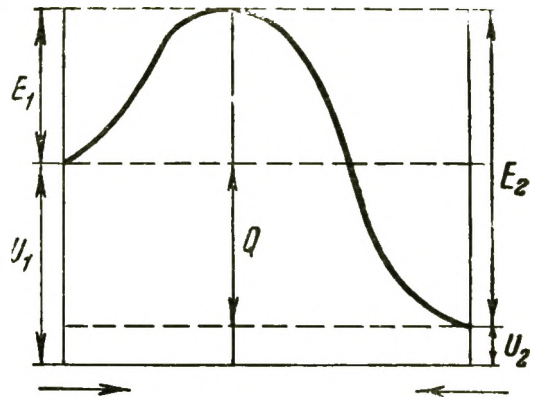


Рис. 2. Профиль прямой и обратной реакций:
⟶ прямая реакция; ⟵ обратная реакция.

В связи с вопросом об ускорении химических реакций катализаторами логически возник вопрос, может ли катализатор инициировать такие реакции, которые вообще не способны протекать.

Доказано, что катализатор не может осуществлять термодинамически невероятные реакции, он может лишь в миллионы раз ускорять медленно протекающие процессы. Так, например, потребовалось бы $1{,}06 \cdot 10^{11}$ лет, чтобы 0,15% гремучего газа при 9° превратилось в воду, но губчатая платина, внесенная в смесь, настолько ускоряет реакцию, что она проходит моментально, со взрывом.

6. Пропорциональность между скоростью реакции и количеством катализатора

Как уже указывалось, катализатор, внесенный в реагирующую систему, повышает скорость реакции благодаря образованию промежуточных соединений или комплексов. Установлено, что в одинаковых условиях скорость реакции пропорциональна количеству катализатора (для не очень больших количеств его). Многочисленные исследования показали, что этот принцип верен для гомогенных реакций.

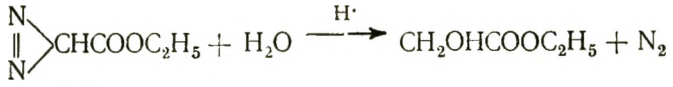
Разложение перекиси водорода в присутствии иода показывает, что реакция протекает в две стадии

$$H_2O_2 + J_2 \longrightarrow 2H^{\cdot} + 2J' + O_2$$

$$H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' \longrightarrow 2H_2O + J_2$$

причем скорость реакции пропорциональна количеству иода.

Другим примером является разложение диазоуксусного эфира водой в присутствии ионов водорода как катализатора по реакции:



$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!CHCOOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_2OHCOOC_2H_5 + N_2$$

Скорость этой реакции прямо пропорциональна концентрации водородных ионов, т. е. силе кислоты.

Эту же закономерность можно проследить и при гетерогенных реакциях. Скорость гидрирования олеиновой кислоты (и других ненасыщенных кислот) в уксуснокислом растворе пропорциональна количеству катализатора (Pt).

Говоря о количестве катализатора, интересно рассмотреть вопрос о нижнем пределе концентраций его, т. е. том пороге количеств катализатора, с которого начинает проявляться каталитический эффект. Действие катализаторов замечается иногда при ничтожно малых количествах их. Так, реакция превращения гремучего газа в воду вызывается уже 17 *мг* Pt; скорость окисления водного раствора Na_2SO_3 в Na_2SO_4 заметно возрастает от добавления малых количеств 1 10^{-14} н. раствора $CuSO_4$; описан также случай ускорения распада перекиси водорода добавлением 1 *мл* воды, содержащей 9,1 10^{-11} *г* Os (колл.). Одним из самых поразительных примеров действия малых количеств катализатора является действие биотина $C_{10}H_{16}O_3N_2S$ из биоса (ростового вещества, растений), который стимулирует рост растений при растворении 1 *мг* в 400 000 *л* воды, т. е. при концентрации 1/400 млрд. *г/мл*.

Примером действия минимальных количеств катализатора являются процессы, протекающие в клетках зеленой водоросли *Chlamydomonas*, растущей в стоячих лужах, которая образует сперва неподвижные и бесполые клетки. Для приведения в подвижное состояние для каждой клетки надо лишь 1,2 молекулы кроцина $C_{44}H_{64}O_{24}$, вырабатываемого клетками, а для превращения бесполой клетки в мужскую 20—30 молекул андротермона.

Многочисленные исследования в этой области показали ускоряющее или тормозящее влияние и других веществ, действующих в минимальных количествах. Это имеет огромное значение при различных реакциях, в которых малейшие посторонние примеси могут влиять каталитически. Практически «химически чистых» веществ не существует, так как анализами, проведенными в последнее время, установлено, что любое вещество всегда содержит следы различных загрязнений. Самые чистые металлы и реактивы представляют собой по существу смеси с разнообразными другими металлами и соединениями. Например, химически чистый никель по спектроскопическим данным содержит следы B, C, Na, Mg, Al, Si, Ca, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sn и Pb.

Самая чистая дистиллированная вода содержит в 1 *мл* 20 000—30 000 частичек пыли. Так называемые «чистые для анализа» реак-

тивы содержат 0,009—0,1% различных примесей. Эти данные показывают, что практически всегда приходится иметь дело с загрязненными веществами, а в случае катализа—с активированными или дезактивированными катализаторами.

7. Влияние дисперсности катализатора

При реакциях в гомогенной фазе, когда катализатор растворен, скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора. При гетерогенном катализе вопрос значительно усложняется, так как в случае твердых катализаторов решающее значение имеет не только количество, но и степень их дисперсности, обусловливающая величину поверхности катализаторов. Изменение степени раздробленности сильно сказывается на активности катализатора, а иногда и на направлении реакции. Так, например, для платины активность быстро возрастает по следующему ряду, характеризующему величину поверхности платинового катализатора:

королек < проволока < порошок < чернь < коллоид

Так же ведут себя и другие твердые катализаторы, активность которых растет со степенью дисперсности. Дезактивация катализаторов при работе часто происходит из-за «оплавления», рекристаллизации или других аналогичных процессов, связанных с уменьшением шероховатости поверхности.

Катализаторы необходимо готовить так, чтобы поверхность их получалась наиболее дисперсной, так как это облегчает адсорбцию и увеличивает скорости каталитических реакций. Расчеты поверхности сильно пористых веществ показывают, что она может быть очень большой: 1 *г* активированного угля имеет поверхность от 3 до 300 $м^2$, силикагеля—до 250 $м^2$ и т. д. Максимальной активностью обладают сильно диспергированные металлы. Было найдено, что размеры частиц (в *ммк*) в таких случаях составляют в среднем:

Pt	4,6 — 11,27	Ir	1,16
Pd	4,98 — 11,00	Ru	1,92 — 3,64
Rh	2,20	Os	1,70 — 2,70

Всякое изменение поверхности, связанное с уменьшением ее, влечет снижение активности. Так, например, окись цинка, полученная при различных температурах, тем хуже проводит синтез метанола из водяного газа, чем выше температура обжига исходного $Zn(NO_3)_2$. Рентгеноскопическое исследование показало, что с повышением температуры обжига закономерно растет и величина кристаллов окиси цинка [4]:

Температура обжига, °С	110	238	500	700	900	1110	1300
Величина кристаллов, 10^{-4} *см*	0,8	0,8	0,9	1,4	2,0	2,0	4,5

Этим и объясняется падение активности.

До последнего времени считалось, что активность катализатора растет пропорционально возрастанию его дисперсности. Однако новейшие исследования показали, что отношение «активность—дисперсность» имеет предел и что при дальнейшем возрастании дисперсности активность катализатора начинает падать (стр. 149).

Таким образом, знание величины поверхности катализатора имеет очень большое значение.

Удельная поверхность любого пористого вещества (катализатора или адсорбента) определяет количество соединения, адсорбируемого единицей массы этого вещества, и играет главную роль в гетерогенном катализе, определяя величину адсорбции и т. д. Установление величины удельной поверхности позволяет также судить о количестве и протяженности активных центров, о величине активной поверхности, об образовании моно- или полислоя в результате адсорбции, о характере поверхностных реакций,—т. е. способствует пониманию сути гетерогенных каталитических реакций.

Первоначально удельные поверхности определялись методами, основанными на измерении адсорбции растворенных веществ или газов, что не давало точных результатов. За последнее время разработаны новые методы сорбции парообразных или газообразных веществ, позволяющие судить о реальности адсорбированных монослоев.

Метод М. М. Дубинина [5] основан на измерении смещения так называемых структурных кривых для паров различных веществ. Адсорбция паров приводит к образованию полимолекулярных адсорбированных слоев, что предшествует капиллярной конденсации. При последней общий объем жидкости V представляет сумму объемов жидкой адсорбированной пленки V_a и сконденсированного пара $V_к$:

$$V = V_a + V_к$$

Структурные кривые сорбентов, построенные по опытным данным сорбции паров различных веществ, графически не совпадают, а смещены на разность объемов адсорбированных слоев:

$$\Delta V = V_a'' - V_a' = S(n''d'' - n'd')$$

В этом уравнении S—удельная поверхность сорбента, n—число адсорбированных слоев, d—толщина монослоя; индексы $'$ и $''$ относятся соответственно к первому и второму адсорбированному пару (газу).

Если через r обозначить радиусы пор, а через Δr—уменьшение их на толщину адсорбированного слоя, то получим уравнение

$$n''d'' - n'd' = \Delta r$$

и тогда:

$$\Delta V = S\,\Delta r$$

или

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta r}$$

По методу измерения смещений получаются хорошие результаты определения удельной поверхности и толщин адсорбированных слоев.

Другой метод основан на теории многослойной адсорбции паров в изотермических условиях [6]. Предполагают, что молекулы, сталкивающиеся с участками поверхности, покрытыми монослоем или несколькими слоями, не испытывают упругих соударений, а конденсируются. Испарение молекул происходит со всех участков одновременно. При динамическом равновесии поверхность твердого вещества имеет участки, свободные от адсорбированных молекул или покрытые слоями разной толщины.

В результате расчетов выводится уравнение изотермы адсорбции (графически — S-образная кривая):

$$a = \frac{V_м C p}{(p_0 - p)\left[1 + (C-1)\frac{p}{p_0}\right]}$$

Для вычисления $V_м$ пользуются линейным уравнением:

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_м C} + \frac{(C-1)p}{V_м C p_0}$$

В этих уравнениях V_a—объем газа, адсорбированного при p, p—давление при опыте, p_0—давление насыщенного адсорбированного газа (пара), C—константа, $V_м$—объем газа, адсорбированного монослоем.

Поверхность измеряют в квадратных метрах на 1 *г* адсорбента; если измерения ведутся с применением азота, то поверхность определяют по формуле $\frac{V_м}{16{,}2\ \text{Å}^2} = м^2/г$ (16,2 Å^2—площадь, занимаемая молекулой азота). Практически катализатор сперва дегазируют нагреванием в высоком вакууме (до 10^{-6} *мм*), после чего при различных температурах и давлениях вводят азот или гелий. Метод дает хорошие результаты при $\frac{p}{p_0} = 0{,}05 \div 0{,}35$, но иногда получаются и заниженные значения.

Более прост метод, основанный на выделении характерной точки изотермы. При низкотемпературной адсорбции азота, аргона, кислорода или окиси углерода на катализаторах для синтеза аммиака получены характерные S-образные кривые (рис. 3) со средним линейным участком в интервале 60—75 *мм* рт. ст. Эти линейные участки соответствуют одной и той же величине адсорбции, отвечающей образованию второго адсорбированного слоя

молекул. Если принять, что a представляет собой величину адсорбции для точки A (экстраполяция прямой из точки B до пересечения с осью ординат), выраженную как число молекул на 1 $г$ адсорбента, а ω—площадь одной молекулы в $Å^2$, то удельная поверхность адсорбента:

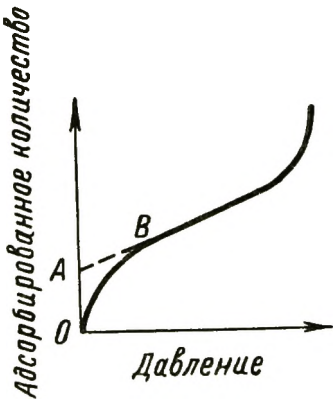


Рис. 3. S-образная изотерма адсорбции.

$$S = a\,\omega$$

Этот простой способ дает величины удельных поверхностей, близкие к полученным другими методами.

Значение удельных поверхностей можно определять также по теплотам смачивания, по адсорбции красителей из растворов, по вычислению интегральной работы сорбции пара и т. д.

Б. ФАКТОРЫ КАТАЛИЗА

Для нормального протекания каталитических процессов требуется знать влияние различных факторов, без учета которых нельзя правильно провести процесс и надлежащим образом использовать катализатор. Ниже рассматриваются главнейшие факторы.

1. Влияние температуры

Вопрос о влиянии температуры является кардинальным в химической кинетике. Установлено эмпирически, что при повышении температуры на каждые 10° скорость многих химических реакций возрастает примерно в 2—3 раза. Зависимость между скоростью реакции и температурой вычисляется, как известно, из уравнения Аррениуса в его экспоненциальной форме:

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

Зависимость константы равновесия K_p от температуры определяется принципом Ле-Шателье: если в системе, находящейся в равновесии, изменить условия равновесия, то в ней произойдет процесс, препятствующий изменению условий. Из этого принципа следует, что повышение температуры должно способствовать образованию веществ, получающихся с поглощением тепла (увеличение значения K_p при эндотермических реакциях), и препятствовать образованию веществ, получающихся с выделением тепла (снижение значения K_p при экзотермических реакциях).

Влияние температуры на K_p может быть выведено следующим образом. Из термодинамики известно, что изменение свободной энергии ΔF системы является мерой величины константы равновесия:

$$-\Delta F = RT \ln K_p$$

Известно также, что изменение свободной энергии при постоянной температуре выражается

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$$

где ΔH—изменение теплосодержания системы, ΔS—изменение энтропии.

Разделив это выражение на T и продифференцировав по T при p=const, получим:

$$\frac{\Delta F}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S$$

$$\left(\frac{d\frac{\Delta F}{T}}{dT}\right)_p = \left(\frac{d\frac{\Delta H}{T}}{dT}\right)_p - \left(\frac{d\Delta S}{dT}\right)_p$$

т. е.

$$\left(\frac{d\frac{\Delta F}{T}}{dT}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_p - \left(\frac{d\Delta S}{dT}\right)_p - \frac{\Delta H}{T^2}$$

Из термодинамики известно, что

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_p = T\frac{d\Delta S}{dT}$$

поэтому после сокращения первого и второго членов в правой части выражения имеем

$$\left(\frac{d\frac{\Delta F}{T}}{dT}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

а после дифференцирования по T при p=const выражения $-\Delta F = RT \ln K_p$ получим:

$$-\left(\frac{d\Delta F}{dT}\right)_p = RT\left(\frac{d\ln K_p}{dT}\right)_p$$

или

$$R\left(\frac{d\ln K_p}{dT}\right)_p = -\left(\frac{d\frac{\Delta F}{T}}{dT}\right)_p$$

следовательно

$$\left(\frac{d\ln K_p}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

После интегрирования это выражение имеет вид:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R}\ \frac{1}{T} + C$$

Изменение величины K_p зависит от значений $\frac{\Delta H}{T}$ При отрицательных значениях ΔH (экзотермические реакции) с повышением T величины K_p снижаются, при положительных значениях (эндотермические реакции), наоборот, с повышением T растут и величины K_p.

Поэтому при таких экзотермических процессах, как синтез аммиака, синтез метанола, гидрирование и т. д., повышение температур сопряжено со снижением выходов, так как равновесия этих систем смещаются в сторону обратных эндотермических реакций. По той же причине на эндотермические процессы дегидрирования, дегидратации и т. д. повышение температуры оказывает благоприятное влияние.

При каталитических процессах, кроме изложенных положений, общих для всех химических реакций, температура является основным фактором, от которого зависят не только скорость и направление реакции, но и активность и длительность службы катализаторов. Каждый катализатор в зависимости от состава и условий получения проявляет в данной реакции максимальную активность при строго определенной температуре. Последняя обычно тем ниже и тем резче проявляет себя, чем активнее катализатор. Повышение температуры выше рабочего оптимума часто губительно для катализаторов и сопряжено с дезактивацией последних. Всякие колебания температуры и перегревы недопустимы. Это относится прежде всего к экзотермическим процессам, при которых необходимо принимать меры для быстрого удаления из зоны контакта избыточного тепла реакции.

2. Влияние давления

Давление, как и температура, может оказывать значительное влияние на протекание реакций. Общие указания о направлении изменения равновесия системы с изменением давления даются принципом Ле-Шателье: увеличение давления способствует протеканию процессов, связанных с уменьшением объема, и наоборот. Поэтому для процессов синтеза аммиака, метанола и высших спиртов, а также для гидрирования высокие давления являются благоприятными факторами. Наоборот, для процессов, связанных с увеличением объема (дегидрирование, распады аммиака или метанола на компоненты), давления оказывают отрицательное действие. При конкурирующих реакциях, связанных с уменьшением объема, давления наиболее благоприятны для реакции, идущей с максимальным уменьшением объема.

Термодинамическая зависимость между K_p и давлением выражается уравнением

$$\frac{d \ln K_p}{dp} = - \frac{\Delta V}{RT}$$

где ΔV—изменение объема системы при реакции, которое равно разности между суммой молекулярных объемов продуктов и суммой молекулярных объемов реагентов.

Более точно эту зависимость можно вывести, применяя теорию абсолютных скоростей реакций (стр. 128). Основное уравнение этой теории

$$K_v = c^* \frac{kT}{h} e^{-\frac{E}{RT}}$$

которое можно переписать в виде

$$K_v = c^* \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^{\pm}}{RT}}$$

где $\Delta F^{\pm}$ представляет разность между свободной энергией молекул в активированном состоянии $F^{\pm}$ и свободной энергией исходных молекул F_a, т. е.

$$\Delta F^{\pm} = F^{\pm} - F_a$$

Прологарифмировав это выражение, получим

$$\ln K_v = \ln \text{const} - \frac{-\Delta F^{\pm}}{RT} = \ln \text{const} - \frac{1}{RT}\left(F^{\pm} - F_a\right)$$

а после дифференцирования по p при T=const имеем

$$\left(\frac{d \ln K_v}{dp}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial F_a}{\partial p} - \frac{\partial F^{\pm}}{\partial p}\right)_T$$

Так как известно, что $\frac{dF}{dp} = V$ (молекулярный объем), то

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dp}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(V_a - V^{\pm}\right)_T = - \frac{\Delta V^{\pm}}{RT}$$

где $\Delta V^{\pm}$ —изменение молярного объема молекул в активированном состоянии.

Таким образом, если $V_a > V^{\pm}$ т. е. исходный молярный объем больше объема в активированном состоянии, то значения константы K_v будут расти с уменьшением $V^{\pm}$ (объема реагирующей системы); при $V_a < V^{\pm}$ значения K_v уменьшаются.

Многие каталитические реакции при нормальном давлении идти не могут. К ним относятся: синтез аммиака, синтез метанола и высших спиртов (стр. 709, 715), оксосинтезы (стр. 726) и т. д. Во многих других случаях давление может несколько ускорять и реакции, протекающие без снижения объема, вероятно вследствие увеличения числа эффективных столкновений реагирующих молекул, повышающих концентрацию реагентов в единице объема.

3. Объемная скорость и время контакта

При гомогенных реакциях катализатор равномерно распределен в реагирующей системе, чем обеспечивается протекание процесса. В гетерогенных системах для надлежащего контакта между неподвижным твердым катализатором и паро- или газообразными реагентами необходимо, чтобы последние проходили через зону катализатора.

Поэтому при проведении гетерогенных реакций необходимо знать величины, определяющие зависимость между количествами реагентов и катализатора, так как от этого зависит величина достижения равновесия, направление реакции и получаемые выходы. При работе в проточной, или циркуляционной, системе учитывается *объемная скорость* (о. с.). Она представляет собой отношение приведенного к нормальным условиям объема газа (или пара) $V_г$, проходящего за 1 час, к объему катализатора $V_к$. При нормальном давлении

$$\text{о.с.} = \frac{V_г}{V_к}$$

причем $V_г$ и $V_к$ должны быть выражены в одинаковых объемных единицах.

При расчетах объемной скорости под давлением газ приводится к нормальным условиям (0° 760 *мм* рт. ст.).

При проведении реакции в паровой фазе при $p=1$ *ат* расчет объемной скорости можно вести по формуле

$$\text{о.с.} = \frac{22400\,Vd}{MV_к}$$

где V—объем реагентов в 1 час, d—плотность, M—молекулярный вес, $V_к$—объем катализатора.

Если над 100 *см*^{3} катализатора в 1 час проходит 50 *см*^{3} C_2H_5OH в виде пара, то

$$\text{о.с.} = \frac{22400 \cdot 50 \cdot 0{,}8}{46 \cdot 100} = 195$$

Величина объемной скорости условна, так как порошкообразный или зерненый катализатор занимает лишь часть приписываемо-

го ему объема. Поэтому пользуются так называемым *насыпным объемом*, т. е. объемом катализатора, определяемым измерительным сосудом. Расчет показывает, что свободное пространство в насыпном объеме, не занятое массой катализатора, не зависит от его раздробленности, составляя 33,5% от всего объема катализатора. Так как с увеличением дисперсности сильно растет поверхность катализатора, то на практике применяют зерна, шарики или таблетки небольших размеров (2—10 *мм*), а также пылеобразные контакты. Хотя истинная объемная скорость примерно в полтора раза больше условной, на практике по ряду причин пользуются последней. Примеры влияния объемной скорости на направление реакций и выходы будут даны далее.

Протекание гетерогенных реакций зависит от адсорбции реагентов поверхностью катализатора, для чего необходимо соприкосновение газов или паров с контактом в течение некоторого времени. Длительность соприкосновения играет большую роль в гетерогенном катализе, почему ее надо учитывать для регулирования и воспроизведения реакций.

Временем контакта (в. к.) условно называется время в секундах, в течение которого объем пара или газа находится в контакте с равным объемом катализатора; время контакта есть величина, обратная объемной скорости, и выражается формулой:

$$\text{в.к.} = \frac{3600}{\text{о.с.}} \text{ сек.}$$

Так, например, если 100 *мл* спирта в течение 1 часа проходит над 50 *см*^{3} катализатора, то, как вычислено, о.с. = 195, следовательно, $\text{в.к.} = \frac{3600}{195} = 17$ сек.

Если скорость прохождения спирта повысить вдвое, то при о.с.=390, $\text{в.к.} = \frac{3600}{390} = 8{,}5$ сек. и т. д.

Факторы объемной скорости и времени контакта являются основными при гетерогенных реакциях, определяющими направление и скорость, а также выходы продуктов. Последние зависят, таким образом, от скорости и времени, поэтому их принято называть *объемно-временными выходами* (о.в.в.). Они измеряются в кубических сантиметрах или литрах на 1 *см*^{3}, а также в литрах контактного объема или катализатора в 1 час., что является практической мерой активности последнего.

4. Влияние растворителей на скорость каталитических реакций

Скорости химических реакций в растворах могут сильно изменяться в зависимости от природы растворителя. Первые систематические исследования в этом направлении принадлежат Н. А. Мен-

шуткину [7], который исследовал скорость реакции между триэтиламином и иодистым этилом в различных растворителях. Он установил, что наименьшие скорости образования четвертичных аммониевых солей наблюдались в гексане и бензоле, которые обладают малыми диэлектрическими постоянными, наибольшие скорости—в ацетоне и бензиловом спирте.

В настоящее время считается установленным, что полярные растворители, как правило, увеличивают скорость реакций, хотя известны и исключения. Вообще под влиянием растворителей ускоряются те реакции, при которых в среде, склонной к поляризации, увеличивается скорость перехода реагирующих молекул из гомеополярной в гетерополярную (ионизированную) форму. Роль растворителя заключается в превращении реагирующих молекул в более реакционноспособное состояние. Однако общей теории ускоряющего или замедляющего действия растворителей еще нет, так как налагаются такие факторы, как величины дипольных моментов, когезия, ассоциация молекул, возможность образования комплексов, показатели преломлений, вязкости, скорости диффузии и т. д.

Л. В. Писаржевский с сотрудниками [8] изучали каталитическое разложение H_2O_2 над Pt и MnO_2 в присутствии таких растворителей как вода, эфир, водно-эфирные смеси и ацетон. Скорость реакции в воде с добавками эфира была выше, чем в воде или эфире в отдельности. Было установлено, что наиболее важным фактором данной каталитической реакции является «действие эффективного пространства растворителя», так как оно накладывается на взаимодействие молекул растворителя с ионами Pt и ведет к образованию сольват-ионов, ускоряющих реакцию. Характерным примером ускоряющего действия растворителей является каталитическое разложение бензилксантогеновой кислоты: скорость реакции в метиловом спирте в 1,5 миллиона раз быстрее, чем в сероуглероде.

Влияние растворителей довольно полно изучено на реакциях гидрирования. Так, например, скорость гидрирования кротоновой кислоты (реакция нулевого порядка) [9] в разных растворителях (1 *г* кислоты, 9 *мл* растворителя, 0,1 *г* Pt при 20° и взбалтывании) приведена в табл. 2, где K—скорость реакции, выраженная в миллилитрах поглощенного водорода в 1 мин.

ТАБЛИЦА 2

Растворитель	$K_{найд}$	$K_{испр}$	Растворимость H_2 $[\alpha_{20}]$	Вязкость растворителя η_{20}
Уксусная кислота	18,7	19,0	0,0563	1,25
Этилацетат	17,7	19,6	0,0758	0,45
Хлороформ	15,2	19,3	0,0596	0,56
Этиловый спирт	14,1	15,0	0,0756	1,72
Циклогексан	11,6	12,9	—	0,96
Этиловый эфир	11,2	26,8	0,118	0,23

Концентрация растворенного в растворителе водорода является функцией парциального давления его в газовой фазе, коэффициента растворимости и скорости переноса газа к катализатору через растворитель. В первых трех растворителях скорости (исправленные) одинаковы, меньшая скорость реакции в этиловом спирте, по-видимому, объясняется его значительной вязкостью. Понижение вязкости способствует более быстрому переносу газа к катализатору, поэтому растворители с малыми η_l или нагревание ускоряют реакцию. Отсюда понятно, почему скорости гидрирования снижаются с увеличением молекулярного веса спиртов, применяемых как растворители; например, CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH и $н$-C_4H_9OH имеют соответственно величины η_l: 0,0061; 0,0121; 0,0223 и 0,0280.

В. КАТАЛИЗАТОРЫ

Катализаторами для гомогенных процессов являются газы (HCl, NH_3, BF_3, окислы азота) или жидкие вещества (минеральные кислоты, SO_2Cl_2, органические основания и т. д.). Их берут в готовом виде и вводят в реагирующую систему в определенных количествах.

Для проведения реакций в гетерогенной фазе необходимы твердые катализаторы, которые должны быть высокоактивны, что зависит от их поверхности, т. е. от метода получения и предварительной обработки. Главнейшими требованиями, предъявляемыми к твердым катализаторам, являются: надлежащая активность, стабильность, избирательность, возможно большая длительность работы, малая чувствительность к перегревам и ядам, легкость регенерации и т. д. Пригодность катализатора часто предрешается выбором материала для его изготовления и условиями обработки, что не совсем удачно называют «предисторией катализатора». Длительность работы катализатора зависит от соблюдения оптимального режима его работы, слагающегося из ряда важных факторов, несоблюдение которых может быстро вывести катализатор из строя.

Современные катализаторы, представляющие часто сложные многокомпонентные смеси или соединения, содержащие активирующие и стабилизирующие добавки, находят эмпирически. Этим объясняется огромное число патентов, предлагающих разнообразные контакты. Также эмпирически часто приходится находить условия обработки и режим работы катализаторов. Еще недавно один из видных каталитиков Г. Тропш говорил, что «...при приготовлении катализаторов надо пробовать не только возможное, но и невозможное». Детальное изучение поверхностной энергии, кинетики каталитических реакций и структуры поверхностей позволило наметить некоторые пути для генезиса активных катализаторов. В связи с этим возникает необходимость в дифференцированном подходе

к подбору катализаторов, которые теснейшим образом связаны с классификацией каталитических процессов.

Катализаторы бывают настолько разнообразны, что невозможно описать все варианты их состава, методов получения и условий работы. Однако подавляющее число катализаторов изготовляется одним из следующих методов: 1) сухим путем (обжиг), 2) влажным путем (осаждение) 3) сплавлением, 4) получением коллоидных металлов. Следует отметить, что часто применяют индивидуальные вещества без всякой предварительной обработки, например активированный уголь, некоторые глины, каолин, куски шамота или бисквита, силикагель, окись цинка или другие готовые окислы, соли, кислоты и т. д.

1. Приготовление катализаторов сухим путем

К методам получения катализаторов сухим путем относится получение окислов металлов обжигом нитратов или солей органических карбоновых кислот при 300—400° Так, например, нитрат никеля или кобальта превращают в мелкодисперсные NiO или CoO, которые затем восстанавливают водородом до металла. Аналогично из нитратов можно получать CuO, Fe_2O_3, MnO, ZnO и другие окиси. Вместо нитратов можно брать некоторые карбонаты и соли органических карбоновых кислот. Обжигом смеси нитратов в рассчитанных соотношениях можно получать и смешанные катализаторы.

Очень активные катализаторы получаются из растертых смесей нитратов с бихроматом аммония (хромитные катализаторы). Смесь при прикосновении к ней раскаленной проволокой или палочкой самораскаляется и превращается в мелкодиспергированный хромит, очень активный для восстановления кислот в спирты, дегидрирования и других реакций (стр. 342). Весьма активны для различных реакций гидрирования металлы, полученные термическим разложением $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, а также никель, образующийся при разложении его формиата (при 200—250°):

$$(HCOO)_2Ni \longrightarrow Ni + CO_2 + CO + H_2O$$

Очень активная для дегидратаций γ-Al_2O_3 получается из обычной α-Al_2O_3 или $Al_2O_3 \cdot H_2O$ прокаливанием при 700° в течение 3 час. Для реакции гидрирования под давлением высокоактивна NiO, полученная термическим разложением солей никеля. Разложением в масле некоторых соединений никеля или кобальта при 200—250° можно получать суспендированные контакты для гидрирования масел.

2. Приготовление катализаторов влажным путем

К методам приготовления катализаторов влажным путем относятся различные способы получения катализаторов осаждением из растворов; эти методы более распространены, чем сухие.

Для получения осажденных катализаторов чаще всего исходят из водных растворов нитратов или (реже) солей органических карбоновых кислот. Сульфаты или галогениды обычно не рекомендуется брать, так как SO_4- или Cl-ионы, адсорбированные гелем, снижают активность готовых катализаторов. Осаждение можно проводить водными растворами аммиака, щелочей или карбонатов [$(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3, K_2CO_3] на холоду или при нагревании, в концентрированных или разбавленных растворах. Необходимо проводить пробы на полноту осаждения, но следует избегать избытка осадителя, чтобы не ввести в осадки лишнего количества посторонних ионов. Концентрацию, температуру и быстроту осаждения можно варьировать в самых широких пределах, устанавливаемых эмпирически; например, активная $Zn(OH)_2$ получается осаждением из очень разбавленных растворов, тогда как активные Cu-катализаторы готовят вливанием концентрированной щелочи в концентрированные растворы нитрата или ацетата меди при 60—80° Для получения смешанных катализаторов лучше всего вести совместное осаждение, т. е. из раствора смеси нитратов в рассчитанных количествах.

Расчеты рекомендуется производить на соотношение металлов. Получаемые осадки (чаще всего гидроокиси или карбонаты) следует промывать до исчезновения в промывных водах ионов OH' (с фенолфталеином) или NO_3' (с дифениламином). Даже после самой тщательной промывки катализаторы содержат некоторое количество адсорбированной щелочи (до 1%), которое обычно не влияет отрицательно на активность катализатора, а во многих случаях действует даже активирующе. При недостаточных промывках катализаторы получаются со сниженной активностью и быстрее утомляются. Присутствие избыточной щелочи влияет конденсирующим образом, вследствие чего на поверхности образуются пленки из нелетучих продуктов конденсации, затрудняющие адсорбцию. Поэтому, за исключением специальных случаев, необходима тщательная промывка осажденных гелей.

Если по каким-либо причинам требуется полное удаление посторонних ионов из массы катализатора, применяют методы электродиализа или электрофильтрации.

Промытые осадки высушивают в термостате при различных температурах, после чего их можно загружать в реакционную трубку.

Ранее катализаторы в виде порошка помещали слоем в горизонтально расположенные каталитические трубки. Такой способ не может считаться удачным, так как пары реагентов проходили над поверхностью катализатора и частично не контактировались. В настоящее время катализаторы применяют в виде зерен, таблеток, шариков или в иной форме, помещая их в вертикально расположенные трубки так, чтобы не было просветов. Катализаторы предварительно отсеивают от пыли во избежание пылевых уплотнений.

Обычные трубчатые печи с электрообогревом из нихромовых или платиновых проволок или лент не дают равномерного распределения температуры по всему слою катализатора, поэтому проведение в них обработки катализаторов и реакций очень затруднительно. Этих дефектов лишены «блочные печи», изготовляющиеся из толстого медного или алюминиевого блока, позволяющие регулировать температуру с точностью до 1° по всей длине слоя катализатора.

Каталитическая активность неразрывно связана с величиной поверхности, поэтому часто производят осаждение катализатора на какое-либо инертное пористое вещество (каолин, силикагель, бисквит, уголь, пемза, асбест, сульфат бария, карбонат кальция и т. д.), которое называют *носителем*, или *трегером*.

3. Восстановление катализаторов

Для приготовления активного катализатора окислы и гидроокислы, полученные обжигом или осаждением, а также окислы из некоторых карбонатов часто необходимо восстанавливать до металлического состояния. Многие трудновосстановимые или совсем не восстановимые окислы, например Al_2O_3, Cr_2O_3, ThO_2, под действием водорода или иных восстановителей в газовой или паровой фазе не восстанавливаются, но тем не менее в отдельных случаях обработка их водородом при высокой температуре сильно способствует активации. Это в первую очередь относится к Cr_2O_3, которая становится активной для дегидрирования или дегидроциклизации лишь после 2—4 час. обработки водородом при 500° Водород в данном случае, вероятно, разрыхляет поверхность или же частично переводит Cr_2O_3 в низшие, более активные окислы.

Легко восстановимые окислы, например CuO, NiO, CoO и др., часто применяемые при катализе, под действием водорода легко восстанавливаются до металла с сильно развитой поверхностью. Активность катализатора, т. е. состояние его поверхности, зависит от условий восстановления, которые должны быть постоянными и при повторных получениях контакта—неизменными. Обычно восстановление проводят в той же трубке или реакторе, где затем будет протекать каталитическая реакция.

Так как индивидуальные катализаторы требуют совершенно различных режимов восстановления, то невозможно дать единой прописи проведения этого процесса. Медные катализаторы восстанавливают при 180—200° никелевые при 250—300° кобальтовые при 400° и т. д. Однако в отдельных случаях, например для синтеза бензина из водяного газа, Ni-контакты восстанавливают при 450—500° Восстановление проводят чаще всего чистым водородом, но иногда применяют для этой цели водяной газ, азото-водородную смесь, чистую окись углерода, пары метанола или этанола, смесь водорода с аммиаком и др.

Несмотря на большое разнообразие методик восстановления, все же необходимо соблюдать некоторые общие положения. Нагревание катализатора до температуры восстановления и охлаждение по окончании восстановления необходимо проводить плавно, без резких перепадов температур. Особенно существенно соблюдать температурный режим при самом восстановлении и внимательно следить, чтобы не было резких изменений его.

Восстановленные катализаторы могут адсорбировать значительные количества водорода в период остывания; поэтому они часто пирофорны и при вынесении на воздух разогреваются или даже раскаляются, что может быть причиной пожара. Причиной пирофорности является поверхностное сгорание адсорбированного водорода за счет кислорода воздуха, что сопряжено с сильным повышением температуры. Пирофорные катализаторы нельзя выносить на воздух, так как они окисляются и становятся неактивными. Во избежание этого вообще все восстановленные катализаторы в нерабочий период сохраняют в реакционных трубках в атмосфере водорода, углекислого газа или азота.

Для получения активного (но не пирофорного) катализатора после восстановления его охлаждают до обычной температуры в токе углекислого газа; этот способ, однако, нельзя рекомендовать как общий.

Следует отметить, что такие восстановленные металлы, как Fe, Ni, Co, Cu, очень чувствительны к кислороду воздуха. Необходимо следить, чтобы аппаратура была герметична, и при хранении катализатора в трубке было бы несколько повышенное давление водорода или иного инертного газа. Если катализатор (например, Ni Ренея) приготовлен в избытке, то хранить его необходимо под водой, спиртом или иной нейтральной жидкостью в герметизированном сосуде (стр. 340).

Восстановление имеет целью получение чистой металлической поверхности. Оптимально развитая поверхность может получиться лишь при относительно низких температурах восстановления, когда отсутствуют местные перегревы, связанные с рекристаллизацией или сплавлением поверхности. Практически стремятся получить поверхность, развитую и стабильную во времени. Не надо забывать, что чем более развита поверхность, тем менее она устойчива. Получающиеся иногда «сверхактивные катализаторы» мало ценны, так как быстро теряют свою повышенную активность, стабилизируясь на более низком, но постоянном уровне активности, отвечающем более стабильной структуре поверхности.

О приготовлении других катализаторов см. гл. VI и VII.

4. Служба катализаторов

Каждый катализатор, проводящий ту или иную реакцию, имеет изменяющуюся во времени кривую своей активности или, как говорят, «жизни». Различают три периода: 1) «*созревание*», 2) *период*

постоянной активности и 3) *прогрессирующее «утомление»*. Для различных катализаторов эти периоды могут сильно различаться и по характеру и по длительности—от нескольких минут до нескольких лет.

Для многих катализаторов реакция начинается не сразу, а после некоторого индукционного периода (созревания), во время которого активность нарастает, достигая максимума; после этого наступает снижение активности до некоторого постоянного уровня, на котором катализатор, при соблюдении оптимальных условий работы, проводит реакцию с постоянной скоростью. Этот наиболее полезный период работы катализатора в зависимости от характера последнего, режима и чистоты реагентов может быть достаточно длительным (до нескольких недель, месяцев или даже лет). Так, например, гидрирующие Ni-содержащие катализаторы активны в течение многих недель, тогда как алюмосиликатные катализаторы для крекинга через 10 мин. необходимо регенерировать.

Неограниченное количество времени способны были бы работать лишь идеальные катализаторы, превращая огромные количества реагентов. На практике этого не наблюдается, так как даже самые стойкие катализаторы с течением времени постепенно дезактивируются.

Причины этого явления разнообразны. Прежде всего с течением времени изменяется физическая природа катализатора. Уже давно отмечено, что, например, порошкообразная MnO_2, применяемая как катализатор для ускорения разложения бертолетовой соли, после реакции превращается в тонкую пыль. Блестящие платиновые электроды при реакции гремучего газа довольно быстро становятся серыми и матовыми в результате частой смены восстановительно-окислительных реакций, разрыхляющих их поверхность. При контактном методе получения серной кислоты применяемые как катализатор платиновые сетки постепенно чернеют, покрываются вздутиями и наростами. Поверхность их изменяется настолько, что ячейки сетки в конце концов закупориваются и сетки надо менять.

Все эти явления указывают, что при каталитических реакциях происходит диспергирование поверхности; причина последнего долго не находила объяснений. Теперь, однако, доказано, что молекулы в верхнем адсорбированном слое не фиксированы неподвижно, а могут перемещаться по поверхности в двух направлениях. Благодаря хемосорбции молекулы адсорбированного вещества при таких миграциях могут увлекать с собой атомы адсорбента и перемещать его в другие точки поверхности. Было доказано, что эти миграции направлены к активным центрам, т. е. к местам с большей ненасыщенностью. В активных центрах происходит поверхностная реакция, в результате которой молекулы реагирующего вещества десорбируются, а атомы катализатора оказываются перенесенными в другое место поверхности. Вследствие таких переносов и разрыхления масса катализатора постепенно теряется.

Замечено, например, что при синтезе метанола из водяного газа над $ZnO \cdot Cr_2O_3$-катализаторами часть окиси цинка восстанавливается в цинк, покрывающий серым налетом реакторы. При получении бензина из водяного газа над Ni-катализаторами даже при нормальном давлении никель постепенно исчезает из массы катализатора, образуя налет на трубках. Те же явления наблюдаются и на других металлических контактах. Улетучивание катализатора, т. е. уменьшение его полезной массы и изменение поверхности, является причиной прогрессирующего снижения активности.

Причиной постепенно усиливающейся дезактивации является также снижение дисперсности катализатора под влиянием общих или местных перегревов. Хотя в оптимальных условиях катализатор работает при строго определенном температурном режиме, тем не менее поверхность его постепенно изменяется: меньшие кристаллы превращаются в более крупные кристаллические образования, что влечет за собой уменьшение поверхности и снижение свободной энергии. Этому явлению благоприятствуют перегревы, т. е. плохой отвод тепла с поверхности катализатора.

Многими авторами отмечена необратимость работы катализаторов: если катализаторы с повышением температуры дают нарастающие до некоторого предела выходы, то обратное снижение температуры не дает ранее достигнутой величины, так как поверхность уже изменилась (температурная необратимость многих катализаторов). Поэтому при работе надо следить, чтобы катализатор не перегревался, и изменять без надобности температурный режим не рекомендуется. Следует отметить, что это относится к таким чувствительным катализаторам, как никелевые, кобальтовые, медные. Трудновосстановимые окислы, например Al_2O_3, ThO_2, алюмосиликаты, к перегревам мало чувствительны.

В настоящее время с помощью электронного микроскопа можно визуально наблюдать изменения катализатора в течение его жизни— от генезиса до дезактивации. А. Б. Шехтер [10] при увеличении в 50 000 раз проследила все стадии работы CuCr-катализаторов. Свежеполученный осадок хромита меди представляет собой частички с бесформенными очертаниями, которые затем слипаются в зерна и сетчатые кристаллы или агрегаты зерен. В результате прогрева при 600° образуются зерна с сильно развитой поверхностью и мелкими порами. После многочасовой работы такая структура исчезает, и все спекается в сплошную массу (синтеринг) дезактивированного контакта, становящегося крупнокристаллическим. Выяснено, что при спекании отдельные элементарные кристаллики мигрируют, скользят друг по другу и сливаются в более крупные агрегаты (*латеральная подвижность поверностных атомов*). Это подтверждает правильность представлений о снижении величины поверхности, как причине потери активности.

А. Б. Шехтер и И. И. Третьяков [11] с помощью электронного микроскопа исследовали изменение металлических поверхностей.

Ими были впервые установлены очень интересные данные, указывающие на несомненное участие катализаторов в химических реакциях и на реальность активных центров. Простое нагревание не вызывает перестройки поверхности, которая изменяется лишь в результате воздействия реагентов каталитической реакции, вызывающих сильную латеральную подвижность поверхностных атомов катализатора.

Такие металлы, как платина, палладий, медь, железо, сплавы палладия с родием, с самого начала претерпевают характерные, сложные изменения структуры поверхности, не прекращающиеся при длительной работе. Пластинки платины после работы переходят в нагромождения кристаллов разной величины и формы. После длительной работы (реакция водорода с кислородом) в катализаторе появляются отграниченные друг от друга «зоны, соответствующие граням отдельных кристаллов, выходящих на поверхность». Такие грани имеют разную каталитическую активность, что очень важно для понимания распределения активных центров на поверхности катализатора.

Дезактивация катализатора может также происходить в результате постепенного обволакивания поверхности его высокомолекулярными продуктами вторичных реакций, не десорбирующимися при температурах опыта (смолы, высокополимерные соединения). В дезактивации катализаторов играют большую роль также и процессы кумулирующего отравления—прогрессивное поражение активных центров следами ядов. Все это, выражаясь фигурально, нарушает нормальный «обмен веществ»—адсорбцию реагентов и десорбцию продуктов. Утомление катализаторов в силу тех или иных причин является процессом прогрессирующим, что сказывается реально на уменьшении выхода продуктов. Часто в многостадийных каталитических процессах утомление катализатора и понижение активности его влекут за собой и изменение функции катализатора, который становится неспособным проводить реакции до конца, а останавливает их на промежуточных стадиях (см. благоприятствующее отравление, стр. 69).

5. Регенерация катализаторов

Катализаторы, потерявшие значительную часть своей активности, во многих случаях можно подвергнуть регенерации, т. е. обработке, в результате которой им возвращается исходная активность.

Методы регенерации очень разнообразны и специфичны для отдельных катализаторов. Потерявшие свою активность катализаторы из Pt-губки или PtO_2 быстро регенерируются при продувании через них воздуха или кислорода или просто при вынесении на воздух. Хромовые контакты для дегидроциклизации регенерируют активацией водородом при 500° Алюмосиликатные катализаторы для каталитического крекинга, теряющие через 10 мин. свою актив-

ность из-за отложения в них кокса, полностью регенерируются горячим воздухом. Активные медные катализаторы регенерируют повторным пропусканием водорода при 180—200° Никелевые и кобальтовые катализаторы лучше всего регенерировать окислительно-восстановительным методом: через утомленные катализаторы пропускают при 150° чистый воздух, полностью окисляющий их поверхность, после чего проводят повторное восстановление водородом; иногда очень полезно, для более глубокого разрыхления поверхности, эти операции повторить. В случае термически стабильных контактов, например $ZnO \cdot Cr_2O_3$-катализаторы для синтеза метанола, ThO_2, Al_2O_3 и алюмосиликаты при каталитическом крекинге, проводят прокаливание в токе воздуха или кислорода, чтобы выжечь из них посторонние вещества.

Существуют и многие другие методы регенерации различных контактов—экстракция растворителями, протравление поверхности катализатора кислотами или щелочами, переосаждение и т. д.

6. Сплавные катализаторы

В 1925 г. И. Реней [12] предложил новый метод приготовления катализаторов, заключающийся в сплавлении каталитически активного металла с другим металлом, растворимым в щелочи. Несколько позднее такой же метод был открыт А. Багом, Д. Волокитиным и Т. Егуповым в СССР [13]. Для приготовления Ni Ренея сплавляют Ni с Al в различных соотношениях, но не превышающих 50% никеля, так как сплавы с 60% и более никеля уже не выщелачиваются щелочами.

Наиболее активные катализаторы образуют сплавы $Ni—Al_2$ с 52,1% Ni (плавится при 1400°) и $Ni—Al_3$ с 42% Ni (плавится при 1130°). Полученные сплавы растирают в мелкий порошок и удаляют из него Al обработкой щелочью (стр. 340). Такие катализаторы содержат много адсорбированного водорода и очень пирофорны. Хранить их надлежит лучше всего под водой или спиртом. При реакциях гидрирования Ni Ренея часто более активен, чем Pt или Pd. Аналогично ведет себя и катализатор Бага, представляющий сплав из 28% Ni и 72% Al. Его дробят на куски величиной с горошину и протравляют щелочью с поверхности, создавая на ней слой активного никеля.

Такие катализаторы в СССР применяют для различных реакций гидрирования. Они легко регенерируются при повторной обработке щелочью, создающей новый слой активного никеля. Катализаторы типа Ni Ренея можно активировать добавками платины и особенно щелочи, что заметно повышает их активность. Исследование Д. В. Сокольского [14] показало, что в никелевых активированных платиной катализаторах активным началом является не Ni, а сама Pt, входящая в состав недостроенной Ni-решетки.

Аналогично путем сплавления можно получать и другие активные катализаторы. Так, из окиси кобальта алюмотермически получают сплав Co—Al, из которого Al удаляют действием NaOH [15]. Активный медный катализатор можно получить обработкой сплава Дьюара (50% Al, 45% Cu и 5% Zn) охлажденным 30% раствором NaOH. Б. Н. Долгов и М. М. Котон получили очень активный медный катализатор из сплава Cu—Al (1 : 1) после выщелачивания алюминия (остаток Al в количестве 5% активирует катализатор). Для синтеза углеводородов из водяного газа были разработаны сплавные Ni—Si-. Co—Si- и Ni—Co—Si-катализаторы, из которых кремний также удаляют обработкой щелочью (стр. 683) [16].

7. Коллоидные катализаторы

Коллоиды имеют максимально развитую поверхность, поэтому металлы в коллоидальном состоянии должны обладать очень высокой активностью.

Их можно получать методом испарения металла в вольтовой дуге под водой. Для этого электроды из соответствующего металла разводят под водой на 2—3 *мм* и между ними образуют вольтову дугу пропусканием тока в 5—10 *а* и 110 *в*: металл испаряется в виде облака и моментально конденсируется в воде. Для стабилизации коллоидного раствора полезно прибавить к воде ничтожные количества KOH. Таким путем можно готовить коллоидные растворы золота, серебра, платины, палладия и других металлов, например темно-красный коллоид золота, содержащий 14 *мг* Au в 100 *мл* воды.

Коллоидные растворы металлов с лучшими результатами получаются с помощью колебательных разрядов высокой частоты. Коллоидные платину, осмий, палладий и другие благородные металлы VIII группы приготовляют чаще всего из хлорных или комплексных солей с помощью таких восстановителей, как формальдегид или гидразин в присутствии защитных коллоидов (стр. 341) [17].

8. Взвешенные и распыленные катализаторы

Обычно гетерогенно-каталитические реакции осуществляют одно- или многократным пропусканием (циркуляцией) реагирующих газов или парообразных веществ через слой неподвижно расположенного в трубке или реакторе катализатора. Однако в некоторых случаях применяют мелкораспыленные *катализаторы, суспендированные в масле* или в самих жидких реагентах. Гидрогенизация жидких масел в твердые жиры (гидрирование жиров) осуществляется пропусканием водорода через нагретое масло со взвешенным в нем никелевым катализатором. Аналогично первая фаза деструктивного гидрирования тяжелых нефтяных остатков (асфальтов, смол и т. д.) проводится под давлением в присутствии «*плавающего*» катализатора (стр. 421). Синтез углеводородов из CO и H_2 пытались осуществлять,

Пропуская газовую смесь через взвешенный в парафиновом масле катализатор. Такой метод работы позволяет предотвращать местные поверхностные перегревы, вредные для активности катализатора в случаях сильно экзотермических реакций.

В последние годы разработан метод *«псевдоожиженного состояния»*, в котором очень мелко распыленный катализатор ведет себя

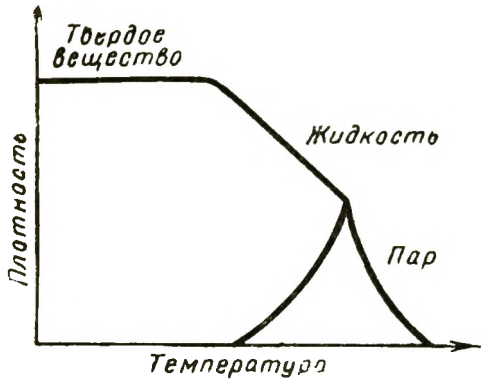


Рис. 4. Зависимость между температурой и агрегатным состоянием вещества.



Рис. 5. Зависимость между скоростью движения пара или газа и распыленным твердым веществом.

подобно кипящей жидкости (*реакции в «кипящем слое»*). В основу положена параллель между влиянием восходящего тока газа на слой твердых частиц и влиянием температуры на физическое состояние вещества под давлением собственных паров. Эта параллель видна из следующих сопоставлений. На рис. 4 представлена зависимость между температурой и агрегатным состоянием вещества. С повышением температуры твердая фаза переходит в жидкую, затем в пар с прогрессирующим падением плотности вещества.

Аналогично влияет скорость движения газа на слой мелкораспыленного твердого вещества (рис. 5). При малых скоростях движения газа или паров через слой частицы остаются неподвижными, но выше некоторой критической скорости, соответствующей температуре плавления твердого вещества, частицы начинают отделяться и поддерживаются током газа или пара во взвешенном состоянии (плотная фаза). При дальнейшем росте скорости газа или пара наблюдается переход плотной фазы в неплотную, когда все вещество будет находиться во взвешенном состоянии (кипящий слой, псевдоожиженное состояние), аналогично переходу жидкости в пар. Таким образом, в случае мелких твердых порошков действие скорости газового потока совершенно аналогично действию температуры на твердые тела.

Зависимость между плотностью вещества и скоростью газового потока определяется плотностью и размерами частиц катализатора и плотностью газа. Обычно размер частиц должен составлять 20—80 *мк*, скорость газа 0,3—0,6 *м/сек*.

Подвижность псевдоожиженного слоя позволяет непрерывно подводить его в реактор и отводить из него. Скорость подачи газа меняет плотность потока, поэтому гидростатический напор слоя используется вместо насоса, что упрощает конструкцию. Этот динамический метод основан по существу на принципе сообщающихся сосудов (рис. 6). В левом колене плотная фаза дает большее гидростатическое давление, чем неплотная фаза правого колена, в котором скорость газа действует как инжектор. Левое колено действует как напорный стояк, создавая непрерывный поток частиц слева направо. Скорость подачи регулируют заслонкой.

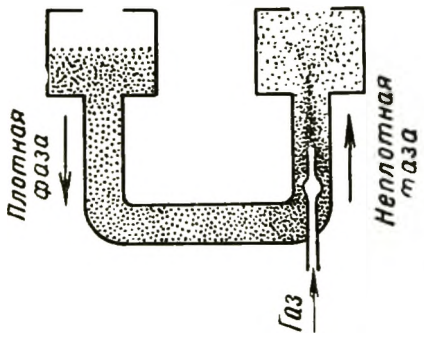


Рис. 6. Принцип подвижности псевдоожиженного слоя.

Метод псевдоожиженного слоя очень удобен простотой аппаратурного оформления, возможностью проведения гетерогенных реакций псевдогомогенно и возможностью регулирования режима процесса количеством катализатора. Такие катализаторы, называемые *флюидными*, были впервые применены для каталитического крекинга в виде взвешенных в нефтяных парах тонкораспыленных алюмосиликатов, но вскоре были разработаны аналогичные катализаторы и для других реакций. Для конверсии метана в водяной газ ($CO+2H_2$) применяют тонкораспыленную смесь CuO с Fe_2O_3 или CuO с добавками никеля на Al_2O_3. Для окисления этилена в окись этилена рекомендован флюидный катализатор из серебра на Al_2O_3 с промотерами из BaO_2 или CuO. Для синтеза углеводородов из CO и H_2 описаны флюидные железные катализаторы разного состава, дающие при больших объемных скоростях высокие выходы углеводородов.

Детальнее о преимуществах этого простого метода, практических применениях его и о регенерации катализатора см. стр. 201, 314, 698, а также [18].

9. Активность катализаторов

Объемно-временной фактор, предложенный Ф. Габером и Т Гринвудом [19], характеризует выход, соответствующий величине активности катализатора, и дает объем продукта, получаемого за 1 час с единицы объема катализатора. Хотя такой способ выражения активности катализаторов широко применим, но различные авторы предлагали для частных случаев и другие способы измерения. Так, В. Оствальд [20] пытался для гомогенных реакций определить эффективность катализатора, полагая, что константа скорости реакции K прямо пропорциональна концентрации катализатора c, т. е. что эффективность является отношением этих двух величин. Если,

например, при гидролизе метилацетата $K=0{,}0055$, а концентрация катализатора HCl—12 *г/л*, то эффективность

$$\frac{K}{c}=\frac{0{,}0055}{12}=0{,}00045$$

Был также предложен метод определения величины активности, представляющей количество получающегося продукта на единицу веса катализатора в единицу времени. Если за сутки окислением аммиака получено 700 *кг* азотной кислоты над 40 *г* Pt-сетки, то величина активности платины

$$A_{Pt}=\frac{700\cdot 1000}{40\cdot 24\cdot 60}=12$$

Можно также пользоваться константой скорости реакции, отнесенной к единице поверхности. Если платиновая фольга в 20 $см^2$ разлагает 900 *мл* H_2O_2 по мономолекулярной реакции с $K=0{,}0094$, то:

$$A=\frac{0{,}0094}{20}=0{,}00047$$

Из других предложенных способов определения активности катализаторов представляет некоторый интерес сравнение скоростей катализированной $v_к$ и некатализированной v реакций:

$$A=RT\frac{\ln v_к}{\ln v}$$

Этот способ вычисления, однако, несмотря на свою простоту, не нашел достаточного применения, так как далеко не всегда можно установить катализированные и некатализированные реакции.

Для случаев гетерогенных реакций вопрос определения активности отдельных катализаторов усложняется тем, что активность самого катализатора может изменяться в процессе проводимой реакции (влияние температуры, примесей и т. д.).

В последнее время Г. К. Боресков [21] предложил определять активность твердого катализатора величиной его работающей поверхности S и удельной активностью $K_{уд}$, т. е. активностью, отнесенной к единице поверхности:

$$A=K_{уд}S$$

Катализаторы могут сильно изменять скорости реакций от добавок небольших количеств различных веществ, которые ускоряют, тормозят или даже полностью парализуют активность. Добавки, действующие на катализаторы ускоряюще, называются *активаторами*, или *промоторами*. Добавки, тормозящие или дезактивирующие катализаторы, называются *антикатализаторами*, *контактными*

ядами, или *ингибиторами*. В иностранных руководствах по катализу часто активаторы и антикатализаторы называются вторичными каталитическими агентами. С таким утверждением согласиться нельзя, так как позднейшие исследования во многих случаях доказали важность добавок и решающее значение их для проведения многих каталитических процессов. Путем изучения влияния различных добавок были получены теоретически важные результаты, позволившие значительно ближе понять сущность катализа и открыть новые закономерности, в частности корреляцию между действием промотеров и антикатализаторов.

10. Активаторы (промотеры)

В ранней литературе по катализу имеется много указаний на повышение активности катализаторов от различных добавок. Так, отмечено было повышение активности иридия следами осмия, повышение обесцвечивающей силы угля от добавок солей; имеется также указание, что достаточно загрязнить золото одной пылинкой платины, чтобы оно раскалилось в токе водорода; установлено повышение активности $CuSO_4$ (при получении хлора из HCl) примесями Na_2SO_4 или K_2SO_4. Оказалось, что окисление нафталина концентрированной серной кислотой сильно ускоряется от прибавления Hg, Se или H_3BO_3. Очень изящным опытом является ускорение окисления анилина бертолетовой солью при добавлении меди. Добавление 0,5% CeO_2 к никелевому катализатору повышает скорость реакции в 10 раз, хотя в катализаторе на 1130 атомов Ni приходится лишь 1 молекула CeO_2. Разложение H_2O_2 в присутствии солей закиси железа резко ускоряется от добавки 1 миллимоля медной соли на 1 л реагента. В биохимических процессах роль активаторов играют коферменты.

Новейшая каталитическая техника широко использует повышение активности катализаторов добавками различных веществ. Последние сами по себе могут и не быть катализаторами, но оказывают благоприятное действие на катализаторы. Церий и торий не являются гидрирующими катализаторами, но добавка в количестве 0,5% того или другого к никелю ускоряет в 10 раз гидрирование CO_2 в CH_4; добавка к никелю 14,5% Al_2O_3 ускоряет в 15 раз гидрирование CO в CH_4. Так же действуют и малые добавки Cr, Mo, W, V и других металлов и их окислов.

По мнению некоторых авторов, активирующие добавки сами по себе могут быть либо инертными для данного процесса, либо катализировать его, подобно основному катализатору. Это усложняет понятие об активированных катализаторах. Некоторые авторы различают *активированные* и *коактивированные катализаторы*. Первые содержат добавки веществ, каждое из которых в отдельности может катализировать или не катализировать процесс. Вторые состоят из

смеси двух или более компонентов, причем каждый в отдельности является катализатором, а смесь их оказывает на процесс суммарно большее каталитическое действие. Коактивированные катализаторы чаще называют *смешанными*. Такое деление страдает некоторой неопределенностью, так как трудно провести разницу между активированными и коактивированными катализаторами. Кроме того, последние, в свою очередь, можно активировать различными добавками.

Повышение активности катализатора зависит не только от характера, но и от количества активатора. Добавки последнего должны быть дозированы, так как, видимо, существует *критическая концентрация*, при которой он проявляет себя лучше всего. Так, например, разложение перекиси водорода над Fe_2O_3-катализатором повышается максимально при критической концентрации добавки Al_2O_3, равной 2%. Скорость гидрирования фенола в циклогексанол над Ni-катализатором увеличивают нарастающими добавками Na_2CO_3, критическая концентрация которого равна 20%. Дальнейшие добавки Na_2CO_3 действуют уже депрессивно. Этот пример является доказательством аддитивного эффекта активатора. Другим ярким примером служит активирование платины добавками $FeCl_3$ при гидрировании ароматических альдегидов в спирты и углеводороды. Реакция значительно ускоряется добавлением 0,00001 *г-мол* $FeCl_3$, но снижается при больших его количествах.

Г. М. Жаброва [22] считает, что главную роль в изменении активности промотированного катализатора должно играть определенное соотношение между катализатором и промотером, что близко связано с *фактором промотирования*, выражающимся отношением $\frac{v_{макс}}{v_0}$, где $v_{макс}$—максимальная скорость работы активированного катализатора, v_0—активность неактивированного катализатора. Этот фактор изменяется в пределах 2—2000 и более.

Т. Гриффитс [23] при исследовании влияния разных промотеров (металлы—Fe, Cu, Pt и окислы—Na, Cr, Ge, Al, Ba, Bi, Th) на MoO_2, как катализатор разложения циклогексана, установил, что соотношение катализатора и промотера не зависит от их природы и для одного и того же катализатора постоянно в пределах точности опыта.

Явления оптимальной концентрации и аддитивности действия активаторов проявляются, однако, далеко не всегда. Характерным примером является проведенное С. Одибер и А. Рено [24] исследование активации меди добавками различных количеств окислов металлов (рис. 7). Для разложения метанола к меди прибавляли 0,05—0,15 *г-атом* Zn, Be, Al и др. (рассчитано из окислов). Активаторы вели себя очень странно: Zn и Be аддитивно повышали активность, Ce и Mn (до 0,03 *г-мол*) резко повышали активность меди, но бо́льшие добавки давали отрицательный эффект. Особенно непонятно вела себя Al_2O_3, проявившая два максимума и минимума. Все эти явления пока остаются не объясненными.

Вопрос действия промотеров очень сложен и до сих пор не выяснен окончательно, так как широких и систематических исследований в этом направлении не проводилось. Тем не менее отдельные исследования приводят к очень любопытным заключениям.

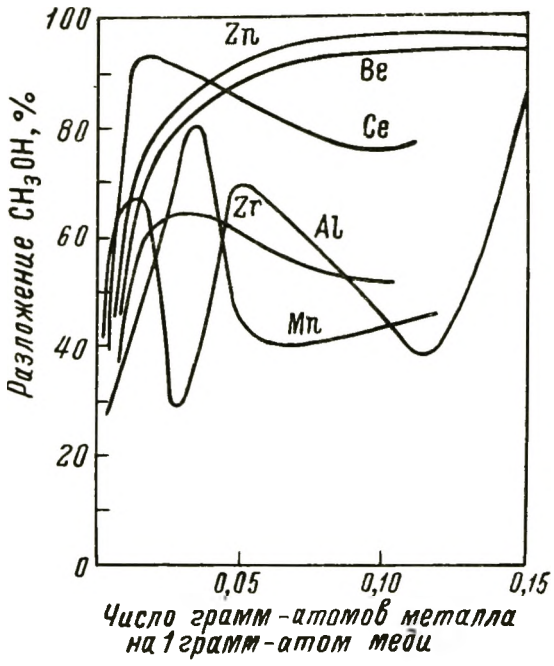


Рис. 7. Влияние активаторов на разложение метанола над медным катализатором.

Н. К. Андрющенко, В. В. Тяпкина и П. Д. Данков [25] считают, что промотеры реагируют на поверхности, а не проникают внутрь. Так, при осаждении в вакууме на слюду серебра (пленки толщиной 20—100 Å) было найдено, что активатор реагирует лишь поверхностно. Этот факт, возможно, и объясняет, почему малые количества активаторов стимулируют активность относительно больших количеств контактов.

Исходя из принципа «кристаллохимического соответствия» (стр. 143) П. Д. Данков заключил, что активатор образует новую твердую фазу на поверхности твердого вещества; данные исследований приведены в табл. 3.

Однако делать определенные

ТАБЛИЦА 3

Катализатор	Активатор	Постоянная решетки катализатора, Å	Постоянная решетки активатора, Å	Диагональ кубической грани	Разность, %
Fe	Al_2FeO_4	2,87	8,2	8,01	2
Fe	$Al_2K_2O_4$	2,87	8,3	8,01	2
Ni	ThO_2	3,52	4,9	5,0	2,2

выводы из этих результатов еще нельзя из-за недостаточности материала.

В литературе имеется много различных трактовок причин усиления активности катализаторов под действием промотеров. Некоторые исследователи сводят действие активаторов к «облегчению» разложения промежуточных соединений, получающихся при каталитических реакциях. Другие считают, что активаторы не только селективно ускоряют процесс, но действуют и защитно, подавляя рост кристаллов и скорость побочных реакций, ведущих к умень-

шению поверхности катализатора и связанному с этим снижению активности (рекристаллизация, синтеринг).

Во многих случаях действие добавок Al_2O_3 сводится, на основании рентгеноскопических данных, к образованию соединений типа шпинелей $MeO \cdot Al_2O_3$, где Me—Fe, Ni, Co, Zn, Mn и т. д. Получаемые шпинели имеют состав: $FeO \cdot Al_2O_3$, $NiO \cdot Al_2O_3$, $CoO \cdot Al_2O_3$, $ZnO \cdot Al_2O_3$. Такие смешанные кристаллы гораздо медленнее растут при повышении температуры, т. е. действие Al_2O_3 как активатора можно объяснить стабилизацией поверхности и предохранением ее от оплавления (синтеринга). Это убедительно доказано опытами разложения метанола над $CuO \cdot ZnO$-катализаторами. Внедрение частиц ZnO между атомами восстановленной меди предохраняет ее от быстрой кристаллизации, уменьшения активной поверхности и снижения активности. Характерным примером такого защитного действия является влияние добавок 0,5—10,5% SiO_2 на спекание γ-Al_2O_3, что приведено в табл. 4 [26].

ТАБЛИЦА 4

SiO_2, %	Температура, °С				
	500	600	700	800	900
	Размеры кристаллов, Å				
0	36	39	44	54	56
0,51	36	37	45	54	66
2,72	28	30	34	39	51
10,5	20	21	24	26	34

Из табл. 4 видно, что добавки 10,5% SiO_2 резко снижают величину кристаллов γ-Al_2O_3 и препятствуют спеканию их при высоких температурах. Это объясняется тем, что примесь, существующая в отдельной фазе, располагается на гранях кристаллов, экранирует их и тем препятствует их росту. Те же соображения приложимы к катализаторам, полученным соосаждением двух или нескольких гидроокисей.

Аналогично для аммиачных катализаторов найдено, что Fe_3O_4 активируется прибавлением $2Al_2O_3 + K_2O$, причем происходит реакция по следующему уравнению:

$$Fe_3O_4 \longrightarrow Fe_2O_3 + FeO$$

$$FeO + 2Al_2O_3 + K_2O \longrightarrow FeO \cdot Al_2O_3 + Al_2O_3 \cdot K_2O$$

При восстановлении получается мелкодиспергированное железо, которое, однако, при реакции не спекается.

В некоторых случаях активаторы облегчают десорбцию, тем самым ускоряя каталитический процесс. Было найдено, что при восстановлении коричного альдегида на Pt- или PtO_2-катализаторах благоприятно действуют некоторые соли, предотвращая слишком прочную адсорбцию альдегида.

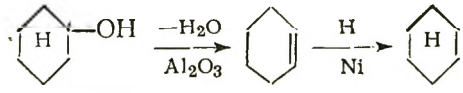
Некоторые исследователи установили также, что активаторы специфически изменяют относительную адсорбцию реагентов: медь, активированная палладием, адсорбирует значительно большие ко-

личества окиси углерода, чем водорода. Никель, активированный окисью тория, при проведении реакции $CO_2+4H_2\rightarrow CH_4+2H_2O$ становится активнее на 20%.

Не касаясь взглядов других исслеователей на механизм действия промотеров, имеющих частный или второстепенный интерес, нужно указать, что механизм активирующего действия промотеров очень сложен, во многом неясен, но он, бесспорно, связан с увеличением и стабилизацией активной неоднородной поверхности, с ростом числа активных участков и их геометрической упорядоченности, что облегчает протекание поверхностных процессов. Последующие исследования в значительной степени подтверждают эти выводы.

Н. И. Кобозев с сотрудниками [27] установили, что промотирование есть результат функции активной поверхности. Некоторые исследования прямо показывают, что промотер увеличивает число активных центров. Так, например, синтез аммиака над чистым железом показал, что отношение числа активных атомов Fe к общему их числу составляет 1/2000, при добавках же Al_2O_3 или $Al_2O_3\cdot K_2O$ оно повышается до 1/200, т. е. в 10 раз. Д. В. Сокольский [14] при изучении активирования никеля платиновой группой металлов нашел, что наибольший эффект вызывает родий, так как постоянная его решетки (3,8 Å) наиболее близка к таковой же никеля (3,6 Å). Образующиеся активные центры представляют участки состава Ni_3Rh, т. е. они образуются за счет элементов решетки и Ni и Rh.

Смешанные катализаторы чаще всего представляют сочетание катализаторов разных функций; например, катализатор Зелинского $Ni\cdot Al_2O_3$ является сочетанием гидрирующего никеля с дегидратирующей Al_2O_3, что облегчает многие процессы. Так, превращение циклогексанола в циклогексан идет по схеме:[1]



Современные катализаторы часто представляют собой сложные системы из нескольких катализирующих компонентов. Для синтеза углеводородов из водяного газа никель активируется добавками Al_2O_3, MnO (стабилизатор) и K_2O (~0,2 0,5%) для более глубокой конденсации. Катализаторы для крекинга представляют собой SiO_2 с добавками Al_2O_3, ZrO_2 и других активаторов. Для иллюстрации вышеизложенного приводится рис. 8.

Для бинарных смесей (компонентов *X* и *Y*) возможны следующие случаи (по А. Митташу): 1) небольшая добавка *X* к *Y* быстро снижает активность *Y* до нуля (отравление); 2) ослабление активности *Y* при нарастающих количествах *X* (аддитивное ослабление);

[1] На этой схеме, как и в дальнейшем, индекс «Н» внутри кольца обозначает полное насыщение водородом.

3) взаимное ослабление добавками X к Y или Y к X; 4) эффект носителя, т. е. повышение активности при нанесении Y на X, причем в чистом виде последний неактивен; 5) эффект простой аддитивности при добавках X и Y; 6) эффект активации, т. е. резкое повышение активности при добавках небольших количеств X к Y (или наоборот); 7) эффект коактивации, т. е. резкое повышение активности при смешении обоих компонентов (взаимное усиление).

Эта простейшая схема поведения катализаторов под влиянием различных количеств второго компонента является в настоящее время устаревшей, но все-таки полезной для первого ознакомления.

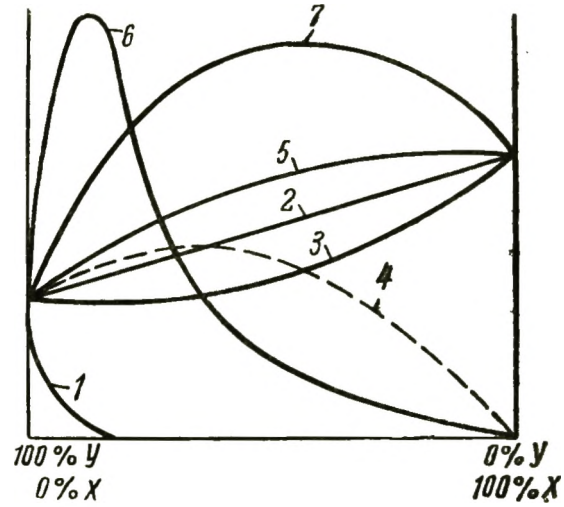


Рис. 8. Каталитические эффекты бинарных смесей X с Y.

11. Контактные яды (антикатализаторы)

Специфическое свойство многих соединений, присутствующих в каталитической системе даже в малых количествах, замедлять или совсем прекращать активность катализатора открыто еще в начале XIX в. Было установлено, что присутствие некоторых газов оказывает сильное влияние на уменьшение каталитической активности платины. Такие газы, как H_2S, CO, SO_2, светильный, препятствуют взрыву гремучего газа в присутствии платины.

При детальном исследовании дезактивации платины было найдено, что некоторые газы (CO, C_2H_4) уничтожают активность катализатора, но она возвращается при внесении последнего в чистую исходную смесь—*обратимое отравление*; такие же газы, как H_2S и PH_3 как говорят, «убивают» катализатор совершенно—*необратимое отравление*. М. Фарадеем на основании этих опытов было сделано правильное заключение, что все эти вещества образуют на поверхности катализатора пленки, препятствующие адсорбции реагентов, и что существенным условием катализа является наличие совершенно чистой поверхности.

Изучению действия антикатализаторов посвящена обширная литература, позволившая выяснить границы и специфичность действия антикатализаторов, типы отравлений и близко подойти к пониманию механизма отравления. Установлено, что действием антикатализаторов могут быть подавлены любые каталитические реакции. Так, например, при разложении H_2O_2 платина дезактивируется

добавками ничтожных количеств H_2S, HCN, CO, J_2, солей Hg и Pb. Для гидрирующих катализаторов активными ядами являются CS_2, H_2S, Cl_2, Br_2, а также соединения P, As, Hg, Pb; следы тиофена в бензоле или брома в феноле уничтожают активность никеля.

Необходимо отметить, что, подобно катализаторам, и контактные яды обладают избирательностью. Так, например, воздух, активирующий Pt- и PtO_2-катализаторы, является активным ядом для прочих неблагородных гидрирующих металлических катализаторов. Для синтеза аммиака все кислородсодержащие соединения (H_2O, CO, CO_2, пары спиртов и т. д.) являются обратимыми ядами, а летучие соединения кремния отравляют аммиачные контакты необратимо.

As_2O_3 дезактивирует платину при гидрировании, но значительно меньше влияет на разложение перекиси водорода. Следы висмута дезактивируют железные гидрирующие контакты, но тот же висмут является хорошим активатором железа для окисления аммиака в азотную кислоту. Таких примеров можно привести очень много, и все они указывают на особую природу и исключительную избирательность каталитических процессов.

Количества ядов, достаточные для отравления катализаторов, часто бывают ничтожно малы. Установлено, что активные катализаторы становятся слабее в присутствии всего лишь 0,005 *мг* HCN и полностью дезактивируются от 0,02 *мг* HCN. Другие образцы Ni-катализаторов могут иметь меньшую чувствительность, но 20 *мг* HCN снижает до нуля активность любого Ni-катализатора. Интересные результаты были получены для случая отравления Pt-катализатора при разложении перекиси водорода. Найденные количества ядов, достаточные для снижения активности платины, приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Яды	Молекулярная концентрация, вызывающая отравление катализатора	Яды	Молекулярная концентрация, вызывающая отравление катализатора
H_2S	1 : 300 000	As_2O_3	1 : 50
HCN	1 : 20 000 000	COS	Очень ядовита
$HgCl_2$	1 : 2 000 000	HCl	1 : 3000
$Hg(CN)_2$	1 : 200 000	NH_4Cl	1 : 200
$KJ \cdot J_2$	1 : 5 000 000	$C_6H_5NH_2$	1 : 5000
$NH_2OH \cdot HCl$	1 : 25 000	$HClO_3$	Отравляет слабо

Наиболее активными ядами для большинства каталитических реакций являются: HCN, $HgCl_2$, $KJ \cdot J_2$, $Hg(CN)_2$, COS, H_2S.

Действие антикатализаторов можно разбить на следующие группы: 1) *обратимое отравление*, 2) *необратимое отравление*, 3) *кумулятивное отравление*, 4) *благоприятствующее отравление*.

Примеры обратимого и необратимого отравлений уже приводились. Следует добавить, что современная каталитическая химия разработала отравостойкие катализаторы, инертные по отношению к сернистым соединениям, которые еще совсем недавно были бичом многих каталитических процессов. При гидрировании над MoS_2, NiS, WS_2, CoS, дегидрировании над ZnS на пемзе и при синтезе метанола из водяного газа над ZnCr-катализаторами сернистые соединения, имеющиеся в системе, не снижают активности этих катализаторов.

Кумулятивное (накапливающееся) отравление выражается в медленной прогрессирующей дезактивации катализаторов под действием малых количеств ядов, содержащихся в реагентах. Во избежание этого исходные вещества должны быть тщательно очищены от примесей антикатализаторов. В заводских условиях с этой целью перед реактором с контактом помещают специальные дополнительные катализаторы (*форконтакты*) для улавливания из газообразных и парообразных реагентов следов антикатализаторов (чаще всего сернистых соединений). Контактными массами в этих дополнительных катализаторах являются различные железные руды с добавками щелочей или активаторов. Допустимое количество сернистых соединений в очищенных технических газах, поступающих на синтез, составляет 0,1—0,2 *г* S на 100 $м^3$ газа.

Иногда подтравливание катализаторов дезактивирующими добавками не только снижает их активность, но и вообще выключает некоторые функции катализаторов; в результате многостадийную реакцию можно остановить на какой-либо из промежуточных стадий. Такое отравление катализаторов названо *благоприятствующим*.

При гидрировании хлористого бензоила над платиной в растворе химически чистого бензола, протекающем через промежуточные стадии восстановления, образуется лишь толуол:

$$C_6H_5COCl \xrightarrow{H} C_6H_5CHO \xrightarrow{H} C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{H} C_6H_5CH_3$$

Замена чистого бензола техническим или добавление к бензолу хинолина, обработанного серой, бромтиофена, т. е. подтравливание катализатора, позволяли остановить реакцию на стадии альдегида (с выходом 75—80% от теоретического).

Другим примером такого благоприятствующего отравления является синтез этанола из водяного газа. Над обычными содержащими щелочь катализаторами под давлением получаются лишь высшие спирты (стр. 716), т. е. конденсация идет очень глубоко. Однако применение CuMn-катализатора, ослабленного добавлением 0,1 *г-экв* CoS и повышением объемной скорости с 4000 до 200 000, увеличивает выход этанола от 2—3 до 21%.

Имеются данные, что бензол при помощи Ni-катализатора, частично дезактивированного пятиокисью фосфора, вероятно, гидрируется ступенчато (стр. 363).

Механизм действия антикатализаторов, еще недавно совершенно непонятный, теперь становится более ясным. Раньше считали, что причиной отравления является образование пленок на поверхности катализатора. Это предположение во многих случаях оправдывается; например, доказано, что масляный слой на платине делает ее неактивной. Однако расчеты показывают, что во многих случаях количества ядов, парализующих активность катализаторов, настолько малы (табл. 5), что они не могут образовать даже мономолекулярного слоя. Это подтверждает правильность учения об активных центрах, на которых необратимо сорбируются яды.

Теплота адсорбции при процессах отравления очень высока, что доказывает химическую связь молекул яда с атомами катализатора. Антикатализаторы способны не только блокировать свободные активные центры, но и вытеснять с них адсорбированные молекулы реагента. Отравление никеля серой заключается в образовании на его активных центрах молекул NiS, очень прочных и каталитически неактивных, поэтому и катализатор теряет свою активность. Сродство Ni к S настолько велико, что, например, Ni Ренея способен «вырывать» атомы серы из любых сернистых соединений (стр. 383).

Фактором, характерным для отравления, является абсолютное количество антикатализатора. Установлено, например, что для полного прекращения дегидрирования метанола над медными катализаторами достаточны количества CS_2, $CHCl_3$, Br_2, HgJ_2, приведенные в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Яды	Значение константы скорости реакции для катализаторов (с чистым CH_3OH)	Количество катализатора, *г-атом*	Количество S, Cl, Br или Hg для полного отравления катализатора, *г-атом*	Количество яда для полного отравления 1 *г-атом* катализатора, *г-атом*
CS_2	0,0267	0,12568	0,000864	0,0069
CS_2	0,0267	0,25136	0,00182	0,0072
$CHCl_3$	0,0253	0,12568	0,00082	0,0069
Br_2	0,0598	0,12568	0,00200	0,0160
HgJ_2	0,0598	0,12568	0,0000274	0,00022

Из табл. 6 видно, что увеличение количества катализатора вдвое требует и для отравления удвоенного количества яда, а для катализаторов с одинаковой активностью необходимо примерно одно и то же количество антикатализатора.

Изучение процессов отравления катализаторов позволило сделать некоторые важные заключения. При недостаточном для полной дезактивации катализатора количестве яда повышение концентрации последнего снижает активность катализатора линейно, что доказывает постепенное блокирование поверхности. Однако для общего вывода количество проведенных опытов еще недостаточно. Отмечено также, что одно и то же количество антикатализатора дезактивирует катализатор различно, в зависимости от дисперсности

последнего. Эффект действия яда обычно снижается с увеличением поверхности, т. е. с нарастанием числа ее активных центров.

Понижение скорости каталитической реакции при отравлении контакта вычисляется по уравнению

$$\frac{dc}{dt} = K \frac{\alpha (c_0 - c)}{1 + \alpha (c_0 - c) + \beta c_1}$$

где c_0—исходная концентрация реагента, c—количество реагента, превращенное за время t, c_1—концентрация яда, α и β—коэффициенты, пропорциональные времени пребывания молекулы реагента в адсорбированном состоянии, K—константа скорости реакции.

С. З. Рогинский [28] доказывает, что отравление контактов обусловлено *блокировкой* и изъятием из процесса части поверхности и характеризуется тем, что при отравлении не должны изменяться ни энергия активации, ни кинетика процесса. Зависимость активности от количества адсорбированного яда названа *весовой изотермой*, которая всегда линейна. Активность отравленного катализатора представляет собой произведение исходной активности на свободную от яда долю поверхности. Для простейшего случая однородной поверхности эта зависимость выражается уравнением

$$A = A_0 (1 - \alpha \Gamma)$$

где A—активность, A_0—исходная активность, Г—количество яда, адсорбированного слоем катализатора.

При изучении отравления катализаторов Е. Мэкстедом было открыто интересное явление, названное *якорным эффектом*, которое устанавливало зависимость между токсичностью и молекулярным строением антикатализатора. При отравлении Pt-катализатора различными сульфидами и меркаптанами было замечено, что их токсичность возрастает с усложнением неядовитой части молекулы. В табл. 7 приведены относительные токсичности на единицу серы в соединениях типа R_2S и RSH [29].

ТАБЛИЦА 7

Яды	Молекулярный вес	Длина цепи, Å	Относительная токсичность
H_2S	34	—	1,0
$(CH_3)_2S$	62	2,58	7,1
$(C_2H_5)_2S$	90	3,50	10,1
$(C_4H_9)_2S$	146	6,08	15,1
$(C_8H_{17})_2S$	258	11,12	25,8
$(C_{16}H_{33})_2S$	482	21,20	34,1
C_2H_5SH	62	3,50	3,9
C_4H_9SH	90	6,08	6,0
$C_8H_{17}SH$	146	11,12	10,1
$C_{16}H_{33}SH$	258	21,20	13,1

Вследствие ничтожно малой скорости испарения яд остается присоединенным по меньшей мере к одному активному центру с помощью атома серы. Тогда и остальная, обычно не ядовитая, часть антикатализатора становится токсичной, так как она закрывает другие активные центры тем сильнее, чем больше и сложнее ее цепь.

Дисульфиды, имеющие два соединенных друг с другом атома серы, столь же ядовиты как и сульфиды; так, например, диэтилдисульфид $(C_2H_5)_2S_2$ одинаков по токсичности с диэтилсульфидом $(C_2H_5)_2S$.

Из факторов, от которых зависит отравление катализаторов, необходимо отметить: температуру, давление и метод изготовления контактов. Повышение температуры, как правило, снижает действие антикатализаторов. Так, например, V_2O_5 очень чувствителен к отравлению мышьяком, но при 500° он к As_2O_3 становится нечувствительным; кислородсодержащие газы при 400° парализуют аммиачные катализаторы гораздо сильнее, чем при 515° (П. В. Усачев и В. А. Комаров, 1934 г.). При температурах выше 700—1000° случаи отравления уже почти неизвестны. Это объясняется тем, что при таких температурах связи между антикатализаторами и поверхностными атомами катализаторов непрочны, и отравление, если оно имеет место, приобретает характер обратимого.

Восприимчивость самих катализаторов к отравлению зависит во многом от способа приготовления их. Характерным примером является чувствительность Ni-катализатора, приготовленного различными методами; так, Ni-катализатор из основного карбоната, восстановленного при 450°, наиболее чувствителен к отравлению синильной кислотой. Восстановление при 310° дает катализатор, менее легко отравляющийся. Наиболее стоек Ni на носителе, восстановленный при 450°

Различную чувствительность катализаторов к ядам можно объяснить неодинаковой структурой их поверхности: удельная поверхность Ni-катализатора, полученного при 450° вследствие спекания меньше, чем у восстановленного при 310° поэтому на отравление первого требуется меньшее количество яда. Нанесение катализатора на носитель препятствует спеканию; при этом сохраняется диспергированная поверхность, и такой катализатор является более стойким.

А. М. Рубинштейн с сотрудниками [30] на основании большого числа исследований установили, что стойкость к отравлению растет с уменьшением размеров кристаллов, т. е. с увеличением дисперсности, так как одно и то же количество яда оказывает при этом меньший эффект.

Е. Мэкстед с сотрудниками [31] провели интересное исследование по установлению зависимости между величиной поверхности катализатора и чувствительностью к отравлению. Ими для платиновых контактов была доказана обратная зависимость между чувствительностью к отравлению и величиной удельной поверхности ка-

тализатора. Для этой цели в стандартных условиях изучалось гидрирование циклогексена в циклогексан над различными количествами платинового катализатора, подтравленного различными количествами диметилсульфида. Скорость гидрирования определялась величиной поглощения H_2 в *мл/мин*, на основании чего строились кривые, приведенные на рис. 9. Расчеты проводились по формуле

$$A_c = A_0 (1 - ac)$$

где A_0—исходная активность свежего катализатора, A_c—активность в присутствии концентрации c яда, a—коэффициент отравления, представляющий часть поверхности, пораженной ядом.

Значения a для серии катализаторов, отравленных одним и тем же ядом в одинаковых условиях, могут быть использованы для измерения относительной чувствительности катализатора к отравлению. Полученные экспериментальные кривые (рис. 9) представляют параллельные, почти прямые линии, лишь при более сильных отравлениях начинающие заметно искривляться. Вычисленные значения a приведены в табл. 8.

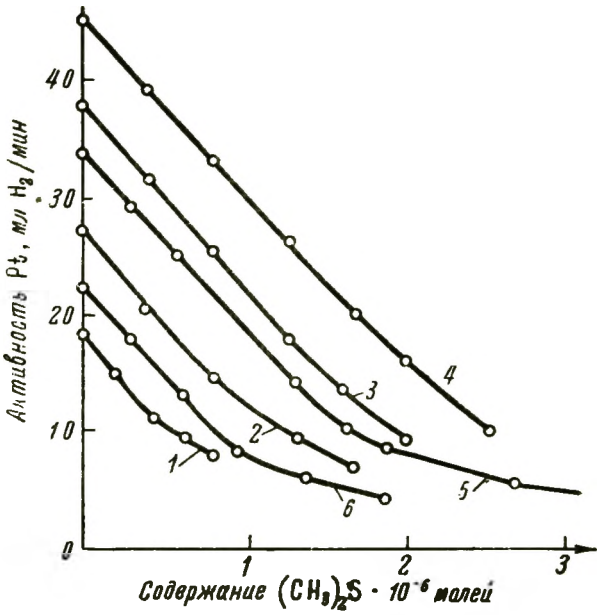


Рис. 9. Влияние диметилсульфида на различные количества платины и уровни активности (по Е. Мэкстеду):

1—0,025 *г* $(CH_3)_2S$; *2*—0,0375 *г* $(CH_3)_2S$; *3*—0,05 *г* $(CH_3)_2S$; *4*—0,0625 *г* $(CH_3)_2S$; *5*—неоплавленная платина; *6*—платина, обработанная при 400° (оплавленная).

ТАБЛИЦА 8

Количество платины, *г*	Удельная поверхность S, $м^2$	Активность A_0, *мл* H_2 в мин.	Чувствительность $a \cdot 10^{-6}$ молей	$aS \cdot 10^{-6}$ молей
0,025	1,0	18,7	0,901	0,90
0,0375	1,5	27,4	0,599	0,90
0,05	2,0	37,1	0,435	0,87
0,0625	2,5	45,7	0,355	0,89

Из данных табл. 8 видно, что произведение чувствительности катализатора к отравлению на поверхность есть величина постоянная. Аналогичные результаты были найдены для двух образцов платины, полученной при обычной температуре и прокаленной при 400° (кривая *6* на рис. 9). Полученные результаты сведены в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

Платина	Удельная поверхность S, $м^2$	Активность A_0, $мл$ H_2 в мин.	Чувствительность $a \cdot 10^{-6}$ молей	$aS \cdot 10^{-6}$ молей
Неоплавленная	0,59	33,41	0,459	0,271
Оплавленная	0,40	22,22	0,680	0,272

При простом расчете из этих величин получается: $\frac{a_1}{a_2}=0{,}67$; $\frac{S_2}{S_1}=0{,}68$; $\frac{K_2}{K_1}=0{,}67$ Таким образом, $\frac{a_1}{a_2}=\frac{S_2}{S_1}=\frac{K_1}{K_2}$, или чувствительность катализатора к отравлению обратно пропорциональна его поверхности.

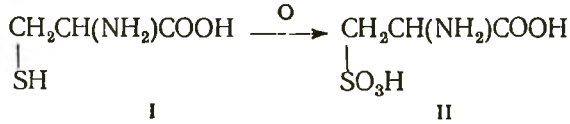
Эти выводы, полученные для платины, вероятно, можно распространить и на другие катализаторы, что является чрезвычайно ценным для понимания процессов отравления и зависимости между отравлением и количеством катализатора.

12. Детоксикация

Весьма многие катализаторы очень чувствительны к примесям контактных ядов, которые могут быть в технических веществах (главным образом, примеси соединений, содержащих серу), поэтому последние надо подвергать предварительной очистке от антикатализаторов — детоксикации [32]. Как уже указывалось (стр. 69), технические газы очищают от сернистых примесей методами сухой или влажной сероочистки, доводя содержание общей серы в газе до 0,1—0,2 $г/100$ $м^3$.

В случае жидких веществ пользуются: 1) переведением токсических веществ (сернистых) в нетоксические или 2) адсорбционными методами. Применяемые ароматические соединения, например бензол, толуол, ксилолы, фенол, нафталин, всегда содержат небольшие примеси тиофена и его гомологов—тиофенола, тионафтена, и др. При гидрировании таких ароматических соединений над платиновыми катализаторами с последующим окислением яды сперва гидрируются, а затем при окислении переходят в «экранированные структуры», в которых атомы серы переведены в сульфоны.

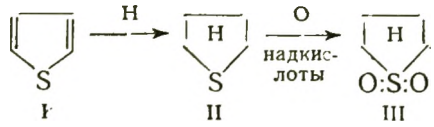
Такой активный ингибитор, как цистеин (I), становится совершенно безвредным после окисления его в цистеиновую кислоту (II):



I II

Окисление лучше всего проходит в присутствии небольших количеств надкислот—надмолибденовой, надванадиевой, надвольфрамовой.

Аналогично проводят детоксикацию и других сернистых ядов:



I II III

Например, 1 *мл* бензола с 0,084% тиофена (I) в 10 *мл* уксусной кислоты кратковременно гидрируют над 0,1 *г* платиновой черни, после чего вводят немного надмолибденовой кислоты для окисления ядовитого тетрагидротиофена (II) в безвредный тиофансульфон (III). Образующаяся в результате реакции молибденовая кислота легко переводится снова в надмолибденовую добавлением перекиси водорода.

Более удобны адсорбционные способы «оживляемой колонки», близкие к хроматографическим. Загрязненные ядом вещества пропускают через колонку с катализатором (платиновым), который сорбирует антикатализатор, пропуская очищенное от серы вещество. Затравленные и потерявшие активность катализаторы оживляют пропусканием водорода, а затем разбавленной надмолибденовой кислоты с избытком перекиси водорода. Такие периодические регенерации можно повторять неопределенно долго.

Эффективны также более простые способы встряхивания неочищенных веществ с металлическими катализаторами (Pt-чернь, Ni Ренея и др.). Особенно эффективна обработка с Ni Ренея.

Регенерацию отравленных катализаторов в некоторых случаях удобно проводить промыванием реагентами, обезвреживающими яд. Так, например, оживление затравленной сернистыми соединениями платины можно провести промыванием и взбалтыванием в уксусной кислоте, после чего надлежит провести детоксикацию разбавленным водным раствором молибдата натрия и 30% H_2O_2 (образование надмолибденовой кислоты для окисления сернистых соединений в безвредные сульфоны). После окончательной промывки уксусной кислотой и сушки при 100° платина принимает исходную активность.

Аналогичным путем можно оживить никель на кизельгуре, отравленный неочищенным фенолом, содержащим тиофенол. Обработанный вышеприведенным способом катализатор затем восстанавливают водородом при 300—320°

О регенерации отравленных катализаторов см. стр. 56.

13. Активирующее действие ядов. Теория модифицирования

Объяснение отравления катализаторов блокировкой активных центров или активных участков поверхности молекулами яда кажется вполне вероятным. Из этого следует, что исходный катализатор всегда будет активным, но по мере увеличения блокировки скорость реакции должна линейно затухать, не отражаясь

на составе продуктов, так как блокировка не изменяет функции катализатора. Однако в литературе имеется много указаний на то, что при отравлении эти закономерности не сохраняются. При очень малых концентрациях, находящихся ниже начала отравления, многие контактные яды стимулируют скорость процесса.

Установлено, например, что очень малые количества $CHCl_3$ или CS_2 ускоряют дегидрирование метанола над медью. Коллоидальная платина при разложении перекиси водорода активируется следами CO, которая в больших концентрациях действует токсически. Никелевые катализаторы для синтеза жидких углеводородов из $CO+H_2$ заметно повышают выход при действии малых количеств CS_2 или H_2S: при содержании в газе 12,5 *мг* CS_2 на 1 *г* Ni выход углеводородов повышается с 155 до 179 *мм*/*м*^{3} газа, но введение 70 *мг* CS_2 снижает выход до 147 *мм*/*м*^{3}. Аналогично, но слабее действует и добавка 2 *мг* H_2S. Свинец, который в количестве 0,09% (вес.) отравляет CuAl-катализатор для гидрирования, при концентрациях ниже 0,01% (вес.) действует активирующе.

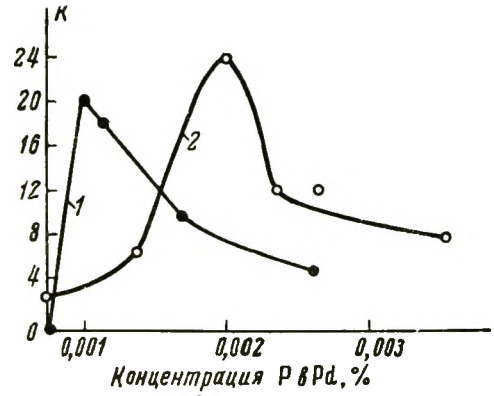


Рис. 10. Влияние фосфат-иона, захваченного во время выделения металлического Pd, на каталитическую активность последнего:

1—реакция распада H_2O_2 с максимумом при 0,001% P; *2*—реакция гидрирования C_2H_4 с максимумом при 0,2% P.

Эти явления находятся в тесной связи с биокаталитическими реакциями. Хорошо известно, что многие токсичные вещества, например алкалоиды, сердечные и змеиные яды, в очень малых дозах применяются с успехом как лекарства.

Специальные исследования по активирующему действию антикатализаторов были проведены советскими исследователями, и они привели к совершенно новому подходу в оценке явлений отравления. Применением метода введения дозированных количеств различных ядов в катализаторы было доказано их сильно промотирующее действие. На рис. 10 графически представлено по С. З. Рогинскому [33] активирующее действие фосфат-ионов на Pd при разложении H_2O_2 и гидрировании C_2H_4: максимумы активации находятся при 0,001% фосфора для распада H_2O_2 и при 0,2% фосфора для гидрирования C_2H_4, после чего наступает резкая дезактивация. Аналогично при изучении действия добавок PH_3 на активность меднохромитного катализатора к разложению H_2O_2 установлено [33], что введение PH_3 в количестве 1,2% повышает активность катализатора в 20 раз, 1,7%—в 300 раз, после чего происходит резкая дезактивация.

Г. М. Жаброва и Е. А. Фокина [34] провели исследование по разложению H_2O_2, CH_3OH и окислению изооктана над различными

окисными катализаторами, обработанными небольшими количествами дифенилртути, тетраметил-. тетраэтил- или тетрафенилсвинца, тетрафенилолова или пентафенилсурьмы. Во всех случаях было показано, что небольшие количества металлов, полученных разложением перечисленных элементоорганических соединений, активируют катализаторы. Так, например, распад H_2O_2 максимален при добавках к хромиту меди 0,6—0,8% Sn, разложение метанола стимулируется 0,4—0,5% Pb, а 1—2% Pb вызывают резкое отравление и т. д. Д. В. Сокольский [14] установил, что при гидрировании коричной кислоты над Ni, активированным Pd, введение $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ *г* бензилмеркаптана действует резко активирующе.

Эти работы привели к обнаружению неоднородности процесса отравления и установлению предела, при котором эффект действия яда меняет скорость реакции: до этого предела малые количества антикатализаторов являются активаторами, выше предела—типичными ядами. Эти факты привели к созданию *теории модифицирования катализаторов*.

По С. З. Рогинскому, явления отравления и промотирования противоположны по своему действию, и механизмы их принципиально различны. В основе отравлений, как уже было указано выше (стр. 71), лежит блокировка части поверхности катализатора, но остаточная часть работает с теми же показателями. Эффект промотирования связан с изменением структуры поверхности, появлением новых форм—новых границ раздела между кристаллами катализатора и промотера, образованием сплавов или твердых растворов, более дисперсных («испорченных») мест, активных центров и т. д. При такой трактовке между отравлением и промотированием ничего общего нет, поэтому новые факты заставили пересмотреть этот вопрос. Смешанные окисные катализаторы по активности при низких температурах размещаются в следующий возрастающий ряд:

$$CuO \cdot Cr_2O_3 < FeO \cdot Cr_2O_3 < NiO \cdot Cr_2O_3 < MgO \cdot Cr_2O_3$$

Однако при температуре около 320° активности первого и последнего членов этого ряда близки по значению, а выше 320°—меняются местами.

Далее было установлено, что катализаторы, активированные малыми количествами ядов, способны образовывать перевернутые ряды в зависимости от температуры. Закономерности изменения активности меднохромитного катализатора с разными добавками H_3PO_4 приведены на рис. 11. По оси ординат отложены $\lg K$ (K—константа скорости), по оси абсцисс—величина, обратная температуре; таким образом, приведенные прямые соответствуют зависимости:

$$\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

Для трех катализаторов штриховые линии *aa* и *bb* представляют сравнение активностей контактов при двух температурах. При более низких температурах (справа от *aa*) наиболее активен чистый катализатор (*1*), катализаторы же с добавками яда менее активны (*2* и *3*), причем наименее активен катализатор с оптимальным коли-

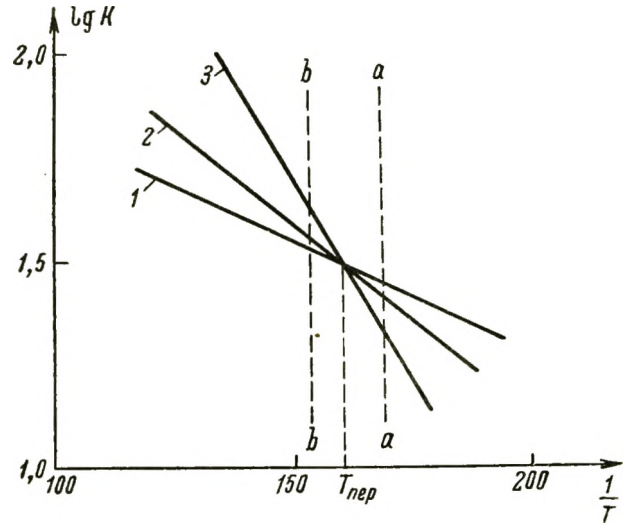


Рис. 11. Влияние пересечения прямых $\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для разных контактов на их расположение по активности (по С. З. Рогинскому):

1—чистый катализатор; *2*, *3*—катализаторы с добавками яда; *K*—константа скорости, $T_{пер}$ — температурная область пересечения прямых *1*, *2*, *3*.

чеством яда (*3*). Выше некоторой температуры (слева от *bb*) образуется перевернутый ряд: наиболее активен катализатор с оптимальным количеством яда (*3*) и наименее—чистый катализатор (*1*).

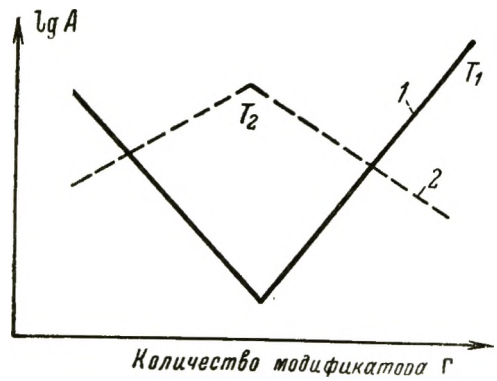


Рис. 12. Изменение активности ($\lg A$) с ростом количества модификатора (Г) при температуре, лежащей ниже (*1*) и выше (*2*) области пересечения при $T_1 \ll T_2$.

Следует отметить, что при такой «инверсии» катализаторов нет непрерывного и плавного изменения активности, что изображено на рис. 12, где приведены изменения логарифма активности $\lg A$ катализатора с ростом количества модификатора Г при разных температурах, причем $T_2 \gg T_1$. Кривая с минимумом (при низких температурах) превращается в кривую с максимумом (при более высоких температурах). Таким образом, антикатализаторы могут быть и активаторами и ингибиторами.

Исследование кинетики этих реакций с помощью уравнения Аррениуса

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

показывает, что с возрастанием количества яда изменяются и энергия активации E и предэкспонента K_0 (фактор частоты), которые, после некоторого количества добавки яда, начинают симбатно снижаться. Зависимость активности катализатора от количества промотера можно представить следующим образом:

$$A_г = Ae^{-\alpha Г}$$

где $A_г$—активность промотированного катализатора, A—активность чистого катализатора, Г—количество добавки (величина постоянная).

После достижения максимума активность начинает снижаться по экспоненциальному закону:

$$A_г = A_{макс}e^{-\beta Г}$$

Отсюда видно, что примеси при одних определенных концентрациях промотируют, при других—отравляют катализаторы. Величины K_0 и E в уравнении Аррениуса изменяются симбатно, т. е. один и тот же катализатор при низких температурах отравляется, а при высоких—активируется (рис. 13).

Такая необычная закономерность связана с изменением температурного коэффициента, который сначала доходит до максимума, а затем столь же закономерно падает, что зависит от величины E (левая и правая ветви кривой). Из рис. 13 также видно, что изменения K_0 строго симбатны с изменением E, поэтому уменьшение значения $-\frac{E}{RT}$ (экспонента уравнения Аррениуса) с ростом E компенсируется увеличением K_0. Этим и обусловлен ненормальный ход кривых $K_0=f(Г)$ при повышении температуры.

С. З. Рогинский считает, что закон роста K_0 с увеличением E красной нитью проходит через кинетику реакции гомогенного и гетерогенного катализа. Г М. Жаброва и Е. А. Фокина [34] при исследовании разложения перекиси водорода на MgO с разным содержанием окиси олова и окиси сурьмы, введенных в катализатор путем пирогенного распада соответствующих магний- или оловоорганических соединений, нашли, что зависимость скоростей реакций от количества примесей неодинакова при разных температурах (рис. 14). Кривые зависимости K_0 от добавки имели ярко выраженный максимум при 84° при 70° они более плоски, а при дальнейшем снижении температуры реакции (45 и 30°) выпрямляются, т. е. зависимость активности катализатора от содержания добавки практически исчезает. И в данном случае наиболее активные катализаторы имеют максимальные значения E и K_0. Это важное и новое явление в катализе можно было бы иллюстрировать и другими примерами.

Указанные исследования уничтожили пропасть, существовавшую между активированием и отравлением контактов, и потребовали изменения установившейся терминологии. С. З. Рогинский [33] предлагает называть любые воздействия на контакт, способствующие его работе в желательном направлении, независимо от механизма,—*стимулирующими*, а воздействия, препятствующие работе,—*угнетающими*. Термин *отравление* следует применять лишь

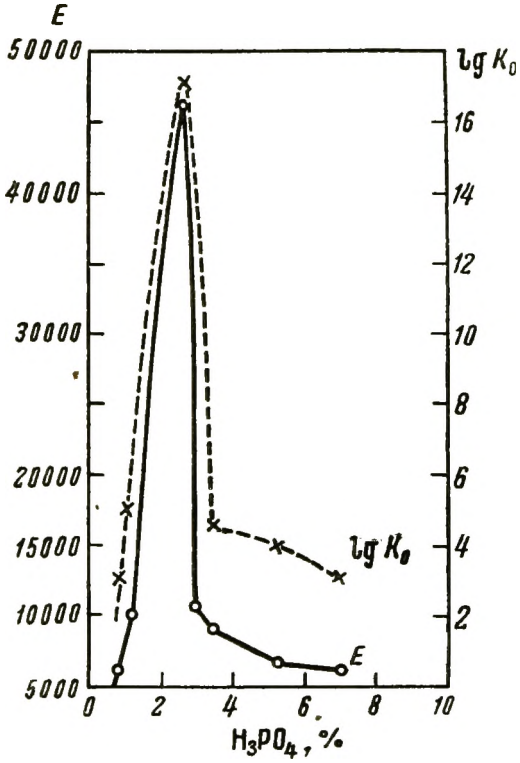


Рис. 13. Изменение энергии активации E и предэкспоненциального множителя K_0 для глубокого окисления изооктана на MgCr-катализаторе при увеличении весового количества H_3PO_4 (по С. З. Рогинскому).

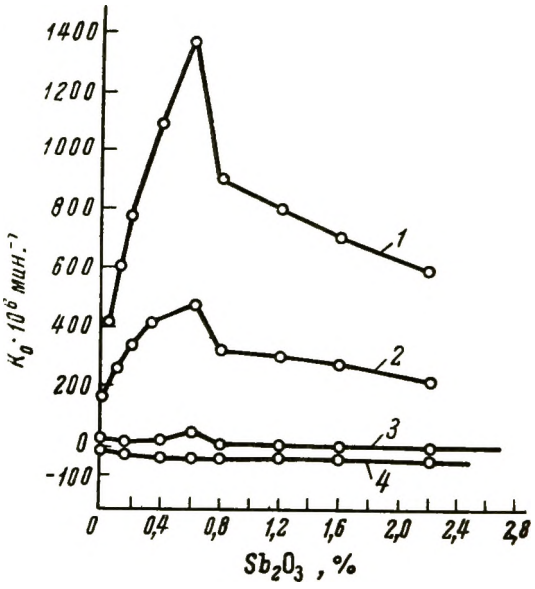


Рис. 14. Влияние температуры реакции на характер зависимости MgO-катализатора от содержания Sb_2O_3:
1—температура 84°; *2*—температура 70°; *3*—температура 45°; *4*—температура 30°.

в случаях угнетения путем блокировки части поверхности, т. е. выключения части активных участков, причем величина E остается постоянной или растет медленно и плавно. В этих случаях при постоянном значении E величина K_0 снижается. Термин *промотирование* рекомендуется ограничить случаями, когда добавки увеличивают число активных участков, что приводит к росту K_0 и снижению значения E.

Для случаев совместного изменения в одном направлении (симбатном) величин E и K_0, независимо от того, снижает или повышает добавка активность катализатора, предлагается новый термин—*мо-*

дификация. Этот термин объединяет явления отравления и промотирования одного и того же катализатора, т. е. комплексное изменение активности его от различных примесей (*модификаторов*). Г М. Жаброва [35] считает, что «...ключ к пониманию действия примесей на активность катализаторов и к управлению этим действием в условиях производственных процессов лежит в двойственном характере влияния примеси на активность катализатора, в зависимости от содержания примеси и от температуры каталитического процесса».

Все изложенное сводит на нет приведенную выше схему А. Митташа (стр. 67), в которой кривые промотирования или отравления представлены в неизмененном виде. Диалектически гораздо более правильны представления о модифицирующем действии добавок.

С. З. Рогинский [36] разделяет влияние добавок на 4 класса: «1) добавки, изменяющие характер и скорость химических этапов каталитического процесса,—*модификаторы*, 2) *структурообразующие добавки*, регулирующие посредством изменения вторичной структуры и теплопроводности катализатора скорость физически микроскопических стадий транспорта вещества и тепла при контактных реакциях, 3) *упрочивающие добавки*, увеличивающие сопротивление катализатора механическому и химическому разрушению (активаторы), и 4) *блокирующие яды*, приводящие к покрытию части поверхности и затрудняющие доступ к ней реагентов».

В этой классификации добавок наименее изученной является группа модификаторов.

Указанная система классификации С. З. Рогинского в настоящей книге подчинена общепринятой нами классификации процессов.

14. Сравнение свойств активаторов и антикатализаторов

Приведенные выше явления модифицирования катализаторов разрушают обычные представления о том, что одни добавки действуют активирующе, другие—парализующе. Модификаторы могут регулировать активность и избирательность катализаторов.

Однако, независимо от этого, полезно сопоставить химическую и физическую природу различных промотеров и активных ядов, чтобы сделать некоторые общие выводы [37].

Активаторами являются в основном окислы различных металлов или соли (нитраты, карбонаты, формиаты, ацетаты), которые при термических распадах превращаются в окислы. Большинство исследованных активаторов кристаллизуется в кубической или гексагональной системах. Исключение составляют активаторы ($CuSO_4$, $SrSO_4$ и др.), которые кристаллизуются в ромбической системе. Многие из активаторов изоморфны с катализаторами, что облегчает образование твердых растворов и повышает прочность структурной сетки. Активаторы, как правило, обладают высокими температурами плавления и кипения и действуют стабилизирующе

на структуру основного катализатора, вызывая, однако структурные изменения, по-видимому, в сторону образования активных центров и большей геометрической упорядоченности поверхности.

Контактные яды весьма разнообразны. К ним можно причислить: 1) элементы B, O, As, Hg, S, Se, Te, P, Cl, Br, J, Pb, Sb, Bi; 2) гидриды H_2S, H_2Se, H_2Te, HF, HCl, HBr, HJ, PH_3, AsH_3; 3) окислы SO_2, SeO_2, TeO_2, As_2O_3, P_2O_5, Sb_2O_3, CO; 4) различные соединения, например цианиды, соли ртути и мышьяка, тиофен и его производные, все производные серы, селена, теллура и др.

Характерно, что яды чаще всего кристаллизуются в ромбической или тригональной системах. Потеря элементов симметрии антикатализаторами, видимо, оказывает влияние на активность катализаторов в отношении нарушения геометрического соответствия.

Активаторы и антикатализаторы различаются также по величинам атомных объемов, температурам плавления и кипения. Активаторы характеризуются высокими температурами плавления и кипения; специфические же контактные яды чаще всего летучи, но обладают высокими температурами адсорбции, что является критерием образования прочных химических соединений с поверхностными атомами катализатора и блокировки активных центров, сопряженной с прекращением контактных реакций.

Высокие температуры плавления и малая летучесть активаторов объясняют их стабилизирующее действие, придание поверхностям формы, более сопротивляющейся воздействиям температуры, без изменения активности. Действие антикатализаторов, прочно блокирующих активные центры, сопряжено с резкими изменениями поверхностной активности катализаторов.

15. Носители (трегеры)

Во многих случаях катализаторы наносят на какие-либо пористые и малоактивные вещества. Такие вещества называются *носителями*, или *трегерами*, а получаемые катализаторы— *наносными*, или *трегерными*. Осаждение на трегеры и обработка проводятся обычными методами. При этом достигается ряд преимуществ: 1) экономия материала для изготовления катализатора, что особо существенно в случае дорогих металлов (платина и ее спутники), 2) большее диспергирование катализатора, 3) отсутствие усадки при восстановлении, 4) бóльшая механическая прочность и бóльшая сопротивляемость поверхности воздействию температуры (предохранение от спекаемости и кристаллизации).

Осаждение катализаторов на носители стало известным с первой четверти XIX в., когда И. Деберейнер впервые применил платиновую спираль и гончарную глину для осаждения на них платиновой черни при изучении превращений различных газов (*эвдиометрия*). Позднее было доказано, что носителями могут быть многие пористые вещества: уголь, асбест, пемза, тальк, кизельгур, глинозем,

каолин, диатомит, глины, шамот, бисквит, цементы, силикагель и др. В настоящее время различные носители имеют очень широкое применение.

При выборе носителей необходимо учитывать их природу и свойства, а также избирательное действие. Кроме структурной характеристики (аморфность, кристалличность, компактность поверхности), должны учитываться и следующие особенности носителей: 1) химический состав и степень дисперсности; 2) физические свойства поверхности (пористость, адсорбционные качества, электрические свойства, механическая прочность); 3) количество и концентрация катализатора, которые могут быть получены на носителе (толщина нанесения, поглотительная емкость); 4) активная поверхность носителя и величина отношения

$$\frac{\text{атомы катализатора}}{\text{атомы носителя}}$$

Еще недавно считалось, что носители каталитически инертны и лишь диспергируют катализатор, повышая его активность и увеличивая длительность его работы. Работами ряда исследователей, особенно М. Е. Ададурова [38], установлено, что носители оказывают деформирующее влияние на атомы и молекулы катализатора, поляризуют их, производят изменения во внешних полях и тем усиливают суммарные каталитические свойства. При каталитических процессах обычные молекулы переходят в активное состояние и деформируются благодаря наложению полей молекул и ненасыщенной поверхности. Электрическое поле молекул на поверхности изменяется от того, соединены ли атомы или молекулы в решетке катализатора с такими же соседними молекулами или с молекулами другого вещества (носителя). В последнем случае на атомы и молекулы катализатора действует два типа сил: кулоновы силы притяжения или отталкивания и силы взаимной поляризации. Под действием сил поля носителя поле катализатора деформируется и поляризуется, т. е. активность изменяется.

М. Е. Ададуров на основании опытных данных выводит следующие закономерности: 1) поляризуемость уменьшается с увеличением заряда и уменьшением радиуса иона; 2) у анионов деформируемость бо́льшая, чем у катионов, 3) чем меньше катион и больше его радиус, тем сильнее влияние поля.

На основании таких теоретических предпосылок можно предсказать пригодность того или иного носителя. Например, для разложения этилового спирта на альдегид и этилен из двух носителей—угля и силикагеля—уголь более пригоден. Из катализаторов же, нанесенных на него,—Cu, Al и Zn—лучшим является Zn, обладающий наибольшей деформационной способностью.

Подбором носителя можно изменить даже направление каталитической реакции. Над медью этиловый спирт дегидрируется в уксус-

ный альдегид, но та же медь на угле проводит разложение спирта на воду и этилен. Если взять ряд

(+) Al, Zn, Sn, Cd, Pb, Sb, Bi, Hg, Fe, Cu, Au, C, U, Pt, Pd (—)

то каждый член его при комбинации с предшествующим становится заряженным отрицательно. На этом основании М. Е. Ададуров сделал вывод, что на поверхности угля при нанесении на него меди создается электроотрицательное поле, а это индуцирует изменение свойств и самой меди. Последняя в чистом виде имеет положительную валентность, но на угле образуется нестойкий карбид, в котором атомы меди становятся электроотрицательными, чем объясняется различное протекание реакции.

Выводы М. Е. Ададурова спорны, но они вносят некоторую ясность в вопрос о влиянии носителей на катализаторы.

Вопрос же этот очень сложен и многие факты еще не объяснены. Например, А. Н. Фрумкиным [39] найдено, что иногда поверхностные адсорбционные свойства угля могут быть резко изменены ничтожно малыми количествами нанесенного на него металла; так, лишь один атом платины на 10 000 поверхностных атомов угля в атмосфере водорода полностью изменяет заряд угольной решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, VI, 21, Изд. АН СССР (1949).
2. Г. К. Боресков, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, 1955, стр. 27.
3. А. А. Баландин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 445.
4. П. Я. Иванников, А. В. Фрост, М. И. Шапиро, ДАН СССР, 3, 124 (1933).
5. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, изд. 2, ОНТИ, 1935, стр. 113.
6. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1947.
7. Н. А. Меншуткин, ЖРФХО, 22, 346, 393 (1890).
8. Л. В. Писаржевский и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1287 (1934).
9. E. Maxted, J. Chem. Soc., 1938, 454.
10. А. Б. Шехтер, Проблемы кинетики и катализа, VI, 139, Изд. АН СССР (1949).
11. А. Б. Шехтер, И. И. Третьяков, Изв. АН СССР, ОХН, 442 (1953).
12. I. Raney, J. Am. Chem. Soc., 54, 4116 (1932); ам. пат. 1563587 (1925); 1628190 (1927); 1915473 (1933).
13. А. А. Баг, Д. Волокитин, Т. Н. Егупов, ЖОХ, 2, 141 (1932).
14. Д. В. Сокольский, Проблемы кинетики и катализа, VI, 157. Изд. АН СССР (1949).
15. L. Fauconnau, Bull. Soc. chim. France, 4, 58 (1937).
16. F. Fischer, H. Meyer, Brennst. Chem., 15, 84, 107 (1936).
17. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ч. II, ИЛ, 1950.
18. R. Gunnes, Chem. Eng. Progr., 49, 3, 113 (1953).
19. F. Haber, T. Greenwood, Z. Electrochem., 21, 251 (1915).
20. W. Ostwald, J. pract. Chem., 28, 449 (1883).

21. І К. Боресков, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, 1955, стр. 9.
22. Г. М. Жаброва, Усп. хим., **XX**, 450 (1951).
23. T. Griffith, The mechanism of contact catalysis, Oxford, 1936, стр. 74—76.
24. C. Audibert, A. Raineau, Ind. Eng. Chem., **20**, 1105 (1928).
25. Н. К. Андрющенко, В. В. Тяпкина, П. Д. Данков, ДАН СССР, **59**, 1113 (1948).
26. Weltbrecht, Friche, Z. anorg. Chem., **253**, 9 (1945).
27. Н. И. Кобозев, Acta physicoch., **I**, 438 (1934); **IV**, 829 (1936).
28. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948, стр. 437.
29. Е. Мэкстед, Катализ, Химтеорет, 1937.
30. А. М. Рубинштейн, Н. А. Прибыткова, ДАН СССР, **61**, 285 (1948).
31. E. Maxted, K. Moon, E. Overlager, Discussions Far. Soc., № 8, 135 (1950).
32. Сб. Катализ., Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, 1955, стр. 121.
33. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948, стр. 513.
34. Г. М. Жаброва, Е. А. Фокина, Проблемы кинетики и катализа, **VI**, 151, Изд. АН СССР (1949).
35. Г М. Жаброва, Усп. хим., **XX**, 4, 467 (1951).
36. С. З. Рогинский, ДАН СССР, **87**, 1013 (1952).
37. С. Беркман, Д. Морреллл, Г Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, Гостоптехиздат, кн. 1, 1949, стр. 44.
38. М. Е. Ададуров и др., ЖФХ, **1**, 141, 158 (1929).
39. А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **1**, 141, 153 (1929).

Глава II

ТЕОРИИ И МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА

К первой четверти XIX в. накопилось значительное число примеров каталитических явлений, которые объяснялись различными причинами: сродством, каталитической силой, абсорбцией, электрическими силами, передачей тепла. Однако глубоких исследований в этой области не проводилось, и этот ранний период характерен тем, что каталитические явления недооценивались и внимание к ним было недостаточным. Л. Тенар в своих работах по каталитическому разложению перекиси водорода над разными металлами писал: «...причина этих странных результатов еще скрыта от нас. Мы только видим, что она лежит не в сродстве. Возможно, что она—физическая и что она, может быть, связана с электричеством» (1820 г.).

Понадобились работы М. Фарадея, Г Дэви, Е. Митчерлиха, И. Деберейнера, Г С. Кирхгофа, Ю. Либиха, И. Берцелиуса и многих других ученых того времени, чтобы установить специфичность каталитических реакций и необходимость новых трактовок для объяснения каталитических процессов. Однако первые теории страдали метафизическим идеализмом (И. Берцелиус) или механицизмом (Ю. Либих). На протяжении почти 70 лет в Западной Европе длился спор между представителями витализма в катализе (Л. Пастер) и механицистами (Ю. Либих), который закончился появлением энергетической теории В. Оствальда, отрицавшей материю.

Первые материалистические обоснования катализа, данные Д. И. Менделеевым (стр. 122), легли в основу развития учения о катализе.

Для объяснения причин катализа было предложено значительное число теорий, которые несколько условно можно разбить на следующие: 1) *химические теории* (теория промежуточных соединений), 2) *физические теории*,—из них наиболее важны адсорбционные теории, 3) *электронные теории*, 4) *цепные теории*.

1. Теория промежуточных соединений

В основе теории промежуточных соединений лежит положение, что катализатор активно участвует в проводимой им реакции, образуя с реагентами *нестойкие промежуточные соединения*, возникновение и превращения которых облегчают протекание процесса. Еще в 1794 г. М. Фелгэйм [1] высказала суждение, что окисление или восстановление какого-либо вещества может идти лишь в присутствии воды. Восстанавливающееся или окисляющееся вещество соединяется с водородом или кислородом воды, благодаря чему второй освободившийся компонент—кислород или водород—проводит окисление или восстановление. Эта интересная работа касается важного вопроса каталитического влияния воды при многих реакциях.

Роль катализатора, как вещества, участвующего в реакции, была обоснована М. Клеманом и Х. Дезормом в 1806 г. [2] в связи с изучением ими камерного способа получения серной кислоты. Они объясняли этот синтез образованием промежуточного соединения сернистого газа с окислами азота и считали, что «...азотная кислота есть только орудие для полного окисления серы.... Окись азота отнимает кислород у атмосферного воздуха, чтобы передать его сернистой кислоте,.... освобождающийся газ вновь изменяется в красную кислоту, и те же явления повторяются до тех пор, пока не будет израсходован весь атмосферный кислород или не будет окислена вся сернистая кислота».

Однако потребовалось еще много времени для оформления и признания теории промежуточных соединений. Под влиянием идеалистических представлений И. Берцелиуса на катализ долго смотрели, как на нечто совершенно непонятное и не могущее быть понятым. Многие не могли связать представление о катализе с представлением о промежуточных соединениях. Даже когда удавалось установить, что какая-либо реакция в присутствии катализатора протекает в несколько стадий и продукты каждой из стадий можно установить, то эту реакцию исключали из числа каталитических. Такую судьбу испытала, например, реакция образования диэтилового эфира из спирта при участии серной кислоты, протекающая через промежуточное образование этилсерной кислоты.

Накапливающиеся факты, однако, все настоятельнее доказывали участие катализатора в реакциях и вероятность образования между ним и реагентами нестойких промежуточных соединений. В 1816 г. А. Ампер [3] сделал успешную попытку объяснить распад аммиака над металлами промежуточным образованием нитридов, разлагающихся далее на азот и металл:

$$NH_3 + Me \rightarrow MeN + 3H$$

$$MeN \rightarrow Me + N$$

$$NH_3 + Me \rightarrow MeN + 3H \text{ и т. д.}$$

Несколько позднее существование таких нитридов металлов было доказано, что привело к заключению: в этих реакциях важную роль играет «химическое сродство металла к азоту».

Примерно в этот же период была установлена «переносящая» роль металла при модной в то время реакции превращения гремучего газа в воду. Было найдено, что тонкораспыленные Cu, Ni, Fe, Co, Pb и Ag, действуя на гремучий газ, вызывают образование воды лишь при тех значениях температуры, которые соответствуют восстановлению их окислов водородом. Отсюда В. Генри [4] сделал правильное заключение, что каталитическая реакция превращения гремучего газа в воду под действием металлов представляет непрерывный процесс быстро сменяющихся восстановлений и окислений:

$$Me + O \longrightarrow MeO$$
$$MeO + H_2 \longrightarrow Me + H_2O$$
$$Me + O \longrightarrow MeO \text{ и т. д.}$$

Эти и другие работы способствовали установлению связи между катализаторами и реагентами. В дальнейшем образование нестойких промежуточных соединений, ускоряющих реакцию, приписывали реакционной способности катализатора и сродству реагентов. Если какое-либо вещество уничтожает добавочное сродство катализатора, то катализа не происходит.

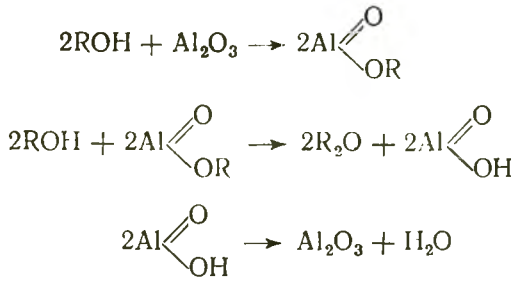
Возможность образования промежуточных соединений при каталитических реакциях признавал и Д. И. Менделеев [5]. При обсуждении сущности каталитического действия NO при камерном синтезе серной кислоты он пишет: «...случай действия какого-то количества NO для возбуждения в больших массах определенной химической реакции

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4$$

очень поучителен потому, что частности, к нему относящиеся, изучены и показывают, что в так называемых контактных или каталитических явлениях можно улавливать промежуточную форму взаимодействия. Здесь в сущности A (SO_2) реагирует с B (O_2, H_2O) в присутствии C (NO), потому что B дает BC, вещество, которое с A дает AB и освобождает опять C. Следовательно, C есть посредник, передающее вещество, без которого дело не идет само по себе».

Теория промежуточных соединений получила широкое признание в начале XX в. Активным сторонником и пропагандистом ее был П. Сабатье, считавший, что физические теории катализа вообще несостоятельны, так как «...они не могут объяснить ни специфичности катализаторов, ни замечательного разнообразия их действия». Он придавал совершенно особое значение промежуточному образованию нестойких соединений, которые и определяют направление и скорость реакций. В пользу этого он приводит большое число каталитических реакций, при которых можно выделить промежуточ-

ные соединения: образование JCl_3 при хлорировании в присутствии иода, образование этилсерной кислоты при получении эфира из спирта в присутствии серной кислоты, образование ацетата кальция при получении ацетона из уксусной кислоты над $CaCO_3$ (реакция Сквибба). Гидрирование протекает благодаря образованию нестойких гидридов металлов (стр. 424). При реакциях дегидратации над Al_2O_3 П. Сабатье допускал образование нестойких алюминатов:



Подобные же промежуточные соединения образуют ThO_2 и другие дегидратирующие окислы, причем П. Сабатье считал, что такие промежуточные соединения доказаны экспериментально. Теория промежуточных соединений имела много сторонников.

Однако уже в тот период многие ученые отмечали, что всегда имеет место адсорбция реагентов поверхностью катализатора и что состояние самого катализатора играет важную, если не решающую роль в каталитических процессах, т. е. учитывали и физические явления катализа.

Теория промежуточных соединений сыграла большую роль в истории развития катализа для объяснения путей протекания многих реакций, но она страдает узостью и ограниченностью. Она бессильна объяснить такие важные явления катализа, как влияние поверхностной структуры, дисперсности, активации и отравления, вообще совершенно игнорирует физическую сущность, без чего, конечно, причины катализа и проблемы генезиса катализаторов не могут быть выяснены. Все перечисленное, а также развитие физических теорий логически способствовало ослаблению интереса к теории промежуточных соединений. Как будет показано ниже, последняя, правильная по существу, после внесения в нее необходимых новых физических представлений о катализе, слилась с физическими теориями.

2. Ранние адсорбционные теории катализа

Физические теории катализа вводят нас несравненно глубже в удивительную область каталитических—особенно гетерогенных—реакций и позволяют вскрывать такие закономерности, которые ускользали от сторонников теории промежуточных соединений.

Из значительного числа предложенных физических теорий наиболее разработаны *адсорбционные теории*, о которых в основном и будет идти речь.

В 1777 г. К. Шееле впервые наблюдал «странное» явление поглощения газов или паров древесным углем, но научные исследования в этой области были проведены Т. Е. Ловицем в 1785 г. Им было установлено, что растворы виннокаменной соли, неочищенные сиропы, растворы красителей и некоторых растительных масел и соков при обработке их животным или древесным углем теряют окраску, становятся бесцветными и теряют неприятные запахи.

Т. Е. Ловиц предложил открытым им способом очищать гнилую и болотную воду: «...$1\frac{1}{2}$ унца угольного порошка и 24 капли купоросного масла суть достаточны, чтобы целый штоф гнилой воды без приметной кислоты совершенно чистой и к питью удобной представить» [6]. Это практически было использовано армиями в походах. Уголь стал входить в употребление для очистки селитры (при получении черного пороха) и нашел также применение «на очищение хлебного вина от дурного его запаха». Открытия Т. Е. Ловица были отмечены в России и за рубежом как крупнейшее научно-техническое достижение. Его исследования на много лет опередили работы по адсорбции, проведенные Л. Фигье в Париже (1810 г.).

Накопленные факты и собственные исследования позволили итальянскому ученому А. Беллани в 1824 г. создать первую научную адсорбционную теорию. Он считал, что все твердые вещества, пористые и не пористые, способны «сгущать» на своей поверхности пары и газы, что всегда связано с выделением тепла. Тепла выделяется тем больше, чем более пориста, т. е. чем более развита, поверхность. Это явление он назвал *адсорбцией* (assorbimento).

В результате адсорбции (накопления газо- или парообразных веществ на поверхности поглотителя) частицы сильно сближаются, что облегчает реакцию. А. Беллани приписывал адсорбцию молекулярным притяжениям в связи с электрическими силами. В том же году другой итальянский ученый Э. Фузиньери при опытах с раскаленной платиной пришел к заключению, что «каталитическая сила» проявляется тем сильнее и отчетливее, чем тоньше распределена масса металла. Эта сила более заметна на углах и ребрах кристаллов, чем на гладкой поверхности.

Была также высказана мысль, что все кристаллы имеют электрические заряды, проявляющиеся при нагреве или сжатии. Благодаря малой величине молекул такие заряды ощутимы лишь у самой поверхности, что и является причиной притяжения и сгущения паров и газов. Наиболее богаты электричеством активные металлы губчатой структуры, состоящие, по тогдашним взглядам, из «металлических остриев». Эти идеи и представления интересны тем, что они интуитивно предвосхищают наши современные представле-

ния о неравноценности поверхности, поверхностной свободной энергии и об активных центрах.

В 1833 г. появилась адсорбционная теория Фарадея, созданная им на основании его наблюдений над свойствами платины и сопоставления работ других исследователей. М. Фарадей установил, что платина в любой форме способна соединять водород с кислородом, при условии совершенной чистоты поверхности. Он считал, что в основе каталитических реакций лежат не электрические силы и не таинственная vis occulta Берцелиуса, а природные свойства газовой упругости, связанные с проявлением сил притяжения, которыми обладают твердые вещества. Если поверхность чиста, т. е. нет загрязнений, уничтожающих силы притяжения, то газы на ней сгущаются. При этом часть молекул реагентов настолько сближается друг с другом, что возбуждается химическое сродство, уничтожаются «эластические силы» отталкивания и облегчается реакция. Полученные продукты реакции затем испаряются, освобождая поверхность, и процесс повторяется с другими молекулами.

В 1841 г. Е. Митчерлих [7] при толковании явлений адсорбции указал, что последняя зависит не только от величины поверхности, но и от природы вещества и что контактные реакции лишь одной адсорбцией можно объяснить только в единичных случаях. Он считал, что разложению или соединению могут мешать положение частиц относительно друг друга и их расположение. Следует принять, что «...эти последние при помощи силы, благодаря которой атомы тех веществ, с которыми они приходят в соприкосновение, притягиваются,—могут быть так изменены, что наступает разложение или соединение». Здесь впервые высказана мысль о деформации реагирующих молекул, что лежит в основе контактных реакций.

Несмотря на правильность, теории Беллани и Фарадея страдали метафизичностью: молекулы считались неподвижным скоплением атомов, а материя—лишенной движения.

Правильное понимание каталитических процессов, основанное на реальности материи и движения, на динамике молекул, было предложено в 1852 г. А. И. Ходневым [8]. Объясняя каталитические процессы, он пишет: «...местное изменение какого-либо каталитического процесса, ускорение или замедление его, значительное возвышение или понижение температуры в одной части тела, подверженной этому процессу, могут не только иметь влияние на изменение состава вещества, находящегося в соприкосновении с некоторыми точками тела, но и давать совершенно другое направление всему процессу».

Причиной и источником каталитических процессов является, по А. И. Ходневу, контакт веществ с катализаторами. Всякую молекулу следует рассматривать как совокупность составляющих ее атомов. Контакт одного из атомов молекулы с катализатором должен сказаться на скорости и направлении превращения всей частицы и массы реагирующего вещества. Движение, претерпеваемое каким-

либо атомом молекулы, в результате химического действия, передается связанному с ним другому атому и т. д. Резюмируя, по теории Ходнева, механизм действия катализаторов на молекулы реагентов неразрывно связан с взаимным влиянием атомов в молекулах, и сам катализатор является активным участником каталитической реакции. Эта первая теория катализа, прошедшая для современников почти незамеченной, по существу лежит в основе учения о катализе. Дальнейшие работы Д. И. Менделеева, Д. П. Коновалова, Н. Д. Зелинского, А. А. Баландина и других подтверждают и развивают выводы А. И. Ходнева.

Научные исследования в области явлений сорбции начались с конца XIX в. В 1876 г. Ж. Гиббс установил математическую зависимость между поверхностной концентрацией и поверхностным натяжением, в 90-х годах были начаты работы по исследованию свойств поверхностных пленок. Глубокое изучение сорбционных явлений, классификация их и создание научных теорий относится к нашему веку. В эту область многие исследователи внесли ценнейший вклад. В 1903 г. М. С. Цвет [9] открыл избирательную и фракционную адсорбцию твердыми адсорбентами из растворов, положив начало хроматографическому анализу. С 1910 г. появляется ряд работ А. А. Титова по изучению равновесий при адсорбции газов активированными углями [10].

За период с 1916 по 1922 гг опубликован ряд блестящих исследований И. Лэнгмюра [11] по поведению и свойствам мономолекулярных пленок, по адсорбции и хемосорбции твердыми поверхностями. К этому же периоду относятся интересные исследования по адсорбции, проведенные Н. Адамом [12] и Дж. Мак-Беном [13]. П. А. Ребиндер и А. А. Трапезников [14] изучили структурно-механические свойства мономолекулярных пленок различных органических соединений на воде и растворах; Н. Д. Зелинский [15], М. М. Дубинин [16] и другие провели многочисленные исследования по активированию углей, по адсорбции твердыми веществами, по теории адсорбции. Перечисленные главнейшие работы позволили близко подойти к пониманию поверхностных явлений и гетерогенного катализа.

Работы Д. И. Менделеева показали, что между поглощением (сорбцией) и катализом много общего, так как в результате поглощения молекул твердыми веществами межатомные расстояния в первых изменяются (деформация), что может привести к разрыву связей между атомами, к перестройке молекул и образованию новых соединений. Поэтому прежде всего необходимо ближе ознакомиться с явлениями и закономерностями сорбции.

Сорбционные теории катализа получили надлежащее развитие лишь с 20-х годов нашего столетия, так как до этого научный анализ был сильно затруднен малой изученностью различных видов сорбции.

3. Адсорбция

Под термином *сорбция* понимают повышение концентрации веществ у поверхности (независимо от величины и свойств сил, вызывающих это явление). Внимательное изучение показало, что сорбция твердыми поверхностями представляет группу разнородных явлений, между которыми нельзя, однако, провести резких границ.

Различают следующие виды сорбции: 1) *абсорбция*—проникновение газа в массу сорбента (абсорбента), что в результате дает твердый раствор; абсорбция характеризуется малой скоростью и длительным временем для завершения; 2) *адсорбция*—поверхностная сорбция или уплотнение газа (пара) на поверхности сорбента (адсорбента) за счет сил притяжения (силы Ван-дер-Ваальса). Скорость адсорбции зависит от характера поверхности: на гладких поверхностях она протекает с очень большой скоростью, на пористых—замедляется (диффузия в тонкие поры), но весь процесс в том и другом случаях протекает в несколько секунд или минут; 3) *капиллярная конденсация*—сорбция пара или газа с конденсацией в порах адсорбента, которая протекает очень быстро; 4) *хемосорбция*—адсорбция паров или газов на поверхностях силами остаточных валентностей с образованием химического соединения в виде мономолекулярного слоя; сюда же относятся, по существу, и процессы активированной адсорбции (стр. 116).

Адсорбция происходит на любой поверхности в результате проявления сил сцепления, которые по своей величине значительно меньше, чем силы химические. Всякая поверхность, т. е. граница раздела двух фаз, не насыщена. Взаимно скомпенсированы лишь поля молекул, находящихся внутри твердого вещества, молекулы же на поверхности затрачивают на сцепление не всю энергию, и часть ее остается свободной. Величина последней пропорциональна величине поверхности. В случае жидкостей поверхность стремится сократиться до минимума, поэтому мениск представляет как бы упругую пленку, напряженность которой определяется коэффициентом поверхностного натяжения γ. Величина свободной энергии W поверхности S составляет:

$$W = \gamma S$$

Для жидкостей величина W зависит только от поверхности мениска, но для твердых веществ расчеты значительно усложняются, так как в этом случае необходимо учитывать степень дисперсности. Полную поверхностную энергию A можно определить по уравнению Гиббса, дающему зависимость между изменением величины A, концентрацией газа c и γ, что в общей форме выражается в виде:

$$A = f(cT)\frac{d\gamma}{dc}$$

По более точному определению A представляет собой разницу в концентрациях *адсорбтива* (адсорбированного вещества) на по-

верхности адсорбента и в окружающей среде, c—концентрацию адсорбтива в адсорбенте.

В более определенной форме для газов и разбавленных растворов

$$A = -\frac{c}{RT}\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T$$

для адсорбции газа или пара твердой поверхностью

$$A = -\frac{p}{RT}\left(\frac{d\gamma}{dp}\right)_T$$

Эти уравнения показывают, что при постоянной температуре величина поверхностной энергии падает, если концентрация адсорбтива в поверхностном слое адсорбента растет (понижение свободной энергии в результате *положительной адсорбции*). Если же вещество повышает величину свободной энергии, то увеличивается его концентрация в растворе (*отрицательная адсорбция*). Величина адсорбции определяется уменьшением в растворе числа молей n растворенного вещества, как результат уплотнения его в единице поверхности раздела s при постоянном объеме v:

$$A = -\left(\frac{dn}{ds}\right)_v$$

В случае физической адсорбции последняя повышается с увеличением концентрации или давления и снижается с повышением температуры.

Между адсорбцией и десорбцией устанавливается динамическое равновесие

$$\text{адсорбция} \rightleftarrows \text{десорбция}$$

аналогичное равновесию между конденсацией и испарением.

При всяком адсорбционном процессе часть энергии выделяется в виде тепла. Определение теплоты адсорбции различных газов или паров металлами, окислами, углем и другими твердыми веществами оказало неоценимые услуги для понимания поверхностных процессов, структуры поверхности и явлений гетерогенного катализа.

Адсорбция может быть обратимой или необратимой. В первом случае при нагревании или эвакуировании вещество может десорбироваться; во втором—десорбция сильно тормозится из-за взаимодействия адсорбтива с адсорбентом. Оба типа десорбции различаются по термическому эффекту: при обратимой адсорбции выделяется 4000—10 000 *кал/г-мол*, в случаях же необратимой адсорбции теплота процесса может быть очень значительной и даже превышать величину энергии активации. В табл. 10 приведены дифференциальные теплоты адсорбции Q_d и энергии активации E для различных адсорбентов, выраженные в малых калориях на адсорбированный моль газа.

ТАБЛИЦА 10

Газ	Адсорбент	Q_d, кал/г-мол	E, кал/г-мол
H_2	Уголь	—	30 000
H_2	Al_2O_3	—	27 500
H_2	Cu	33 000	14 100
H_2	MnO	—	12 000—20 000
H_2	$MnO \cdot Cr_2O_3$	20 000	6000—10 000
CO	Pd	15 000	9000

Наблюденные тепловые эффекты слишком значительны и не могут быть объяснены лишь адсорбцией, как результатом действия сил когезии. Происходит более интенсивное взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента, по-видимому, с участием валентных сил, т. е. химических.

Из табл. 10 следует, что теплота адсорбции может достигать величин теплот химических реакций.

Величина обратимой адсорбции зависит от различных факторов, причем эта зависимость может быть установлена следующими способами: 1) определением адсорбированных количеств при разных температурах и постоянном давлении (*изобары*); 2) сравнением давлений при разных температурах и при постоянном количестве адсорбированного вещества (*изостеры*) и 3) определением количеств, адсорбированных при разных давлениях и постоянной температуре (*изотермы*). Последний способ применяется чаще всего.

Для характеристики адсорбционных явлений часто применяют эмпирическое *уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха*

$$\frac{x}{m} = ap^{\frac{1}{n}} \quad \text{или} \quad \lg \frac{x}{m} = \lg a + \frac{1}{n} \lg p$$

где x—количество адсорбтива, поглощенное m *г-мол* адсорбента при парциальном давлении p; a—адсорбционное число, т. е. количество адсорбтива, адсорбируемого из раствора его с концентрацией, равной единице, или, если адсорбтив газообразен, при упругости, тоже равной единице. Экспонента $\frac{1}{n}$ имеет значение от 0,2 до 1; она закономерно изменяется с температурой и зависит от природы адсорбента.

На рис. 15 приведены типичные изотермы адсорбции окиси углерода углем, вычисленные по уравнению изотермы адсорбции Фрейндлиха.

Эта эмпирическая формула непригодна для получения правильных изотерм при больших давлениях. По расчету при этом должны адсорбироваться очень большие количества адсорбтива, чего в действительности не наблюдается, так как быстро наступает насыщение, после которого давление практически уже не влияет на адсорбцию.

Исчерпывающее разъяснение этого вопроса было дано И. Лэнгмюром, исходившим из следующих положений: 1) адсорбция протекает лишь до образования мономолекулярного слоя; 2) процесс

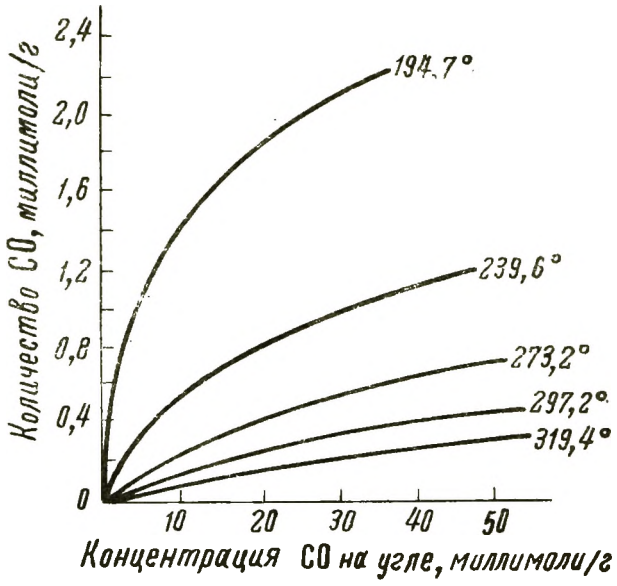


Рис. 15. Изотермы адсорбции окиси углерода углем.

динамичен, и при данных условиях устанавливается равновесие между адсорбцией и десорбцией; 3) адсорбция вызывается химическими силами валентности. Все эти положения подтверждены экспериментально.

4. Ориентация молекул на поверхностях

В основе первого положения Лэнгмюра [11] лежат многочисленные работы по образованию *жидких пленок* на поверхности воды. Ранее было установлено, что оливковое масло растекается по поверхности воды до тех пор, пока не образуется *мономолекулярный слой* его, причем поверхностное натяжение воды падает до 21 *дн/см*^{2}. Эти опыты были затем продолжены различными исследователями. Изучение образования, природы и структуры таких пленок на поверхности жидкости способствовало пониманию гетерогенного катализа.

Известно, что капля не растворимой в воде жидкости может или остаться в шарообразной форме или же быстро растечься по поверхности. Так, например, углеводороды собираются в капли, высшие жирные карбоновые кислоты быстро растекаются. Причина такого поведения кроется в самой структуре жидкостей. Углеводороды в воде не растворимы, низшие карбоновые кислоты растворимы. С нарастанием длины углеродной цепи кислоты становятся менее растворимыми в воде, а высшие кислоты совершенно не растворяются.

Такие молекулы состоят из нерастворимой углеводородной части (*гидрофобной*) и растворимой карбоксильной части (*гидрофильной*). Вследствие такой структуры молекулы на поверхности воды ориентируются так, что гидрофобная часть «выталкивается» из воды, а гидрофильная «растворяется», отчего молекулы принимают более или менее вертикальное положение.

В случае кислот вода стремится «растворить» полярные группы, поэтому происходит растекание; в случае же чистых углеводородов молекулы, «выталкиваемые» водой, стремятся занять минимальный объем и собираются в сферические капли. Присутствие в органических молекулах различных гидрофильных полярных групп (—COOH, —CH_2OH, —NH_2 и др.) способствует их адсорбции на мениске ориентированно. В результате такой адсорбции величина поверхностного натяжения значительно снижается.

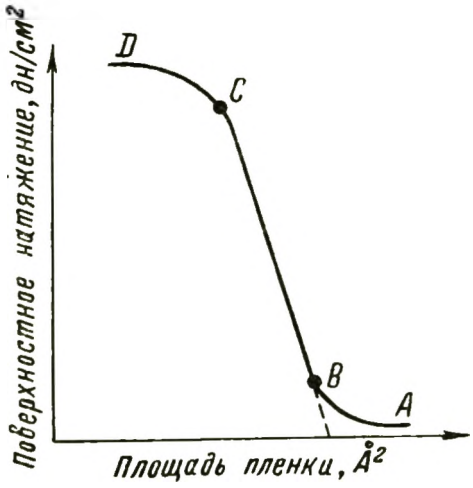
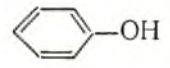
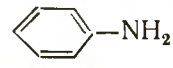
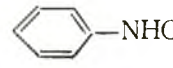
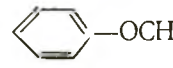


Рис. 16. Изменение поверхностного натяжения в зависимости от площади, занятой на воде пленкой карбоновой кислоты (по И. Лэнгмюру).

Ориентация молекул на поверхности воды была доказана простым и остроумным методом «поверхностных весов». С их помощью были определены поверхностные силы и площади, занимаемые мономолекулярными пленками различных жирных карбоновых кислот с длинной цепью. При сжатии таких ориентированных пленок они достигают точки *B* (рис. 16), где независимо от длины цепи они занимают одну и ту же площадь 21 Å², что соответствует размерности COOH-группы и доказывает вертикальное положение молекулы в таких «конденсированных пленках». При дальнейшем сжатии у точки *B* (не всегда отчетливой) наблюдается перелом кривой, после чего величина площади уменьшается линейно до достижения точки *C*, дальше которой (отрезок от *C* до *D*) начинается утолщение пленки и переход ее в многослойную.

Чем длиннее углеродная цепь, т. е. чем больше гидрофобная часть молекулы кислоты, тем больше толщина монослоя; площадь же, занимаемая отдельными молекулами, от длины цепи не зависит. Далее было установлено, что для жирных карбоновых кислот, содержащих от 16 до 30 атомов углерода, площади, занимаемые молекулами в поверхностной пленке, почти одинаковы (табл. 11). Как видно из табл. 11, размеры этой площади зависят исключительно от характера и числа гидрофильных групп. Молекулы с C=C-связью занимают несколько бо́льшие площади. Наличие в молекулах двух

ТАБЛИЦА 11

Концевая группа	Площадь, Å²	Концевая группа	Площадь, Å²
—COOH	25,1	—CH_2CN	27,5
—CH=CHCOOH	28,7	 —OH	23,8
—NHCOCOOH	26,3	 —NH_2	23,7
—$CONH_2$	21,5	 —$NHCOCH_3$	25,8—28,2
—$COOC_2H_5$	22,3		
—CH_2OH	21,7	 —OCH_3	23,8

или нескольких гидрофильных групп увеличивает эти площади во столько же раз; так, триглицериды занимают площадь 63 Å² (по теоретическому расчету: 21·3=63 Å²). Максимальная величина занимаемой площади 286 Å² установлена для молекул касторового масла, содержащих шесть гидрофильных групп и три C=C-связи.

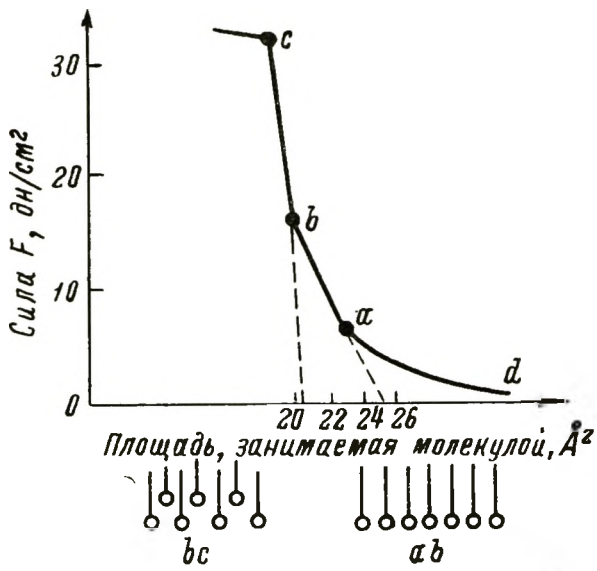


Рис. 17. Кривая зависимости между силой натяжения и площадью для пленки карбоновой кислоты (по Н. Адаму).

Дальнейшие исследования [13] привели к еще более интересным закономерностям и выводам. При нарастающем сжатии монослоя из высших карбоновых кислот на воде, подкисленной соляной кислотой, удалось получить две точки перегиба кривой вместо одного перегиба, по данным И. Лэнгмюра. На рис. 17 видно, что при достижении точки *a* функциональные группы («головки») молекул сближаются очень тесно, — это называют «плотной паковкой головок». В таком случае каждая молекула занимает площадь 25,1 Å² При дальнейшем сжатии молекулы ориентируются еще плотнее, и в точке *b* происходит «плотная паковка цепей», при которой каждая молекула занимает объем 20,5 Å³. При дальнейшем сжатии уже

твердой пленки наблюдается наползание молекул, и пленка становится многослойной.

Пленки на воде или иной жидкости, в зависимости от сжатия, могут вести себя, как двумерные образования в различных агрегатных состояниях. Участки *ad*, *ab* и *bc* на рис. 17 соответствуют двумерному газу, двумерной жидкости и двумерному твердому веществу (двумерному кристаллу). Переход от жидкой пленки к твердой очень наглядно доказывается тем, что пылинки ликоподия, быстро передвигающиеся по поверхности пленки на участке *ab*, моментально становятся неподвижными в точке *b* и на участке *bc*. В области *ad* при повышенных температурах или очень малых сжатиях пленки настолько расширены, что их можно рассматривать как газообразные. Они не имеют определенной предельной площади и переходят в «газовые» пленки.

Вообще расширенные пленки, видимо, состоят из молекул, стремящихся занять наибольшую площадь и свободно передвигающихся. Возможно, что в расширенных пленках молекулы лежат на поверхности и ориентируются лишь при сжатии. Установлено, что алифатические соединения с длинной цепью способны образовывать следующие типы нерастворимых пленок:

1) *конденсированные пленки*, молекулы упакованы плотно и ориентированы к поверхности;

2) *жидко-растянутые пленки*, являющиеся еще сплошными, но занимающие значительно бо́льшую площадь, чем конденсированные пленки; они способны образовывать на поверхности отдельную фазу, находящуюся в равновесии с паровой фазой;

3) *парообразно-растянутые пленки*, сходные с жидко-растянутыми, но еще бо́льшие по занимаемой площади и обладающие меньшей когезией;

4) *газо-* или *парообразные пленки*, в которых молекулы не связаны друг с другом, движутся независимо и проявляются в виде ударов о подвижные барьеры (как пар или газ).

Таким образом, пленки на воде или других жидкостях представляют *двумерные образования* и в зависимости от сжатия (и температуры) ведут себя, как вещества в разных агрегатных состояниях.

Молекулы в газовых пленках обладают средней кинетической энергией $^1/_2\ kT$ на каждую степень свободы, а так как последние две находятся в двумерной плоскости, то, следовательно, общее давление пленки F ($дн/см^2$) составляет

$$Fa = kT$$

где a—площадь, занимаемая молекулой, в Å^2, $k = \frac{R}{N}$, или постоянная Больцмана ($1{,}37 \cdot 10^{-16}$ *эрг·град*), T—абсолютная температура, N—число Авогадро ($6{,}02 \cdot 10^{23}$).

Уравнение двумерной газовой пленки аналогично общему уравнению для идеальных газов

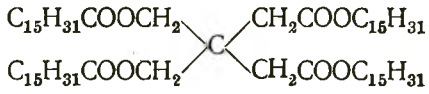
$$PV = RT$$

При выражении площади, занимаемой одной молекулой, в Å значение $k=1{,}372$. При обычной температуре kT равно примерно 400, т. е. газовая пленка должна оказывать давление на молекулу в 1 *дн* при площади 400 Å^2. В таких пленках молекулы, видимо, лежат всегда плашмя.

При сжатии газовой пленки наблюдается переход к жидкой пленке (двумерная конденсация). Конденсированные пленки наиболее распространены. В них, как уже указано, имеется плотная упаковка цепей и ориентация к поверхности под углами около 26,5° (из-за зигзагов цепей). Занимаемые молекулами площади зависят от размеров концевых групп. Особое место занимают «растянутые пленки», получаемые при сниженном давлении. Такие пленки несколько расширены и состоят из молекул, адсорбированных своей полярной группой, стремящихся занять площадь около 48 Å^2 В таких молекулах, не имеющих плотной упаковки, цепи находятся в состоянии хаотического быстрого движения. В случаях наличия нескольких функциональных групп или двойных связей молекулы фиксируются этими группами, занимая соответственно бо́льшие площади. Например, элеостеариновая кислота

$$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH(CH_2)_7COOH$$

занимает площадь более 100 Å^2, и молекулы лежат плоским зигзагом. Пентаэритриттетрапальмитат, в котором гидрофильные группы сдвинуты внутрь молекулы, имеет «паукообразный» вид, и молекулы в пленке обращены всеми четырьмя гидрофобными цепями вверх



занимая площадь 80—100 Å^2. Сложные органические молекулы с функциональными группами, как окси- и полиоксибензолы или окси- и полиоксиантрацены, кетоны Ружички с 30 атомами углерода в кольце, стерины, половые гормоны, также фиксируются на поверхностях, т. е. со стороны своих функциональных CO-, OH- и COOH-групп, ориентируясь вертикально. Они мало подвергаются сжатию и занимают площади всего лишь 30—45 Å^2. Пленки наибольшей площади получены из протеида (глиадина): 2,8 *м*^{2} на 1 *мг* или 15 800 Å^2 на 1 молекулу.

Было установлено, что двумерные адсорбированные пленки могут обладать значительной химической активностью, которая зависит от относительной доступности отдельных молекул, так как скорости реакций снижаются при нарастающем сжатии. Приведенная выше пленка элеостеариновой кислоты самоокисляется настоль-

ко легко, что при опытах необходимы добавки ингибиторов (гидрохинона). Однако нахождение молекул в монослое на поверхности жидкости не изменяет энергии активации реакций. Из-за подвижности адсорбента не может возникнуть сильных деформаций молекул, как это имеет место на твердых поверхностях.

Значительное влияние на химические реакции в пленках оказывает присутствие небольшого числа ионов металлов. Так, например, протеиновые пленки в присутствии ионов металлов гидролизуются. Эти реакции изучены еще очень плохо, но они имеют бесспорно важное биохимическое значение (*олигодинамический эффект*) [12].

Издавна известным и широко применимым свойством пленок является успокоение волн при выливании масла на поверхность бурного моря. Поэтому спасательные суда снабжают рыбьим жиром или минеральными маслами с добавкой стеарина [18].

Сорбция на твердых поверхностях протекает гораздо сложнее, так как здесь имеют место различные виды сорбции. Вопрос становится весьма запутанным вследствие неоднородности поверхности, структуры ее, неравномерного распределения свободной энергии, влияния числа, характера и распределения активных участков на деформации адсорбированных молекул и т. д. Эти вопросы будут освещены далее.

Адсорбция является результатом сил притяжения, действующих на молекулы со стороны поверхности вещества, причем при тесном сближении молекул силы притяжения переходят в силы отталкивания. Если заряды противоположных знаков в молекулах не совмещены в одном центре, то вокруг молекулы создается электрическое поле, быстро убывающее с увеличением расстояния. Под действием этого поля может произойти взаимная поляризация молекул. В результате таких деформаций и взаимодействия электрических полей молекул создаются силы притяжения.

Явления адсорбции особо характерны для твердых веществ, так как они сопротивляются растяжениям и сжатиям при воздействии других молекул. В твердых веществах частицы закреплены в определенных положениях. Это значительно усложняет изучение адсорбции на твердых поверхностях в силу неоднородности их структуры. Если мениск жидкости представляет совокупность выступов и впадин глубиной в среднем 1—2 молекулярных диаметра, то поверхность твердых веществ представляет очень сложный «горный» ландшафт и она не эквипотенциальна (подробнее см. стр. 107). При приближении молекулы газа к твердой поверхности проявляются силы притяжения, растущие с уменьшением расстояния до известного предела. Пространство, в котором эти силы проявляются, называется *полем сил*. В случае адсорбции молекулярные силы поверхности называют *адсорбционными силами*, а поле действия их—полем адсорбционных сил.

Потенциальная энергия U любой точки поля является функцией расстояния от поверхности, что схематически представлено на рис. 18.

На расстояниях, больших *OB*, силы адсорбции практически не проявляются. При уменьшении расстояния между молекулой и поверхностью потенциальная энергия молекул убывает, достигая минимума при расстоянии *OA*. С уменьшением *OA* резко возрастают отталкивающие силы. Значения потенциальной энергии представляют работу, которую надо затратить внешним силам для перемещения молекулы из бесконечности (т. е. с расстояния, где не действуют адсорбционные силы) в данную точку поля.

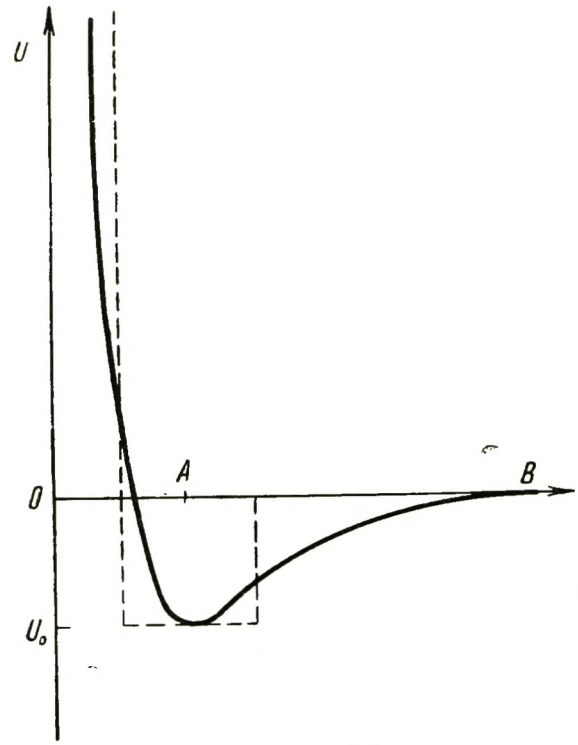


Рис. 18. Потенциальная кривая для межмолекулярного воздействия.

Изучение явлений адсорбции твердыми поверхностями чрезвычайно усложняется от того, что любая реальная твердая поверхность уже имеет адсорбированные пленки газов, воды или жира. Получение «девственных», или ювенальных, поверхностей часто сопряжено с большими трудностями. Однако многие данные говорят о том, что при адсорбции твердыми веществами молекулы фиксируются также ориентированно.

Это прежде всего наблюдается при эффекте смазки. Известно, что при скольжении одной поверхности по другой имеет место тем бо́льшее трение, чем чище поверхности. Нанесение даже мономолекулярного слоя различных органических соединений, особенно с длинными углеродными цепями, значительно снижает трение. Установлено, что коэффициент трения снижается линейно с ростом цепи. Молекулы смазки, адсорбированные вертикально или под каким-то углом, по существу заменяют трение двух поверхностей на трение двух гибких адсорбционных пленок.

Добавление к смазочным маслам 1—2% веществ с полярными группами (например, стеариновой кислоты, сернистых соединений, хлорированных восков) сильно повышает «маслянистость» смазочных масел, т. е. их способность к ориентированной адсорбции на трущихся поверхностях. Исследования по адсорбции стеариновой кислоты и ее солей стеклянной поверхностью показали, что молекулы располагаются перпендикулярно к последней. Алифатические соединения с CH_3-группами распространяются по поверхности металлов очень быстро, чем объясняется явление смазки и загрязне-

ния жирными налетами. Соединения с полярными группами, например спирты, адсорбируются сильнее, вытесняя молекулы углеводородов, поэтому спирты, диэтиловый эфир и аналогичные соединения легко обезжиривают металлические поверхности.

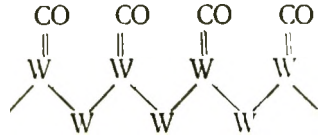
5. Хемосорбция

Адсорбция твердыми веществами, по И. Лэнгмюру [17], происходит за счет валентных сил, которыми всегда обладает любая поверхность в силу ее ненасыщенности. Однако за счет химических сил с поверхностью связан лишь первый слой молекул (*монослой*), следующие же слои, образующиеся над поверхностью в виде миниатюрной атмосферы, удерживаются только силами притяжения. Адсорбция монослоем есть, таким образом, явление химическое, и потому она названа *хемосорбцией*. Поэтому хемосорбция принципиально отличается от обычной, или вандерваальсовой, адсорбции.

При изучении влияния остаточных газов в вакууме на эмиссию электронов накаленной вольфрамовой проволокой было констатировано уменьшение величины эмиссии. Явление это было объяснено образованием на проволоке адсорбированных газовых пленок, которые очень устойчивы и не исчезают даже при 1500—1900° (при 10^{-6} *ат*). При 3000° и сильном разрежении до 50% молекул кислорода реагирует с вольфрамом, образуя WO_3, которая возгоняется на стенках сосуда. Пленка кислорода на вольфраме настолько прочна, что кислород не реагирует с водородом.

Такого рода кислородные пленки представляют настоящие химические соединения кислорода с атомами вольфрама. Связь между кислородом и вольфрамом так сильна, что при 1500° длительность пребывания кислорода на вольфраме доходит до 3 лет. Атомы кислорода способны даже вырывать отдельные поверхностные атомы вольфрама с образованием WO_3.

Дальнейшие работы показали, что кислород аналогично ведет себя и по отношению к углероду, а CO, H_2, $(CN)_2$, H_2S, PH_3 и AsH_3 образуют такие же устойчивые пленки на поверхности платины, чем и объясняются явления отравления катализаторов. Вольфрамовая проволока адсорбирует окись углерода с образованием $W(CO)_6$. Так как при адсорбции окиси углерода вольфрамом молекулы располагаются ориентированно, образующийся монослой, вероятно, имеет строение:



Таким образом, при адсорбции молекул твердыми поверхностями монослой образуется в результате настоящей химической реакции

между атомами адсорбента и молекулами адсорбтива. На основании вышеизложенного хемосорбцией называют необратимую адсорбцию, которая имеет место лишь в монослое; образование же последующих слоев происходит за счет сил притяжения.

6. Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра

Как уже указывалось, по И. Лэнгмюру, адсорбция есть процесс, связанный с установлением динамического равновесия: адсорбция$\rightleftarrows$десорбция. Каждый адсорбированный атом или молекула обладает средней продолжительностью существования на поверхности, зависящей от температуры. Эта величина может варьировать в очень широких пределах: от почти бесконечно длительного времени при низких температурах до миллионных долей секунды при 1000—2000° При адсорбции большое значение имеет также так называемый *коэффициент аккомодации*

$$a = \frac{N}{N_0}$$

представляющий отношение адсорбирующихся молекул N к общему числу молекул N_0, ударяющихся о поверхность в единицу времени. Очевидно, пределом a является единица, т. е. 100%-ная адсорбция. Чем дисперснее поверхность, тем больше значение a: для поглощения водорода гладкая платина имеет a=0,35, Pt-чернь—0,71.

На основании своих работ И. Лэнгмюр дал общее уравнение изотермы адсорбции. Если принять поверхность адсорбента за единицу и обозначить через σ часть ее, покрытую адсорбированными молекулами, то свободная часть поверхности выразится через $1-\sigma$. Когда при давлении p устанавливается равновесие, то число адсорбирующихся молекул будет равно числу десорбирующихся. Число адсорбирующихся молекул можно вычислить по формуле

$$\frac{N}{N_0} = (1-\sigma)\, p \sqrt{\frac{1}{2\pi RMT}}$$

где $\frac{N}{N_0}$—коэффициент аккомодации.

При равновесии число адсорбирующихся в 1 сек. молекул зависит от давления

$$\frac{d\sigma}{dt} = k_1 p(1-\sigma)$$

число же десорбирующихся молекул пропорционально занятой части поверхности:

$$-\frac{d\sigma}{dt} = k_2 \sigma$$

Поэтому при равновесии

$$k_1 p (1 - \sigma) = -k_2 \sigma$$

откуда

$$\sigma = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p}$$

Если принять $\frac{k_1}{k_2} = b$ (коэффициент адсорбции), то после подстановки b в уравнение получим:

$$\sigma = \frac{bp}{1 + bp}$$

Это окончательное уравнение изотермы адсорбции дает величину поверхности, покрытой молекулами. Зависимость адсорбции от давления газа можно представить в виде кривой (рис. 19), отличной от изотермы адсорбции Фрейндлиха. Для кинетических вычислений важны два предельных случая. Если $bp \ll 1$, то $\lim \sigma = bp$, при $bp \gg 1$ $\lim \sigma = 1$, что и объясняет характер полученной кривой. При малых давлениях адсорбция пропорциональна давлению, но по мере повышения его наступает предел, выше которого давление не оказывает влияния (образование монослоя).

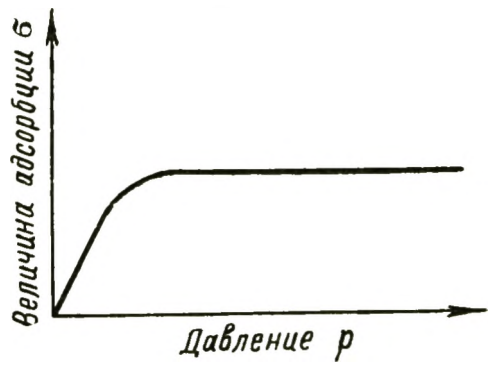


Рис. 19. Изотерма адсорбции Лэнгмюра.

Из уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра можно сделать кинетически важные выводы. Если реагирует одно вещество, адсорбирующееся на поверхности катализатора, а продукты реакции десорбируются, не мешая адсорбции новых молекул реагента, то в зависимости от интенсивности адсорбции возможны три случая.

1 с л у ч а й. Адсорбция слабая, молекулами покрыта лишь небольшая часть поверхности. По уравнению изотермы количества адсорбента пропорциональны давлению ($\sigma = bp$; $k_1 b = k$)

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 \sigma = k_1 bp = kp$$

т. е. реакция мономолекулярна.

2 с л у ч а й. Адсорбция сильная, молекулами покрыта вся поверхность. Реакция не зависит от давления ($\sigma = 1$)

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 \sigma = k_1$$

т. е. реакция протекает по нулевому порядку.

3 с л у ч а й. Адсорбция средняя; реакция занимает промежуточный порядок между первым и нулевым, т. е. имеет дробный порядок и определяется уравнением Фрейндлиха:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1\theta = k_1 p^{\frac{m}{n}}$$

Приведенные случаи очень часты в гетерогенном катализе, и их применяют для расчетов кажущихся порядков реакции. И. Лэнгмюр показал, что его уравнение изотермы адсорбции хорошо выражает зависимость между величиной адсорбции газа и концентрацией при постоянной температуре. Из этого же уравнения можно путем расчета определить степень покрытия поверхности при максимальной адсорбции. Так, например, для адсорбции азота на слюде при 90° предел адсорбции найден равным $1{,}4 \cdot 10^{14}$ *г-мол/см*^{2}. Грамм-молекула жидкого азота содержит $6{,}06 \cdot 10^{23}$ молекул и занимает объем 35 *см*^{3}. Частное от деления объема 1 *г-мол* жидкого азота на число Авогадро

$$35 : 6{,}06 \cdot 10^{23} = 5{,}8 \cdot 10^{-23}\ см^3$$

дает минимальное значение объема одной молекулы азота в адсорбированном слое. Если принять, что молекулы азота представляют кубики с ребром l, то объем $l^3 = 5{,}8 \cdot 10^{-23}$ *см*^{3}, а площадь одной молекулы на поверхности адсорбента составляет $0{,}15 \cdot 10^{-14}$ *см*^{2}. Если на 1 *см*^{2} слюды адсорбировано $1{,}4 \cdot 10^{14}$ молекул азота, то занятая ими площадь будет

$$1{,}4 \cdot 10^{14} \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-15} = 0{,}21\ см^2$$

т. е. при максимальной адсорбции поверхность закрыта лишь на 21%. Адсорбция других газов на слюде показала, что никогда не покрывается вся поверхность (табл. 12).

ТАБЛИЦА 12

Газ	Доля покрытой поверхности		Критическая температура, °К	Энергия адсорбции, *кал/г-мол*
	при 90°	при 155°		
O_2	0,11	0,03	155	985
Ar	0,17	0,06	153	695
CO	0,38	0,13	137	—
N_2	0,24	0,08	127	1490
CH_4	0,77	0,17	191	1610
CO_2	—	0,44	304	—

При температурах ниже критических степень покрытия значительно повышается, достигая 50—90%, причем получаются многослойные покрытия.

Изотерма адсорбции Лэнгмюра относится к идеальному случаю гомогенной и однородной твердой поверхности при малых заполнениях без диссоциации молекул. Изотермы такого типа встречаются довольно часто, но в реальных случаях всегда замечаются отклонения. Тем не менее это уравнение часто применяют для количественного измерения адсорбции газов на твердых поверхностях.

7. Принцип неоднородности поверхности

И. Лэнгмюр в своей теории учитывал только энергетически неоднородную поверхность, считая, что поверхностные частицы с ненасыщенными валентностями создают элементарные участки с более высокими потенциалами. Однако такие молекулы не занимают особого положения с точки зрения геометрии и структуры поверхности. Теория Лэнгмюра сводится к трем постулатам: «1) поверхность состоит из ограниченного числа идентичных участков, 2) нет взаимодействия между адсорбированными молекулами и 3) образование хемосорбированного монослоя. Такие условные ограничения значительно лимитируют понимание сути гетерогенного катализа». Хорошо известно, что чем более неоднородна поверхность, тем интенсивнее и с тем бо́льшим термическим эффектом протекают адсорбция и хемосорбция, неразрывно связанные с гетерогенным катализом.

Всякая твердая поверхность неоднородна. Пограничные слои даже блестящих полированных твердых веществ имеют шероховатую структуру, неровности которой далеко выходят за пределы молекулярных измерений. Так, например, зеркальная поверхность кристаллов известкового шпата обладает зубцами и выступами в 10^{-4}—10^{-5} *см*, а поверхность блестящих кристаллов меди или серебра—в 10^{-6}—10^{-7} *см*; тонкополированные зеркала имеют шероховатости в 1,8—3 *мкк*. Вероятно, единственной гладкой поверхностью являются грани алмаза.

Из-за неровностей и трещин, имеющихся на гранях, ребрах и углах кристаллов, их поверхностная свободная энергия распределяется неравномерно. Присоединение молекул из раствора при росте кристаллов происходит прежде всего по углам и ребрам, на которых поверхностная энергия максимальна. При росте граней кристаллов исчезают те из них, которые имеют бо́льшую скорость роста, т. е. обладают повышенной энергией. В случае регенерации деформированных кристаллов по той же причине, прежде всего рост начинается с острых вершин и ребер поврежденных мест. При быстрой кристаллизации из растворов часто образуются иглы или дендриты, что объясняется быстрым ростом мест с наибольшей энергией.

Неравномерность распределения энергии по поверхности можно показать наглядно, если поместить кристалл медного купороса в спиртовый раствор сероводорода; при этом почернение вследствие образования сульфида меди начинается с углов и ребер. Даже раз-

личные грани кристаллов способны адсорбировать избирательно. В кристаллах нитрата свинца грани (110) адсорбируют метиленовый синий, другие же грани—пикриновую кислоту. Если выращивать эти кристаллы в смеси обоих красителей, то одни грани растут голубыми, а другие желтыми. Это объясняется различной скоростью роста граней и различной величиной их свободных энергий. Такая строго избирательная адсорбция лежит в основе хроматографии и действия ионообменных смол.

При расчете электростатической энергии присоединения новых элементов к правильной ионной решетке были получены следующие относительные величины: для плоскости—0,132 $\frac{e^2}{d}$, для ребра — 0,081 $\frac{e^2}{d}$, для угла — 0,494 $\frac{e^2}{d}$ (d—образующая решетки), т. е. величина свободной энергии на углах почти в 4 раза больше, чем на плоскостях [19]. Отсюда понятно, почему свободная энергия возрастает с диспергированием твердого вещества и всякое упорядочение поверхности снижает ее активность.

В прямом отношении к величине свободной энергии находится и адсорбционная способность, лежащая в основе гетерогенных каталитических реакций. Для получения активных катализаторов с высокой адсорбционной способностью необходимо создание развитой поверхности.

Неоднородность поверхности можно доказать различными способами. То обстоятельство, что для отравления катализаторов достаточны малые количества ядов, указывает на особую активность не всей поверхности, а каких-то особых участков на ней. Нагретые поверхности испускают электроны не равномерно, а от определенных локализованных участков. Было доказано, что на поверхностях, вследствие их неоднородности, энергия способна к флуктуациям.

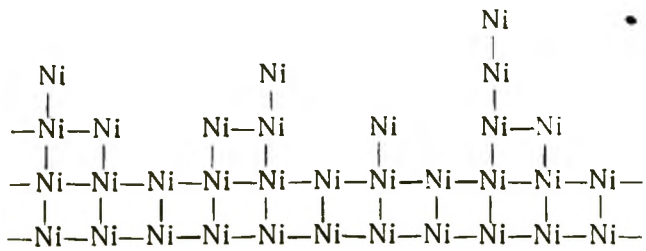
При исследовании в ультрафиолетовом свете распада перекиси водорода над платиной наблюдаются электронные потоки от более активных к менее активным частям поверхности. Хорошей иллюстрацией неоднородности поверхности является также десорбция кислорода с активированного угля. Оказывается, что небольшую часть кислорода можно десорбировать простым откачиванием; в высоком вакууме значительная часть кислорода удаляется в виде CO_2, тогда как в вакууме при нагревании десорбируется смесь $CO+CO_2$. Эти явления показывают, что поверхность угля неравноценна и на ней существует по меньшей мере три типа различных участков, удерживающих кислород с неодинаковой прочностью. Наконец, сложность поверхности катализаторов очевидна и из факта существования определенной сорбционной емкости, т. е. способности одной и той же поверхности адсорбировать различные количества газов. Так, например, 1 $см^3$ угля может адсорбировать 0,227 *мл* гелия, 1,67 *мл* аргона, 2,35 *мл* азота, 2,5 *мл* кислорода, 3,5 *мл* окиси

углерода, 9,4 *мл* метана, 30,4 *мл* углекислого газа, 73 *мл* аммиака, 41 *мл* этана.

Известно, что твердые вещества представляют собой сложные образования из зерен различной величины. Кристаллические вещества состоят из сочетания кристаллов различных размеров. Даже отдельные монокристаллы сильно отклоняются от идеального порядка строгой периодичности. В кристаллических решетках отмечается много типов нарушения порядка расположения атомов из-за посторонних включений, деформаций, пробелов (пустот), отклонений от стехиометрии. Все это влияет на свойства поверхности, всегда обладающей геометрической и топографической сложностью и неоднородностью силового поля. Эти явления с очевидностью подтверждаются электронно-микроскопическими снимками. По А. Б. Шехтер и С. З. Рогинскому [20], при 10 000-кратном увеличении дымового налета (MgO, ZnO или Ag) последний состоит из кристалликов разных размеров — от 25 до 30 Å. Рассмотрение поверхностей сурьмы, бария или других металлов при таких же увеличениях показывает сложную неоднородность—наличие лабиринтов из углублений и выступов, трещин, неупорядоченных участков разной степени дисперсности.

8. Активные центры и их природа

Для явлений хемосорбции и катализа интерес представляет не вся поверхность, а лишь ее «полезная часть», на которой и протекает активированная адсорбция, причем интенсивность последней топографически и энергетически неравноценна. Степень ненасыщенности атома в поверхностном слое зависит от его положения в кристаллической решетке. Если атом находится в ее плоской части, он ненасыщен только в направлении, перпендикулярном к поверхности. Если же атом находится на ребре, в углу кристалла или на участке с малым радиусом кривизны, он значительно менее связан с поверхностью и, наоборот, будет обладать большей ненасыщенностью, а отсюда большей способностью к адсорбции. Г Тейлор (1926 г.) дает следующую условную схему строения поверхности восстановленного никеля:



Он считает, что, так как газообразный атом никеля четырехвалентен [например, в $Ni(CO)_4$], структуру поверхности Ni-катали-

затора можно рассматривать как составленную из атомов, в различной степени насыщенных соседними, начиная от таких, которые только на одну степень менее насыщены, чем атомы, расположенные ниже, и до таких, которые едва удерживаются поверхностью.

Весьма вероятно, что атомы никеля, связанные с поверхностью одной валентностью, будут адсорбировать три молекулы окиси углерода, связанные двумя валентностями—две молекулы и т. д. Атомы с максимальной ненасыщенностью и будут в первую очередь адсорбировать реагенты. Такие точки или места поверхности называют *пиками*, или *активными центрами*. Они занимают лишь незначительную часть всей поверхности катализатора. Например, присоединению водорода к этилену на Ni-катализаторе способствует примерно лишь 0,1% его поверхности; хемосорбция кварцем (при взаимодействии окиси углерода с кислородом) протекает лишь на 3% его поверхности; на железных катализаторах для синтеза аммиака активные центры составляют около 0,1% всей поверхности. На малую величину площади, занимаемой активными центрами, указывают и малые дозы антикатализаторов, необратимо закрывающих полезную часть поверхности (см. табл. 12).

Приведенные в предыдущем параграфе примеры десорбции кислорода с поверхности угля указывают на существование активных центров различных типов. Таким различием объясняются и случаи благоприятствующего отравления катализаторов.

Так, при параллельном гидрировании дипропилкетона, нитробензола и пиперонала над платиной добавки нарастающих количеств сероуглерода, вероятно, парализуют различные активные центры. Оказалось, что в первую очередь из-за отравления катализатора кетон прекращает восстанавливаться в спирт, но нитробензол и пиперонал еще гидрируются. При дальнейших добавках сероуглерода перестает восстанавливаться и пиперонал. По другим наблюдениям тиофен прекращает гидрирование бензола над никелем, но такой отравленный катализатор еще хорошо гидрирует алифатические кратные связи. Добавка этилсульфида выключает и эту функцию катализатора, но не мешает восстановлению нитросоединений в амины. Наконец, дальнейшее введение малых количеств сероуглерода совершенно дезактивирует катализатор.

Первоначальное представление об активных центрах носило лишь качественный характер, но дальнейшие работы позволили выявить и некоторые количественные закономерности. Была, например, установлена следующая зависимость между величиной адсорбции аммиака на железном катализаторе и выделяемой при этом теплотой адсорбции Q_A:

NH_3, *см*³	2	4	6	8	10	12	14
Q_A, *ккал*	18	16	14	12,5	11,3	10,5	9,9

Из этих данных можно заключить, что адсорбция с наибольшим термическим эффектом протекает лишь на небольшой части поверх-

ности (активные центры). Закономерное снижение величины Q_A с повышением степени заполнения поверхности адсорбированными молекулами можно объяснить лишь наличием участков поверхности со снижающейся свободной энергией. Отмечено также, что для хемосорбции необходима некоторая величина энергии активации, которая обычно возрастает со степенью покрытия поверхности. Эти и ряд аналогичных исследований приводят к заключению о структурной и энергетической неоднородности твердых поверхностей.

В настоящее время нет оснований сомневаться в реальности существования активных центров, но представления о них еще не достаточно ясны, хотя и предложены различные модели. Различные авторы предлагают разнообразные трактовки. По первоначальным представлениям активные центры разбросаны по поверхности без всякой упорядоченности, хаотически: по Г Тейлору,—это сильно энергетически ненасыщенные пики; другие исследователи считают активные центры местами нарушенного кристаллического строения—обломками кристаллов из 10—100 атомов. Вследствие сильно развитой поверхности в них локализуется очень высокая свободная энергия. Считают также, что активные центры представляют «активные линии», т. е. ребра кристаллов, границы зерен и мест нарушений, на которых в первую очередь протекает адсорбция или, как говорят, «адлинеация» молекул. По теории ансамблей Кобозева активные центры представляются как сближение нескольких (1—4) атомов.

Признанная многими мультиплетная теория Баландина (стр. 139) вводит в представления об активных центрах фактор геометрического и энергетического соответствия между поверхностью и реагентами. Активные центры являются кристаллическими зародышами, скоплениями атомов, ориентированных на твердой поверхности и обладающих избытком свободной энергии. Они воспроизводят узлы кристаллической решетки металла, что облегчает протекание гетерогенных реакций. А. А. Баландин пишет: «...каталитически активные центры—это атомная группа с определенной конфигурацией и с определенными энергетическими свойствами. Этот активный центр способен деформироваться под влиянием соседних атомов, природы их, числа и расположения, т. е. своего окружения. Деформированный центр имеет измененную связь с решеткой катализатора, меняется его энергия сублимации и способность притягивать и деформировать посторонние молекулы» [21].

Правильность введения геометрического фактора в представления об активных центрах и поверхностных реакциях подтверждается в первую очередь следующим теоретическим примером. Была исследована потенциальная энергия различных конфигураций из четырех атомов на частном примере приближения молекулы водорода к двум атомам углерода, находящимся на разном друг от друга расстоянии.

Из расчетов было найдено, что для протекания реакции расстоя-

ния между атомами на поверхности (активные центры) должны быть строго определенными. При слишком близком положении активных центров энергия активации системы должна быть высокой из-за сил отталкивания между всеми четырьмя атомами (2Н и 2С). При слишком большом расстоянии между углеродами величина энергии активации также будет высокой из-за включения в систему энергии, необходимой для диссоциации молекулы водорода на атомы. Лишь при оптимальном расстоянии между активными центрами (для данного примера около 1,5 Å) энергия активации проходит через минимум, облегчая каталитическую реакцию, связанную с адсорбцией.

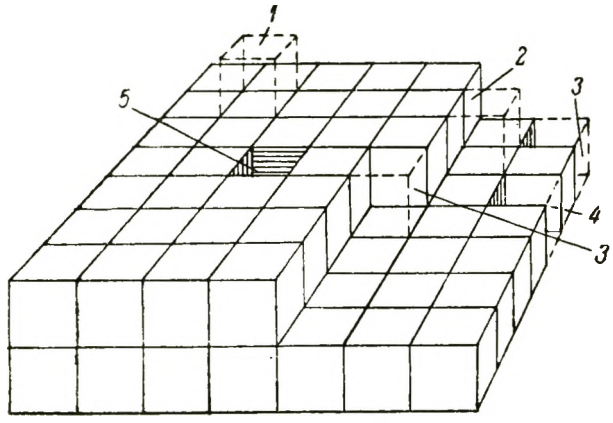


Рис. 20. Схема расположения активных центров (*1*, *2*, *3*, *4*, *5*) на недостроенной грани кубического кристалла (по П. Д. Данкову).

Активные центры могут быть расположены на поверхности на различных расстояниях, но, в первую очередь, хемосорбировать будут только те из них, которые требуют минимума энергии активации, т. е. находятся на оптимальном расстоянии. При повышении степени покрытия поверхности с меньшей интенсивностью будут включаться в реакцию и те активные центры, которые не отвечают принципу оптимального расстояния. Увеличению скорости хемосорбции будет способствовать повышение температуры. Таким образом, общие представления о ненасыщенности поверхностей и об активных центрах привели к необходимости изучения топографии или геометрии энергетически неравноценной поверхности.

П. Д. Данков [22] при изучении строения поверхностного слоя катализаторов методом дифракции электронов указал, что теория активных центров Тейлора неверна. По П. Д. Данкову, это можно доказать рассмотрением схемы кристаллической решетки (рис. 20), кубики которой представляют элементарные частицы. Внутри кристалла частицы скомпенсированы шестью соседями по числу граней куба. Частицы на поверхности связаны с пяти сторон и обладают лишь одной свободной связью. Аналогично частица *1*, связанная одной связью с поверхностью, хотя и имеет пять свободных связей, но может реагировать с другой частичкой лишь одной плоскостью. Частицы *2* и *3* могут связывать другие частицы соответственно двумя и тремя плоскостями.

Это совершенно противоположно представлениям Г Тейлора, по которым наиболее активной должна быть частица *1*. П. Д. Данков счи-

тает, что места *1*, *2* и *3* определяют три типа основных активностей или активных центров на поверхностях кристаллов, причем место *3*—наиболее активное—наблюдается особо часто, так как оно образуется при заполнении кристаллической решетки каждой новой частицей, и поэтому названо «местом повторяющегося шага». Места *4* и *5*, хотя и более активные по величине энергии, чем *3*, в процессах почти не участвуют, так как насыщаются в первую очередь (места нарушений).

Сравнивая теорию Тейлора с выводами П. Д. Данкова, можно видеть, что не пики Тейлора, а впадины на поверхности являются как будто наиболее активными местами при адсорбции и катализе. Различия в активности мест *1*, *2* и *3* особо резки в случаях слабых покрытий, характерных для гетерогенного катализа. О поверхностных механизмах по П. Д. Данкову см. стр. 144.

Изложенные представления об активных центрах базируются на следующих положениях: считается, что число активных центров постоянно, они фиксированы на поверхности, и адсорбция не изменяет ни их природы, ни числа. В последнее время в связи с развитием электронных и цепных представлений такой статический взгляд на природу и судьбу активных центров меняется. Н. Тон и Г Тейлор [23] допускают возникновение и исчезновение активных центров. Последние образуются при контакте атомов катализатора с «центрообразующими» реагентами. Центрообразующим реагентом может быть один из участников реакции, активирующийся при хемосорбции. При каталитических реакциях такими реагентами чаще всего являются: $H_{адс}$, $O_{адс}$, $Cl_{адс}$. Активные центры при взаимодействии со вторым, не адсорбированным компонентом реакции образуют конечный продукт.

По электронным концепциям Ф. Ф. Волькенштейна [24] адсорбция является прямым результатом микродефектов кристаллической решетки, дающих свободные валентности, которые равновероятно можно встретить в любом месте поверхности и объема (стр. 160). Число таких делокализированных центров растет с температурой. Активированная адсорбция молекул реагентов на свободных валентностях превращает первые в поверхностно-адсорбированные радикалы, мигрирующие по поверхности. Эти представления вводят в сферу цепных механизмов каталитических реакций,—очень вероятных, но страдающих отсутствием ясных концепций о природе активных центров.

Несмотря на то, что существование активных центров признано всеми учеными как объективная реальность, Г К. Боресков [25] отрицает это и даже сторонников признания активных центров иронически называет «охотниками за активными центрами». На основании собственных опытов Г К. Боресков считает, что «...каталитическая активность присуща нормальной поверхности кристаллических тел и не связана с особым состоянием или особыми структурными элементами их поверхности». Согласно Г К. Борескову, каталитиче-

ская активность твердых веществ пропорциональна величине активной поверхности S и ее можно выразить как произведение S на удельную каталитическую активность, т. е. активность, отнесенную к единице поверхности

$$K = K_{уд}S$$

где K—общая каталитическая активность, $K_{уд}$—удельная каталитическая активность.

Согласно положениям Г К. Борескова, удельная каталитическая активность катализаторов постоянного состава является примерно одинаковой. Категорическое отрицание реальности активных центров кажется парадоксальной идеей.

9. Теория пересыщения Рогинского и теория генезиса активного твердого вещества (генезиса катализаторов)

Развитие представлений о природе активных центров поверхности привело к термодинамической трактовке их, согласно которой всякое активное твердое вещество характеризуется отклонением от термодинамически равновесного состояния, соответствующего минимуму свободной энергии. Активное твердое вещество обладает избыточной свободной энергией, которая приводит к изменению его свойств: электрохимического потенциала, адсорбционной и каталитической активности, теплоемкости, электропроводности и т. д. Изучение этих свойств дает возможность развить теорию генезиса твердого вещества, т. е. генезиса катализаторов.

С. З. Рогинским была предложена концепция зависимости между активностью катализаторов и энергетическим состоянием их поверхности, известная под названием *теории пересыщения*. Всякие системы с повышенной свободной энергией С. З. Рогинский назвал пересыщенными, считая мерой пересыщения избыток свободной энергии на 1 *г-мол*. Все активные катализаторы относятся к пересыщенным системам, так как отклонены от нормального устойчивого состояния.

Причины пересыщений могут быть очень разнообразны, и, сопоставляя их, С. З. Рогинский принимает 4 типа пересыщений: 1) фазовые пересыщения—существование особых форм, резко отличных от устойчивой формы на повышенных энергетических уровнях; 2) пересыщения, обусловленные структурными отклонениями,—изменения плотности, неправильный рост кристаллов, дефектное (недостаточное или избыточное) число атомов в решетке; 3) пересыщения, связанные с включениями в твердую фазу посторонних молекул или атомов или твердых частиц, что является причиной создания новой фазы или участков повышенного химического потенциала; 4) пересыщения дисперсности—раздробленности твердого вещества, связанные с тем бо́льшим пересыщением, чем дисперснее масса.

Для получения таких пересыщений необходимо проводить соответствующие обработки катализаторов как можно дальше от равновесных условий. Избыточную свободную энергию катализаторов $\Delta\Phi$ можно определить из уравнения

$$\Delta\Phi = \Phi_{акт} - \Phi_{мин}$$

где $\Phi_{акт}$—свободная энергия активного твердого вещества, $\Phi_{мин}$—его минимальная свободная энергия, отвечающая термодинамически устойчивому состоянию в условиях, при которых $\Delta\Phi$ становится равной нулю.

Активность катализаторов и длительность их активного состояния зависят от степени пересыщения и от «стабилизации первичных активных пересыщенных форм» (С. З. Рогинский), что находится в зависимости от метода приготовления катализаторов. Отсюда и возникла теория генезиса катализатора, высказанная С. З. Рогинским. Твердые вещества с сильно развитой поверхностью обладают ярко выраженной способностью к захвату различных примесей на глубину, значительно превышающую толщину внешнего одноатомного слоя; причем такие примеси, внедренные в кристаллическую решетку, являются причиной дефектов или образования твердых растворов, т. е. пересыщенных систем. В процессе приготовления катализатора возможно накопление пересыщений. Практически можно установить, как надо изменять параметры: температуру, концентрацию, метод осаждения, осадитель, условия восстановления и т. д., чтобы получить наиболее активный, т. е. наиболее энергетически пересыщенный контакт.

С. З. Рогинскому с сотрудниками на базе теории пересыщения удалось разработать ряд активных катализаторов: формиат никеля для гидрирования жиров, карбонат никеля для гидрирования других соединений, железный контакт для синтеза аммиака, окись молибдена для деструктивного гидрирования.

Теория пересыщения Рогинского все же страдает некоторой абстрактностью. Сам автор теории пишет: «...в противоположность модельной химической теории активной поверхности теория пересыщения не конкретизирует природу и структуру активной поверхности, а... выделяет.... термодинамически неустойчивые состояния» [26]. Поэтому теория пересыщения была подвергнута справедливой критике. П. Д. Данков и А. В. Фрост [27] даже указывают на непригодность схемы генезиса катализаторов по С. З. Рогинскому, обвиняя его в эмпиризме и безмодельности.

Хотя С. З. Рогинский сводит многообразие свойств катализаторов лишь к энергетической оценке, совершенно пренебрегая их материальной природой, тем не менее теория пересыщения признана некоторыми современными исследователями.

А. А. Баландин [28] развивает ее несколько далее. Он считает, что свободная энергия адсорбции $\Delta E_{адс}$ слагается из двух частей:

одна зависит только от природы вещества $\Delta E_{норм}$, другая же—от степени непредельности активных центров катализатора $\Delta E_{непред}$

$$\Delta E_{адс} = \Delta E_{норм} + \Delta E_{непред}$$

конкретизируя на материальной основе термодинамические выводы С. З. Рогинского. Избыток отрицательной молярной свободной энергии адсорбционного комплекса данного активного центра, т. е. разность

$$\Delta E_{непред} = \Delta E_{адс} - \Delta E_{норм} = A'$$

А. А. Баландин обозначает через A' и называет эту величину *адсорбционным перенапряжением* (избыток термодинамического потенциала). Последняя зависит только от непредельности активных центров. Нетрудно видеть, что адсорбционное перенапряжение очень близко к избыточной свободной энергии в теории перенапряжения Рогинского.

10. Активированная адсорбция

Как уже указывалось (стр. 93), по современным представлениям следует различать: 1) обычную адсорбцию за счет сил притяжения и 2) хемосорбцию за счет химических валентных сил. Несмотря на то, что между обоими типами адсорбции нельзя провести резкой грани, во многих отношениях они значительно различаются. При обычной адсорбции газ или пар конденсируется по всей поверхности многослойно, выделяющаяся при этом теплота адсорбции невелика и составляет 2000—8000 *кал/г-мол*, и процесс обратим. В случаях хемосорбции образуется мономолекулярный слой, занимающий обычно не всю поверхность, а локализующийся на наиболее активных участках. Остальная часть поверхности при этом также сорбирует, но чаще всего лишь физически. Теплота хемосорбции может доходить до 200 000 *кал/г-мол*, причем десорбция протекает с большим трудом, и часто вещество десорбируется химически измененным. При хемосорбции получаются настоящие двумерные химические соединения, поэтому их часто называют *двумерными*. Для образования таких соединений необходима некоторая энергия активации.

Несоответствие между физической и химической адсорбцией характеризует понятие о первичной и вторичной адсорбции; *первичная адсорбция* имеет место на активных адсорбентах и зависит от валентных сил, *вторичная* происходит на более слабых адсорбентах и зависит от более слабых валентных сил.

Изотермы обоих типов адсорбции заметно различаются по форме. При первичной адсорбции (рис. 21,*а*) изотерма быстро поднимается, круто поворачивает и затем идет почти параллельно оси абсцисс. Это показывает, что часть поверхности адсорбирует наиболее активно и лишь после насыщения этой части адсорбция замедленно про-

текает по остальной поверхности. В случае вторичной адсорбции изотерма начинается в виде прямой, что указывает на адсорбцию всей поверхностью, и затем равномерно нарастает (рис. 21,*б*).

Если адсорбцию водорода и окиси углерода углем проводить при —183° или при 0° то эти газы десорбируются легко; если же проводить адсорбцию при более высоких температурах, наблюдается необычное ускорение адсорбции и резкое замедление скорости десорбции. Аналогичное явление обнаружено при адсорбции водорода на $Mn_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ и MnO: адсорбция протекала медленно, и даже через 40 час. не было достигнуто равновесие, но скорость процесса заметно росла с повышением температуры; результаты представлены графически на рис. 22.

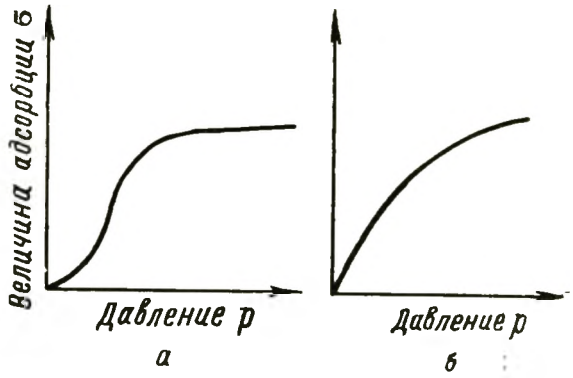


Рис. 21. Изотермы необратимой и обратимой адсорбции:
а—необратимая адсорбция; *б*—обратимая адсорбция.

Как видно из рис. 22, при 132° скорость и величина адсорбции больше, чем при 100°. Это любопытное явление было объяснено Г. Тейлором. Он предложил для дифференциации между первичной и вторичной адсорбцией принять обратимость процесса и количество выделенного тепла. Вторичная, или обратимая, адсорбция имеет обычно малую теплоту адсорбции, т. е является физической, или вандерваальсовой, адсорбцией. Первичная, или необратимая, адсорбция показывает высокие теплоты адсорбции и большие значения энергии активации. Необратимая адсорбция, или хемосорбция, ускоряется с повышением температуры так же, как и обычные химические реакции. Поэтому она была названа *активированной адсорбцией*. Величину энергии активации E для последней легко можно вычислить по скоростям адсорбции при разных температурах, т. е. по температурному коэффициенту. Если принять, что при температурах T_1 и T_2 скорости адсорбции будут соответственно v_1 и v_2, то E находят по обычной формуле:

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Скорость адсорбции приближенно можно вычислить из приращения величины адсорбции Δa по температуре Δt:

$$v = \frac{\Delta a}{\Delta t}$$

Величина E при активированной адсорбции может колебаться в значительных пределах в зависимости от характера и способа его

получения, температуры и т. д. Вообще величина E возрастает по мере увеличения покрытия поверхности, т. е. зависит от величины адсорбции: для наиболее активных центров величина E—наименьшая, но для малоактивных мест она возрастает в несколько раз, что объясняет малую скорость адсорбции на них.

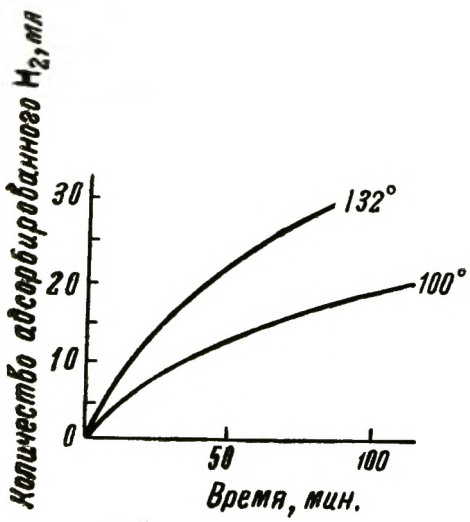


Рис. 22. Изотерма адсорбции водорода MnO.

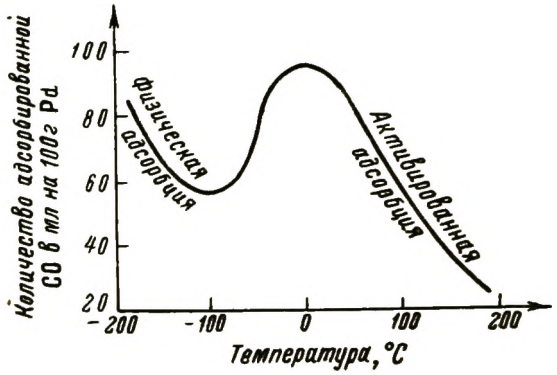


Рис. 23. Изобара адсорбции CO палладием.

Различие между обоими типами адсорбции становится ясным при анализе изобар. На рис. 23 в качестве примера приведена изобара адсорбции окиси углерода палладием при давлении 150 *мм* в интервале от —200 до +200° При низких температурах протекает исключительно физическая адсорбция, интенсивность которой снижается с повышением температуры до некоторого предела, с которого начинается рост активированной адсорбции. Такие же изобары получены и для других случаев.

Как уже отмечалось, активированная адсорбция протекает в первую очередь на наиболее активных участках поверхности, т. е. требующих наименьшей энергии активации, и потому степень покрытия невелика. Она колеблется в пределах 0,77—8% от общей поверхности.

Соотношение между обоими типами адсорбции можно легко представить кинетически. Они существуют в каком-то среднем интервале температур, что представлено графически на рис. 24. Кривая *1* изображает изобару вандерваальсовой адсорбции, *2*—активированной адсорбции. Последняя расположена всегда выше, так как она обладает бо́льшим термическим эффектом. При низких температурах происходит лишь обычная, или физическая, адсорбция, величина которой уменьшается с температурой. Начиная с некоторого температурного порога, нарастает активированная адсорбция, благодаря

чему суммарно падение кривой *1* замедляется; затем кривая поднимается вверх, когда скорость возрастания активированной адсорбции перекрывает скорость падения неактивированной. Эта область отмечена штриховой линией. После некоторого максимума достигается равновесие, и дальнейший отрезок *CD* представляет снижение равновесной адсорбции с температурой. Верхняя часть кривой *EC* практически не существует из-за неизмеримо малой величины ак-

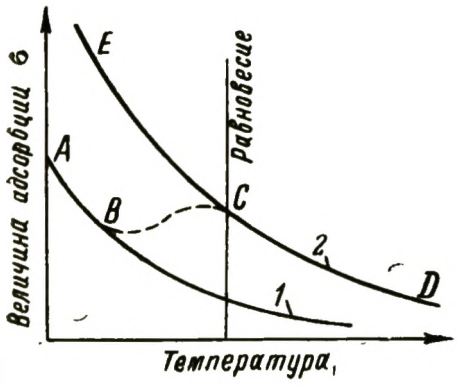


Рис. 24. Соотношение изобар обратимой (*1*) и необратимой (*2*) адсорбции.

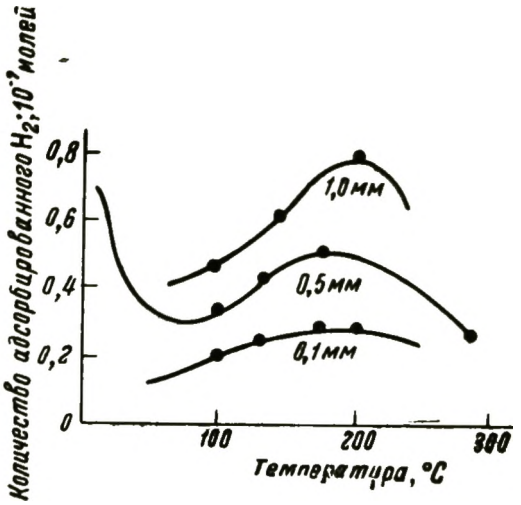


Рис. 25. Изобара адсорбции водорода на вольфраме

тивированной адсорбции при низкой температуре. Изобары активированной адсорбции имеют всегда чрезвычайно характерную ∼-образную форму. На рис. 25 приведены изобары адсорбции водорода на вольфраме при давлении 1,0, 0,5 и 0,1 *мм* рт. ст. в температурном интервале от 0 до 300° (по Франкенбургеру и Ходлеру).

Теплоты обычной неактивированной адсорбции невелики и, как уже указывалось, не превышают 2000—8000 *кал/г-мол*. Определение интегральных теплот адсорбции некоторых газов твердыми поверхностями показало, что теплота адсорбции Q_A может значительно превышать теплоту активации E (табл. 10, стр. 95).

Это ясно указывает на химическую природу адсорбции. Изменения величин энергии активации для разных поверхностей зависят не только от элементарных деформаций адсорбированных молекул, но и от дополнительной энергии, доставляемой атомами поверхности. С. З. Рогинский (1935 г.) считает, что влияние свободной энергии поверхности очень велико, специфично и способствует снижению активационных барьеров. При хемосорбционных процессах химические реакции поверхностных атомов решетки требуют поэтому меньших энергий активации, чем в гомогенной газовой системе. Это видно из табл. 13.

Для хемосорбции газов, приведенных в табл. 13, нужны величины $E \approx 7000 \div 20\,000$ *кал/г-мол*, тогда как при обычной активации этих газов необходимы $E \approx 100\,000$ *кал/г-мол* и больше.

ТАБЛИЦА 13

Газ	Поверхность	Энергия активации адсорбции, *кал/г-мол*
H_2	MnO	18 500—20 500
H_2	ZnO	12 000—18 000
CO	MnO_2	7 000
O_2	MnO	16 000
O_2	Ag	12 000
N_2	Fe	16 000
H_2	C	9 000

Между хемосорбцией и активированной адсорбцией существует различие, не учитываемое многими авторами, что и явилось причиной выделения последней в особый раздел.

Оба типа адсорбции связаны с реакцией между поглотителем и реагентами. Однако при активированной адсорбции взаимодействие ограничено поверхностным слоем атомов и продукты реакции удаляются нагреванием или отсасыванием. При хемосорбции образование химического соединения может не ограничиться лишь поверхностным слоем, но распространиться на более глубокие слои и тогда продукты полностью удалить нельзя. Таким образом, хемосорбция может быть причиной необратимого отравления катализаторов.

Зависимость между интенсивностью адсорбции и активностью катализатора подробно изложена в работах А. А. Баландина [28]. Для случая дегидрирования на металлах А. А. Баландин допускает существование двух крайних типов активных центров: 1) *пики* (октаэдрические срезы вершин углов кубов) и 2) *линии* на границе раздела твердых фаз. Пики более каталитически активны, чем линии, хотя последние и обладают наибольшей адсорбционной способностью. Увеличение «непредельности» активных центров повышает величину адсорбции, но снижает каталитическую активность, так как адсорбция становится необратимой. Минимальной непредельностью обладают, по А. А. Баландину, пики, максимальной — линии. Адсорбция реагентов в «ямках» между атомами катализатора приводит к более прочным покрытиям, неблагоприятным для катализа.

Из указанного видно, что не только число, но и природа активных центров играют решающую роль в катализе. Вероятно, на пиках процессы протекают через активированную адсорбцию, на линиях имеет место и менее благоприятная хемосорбция.

В заключение можно отметить, что между обычной физической адсорбцией, хемосорбцией и активированной адсорбцией существуют более или менее резкие различия (табл. 14).

Активированная адсорбция является ключом к пониманию механизма гетерогенного катализа. Она показывает, что между химическими теориями промежуточных соединений и физическими адсорбционными теориями нет принципиальной разницы. На

ТАБЛИЦА 14

Тип адсорбции	Тип связи и специфичность	Энергия активации	Теплота адсорбции	Скорость адсорбции	Результат адсорбции	Значение для катализа
Физическая	Силы Ван-дер-Ваальса. Неспецифична	Отсутствует или почти отсутствует	До 10^3 *ккал/г-мол*	Практически моментальна	Многослойная адсорбированная пленка. Процесс обратим (десорбция)	Резервуар молекул для активированной адсорбции. Является методом для определения удельной поверхности катализаторов
Активированная	Силы химические. Специфична	Порядка химических реакций	$1—3 \cdot 10^4$ *ккал/г-мол*	Идет с измеримой скоростью, иногда очень медленно. Скорость растет с температурой	Образование неполного адсорбированного слоя, иногда незначительной доли монослоя. Процесс обратим	Необходимая предварительная стадия катализа, переходящая в химическую реакцию в адсорбированном слое.
Хемосорбция	Силы химические. Специфична	Порядка химических реакций	Порядка химических реакций	Большей частью моментальна	Образование достаточно стойкого поверхностного химического соединения в монослое на поверхности или в глубинных слоях. Процесс необратим	Является часто причиной отравления активных центров катализатора. Может быть использована как метод изучения многокомпонентных катализаторов

поверхности твердого катализатора между атомами катализатора и молекулами реагентов образуются в адсорбированном виде двумерные соединения.

С. З. Рогинский [29] считает, что активированная адсорбция тесно связана с активными структурами твердого вещества и что изучение ее является вместе с тем наиболее эффективным и простым методом познания неоднородных поверхностей. Исследование активированной адсорбции особо важно для выяснения различных стадий каталитических процессов, для оценки поверхностей, для генезиса катализаторов. Механизм активированной адсорбции значительно проще и доступнее, чем механизм самого катализа, и для изучения его пригодны весовые, объемные и манометрические методы. По С. З. Рогинскому, активированная адсорбция ближе всего подходит к гетерогенному катализу и является лучшим методом изучения катализаторов и поверхностных явлений.

11. Деформационный катализ

Теплоты активации в хемосорбированном слое сильно снижаются по сравнению с теплотами активации химических реакций в объеме. Это снижение активационного барьера зависит от ненасыщенности поверхностного слоя решетки и ее деформирующего влияния на адсорбируемые молекулы. Последние, попадая в сферу действия поверхности, под влиянием ее силового поля поляризуются, изменяют свои конфигурации и межатомные расстояния, что и является причиной снижения величины энергии активации.

Идея деформации молекул под влиянием активных поверхностей была высказана Е. Митчерлихом, затем развита А. И. Ходневым и окончательно сформулирована Д. И. Менделеевым и легла в основу всех современных теорий катализа.

Д. И. Менделеев впервые обратил внимание на то, что активные твердые вещества—поглотители и катализаторы—имеют между собой много общего, так как катализ в обоих случаях начинается с адсорбции. Д. И. Менделеев дал общие представления о поглощении и катализе. Из его идей впоследствии было принято лишь представление о деформации межатомных связей в молекулах при катализе; представления же о сущности химических превращений, о характере катализаторов были оставлены без должного внимания, так как в ту эпоху и в последующие годы эти представления не укладывались еще в рамки господствующих теорий.

Понимание основ катализа и самого катализа, как особого вида сложного химического явления, было впервые показано Д. И. Менделеевым и Д. П. Коноваловым, а затем развито другими учеными.

Причиной химических превращений, по Д. И. Менделееву, является «внутреннее движение», состоящее «из совокупности движения частиц и атомов, и оба они зависят друг от друга» [30]. При нагревании или под действием давления изменяется не только дви-

жение молекул, но и составляющих их атомов, отчего «может происходить распадение и изменяется реагирование». Д. И. Менделеев отмечает: «...представляя уединенную массу тела, мы во всех его состояниях должны признать на поверхности массы иной вид внутреннего движения или иное распределение частей, частиц и атомов, чем внутри массы». Если на поверхность попадают молекулы других веществ, то на месте встречи их с атомами поверхности «...происходят действительные пертурбации, уклонения в движении и притом иного рода, чем на свободной поверхности..... Степень и даже срок пертурбаций или изменений движения будет зависеть от индивидуальности тел касающихся, т. е. будет носить характер чисто химический».

При контакте двух веществ *A* и *B* наступает изменение их внутреннего движения, что может привести к троякому результату: 1) поглощению (адсорбции) веществом *A* вещества *B* или, наоборот, 2) обычной химической реакции в результате превращений обоих веществ, 3) катализу или химическому превращению одного из веществ.

В случае катализа, по Д. И. Менделееву, «...атомы одного из тел, например *A*, приходят в такое состояние движения, что между ними в точке касания начинается новообразование или реакция. Если тело *A* однородно, то оно может разлагаться или подвергаться изомерным превращениям. Если тело *A* есть смесь двух или нескольких веществ, между ними в точках касания к телу *B* может происходить реакция или распадения, или соединения, или замещения, или тот и другой вид реакций, т. е. наступает так называемое химическое равновесие». Вещество *B* при этом не подвергается видимому химическому превращению.

По Д. И. Менделееву, между обычными и каталитическими реакциями много общего и они различаются лишь тем, что при обычных реакциях превращаются оба вещества— и *A* и *B*, при каталитических же—или *A* или *B*. Детализируя каталитические явления, Д. И. Менделеев указывает, что катализ имеет место лишь в том случае, если неизменяющееся вещество *B* (катализатор) «...находится в столь прочном подвижном равновесии, что сравнительно малая пертурбация движения его атомов в частице, происходящая на плоскости касания, не нарушает атомного равновесия его частиц, тогда как в изменяющемся теле *A* подвижное равновесие атомов в частице уже само собой, до прикосновения к *B*, было близко к нарушению или неустойчивости. Таким образом, атомы реагентов, соприкасаясь с атомами катализатора, могут изменить свое движение настолько, что перейдут в положение нового равновесия и образуют новое соединение».

В идеях Д. И. Менделеева заложен, как он сам указывает, «весь смысл контактных явлений». С предельной ясностью здесь выражены все основные положения последующих теорий катализа—от концепций И. Лэнгмюра о ненасыщенности поверхностей до современных деформационных теорий, успешно разрабатываемых ныне

советскими и зарубежными учеными. Д. И. Менделеев не оставил в стороне и учения Бутлерова о динамике органических молекул и о взаимовлиянии составляющих их атомов, показав, что каталитические явления подчиняются общим законам химии и являются обширным разделом химических знаний.

Не меньшую роль в развитии теоретического катализа сыграл современник Д. И. Менделеева Д. П. Коновалов, о котором Д. И. Менделеев сказал: «из русских химиков контактные действия особенно подробно разрабатывал Д. П. Коновалов» (1884 г.). Он показал, что «...множество тел, при определенном состоянии их поверхности, действуют контактно, что, например, порошковатый SiO_2 (из гидрата) содействует разложению некоторых сложных эфиров совершенно так же, как платина».

Д. П. Коновалов впервые обратил внимание на физико-химические закономерности катализа. Он считал, что катализ—возбуждение химических превращений соприкосновением с веществами, не принимающими участия в самом химическом процессе. Катализатор является ускорителем термодинамических возможных процессов. Хотя «катализатор является по окончании в неизмененном виде, тем не менее принимает участие в цикле химических превращений..... Роль катализатора представляет чисто химический характер».

Представления Д. П. Коновалова о катализе были глубоко правильны и прогрессивны. Он сближал каталитические и диссоциационные явления, указывая на роль поверхности адсорбции, на изменение скорости движения частиц реагентов под влиянием твердых веществ. Он впервые ввел в катализ динамический принцип, доказал экспериментально каталитическое влияние стенок реакционного сосуда, указал на важность подбора катализаторов, на зависимость между температурой нагрева катализатора и его активностью, на влияние следов влажности и т. д., т. е. на такие стороны контактных процессов, на которые внимание исследователей устремилось лишь через несколько десятилетий.

Работы Д. П. Коновалова незаслуженно забыты, но его докторская диссертация «Роль контактных действий в явлениях диссоциации» [31] и его работы вместе со взглядами Д. И. Менделеева лежат в основе учения о катализе.

Идеи Д. И. Менделеева и Д. П. Коновалова в дальнейшем развил и углубил Н. Д. Зелинский с учениками. Располагая огромным собственным экспериментальным материалом, опытом и правильным подходом к явлениям катализа, он дал ряд ценных обобщений и выводов. Свои воззрения на катализ Н. Д. Зелинский изложил в ряде работ [32], положив в основу бутлеровскую теорию строения органических соединений и принципы катализа Д. И. Менделеева. Н. Д. Зелинский указывал на доминировавший в то время в науке неверный подход к объяснению каталитических процессов и отметил, что определение катализа по И. Берцелиусу и В. Оствальду неправильны и не могут разрешить вопроса о механизме каталити-

ческих процессов. Стоя на позициях динамики реально существующих молекул и законов химической механики, Н. Д. Зелинский критиковал теорию промежуточных соединений: «...я не могу стать на точку зрения образования промежуточных, временных форм и не придаю им существенного значения в механизме контактных превращений не только в таких простых случаях, как контактное образование воды, но и в сложных каталитических процессах углеродистых соединений. Катализатор обусловливает реакцию не только своим присутствием, но он представляет действующее энергетическое начало в процессе, поверхностная энергия его глубоко изменяет химическую природу приходящих в соприкосновение с ним тел».

Таким образом, он указывает на роль катализатора как активного участника процесса, вопреки взглядам В. Оствальда и других идеалистически настроенных ученых, утверждавших, что катализатор является «смазкой», «зрителем» и не принимает участия в реакции. Н. Д. Зелинский развивает концепцию о катализе как результате деформации молекул реагентов под влиянием поверхности катализатора. В полном согласии с идеями Д. И. Менделеева он пишет: «...отсюда видно, что в более сложных случаях каталитических реакций, имеющих место среди углеродистых соединений, изменение формы молекул непосредственно связано с изменением под влиянием катализатора в характере движения частиц и атомов, их составляющих». Он сопоставляет движение материи катализатора с движением атомов в молекулах реагентов и не сводит катализ только к предварительной адсорбции, но считает, что катализ неразрывно связан с адсорбцией, благодаря чему молекулы находятся в ином химическом состоянии.

Деформации молекул являются результатом изменения длин связей (уменьшение или увеличение их) под влиянием катализатора. В некоторых случаях такие деформации приводят к разрыву связей или к изомеризациям. Н. Д. Зелинский признает реальность существования активных центров на поверхности катализатора, связывая образование их со степенью раздробленности последнего. Он говорит: «...не промежуточные формы водородистых соединений металлов играют здесь важную роль, а степень дисперсности приготовленного катализатора с его повышенным поверхностным натяжением».

По мнению Н. Д. Зелинского, активные центры являются сложными образованиями, состоящими из нескольких атомов, которые и осуществляют деформации связей в реагирующей молекуле. Он считает, что «...раздвижение—деформация—может быть осуществлено кристаллической решеткой катализатора и в том случае, если каждый соседний атом поверхности этой решетки притягивает по одному атому углерода в молекуле, хотя бы и через посредство присоединенного к последнему атома водорода; иными словами, адсорбция определенными местами молекул есть непременная предварительная стадия гетерогенного катализа».

Деформация молекул в результате адсорбции признана и лежит в основе всех современных теорий катализа. С. З. Рогинский даже ввел термин *деформационный катализ*, считая, что причины деформаций могут быть различны. Особая роль отводится влиянию электростатических сил поверхности (поляризации), металлам с незаконченными электронными оболочками, миграции электронов и т. д. Вероятно, к пониманию причин и сути катализа близко подходит излагаемая ниже мультиплетная теория Баландина с ее модельными представлениями.

Деформации могут быть настолько сильными, что молекулы становятся способными разрывать связи и переходить в атомарное состояние. Было доказано экспериментально, что водород, азот и другие двухатомные газы под действием силового поля на поверхности металла переходят в атомарное состояние; окончательным подтверждением этого явилась конверсия *п*-водорода в *о*-водород (стр. 133). Разрыв связи является предельным случаем деформации, но часто последняя столь далеко не идет и ограничивается разрыхлением связей. Это делает молекулы гораздо более реакционноспособными, склонными к перестройке связей и к образованию новых соединений при затрате значительно меньшей энергии активации.

Многие ученые пытались выяснить механизм деформаций. Было высказано предположение, что пограничные слои вообще обладают особыми свойствами; поэтому каждое тело в физическом смысле необходимо разделять на пограничный слой и ядро, включая в качестве третьей составляющей среду, которая окружает данное тело. Пограничный слой подвергается одновременно воздействию сил ядра и среды и потому обладает новыми свойствами, к которым относятся явления поверхностного натяжения, адсорбции, электростатического заряда и т. д. Все это необходимо учитывать при гетерогенном катализе.

Значительный интерес представляет так называемая *теория дислокации* (Бозекен), которая пытается объяснить и классифицировать явления катализа. В основу этой теории принято положение, что при физическом контакте между катализатором и компонентами реакций первый своим электростатическим полем изменяет траектории электронов (дислокация) реагирующих молекул, благодаря чему эти молекулы получают способность легче и быстрее вступать во взаимодействие. При дислокации в результате изменения энергии и смещения силовых полей образуются метастабильные системы, представляющие продукты взаимодействия катализатора с активированными молекулами. Связи в таких системах должны быть рыхлыми, и катализатор должен максимально деформировать активированные молекулы. Дислокация имеет электрическую (полярную) природу.

Большинство современных исследователей придерживается теории деформационных процессов при катализе. Например, при изучении дегидрирования спиртов над медными катализаторами было установлено, что скорость превращения их в альдегид при одной

и той же температуре одинакова и не зависит от длины цепи, соединенной с функциональной группой. Е. Пальмером и Х. Констэблом было сделано заключение, что молекулы спирта ориентируются при адсорбции на меди так, что ОН-группы примыкают к атомам поверхности Cu (аналогично ориентации жирных кислот на воде).

Для дегидрирования, идущего по схеме

$$RCH_2OH \rightarrow RCHO + H_2$$

необходимо допустить, что расстояния между активными центрами на поверхности таковы, что при адсорбции происходит деформация ОН-группы: связь О—Н разрыхляется, и водород отходит от молекулы, которая, теряя второй атом водорода, десорбируется уже в виде альдегида.

Наиболее вероятно, что при адсорбции реагирующие молекулы фиксируются по меньшей мере двумя точками. В такой системе «на двух якорях», благодаря стягивающему влиянию полей активных центров, атомы приближаются к последним; это вызывает деформацию или растяжение связей, в результате чего происходит их разрыв или перераспределение. Некоторые авторы считали, что величина деформации адсорбированных молекул зависит от расстояния между активными центрами: чем больше (до известного предела) расстояния, тем больше натяжения, рыхлее связи и тем скорее молекулы могут диссоциировать.

Причиной деформации молекул реагентов является, как уже указывалось, электрическое поле поверхности, состоящей из поверхностных электронов. Еще в 80-х годах прошлого столетия было установлено, что угольные нити при нагревании выделяют с поверхности электроны, металлические же ленты или нити при низких температурах выделяют отрицательные, а при высоких температурах — положительные ионы.

С повышением температуры энергия теплового движения электронов внутри металлов растет и при некоторой, специфичной для каждого металла, температуре может стать столь большой, что наблюдается эмиссия электронов с поверхности. Такая эмиссия происходит не только в случае металлов или сплавов, но и при химических реакциях. Установлено, что при действии хлористого водорода, фосгена, водяного пара, кислорода, водорода и других веществ на щелочные металлы, их сплавы и амальгамы выделяется значительное число электронов: в случае взаимодействия KNa-сплава с фосгеном на каждые 1600 молей сплава выделяется один электрон.

Электронная эмиссия была доказана и при других химических реакциях. На основании этого предложена модель поверхности металлов. Она состоит из двойного электрического слоя с внешним отрицательным и внутренним положительным зарядами. Через этот слой для выхода на поверхность должны диффундировать внутрен-

ние электроны. Иначе говоря, по этой модели всякая поверхность металла представляет обкладку конденсатора, заряженную отрицательно. Некоторые же исследователи считают, что активные центры есть не что иное, как свободные электроны, наличие которых при адсорбции приводит к поляризации молекул и в результате—к деформации связей. Действительно было показано, что атомы ртути, активированные ультрафиолетовыми лучами, своими поверхностными электронами атомизируют молекулы водорода.

12. Теория активированных комплексов

Классические воззрения на химические реакции, как на реакции, в основе которых лежат активированные молекулы и эффективные столкновения, для современной кинетики являются недостаточными, так как они не затрагивают поведения молекул в момент соударения и причин превращения одной реагирующей системы в другую. В результате развития статистической термодинамики было создано новое представление о переходном состоянии [33], так называемая *теория активированных комплексов*, или *теория абсолютных скоростей реакций*. Основная идея этой теории заключается в том, что при реакциях исходные молекулы, активируясь, образуют *активированный комплекс*, в котором они находятся в особом переходном состоянии. Это позволяет системе легче перейти через потенциальный энергетический барьер, в результате чего происходит конечный распад. Например, реакцию $A+B_2$ следует изобразить таким образом

$$A + B_2 \rightleftarrows [A...B...B]^* \rightleftarrows AB + B$$

где $[A...B...B....]^*$—активированный комплекс.

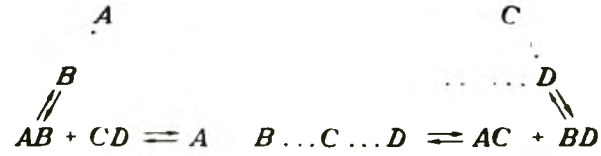
При всякой химической реакции барьер потенциальной энергии преодолевается с помощью активированного комплекса, образующегося на вершине барьера между исходным и конечным состояниями.

Активированный комплекс обладает всеми свойствами обычных молекул, за исключением того, что в них одна из степеней свободы вибрации заменена однозначным переходным движением по так называемой координате реакции. Если система $AB+C$ может дать активированные комплексы

$$\begin{matrix} & & B & & \\ A & \cdots & C & \text{и} & A & \cdots & B & \cdots & C \end{matrix}$$

то рассчитано, что энергия активации минимальна (для случая трех атомов), когда молекула C продвигается вдоль линий, соединяющей атомы $B.....C$, т. е. структура активированного комплекса линейна. Линейные структуры наиболее вероятны при наличии

σ-связей, если же имеются π-связи, то структуры образуют треугольную конфигурацию. При реакции между четырьмя атомами



наилучшей конфигурацией комплекса, требующей минимальной величины энергии активации, будет планарная, т. е. лежащая в одной плоскости.

Активированные комплексы имеют очень короткое время существования, порядка 10^{-13} сек. Концентрации их обычно невелики, и комплекс находится в равновесии с обычными молекулами. Скорость реакции определяется быстротой прохождения активированного комплекса через вершину энергетического барьера. Энергетический профиль реакции представлен на рис. 26. Благодаря накоплению энергии и сближению молекул активированный комплекс переходит энергетический барьер, давая конечные продукты. Расчеты показывают, что этот комплекс стоек при атомных смещениях во всех направлениях, кроме одного—линейного, в котором он после перехода через энергетический барьер распадается на конечные продукты. Теоретически на вершине барьера необходимо принять существование плоского участка δ при движении активированного комплекса по координате разложения со скоростью

$$v = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}}$$

где m^*—эффективная масса активированного комплекса.

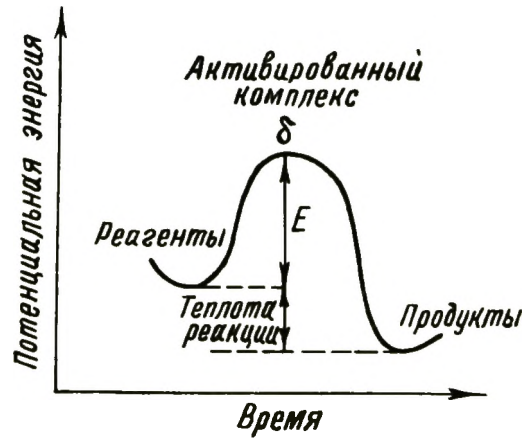


Рис. 26. Энергетический профиль реакции.

Если два реагента A и B промежуточно дают активированный комплекс AB, то скорость реакции равна концентрации последнего на вершине барьера. Если число активированных комплексов в единице объема, имеющих линейную размерность δ, обозначить через c' а через $\bar{v}$—среднюю скорость пересечения барьера, то отношение $\frac{\bar{v}}{\delta}$ будет частотой, с которой AB переходит через барьер, т. е.

$$v = c' \frac{\bar{v}}{\delta}$$

Концентрация активированных комплексов c'^* на вершине барьера (в точке δ) вычисляется из уравнения

$$c'^* = c^* \frac{(2\pi m^* kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \delta$$

где c^*—концентрация активных молекул на длине δ, k—константа Больцмана, h—постоянная Планка ($6{,}628 \cdot 10^{-27}$ *эрг·сек*).

Фактор $\frac{(2\pi m^* kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \delta$ представляет вероятность существования активированного комплекса на вершине барьера. Окончательно скорость реакции определяется произведением

$$v = \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\delta} c^* \frac{(2\pi m^* kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \delta = c^* \frac{kT}{h}$$

где $\left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{\frac{1}{2}}$ — скорость прохода барьера в направлении разложения.

Это выражение показывает, что эффективная скорость прохода активированного комплекса через барьер, равная $\frac{kT}{h}$, является универсальной частотой, зависимой от температуры и не зависимой от природы реагента, что является очень важным выводом.

Для бимолекулярной реакции

$$A + B \rightleftarrows A....B \rightleftarrows AB$$

константа скорости реакции, на основании вышеприведенного, выразится

$$K_v = \frac{c^*}{c_A c_B} \frac{kT}{h} = K \frac{kT}{h}$$

K_v применяется для отличия от k—константы Больцмана, K—константа равновесия (если считать активированный комплекс за нормальную молекулу).

Величина K в этом уравнении заменяется эквивалентными по значению функциями распределения, что позволяет существенно углубить теорию столкновений с помощью статистической термодинамики. Функция распределения представляет вероятность местонахождения данной молекулы в удельном объеме и равна сумме всех форм энергии—поступательной, вращательной, колебательной, ядерной и электронной, которой обладает молекула. Функции распределения вычисляют обычно из спектральных данных. Если константу равновесия системы выразить через функции распределения F то общее выражение для константы скорости реакции будет

$$K_v = \frac{kT}{h} \cdot \frac{F^{\ddagger}}{F_A F_B} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

где $F^{\ddagger}$ F_A, F_B—функции распределения на единицу объема активированного комплекса и соответственно молекул A и B. Величина E_0 представляет разницу между энергией на 1 моль активированного комплекса и суммой энергий реагентов (при абсолютном нуле).

Так как входящие в это выражение величины $F^{\ddagger}$ F_A и F_B получают из спектральных измерений, то в принципе можно рассчитать абсолютные скорости реакций. Величина

$$\frac{kT}{h} \cdot \frac{F^{\ddagger}}{F_A F_B} \approx A$$

объединяет теорию абсолютных скоростей реакций с теорией соударений.[1]

Вопросы теории абсолютных скоростей реакций тесно переплетены с вопросами, разрабатываемыми советскими учеными. Уравнения для абсолютных скоростей гетерогенных процессов (адсорбции и катализа) были впервые выведены М. И. Темкиным [35], а несколько ранее М. И. Темкиным и В. И. Пыжовым [36] и О. И. Лейпунским [37]. Мультиплетная теория, появившаяся раньше, чем теория абсолютных скоростей реакций, имеет с ней много общего, так как обе они трактуют о промежуточном комплексе, о расстояниях между атомами и т. д.; обе теории дополняют друг друга.

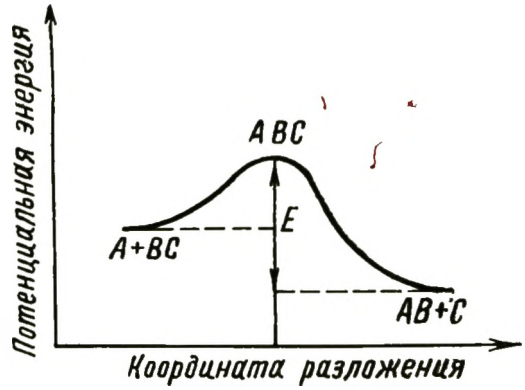


Рис. 27. Активированный комплекс ABC.

Ниже даются некоторые примеры реакций, объясняемые с точки зрения теории активированных комплексов.

В реагирующей системе $A+BC \rightleftarrows AB+C$ атомы B и C соединены простой связью, т. е. парой электронов с противоположными спинами, а A имеет неподеленный электрон. При присоединении A к BC взаимодействие электронов дает снижение обменной энергии, в результате связь BC ослабевает и нарастает тенденция к разрыву молекулы. При достижении определенного энергетического уровня атом C начинает удаляться из молекулы, а A—внедряться. В некоторый момент силы связей атомов A и C с B будут уравновешены, и система вступает в переходное состояние. Изменение потенциальной энергии системы при этой реакции представлено графически на рис. 27. В точке пересечения барьера образуется активированный

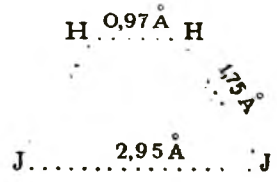
[1] Статистическая часть теории абсолютных скоростей реакций здесь не рассматривается. Желающим ознакомиться с ней рекомендуем соответствующую литературу [34].

комплекс, где атомы связаны так, что малейшее изменение энергии приведет или к исходным, или к конечным молекулам.

В случае систем из четырех атомов образующийся активированный комплекс может иметь различное строение, но теоретические расчеты показали, что величина E будет минимальна, когда все атомы в активированном комплексе лежат в одной плоскости. Так, например, для реакции

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$$

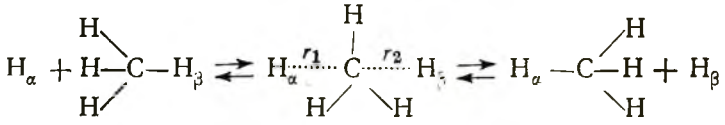
активированный комплекс планарен, симметричен и имеет структуру:



Очень интересным случаем является обменная реакция простейшего типа

$$H + CH_4 \rightleftarrows CH_4 + H$$

в которой один атом H вытесняет другой атом H. В результате реакции происходит *инверсия метана*

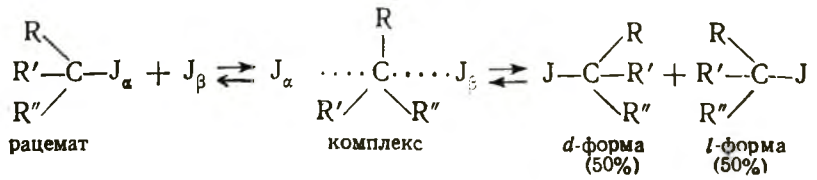


r_1—расстояние между атомом углерода и приближающимся H_α, а r_2—расстояние от атома C до H_β, который вытесняется.

В активированном комплексе $r_1 = r_2$ H_α и H_β лежат на одной прямой, остальные три атома H расположены в одной плоскости с атомом C. По расчету при $r_1 = r_2 = 1{,}30$Å и $\theta = 90°$—величина E наименьшая.

Этот механизм «выворачивания» молекулы представляет интерес для объяснения вальденовского обращения.

Правильность такого механизма подтверждается и рацемизацией оптически активных алкилиодидов под действием атомов J в паровой фазе:



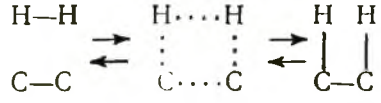
В комплексе атомы J_α и J_β расположены симметрично на одной прямой, а R, R′ и R″—в одной плоскости с атомом C. Благодаря равной степени вероятности удаления J_α или J_β и получается рацемат. В случае же вальденовского обращения планарный промежуточный комплекс не имеет двух одинаковых заместителей, поэтому он, в зависимости от характера реагента, дает ту или иную энантиоморфную форму. Во многих случаях при вальденовских обращениях получаются и рацематы.

Принимается, что существуют два типа активированных комплексов. В первом случае связи в активированном состоянии ковалентны. Примером служит реакция H_2+J_2, при которой в комплексе все связи одинаковы и электроны ассоциированы со всеми атомами одинаково. Аналогично при конверсии *п*-водорода в *о*-водород образуется комплекс из трех атомов водорода с ковалентными связями:

$$H + n\text{-}H_2 \rightleftarrows H...H...H \rightleftarrows H + o\text{-}H_2$$

Второй тип активированного комплекса представляет подготовку к распаду на ионы. В этом случае преобладают ионные или полярные связи, т. е. электроны более тесно связаны с какими-либо одними из соединенных атомов. Пределом является диссоциация на ионы, так же как и в растворах. Реально существуют все степени перехода от ковалентной связи к чисто электровалентной, что в различной мере облегчает реакции. В случае органических соединений допускают и ионный механизм реакции в результате деформирующего действия катализатора и поляризации молекул.

Возможно, что при поверхностных реакциях образуются активированные комплексы благодаря взаимодействию атомов поверхности с молекулами реагентов. Например, реакция между водородом и поверхностью угля может быть представлена схемой:



Расчеты величин E показали, что наиболее благоприятным C—C-расстоянием является 3,6 Å, при котором должна идти максимальная адсорбция водорода с минимальной энергией активации. Если принять, что при адсорбции происходит разрыв H—H- и C—C-связей, требующий соответственно 103 и 70 *ккал*, то образование C—H-связей требует:

$$2 \cdot 96 - (103 + 70) = 19 \text{ ккал}$$

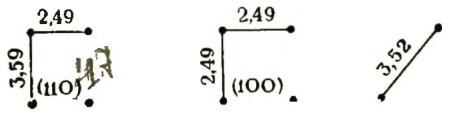
Экспериментально найдено, что H-связи разрываются, а C—C остаются неизменными, поэтому энергия связи C—H должна быть гораздо больше, чем 19 *ккал*. Для реакции между H_2 и C найдено

$$H_2 + 2C \rightarrow 2(C - H) + 1 \text{ ккал}$$

поэтому энергия С—Н-связи составляет: $0{,}5 \cdot 103 = 51{,}5$ *ккал*, где 103 *ккал*—теплота диссоциации молекулы H_2.

При приближении водорода к поверхности расстояние Н—Н остается неизменным до полного сближения с атомами С, и лишь после этого атомы Н начинают двигаться от поверхности и друг от друга, образуя С—Н-связи.

Аналогично протекает диссоциация водорода на никеле, кристаллические параметры которого (в Å) на различных гранях следующие:



Адсорбция водорода происходит предпочтительно атомами, удаленными на 3,52 Å, энергия активации на которых на 18 *ккал* меньше, чем на гранях 2,49 Å. По такому же механизму диссоциируют и другие газы на находящихся рядом точках:

$$\underset{\text{газ}}{\Gamma_2} + \underset{\text{поверхность}}{\Pi_2} \rightleftarrows \underset{\text{активированный комплекс}}{[\Gamma_2 \cdot \Pi_2]^*} \rightleftarrows \underset{\text{адсорбированные атомы}}{\Gamma \cdot \Pi \cdot \Pi \cdot \Gamma}$$

Образующиеся в результате адсорбции атомы затем могут вступать во взаимодействие, осуществляя гетерогенную реакцию. С точки зрения теории абсолютных скоростей реакций процесс идет в пять стадий: перенос реагентов к поверхности, адсорбция, поверхностная реакция, десорбция реагентов, перенос реагентов от поверхности в объем.

Активные центры на поверхности можно рассматривать как реагенты, причем на одну молекулу приходится один активный центр. При такой адсорбции образуется неподвижный слой. Молекулы фиксированы, пока они не десорбируются. Однако допускается, что в большинстве случаев молекулы адсорбируются двумя или бóльшим числом активных центров. Эта теория, предполагающая образование активированных комплексов и дающая модели реакций, протекающих на нескольких активных центрах, принципиально очень близка к мультиплетной теории, содержание которой будет рассмотрено ниже.

Активированные комплексы аналогичны промежуточным соединениям или адсорбированным комплексам в теориях других исследователей. Как уже отмечено выше, связи в активированных комплексах на поверхности могут быть полярными или ковалентными или представлять все переходы между этими предельными случаями. Окислы металлов, применяемые в качестве катализатора, имеют кристаллические ионные решетки; поэтому можно заключить, что активированные комплексы, в которые эти окислы вовлекаются,

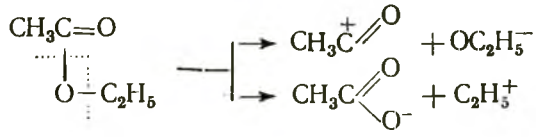
должны быть также полярными. Это рассуждение можно приложить к дегидратации, гидролизу и дегидрированию сложных эфиров над AlTh-катализатором.

Аналогично этилацетат над Al_2O_3-катализатором образует этилен, двуокись углерода, уксусную кислоту и ацетон с небольшими количествами этилового спирта и др.:

$$2CH_3COOC_2H_5 \rightarrow 2C_2H_4 + 2CH_3COOH;\ 2CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + C_2H_5OH$$

В результате разрыва C—O—C-связей образуются положительные и отрицательные ионы:

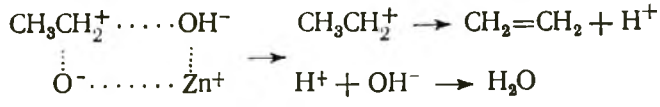


Эти ионы адсорбируются ионами поверхности, причем окисный ион катализатора адсорбирует положительный ион эфира, ион же металла—отрицательный ион; в результате протекают конкурирующие реакции с ацетат-ионом:

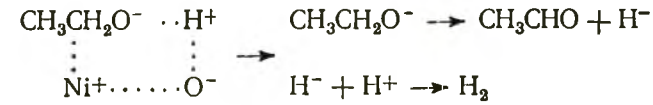
$$CH_3CO^+ + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2$$

$$C_2H_5^+ + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH + C_2H_4$$

Так же можно представить реакции дегидрирования и дегидратации спирта как результат различной ионизации его молекулы под действием катализатора. Над ZnO-катализатором происходит следующая реакция дегидратации:

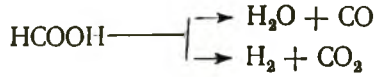


Над NiO-катализатором имеет место дегидрирование:



Направление реакции зависит от характера ионизации молекулы спирта под влиянием поля катализатора, причем катионы металла всегда адсорбируют анионы.

Другим примером является разложение муравьиной кислоты над ZnO-катализатором, протекающее по двум конкурирующим направлениям



что также объясняется различной ионизацией молекул:

$$HCOOH \begin{cases} \rightarrow HCO^+ + OH^- \\ \rightarrow HCOO^- + H^+ \end{cases}$$

$$HCO^+ \rightarrow CO + H^+ \quad | \quad HCOO^- \rightarrow CO_2 + H^-$$
$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \quad | \quad H^- + H^+ \rightarrow H_2$$

Конденсация метанола с окисью углерода под давлением протекает различно, в зависимости от функции катализатора: над щелочными контактами получается главным образом метилформиат, над кислыми—уксусная кислота:

$$CH_3OH + CO \xrightarrow[H^+]{OH^-} \begin{cases} CH_3OCHO \\ CH_3COOH \end{cases}$$

Двоякое направление реакции и в этом случае объясняется различной ионизацией метанола в присутствии щелочного или кислого агента [38]:

$$CH_3OH \xrightarrow[H^+]{OH^-} \begin{cases} CH_3O^- + H^+ \xrightarrow{CO} CH_3OCHO \\ CH_3^+ + OH^- \xrightarrow{CO} CH_3COOH \end{cases}$$

Схема ясна и из более простых реакций:

$$CH_3OH + Na \rightarrow CH_3O^- + H^+ + Na \rightarrow CH_3ONa + H$$

$$CH_3OH + HBr \rightarrow CH_3^+ + OH^- + H^+ + Br^- \rightarrow CH_3Br + H_2O$$

С этой точки зрения каталитические реакции на поверхностях следует понимать так, что поверхность подобна полярному растворителю, на котором молекулы реагентов образуют подвижной двумерный ионный раствор. Адсорбированные ионы двигаются как бы по шахматной доске: отрицательные—над положительными ионами поверхности, положительные—над отрицательными ионами поверхности. Заряженные части молекул в некоторых случаях могут отделяться, свободно вращаться одни в поле других, что ведет к образованию новых конечных молекул. Вследствие ионизации молекулы поверхности, состоящей из окислов металлов, адсорбируют ионы реагентов, причем всегда ион металла притягивает анион. Адсорбированные ионы передвигаются по поверхности, благодаря чему устанавливается равновесие между ионизированной и неионизированной формами.

В активированном комплексе связи реагентов с поверхностью слабы, так как в них самих связи либо начинают разрываться, либо, наоборот, образовываться. Таким образом, процесс адсорбции приводит к образованию ионов и к десорбции, т. е. рекомбинации ионов; это в конечном итоге сводит гетерогенную реакцию к дву-

мерной ионной реакции обменного разложения или других типов по общей схеме:

$$\text{реагенты} \rightleftarrows \text{активированный комплекс} \rightleftarrows \text{продукты}$$

Теория активированных комплексов, или переходного состояния, была подвергнута критике, так как она в применении к катализу недостаточно учитывает свойства поверхностных соединений, химизм явлений и механизм каталитических процессов.

13. Геометрический фактор в катализе

Основные положения гетерогенного катализа—ненасыщенность и неравноценность поверхностей—оказались недостаточными для понимания сути каталитических процессов, протекающих на поверхностях, и для избирательности катализаторов. Исследование поверхностей и их строения привело к мысли о существовании соответствия между строением реагирующих молекул и строением поверхности, что получило название *геометрического фактора*, или *геометрического соответствия*. При одноточечной адсорбции силы, деформирующие молекулы, слабы, и геометрический фактор роли не играет. А. А. Баландиным [39] были развиты представления об адсорбции молекул двумя или несколькими активными центрами на поверхности катализатора, что оказалось весьма плодотворным для объяснения механизма некоторых каталитических реакций и модельных представлений. Эти положения лежат в основе излагаемой далее мультиплетной теории.

Значение геометрического фактора в катализе подтверждено экспериментально. Например, при адсорбции этилена на никеле в результате разрыва двойной связи расстоянию между атомами углерода 1,54 Å (без изменения нормального валентного угла) отвечает расстояние между атомами никеля 2,27 Å. Действительно, в решетке никеля (рис. 28) наибольшее число атомов имеет расстояние 2,48 Å. Доказано, что для дегидрирований и гидрирований пригодны металлы с межатомными расстояниями 2,4—2,8 Å. Для каталитической изомеризации бутена-1 в бутен-2 необходимым условием катализа является наличие расстояния между атомами катализатора 3,5 Å; поэтому такие катализаторы, как окись никеля, серная кислота, кремнезем, удовлетворяют этому требованию, так как имеют межатомные расстояния 3,45—3,52 Å. На основании неодинаковой ориентации первичных спиртов на разных катализаторах было установлено, что для их дегидрирования пригодны катализаторы с меньшими межатомными расстояниями, чем для случая дегидратации, так как при дегидрировании адсорбируются атомы С и О (С—О 1,43 Å), а при дегидратации—атомы С и С (С—С 1,54 Å).

При каталитическом крекинге над алюмосиликатными катализаторами расстояние между атомами кислорода в решетке монтмориллонита (стр. 310) равно 2,55 Å, что полностью соответствует расстоянию между четными и нечетными атомами углерода в углеводородных цепях (2,54 Å). Избирательное гидрирование непредельных

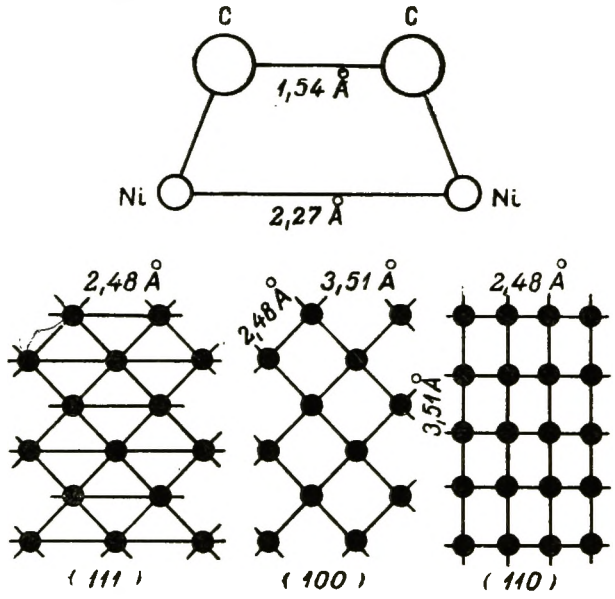


Рис. 28. Схема адсорбции этилена на никеле (вверху); простые плоскости кристаллов никеля (внизу).

кислот над никелем в предельные кислоты, а над цинкхромитом— в непредельные спирты (стр. 142, 402) обязано геометрическому соответствию между C=C-связями и —COOH-группой и катализаторами. Таких примеров можно было бы привести множество.

Геометрический фактор в катализе допускает упорядоченность в структуре поверхности и в расстояниях между активными центрами, что вносит значительную ясность в понимание причин избирательности катализаторов и противопоставляется хаотичному распределению активных центров по Г Тейлору. Следует учесть, однако, что все это относится к нормальным и недеформированным решеткам, которые не всегда имеются в реальных катализаторах. При неупорядоченности активной поверхности принцип геометрического подобия не всегда выдерживается, что, может быть, и объясняет до некоторой степени незначительную полезную поверхность катализаторов (не более 5—10%).

Значение геометрического фактора в катализе подтверждается многочисленными работами, как, например, принципом кристаллохимического соответствия Данкова (стр. 143), исследованиями активности сплавов, работами по фазовому составу катализаторов и полиморфизму металлов и т. д.

14. Мультиплетная теория Баландина

А. А. Баландин впервые в своей мультиплетной теории дал точную картину химических реакций на поверхностях, основанную на геометрических представлениях [39]. Согласно мультиплетной теории, активные центры на поверхности катализатора не рассеяны хаотически, а геометрически упорядочены, отображая кристаллическую решетку катализатора. Теория учитывает структурное и энергетическое соответствие между реагентами и решеткой контакта, позволяющее найти длины и энергии связей молекул с катализатором.

Основным принципом мультиплетной теории является возможность наложения молекул на поверхность решетки катализатора. Активные центры должны быть расположены на определенных расстояниях. Если они расположены слишком далеко друг от друга, то молекулы реагентов могут адсорбироваться одним активным центром, испытывая при этом ничтожные деформации, недостаточные для протекания каталитической реакции. Такие одноточечно адсорбированные молекулы или десорбируются неизмененными, или перемещаются с одного активного центра на другой. При расположении двух активных центров (*дуплет*) на соответствующем расстоянии друг от друга их силовые поля притягивают молекулу реагента, которая вследствие этого деформируется и через образование промежуточного активного комплекса перераспределяет связи, в результате чего образуются новые молекулы конечных продуктов.

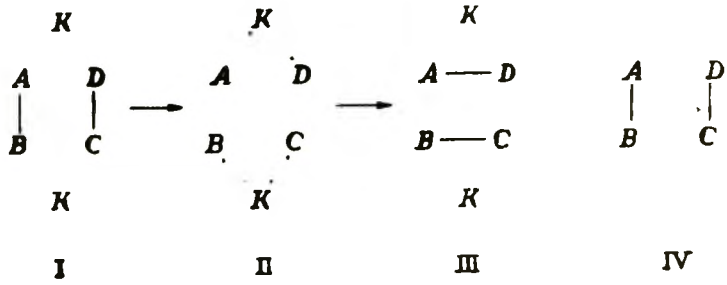
Адсорбция молекул может происходить и на нескольких активных центрах (*триплет*, *квадруплет*, *секстет—мультиплеты*) одновременно, причем если силы притяжения превысят силы сцепления (связи) в молекуле, последние разорвутся. Адсорбированные молекулы с сильно деформированными связями образуют с активными центрами катализатора временно существующий активный комплекс. Для проведения каталитической реакции необходимо, чтобы активный комплекс диссоциировал по другому направлению и образовавшиеся молекулы десорбировались, для чего необходима затрата некоторого количества энергии (энергия десорбции).

Было установлено, что для реакций дегидрирования и гидрирования пригодны лишь те металлы, которые имеют гранецентрированную кубическую или гексагональную решетку с постоянной величиной, находящейся в интервале 2,8 Å (Pd)—2,47 Å (Ni). Поэтому из 37 металлов для гидрирования и дегидрирования пригодны лишь Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir и Os. На поверхности этих металлов активные центры расположены в виде сетки из квадратов или равносторонних треугольников, на которых и происходит адсорбция.

Идея о геометрической упорядоченности активных центров позволяет прежде всего, вероятно, объяснить причины дезактивации и активации катализаторов. В случае поражения некоторых активных

центров ядом расстояния между непораженными активными центрами увеличиваются, нарушается соответствие между размерами связей в реагентах и расстояниями активных центров, в результате чего скорость реакции сильно замедляется или становится равной нулю. Добавки активаторов, наоборот, способствуют созданию дополнительных активных центров или большей геометрической упорядоченности существующих, что облегчает реакцию.

Основанием мультиплетной теории являются *деформация* и *перераспределение связей* в реагирующих молекулах под действием активных центров (кристаллизационные зародыши или точки роста на поверхности катализатора). Реакция между двумя молекулами *AB* и *CD* с образованием конечных молекул *AD* и *BC* под влиянием дуплета из атомов *K* постадийно протекает следующим образом:

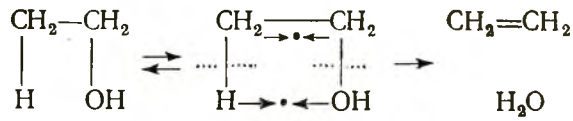


адсорбированные на дуплете молекулы *AB* и *CD* (I) через мультиплетный комплекс (II) ослабляют связи *A*—*B* и *C*—*D*, в результате чего происходит образование новых связей *A*—*D* и *B*—*C* (III). Мультиплетная теория, очень сходная с теорией Поляни [40], в отличие от последней, полагает наличие сильных деформаций, но не полного разрыва связей между молекулами реагентов (что может быть лишь в предельных случаях). В мультиплетных схемах активные центры *K* принято изображать точками (IV).

При помощи мультиплетной теории можно схематически представить механизм некоторых поверхностных реакций на активных центрах. Так как активные центры обладают достаточной энергией, чтобы притянуть к себе два атома адсорбированной молекулы, связи между другими атомами могут ослабнуть и разорваться, в результате образуются новые молекулы. Например, дегидратация этанола

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$$

изображается в виде:

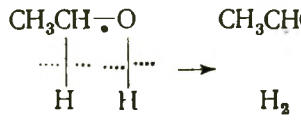


В этих схемах помещают рядом те атомы и группы, которые в результате реакции оказываются соединенными: около соеди-

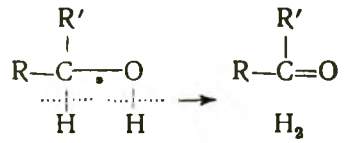
няющихся атомов и групп ставят точки (·), места же разрыва молекул перечеркиваются пунктиром.

Разрыв связей происходит лишь между атомами или группами, непосредственно примыкающими к активным центрам. В результате перераспределения связи как бы поворачиваются, образуя новые соединения. Эти схемы очень наглядно изображают поверхностные реакции. Приведем несколько примеров:

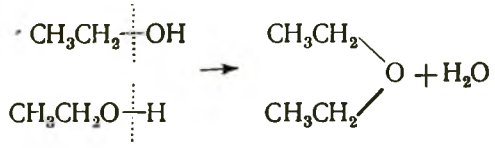
а) $C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$



б) $RCHOHR' \rightarrow RCOR' + H_2$

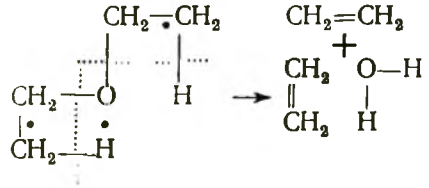


в) $2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$



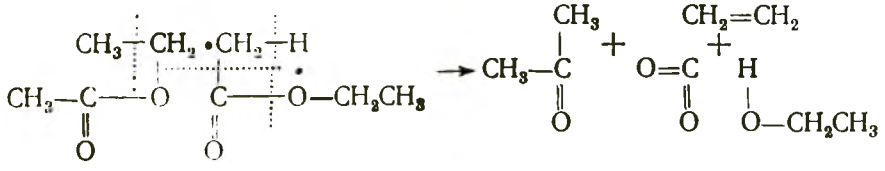
Представленные реакции протекают по дуплетному механизму (два активных центра), но есть и более сложные случаи, например каталитический распад этилового эфира

$(C_2H_5)_2O \rightarrow 2C_2H_4 + H_2O$



или разложение этилацетата:

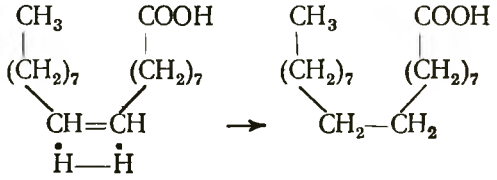
$2CH_3COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COCH_3 + C_2H_5OH + C_2H_4 + CO_2$



Эти реакции протекают по квадруплетному механизму (четыре активных центра). На стр. 259 рассмотрен еще более сложный слу-

чай—секстетный (шесть активных центров) механизм дегидрирования или полного распада шестичленных колец.

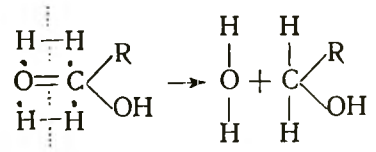
Легкость образования активного комплекса (мультиплетного комплекса) зависит от геометрического соответствия между связями и активными центрами. При помощи этих представлений можно объяснить и избирательность катализаторов. Характерным примером является гидрирование олеиновой кислоты над никелевым катализатором в стеариновую кислоту, а над $CuCrO_4$—в олеиловый спирт. При гидрировании над никелем молекула кислоты адсорбируется дуплетно по C=C-связи, остальные же части молекулы находятся над поверхностью:



При восстановлении над $CuCrO_4$ адсорбция протекает по COOH-группе, и вся остальная цепь находится над поверхностью. Восстановление олеиновой кислоты в олеиловый спирт по реакции

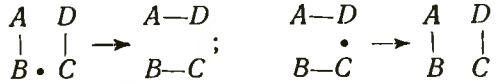
$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow{H} CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2OH + H_2O$$

можно представить по квадруплетному механизму таким образом:



где R—радикал кислоты, направленный вверх от поверхности.

На первый взгляд мультиплетная теория нарушает принцип равновесия, так как прямые и обратные реакции протекают на разных дуплетах:



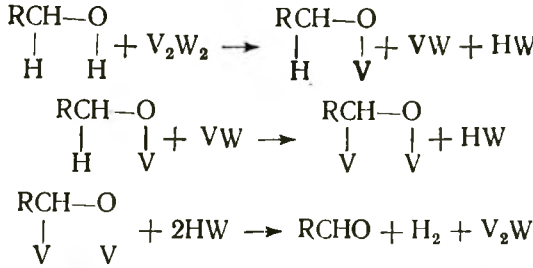
В. А. Ройтер [41] и М. Я. Каган [42] на этом основании даже опровергали мультиплетную теорию. Однако А. А. Баландин позднее объяснил, что схемы прямой и обратной реакций надо рассматривать совокупно на четырех активных центрах следующим образом:



Промежуточный активный комплекс (IV)—один и тот же для прямой и обратной реакции, т. е. нарушения равновесия в мультиплетной теории не наблюдается А. А. Баландин [43] считает, что в каждом активном центре имеются крест-накрест расположенные атомы, на которых и располагается реагирующая молекула.

Теоретические расчеты привели А. А. Баландина [44] к допущению протекания реакций дегидрирования на двух типах активных центров на поверхности: «пики» и «линии». Пики расположены на октаэдрических срезах вершин углов тетраэдров, линии—на границе раздела твердых фаз. Наиболее каталитически активны пики, обладающие наименьшей адсорбционной способностью, линии—наименее каталитически активны и обладают наибольшей адсорбцией (хемосорбцией).

Учитывая участие в реакции дегидрирования обоих типов активных центров, А. А. Баландин для дегидрирования спиртов по дуплетному механизму дает схему [43]:



В этой схеме V—валентности поверхности 1-го рода (пиков), W—валентности поверхности 2-го рода (линий). Реакция проходит через полугидрированное состояние RCH_2OV.

Энергетическая часть мультиплетной теории рассматривает энергии связей (в *ккал/г-мол*) различных органических соединений и энергии связей атомов с металлами. Данные рассчитываются по формуле

$$-E_{AB,\,Ni} \rightarrow Q_{AB} - Q_{A,\,Ni} - Q_{B,\,Ni}$$

Применение значений энергий связей к реакциям гидрогенолиза над никелем позволяет предсказать последовательность разрыва различных связей и получаемые продукты. Большой экспериментальный материал полностью подтверждает правильность таких прогнозов на энергетической базе [44].

Учет структурного и энергетического соответствий, лежащих в основе мультиплетной теории, позволяет близко подойти к важной задаче сознательного подбора катализаторов и прогноза их активности, что является еще одной положительной стороной этой теории.

15. Кристаллохимическая природа активных центров

П. Д. Данков [22] на основании изучения поверхностей и структуры адсорбированных слоев толщиной в одну молекулу или атом приходит к выводу о принципе кристаллохимического соответствия.

Он заключается в том, что при образовании новой твердой фазы на поверхности твердого вещества (катализатора) «элементарные частицы новой фазы кристаллографически закономерно располагаются по отношению к поверхностной решетке». Хемосорбционный процесс можно рассматривать как явление поверхностной однослойной кристаллизации. По мнению П. Д. Данкова, такая кристаллохимическая точка зрения приложима к активным центрам катализаторов. Как уже отмечалось выше, в отличие от пиков Тейлора, П. Д. Данков считает наиболее активными элементами поверхности ненасыщенные элементы ее—впадины— и заполнение их при хемосорбции определяется соответствием конфигураций реагирующих молекул с конфигурацией элементов поверхности и активных мест (*кристаллохимическое соответствие*).

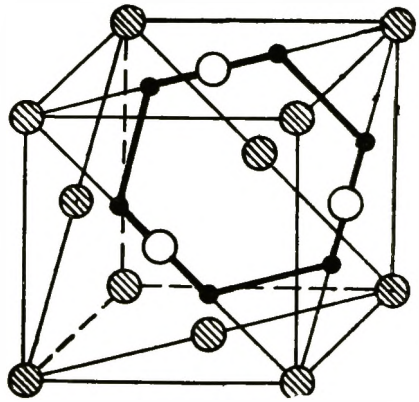


Рис. 29. Адсорбция бензола на кристалле платины.

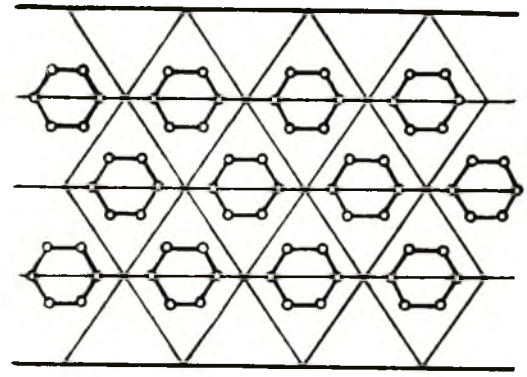


Рис. 30. Расположение адсорбированных бензольных колец на поверхности платины.

Так, например, на недостроенном кристалле платины (гранецентрированный куб) бензольное кольцо адсорбируется, как показано на рис. 29. Активное место (активный центр) такого кристалла представляет собой входящий трехгранный угол, ограниченный центрами атомов платины (заштрихованные кружки). Вакантные места отмечены светлыми кружками (места, не заполненные при образовании поверхности катализаторов). На таких вакантных местах как на наиболее активных и хемосорбируются три пары атомов углерода, составляющих бензольное кольцо. На рис. 30 изображено расположение бензольных колец на поверхности платины. Эта схема показывает кристаллохимическое соответствие, так как плоская решетка из бензольных колец по конфигурации и размерам сходна с плоскими решетками кристаллического бензола и представляет двумерный однослойный кристалл.

Аналогично можно изобразить схематически и гидрирование двойных связей этилена.

Модель П. Д. Данкова отличается от моделей мультиплетной теории тем, что она учитывает воздействие на каждую пару атомов углерода группы частиц, вместо влияния одиночных атомов.

16. Основы теории каталитически активных ансамблей Кобозева

Каталитические реакции разделяются на три основные группы: реакции гомогенного, гетерогенного и микрогетерогенного катализа. Н. И. Кобозев считает, что современные каталитические теории вообще бессильны объединить эти три группы общим механизмом, так как они неверно трактуют природу активных центров и их строение. Главным препятствием к обобщению каталитических процессов является принимаемая всеми концепция кристаллической природы активных центров при гетерогенном катализе, что и пресекает пути перехода к гомогенным и ферментативным реакциям.

Установлено, что в случае гетерогенного катализа твердые контакты участвуют в реакции не всей своей поверхностью, а лишь очень небольшой долей каких-то особо активных поверхностных образований (активные центры, или активные места), которые действуют на огромном «фоне» неактивной кристаллической массы катализатора. Н. И. Кобозев отмечает, что для некоторых катализаторов активная поверхность составляет лишь 0,05% от всей поверхности. Такие активные центры не являются, как это принято считать, кристаллическими образованиями, а состоят из очень небольшого числа отдельных атомов (1—4), образующих *активный ансамбль*.

Таким образом, местом каталитической активности является не кристаллическая, а аморфная фаза, первая же является лишь носителем. Кристаллическая фаза представляет ячеистую, или мозаичную, структуру—агрегат из замкнутых ячеек («области миграции»), окруженных энергетическими и геометрическими барьерами, непреодолимыми для поверхностных атомов, и остающихся изолированными. Если на такую мозаичную поверхность наносить атомы, то они распределятся по законам теории вероятности, как дробинки, высыпанные на шахматную доску Попадая в области миграции, имеющие вид энергетических ям или воронок, атомы собираются на дне последних, т. е. в месте с наибольшим адсорбционным потенциалом, образуя ансамбли (рис. 31).

Представление об ячеистой, или мозаичной, поверхности базируется на современных представлениях о строении кристаллов. Еще в 1914 г. было показано и подтверждено дальнейшими работами, что кристаллы представляют мозаику из блоков с линейными размерами в 10^{-4}—10^{-6} *см*. Следствием объемной мозаики является представление и о поверхностной мозаике, примерно с теми же размерами. Рельеф поверхности катализатора или кристалла показан на рис. 32, где приведены энергетические (*а*) и геометрические (*б*) барьеры и энергетические ямы (*в*). Таким образом, предположение Н. И. Кобозева о наличии замкнутых областей миграции атомов является реальным фактом. Любая энергетическая или геометрическая неоднородность поверхности приводит к ограничению латеральных смещений атомов и препятствует скучиванию их в крупные агре-

гаты. Образующиеся атомные ансамбли строго определенного состава являются активными центрами на кристаллическом неактивном носителе.

Исследование влияния разведения слоя активного вещества на инертном носителе показало, что со степенью разведения удельная активность катализатора растет и при больших, но строго определен-

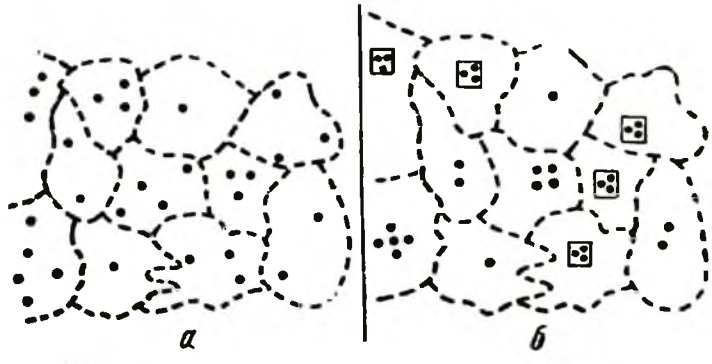


Рис. 31. Ансамбли Кобозева:
а—расположение активных атомов на мозаичной поверхности носителя в ячейках; *б*—ассоциация активных атомов в ансамбли и активные ансамбли (□).

ных разведениях проходит через максимум активности, что, по Н. И. Кобозеву, представляет общее и типичное явление, подтверждающее правильность теории ансамблей [45]. Экспериментально было найдено, что при очень малых концентрациях нанесения атомов

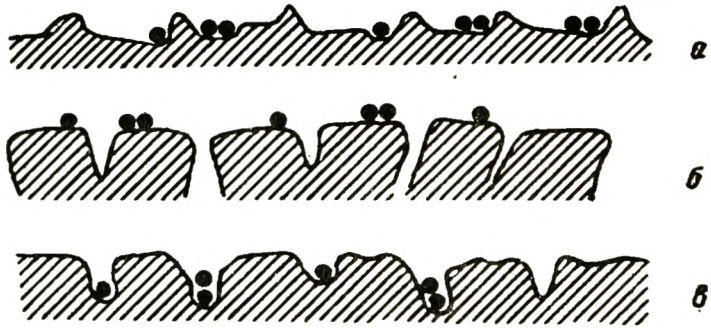


Рис. 32. Рельеф поверхности катализатора:
а—энергетические барьеры; *б*—геометрические барьеры; *в*—энергетические ямы.

различных металлов— *предкристаллическое состояние* (см. ниже)— образуются максимально активные катализаторы; можно рассчитать распределение частиц по областям миграции и число атомов в n-атомных ансамблях чисто математическим путем.

Для разрешения задачи распределения частиц по теории вероятности Н. И. Кобозев применил известную формулу Смолуховского

для нахождения в некоторой области n-частиц из среднего числа ν:

$$W_n = \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}$$

Это уравнение справедливо для любого сколь угодно малого числа частиц (до $n=0$) при условии очень большого числа ячеек (число областей миграции в 1 *г-мол* носителя $0{,}2 \cdot 10^{21}$—$15{,}6 \cdot 10^{21}$).

Заполнение ячеек данным числом атомов катализатора при среднем заполнении поверхности этими атомами, равном α, вычисляется из уравнения

$$Z_n = Z_0 \frac{(p\alpha)^n}{n!} e^{-p\alpha}$$

где Z_n—число ячеек, заполненное частицами катализатора из общего числа Z_0 ячеек, α—заполнение поверхности, p—средний размер ячейки.

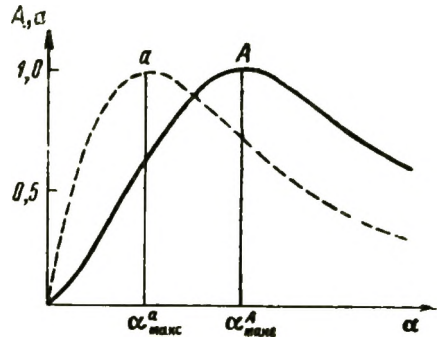


Рис. 33. Теоретические кривые зависимости общей и удельной активности от степени заполнения поверхности активным веществом при $n \geqslant 2$ (n—число частиц).

Зависимость между общей A и удельной a активностью[1] от степени заполнения поверхности активным веществом представляется графически в виде прямых или кривых различной формы, из которых наиболее интересную и важную роль играют кривые, отвечающие активностям ансамбля определенного состава (n-атомов) (рис. 33). В этом случае общая и удельная активности проходят через максимумы при заполнениях $\alpha^A_{макс}$ и $\alpha^a_{макс}$, находимые решением функций A и a на экстремум (объединение максимума и минимума функций) по уравнениям:

$$\alpha^A_{макс} = \frac{n}{p}; \qquad \alpha^a_{макс} = \frac{n-1}{p}$$

Эти соотношения, как указывает Н. И. Кобозев, позволяют легко определять число атомов n в активном ансамбле и величину области миграции:

$$n = \frac{\alpha^A_{макс}}{\alpha^A_{макс} - \alpha^a_{макс}}; \qquad p = \frac{1}{\alpha^A_{макс} - \alpha^a_{макс}}$$

[1] Общая активность $A = r\alpha$ равна произведению активности одного ансамбля на число заполненных ячеек. Активность одного ансамбля $r = \frac{A}{\alpha}$ представляет собой активность катализатора, отнесенную к степени заполнения.

Характер кривых удельной каталитической активности адсорбционного слоя дает указание на число атомов в ансамбле: если кривая имеет максимум, то наблюдается наличие полиатомного ансамбля, а монотонное спадение кривой указывает на наличие одноатомного ансамбля. Для примера на рис. 34 приведены кривые общей и удельной активности железного катализатора на Al_2O_3, полученного нанесением $Fe(CO)_5$ на алюмогель. Общая и удельная активности дают два максимума, соответствующих заполнениям 0,003 и 0,002, что отвечает ансамблю из трех атомов железа, т. е. железному триплету. Нанесение на другие носители не отражается на активности металлических ансамблей, так как, по Н. И. Кобозеву, кристаллическая фаза совершенно каталитически инертна.

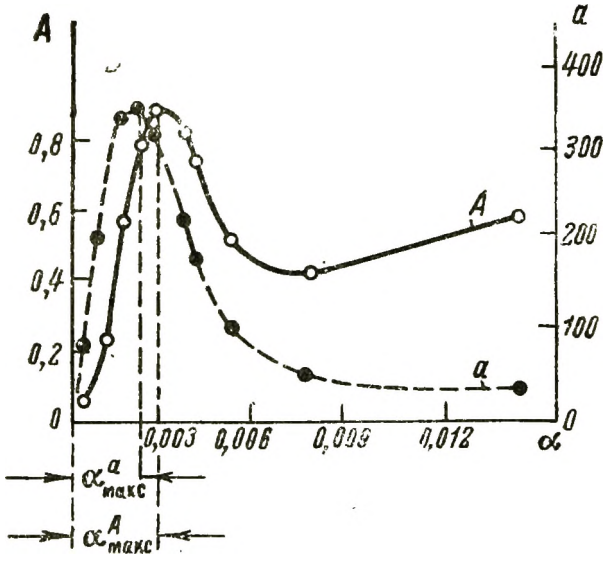


Рис. 34. Кривые общей и удельной активности при синтезе аммиака.
Катализатор Fe/Al_2O_3. Активный ансамбль $[Fe_3]/Al_2O_3$.

Исследование других катализаторов показало, что при гидрировании такие металлы, как Pt и Pd, образуют активные Pt_2- и Pd_2-ансамбли, никель—неопределенный Ni_x-ансамбль, при окислительно-восстановительных процессах — основной ансамбль Pt_1 и побочные Pt_4, Pt_5, Pt_6 и Pt_7 и т. д. Вообще наиболее часты ансамбли двухатомные, что как будто сближает такие активные центры в представлениях Н. И. Кобозева с кристаллическими дуплетами Баландина.

Однако мультиплетная теория считает активные центры образованиями кристаллической природы и придерживается принципов структурного и энергетического соответствия между строением молекул реагентов и решеткой катализатора. Теория ансамблей Кобозева полностью отрицает активность кристаллической фазы и кристаллическое строение активных центров, а также критикует жесткое доминирование принципа «структурного соответствия в гетерогенном катализе», так как строение ансамблей определяется не структурными, а скорее энергетическими факторами. Н. И. Кобозев считает также, что активные центры (ансамбли) не являются элементами кристаллической решетки катализатора, их можно отделить от кристаллической фазы и создать искусственно на подходящем носителе, что будто бы в десятках случаев уже осуществлено.

По представлениям Н. И. Кобозева и его сотрудников активирование частиц катализатора для проведения реакций имеет два источ-

ника: 1) взаимодействие ионов или атомов с частицами носителя—адсорбция, 2) взаимодействие частиц катализатора—образование активного ансамбля. Эти источники могут проявляться независимо друг от друга. Активность катализатора может значительно увеличиваться от присоединения больших и термодинамически неуравновешенных масс, что названо *аггавацией*. *Принцип аггавации* состоит в том, что фактором, повышающим каталитическую активность при данном строении активной группы, является общее усложнение молекулы катализаторов (увеличение молекулярного веса). Эффект аггавации имеет энергетическую природу. Теория аггавационного эффекта в настоящее время разработана Н. И. Кобозевым и О. М. Полторак [45]. Они считают, что каталитическая активность растет экспоненциально с увеличением молекулярного веса катализатора

$$a_M = a_0 e^{\beta M}$$

где a_M—активность катализатора с молекулярным весом M, a_0—принятая за единицу сравнения активность катализатора с той же активной группой, но наименьшего молекулярного веса.

Соответственно для ряда катализаторов

$$K_M = K_0 e^{\beta M}$$

где K_M и K_0 —соответствующие константы скоростей.

Авторы считают, что катализаторы способны относительно длительное время сохранять полученную ими энергию возбуждения (теплового, светового и т. д.), причем вероятность такого возбуждения растет с усложнением системы, с увеличением молекулярного веса. Катализатор воспринимает также часть энергии реакции, что позволяет в результате возбуждения снизить энергию активации процесса. Катализатор является как бы «энергетической ловушкой», в которой энергия химического процесса некоторое время задерживается от рассеяния, чем облегчается переход через энергетический барьер Таким путем делается попытка объяснения «сверхактивности» ферментов, состоящих из комбинации активной группы с носителем. Эффект аггавации—проявление особых свойств вещества в термодинамически неравновесном состоянии (ср. теорию пересыщения, стр. 144)—является, по Н. И. Кобозеву и О. М. Полторак, катализом энергетически возбужденными структурами. Теория аггавации требует для своего признания дальнейших экспериментальных подтверждений.

Теория активных ансамблей Кобозева принципиально очень интересна, смела и оригинальна, но тем не менее вызывает ряд веских возражений со стороны многих исследователей.

Прежде всего, теория ансамблей противоречит новейшим работам по выяснению соотношения *активность—дисперсность*. Было принято считать, что активность катализатора и его дисперсность находятся в прямой зависимости: чем дисперснее твердое тело, тем

больше его удельная поверхность, поверхностная энергия и, следовательно, каталитическая активность. Это нашло яркое отражение в теории активных ансамблей Кобозева, считающего, как уже указано выше, что носителем активности является не кристалл, а отдельные атомы на его поверхности (аморфная фаза).

В последнее время, однако, получен ряд неопровержимых фактов, свидетельствующих о нелинейной зависимости между изменением активности и дисперсности. П. Д. Данков [47] высказал сперва предположение о возможности существования максимума химической активности при некоторых определенных размерах кристаллов, после чего с дальнейшим увеличением дисперсности и уменьшением величины кристаллов активность должна падать. П. Д. Данков и А. А. Кочетков [48] доказали экспериментально, на примере разложения H_2O_2 и гидрирования C_2H_4 над Pt, что существует острый максимум активности при линейных размерах кристаллов в 50 Å. При 20 Å активность катализатора падает до нуля. Эти результаты, показавшиеся парадоксальными, были полностью подтверждены А. М. Рубинштейном [49]. Для катализаторов Ni/Al_2O_3 на примерах различных органических реакций было установлено, что во всех случаях максимум активности наблюдался при одной и той же оптимальной дисперсности ~80 Å, что видно на рис. 35. Такая же закономерность в соотношении активность—дисперсность была проверена для MnO на примерах получения этилена из этанола: оптимальная дисперсность составляет ~20 Å. Эти исследования советских ученых были затем подтверждены зарубежными исследователями для разных катализаторов, включая и технические.

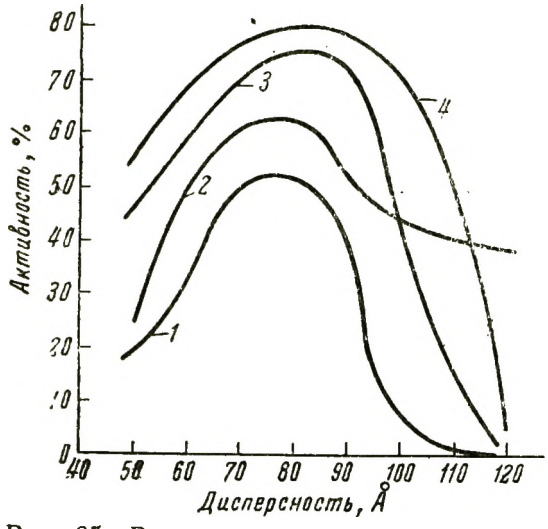


Рис. 35. Влияние степени дисперсности катализаторов на их активность (по А. М. Рубинштейну).
Дегидрирование на никель-алюминиевом катализаторе:
1—C_6H_6 при 320°; *2*—HCOOH при 200°; *3*—*изо*-$C_6H_{11}OH$ при 240°; *4*—*изо*-$C_6H_{11}OH$ при 260°.

Для теоретического обоснования полученных результатов А. М. Рубинштейн предполагает, что фактором влияния дисперсности на активность является пористость, обусловливаемая размерами кристаллов при их упаковке. До некоторой предельной дисперсности кристаллического вещества увеличение поверхности и числа микропор сказывается положительно. Вблизи оптимума дисперсности активность растет особенно быстро, так как микропоры

по своим размерам обеспечивают проникновение в них молекул реагентов. Далее, по мере достижения дальнейшей дисперсности, микропоры становятся уже недоступными для реагентов и потому активность катализаторов прогрессивно падает.

Отсюда можно сделать практически важный вывод: главной причиной влияния дисперсности на активность является образование максимально эффективной поверхности при определенных размерах кристаллов катализатора, что является критерием для получения эффективных технических катализаторов. Эти работы убедительно доказывают активность кристаллической фазы, а не отдельных атомов, как считает Н. И. Кобозев. Г К. Боресков пишет, что нет никаких оснований считать кристаллическое вещество лишенным каталитической активности [25]. С. Л. Киперман и М. И. Темкин [50] проверили работы Н. И. Кобозева о высокой каталитической активности очень разбавленных слоев железа на угле и нашли, что железо находится всегда не в виде атомов, а в виде кристаллов, т. е. основные положения теории ансамблей становятся сомнительными.

В. С. Чесалова [51] доказала рентгенографически, что платина даже при 0,5 и 0,2% разведении имеет кристаллическую структуру, вопреки утверждениям Н. И. Кобозева, что при 5,14% платина находится в рентгеноаморфном состоянии. В. А. Ройтер [52] указывает на непризнание многими теории ансамблей. Хотя эта теория существует свыше 15 лет, но ее физические основы мало аргументированы, никаких практических выводов не сделано и не дано ни одного практически ценного катализатора. Катализаторы Кобозева вообще не могут иметь применения из-за своей очень малой производительности. Несмотря на утверждения Н. И. Кобозева и его сотрудников о высокой активности ансамблей, о каталитической неактивности кристаллической фазы, все реальные катализаторы, применяемые в исследовательских работах и в промышленности, имеют в большинстве случаев кристаллическую структуру и прекрасно проводят многочисленные заводские процессы. Поэтому необходима объективная проверка правильности и ценности теории ансамблей.

17. Дефекты и деформации кристаллических решеток

Теория Лэнгмюра рассматривала случаи адсорбции и катализа в мономолекулярном слое на однородных поверхностях, не учитывая детально взаимодействия между адсорбированными частицами. Эта теория, благодаря простоте и наглядности, пользовалась в свое время признанием и явилась значительным этапом в развитии теории катализа. Однако для активных адсорбентов и катализаторов она является недостаточной, так как в кинетике гетерогенных процессов встречаются сильные отклонения от уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра, которые казались необъяснимыми. Из возможных путей правильного направления теории катализа особо плодотворной

оказалась концепция неоднородности поверхностей, что привело к новым представлениям.

Исследование строения кристаллов и их решеток оказалось очень плодотворным. Установлено, что идеальные кристаллы характеризуются упорядоченным размещением атомов или ионов в трехмерной кристаллической решетке с минимумом потенциальной энергии. Чаще всего кристаллы имеют нарушения в размещении атомов или ионов, что названо *дефектами*. Впервые это научно обосновано работами В. Шоттки и Ц. Вагнера [53]. Впоследствии было установлено два основных типа таких дефектов, названных именами ученых, открывших их существование:

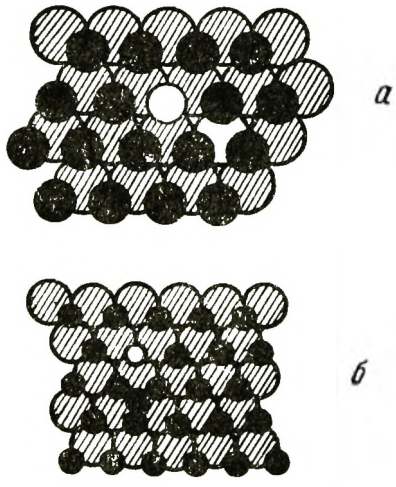


Рис. 36. Структурные дефекты кристалла:
а—по Шоттки; *б*—по Френкелю.

1) дефекты Шоттки—незанятые узлы решетки, или «вакантные места» (рис. 36,*а*);

2) дефекты Френкеля—смещение атомов кристаллической решетки (рис. 36,*б*).

Дефекты Шоттки встречаются чаще. Вообще всякие дефекты в структуре кристаллической решетки приводят к увеличению потенциальной энергии ее, что представляет особый интерес для теоретического гетерогенного катализа. В развитие этого вопроса на основе теории полупроводников большой вклад внесен С. З. Рогинским и Ф. Ф Волькенштейном.

В настоящее время твердые катализаторы рассматриваются как вещества с резко неоднородной поверхностью, небольшая часть которой и выполняет все каталитические функции. Поверхность активного вещества по С. З. Рогинскому представляет собой набор участков с различной каталитической активностью, разными значениями коэффициентов адсорбции, теплот адсорбции и теплот активации, что сильно усложняет картину.

Новые исследования поверхностей и кристаллов установили, что, кроме обычной топографии поверхности—трещин, выступов, впадин, пустот и др. (*макродефекты*),—имеются нарушения в структуре кристаллической решетки, которые названы *микродефектами* кристаллической решетки; этот вопрос подробно изучен Ф. Ф. Волькенштейном [54]. Он различает следующие дефекты кристаллов: микротрещины, включения посторонних соединений и т. д., отличая их от дефектов самой решетки, влияющих на ее устойчивость и упорядоченность.

Основные типы таких дефектов, по Ф. Ф. Волькенштейну, приведены на рис. 37 *Механические дефекты* представляют собой отсутствие отдельных атомов в решетке или, наоборот, присутствие

лишних атомов в междуузлиях. *Электрические дефекты* характерны аномальным зарядом некоторых ионов в ионных решетках, и, наконец, *химические дефекты*—присутствием в узлах или междуузлиях решетки посторонних атомов. В результате наличия значительного числа дефектов решетки получаются деформированными. Такое суммарное действие дефектов представляет «беспорядок внутри кристалла», с которым связаны явления адсорбции и катализа. Микродефекты в решетке могут быть подвижными при наличии некоторой

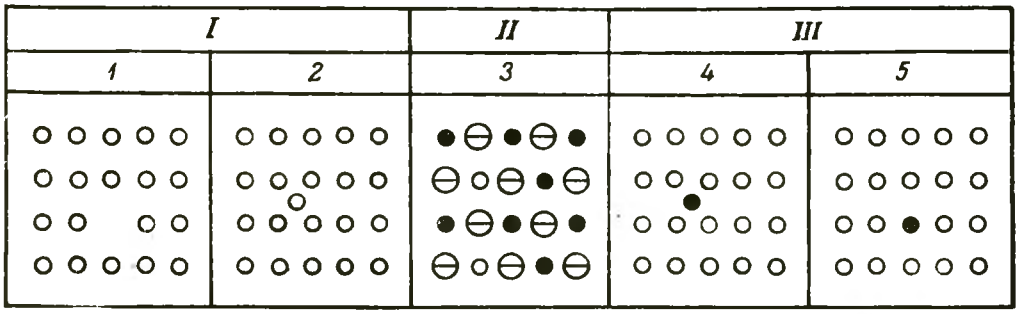


Рис. 37. Основные типы микродефектов (по Ф. Ф. Волькенштейну).
I. Механические дефекты: *1*—пустой узел; *2*—собственный атом в междуузлии.
II. Электрические дефекты: *3*—ионы с аномальным зарядом.
III. Химические дефекты: *4*—чужеродный атом в междуузлии; *5*—чужеродный атом в узле.

энергии активации и мигрировать в зависимости от своей природы (физические дефекты менее устойчивы, чем химические), структуры решетки и направления миграции.

Роль дефектов в генезисе и поведении катализатора очень велика. При получении катализаторов дефекты возникают из-за неравновесного положения атомов и ионов, и по некоторым предположениям они и определяют активность. Деформации кристаллических решеток всегда возникают при адсорбции посторонних веществ или при быстрой кристаллизации. Такие деформации близки к пересыщенным системам Рогинского и являются причиной повышенной свободной энергии. Неравновесные состояния, полученные в результате суммирования дефектов и деформаций, имеют тенденцию к упорядочению решеток при рекристаллизациях и спекании поверхностей.

С точки зрения физики и химии дефектов важны закономерности, обнаруженные при сопоставлении активности и структуры сплавов. В обычных сплавах, являющихся твердыми растворами, различные атомы располагаются неупорядоченно в узлах решеток и лишь в отдельных случаях наблюдаются «сверхструктуры», т. е. вполне правильные решетки. При упорядочении деформированных решеток атомы одного металла занимают одни узлы решетки, другие же атомы—узлы, остающиеся свободными. Упорядочения протекают лишь при температурах, ниже критической, так как выше послед-

ней, благодаря нарастающей подвижности атомов, наблюдается переход в неупорядоченное состояние.

Значительное число работ, проведенных по определению каталитической активности различных сплавов, показывает, однако, что каталитическая активность иногда повышается со степенью упорядоченности. Так, например, скелетные катализаторы типа никеля Ренея или Бага долго принимались за «дырявую решетку» с незаполненными Al-узлами, так как алюминий удаляется из сплава при обработке щелочью, т. е. они имели неупорядоченную, деформированную решетку. Однако теперь установлено, что при выщелачивании алюминия остаточная никелевая решетка сжимается до обычной, не имеющей больших механических дефектов. Исследование скоростей гидрирования этилена над медно-никелевыми сплавами показало, что сама медь и богатые ею сплавы сравнительно малоактивны, никель и богатые им сплавы—высокоактивны.

Различные другие сплавы с медью позволили установить, что активность во всех случаях нарастает с уменьшением содержания меди и со степенью упорядоченности структур. Эти наблюдения позволяют сделать вывод о роли геометрического фактора в катализе (стр. 137). Однако к такому выводу надо относиться с осторожностью, так как в ряде случаев активность, наоборот, растет с увеличением числа дефектов и деформаций решетки, т. е. с увеличением неупорядоченности структуры. Это указывает на сложность вопроса о специфичности геометрического фактора для разных катализаторов и их типов.

Необходимо отметить, что изучение отдельных катализаторов, сплавов, деформаций и дефектов решеток, принципа кристаллохимического подобия (стр. 144) и т. д. не оставляет сомнения о влиянии расстояний на активность катализаторов, подтверждая важность геометрического фактора.

Изменения в активности катализаторов во многом зависят от пространственных параметров и разных дефектов кристаллических решеток. Эти зависимости подтверждаются данными фазового рентгеноскопического анализа, основанного на определении структур металлов или окислов, образующихся при разных температурах и в разных условиях. Например, обычный α-никель, кристаллизующийся в кубической форме, при 170° в атмосфере CO переходит в гексагональный β-никель, более активный для синтеза углеводородов. Аналогично идет превращение α-Co в β-Co при 600°

Классическим примером является полиморфизм Al_2O_3, которому посвящена обширная литература. Особенно подробно изучен вопрос о гидратных его формах Г С. Ждановым, В. П. Котовым и Г Д. Любарским [55]. По их данным существуют только гидроокиси $Al_2O_3 \cdot Al(OH)_3$ и AlOOH. Первая из них образует α-$Al(OH)_3$—байерит и γ-$Al(OH)_3$—гидраргирит. AlOOH образует структурно близкие формы γ-AlOOH—бомит и α-AlOOH—диаспор, которые при дальнейшей ангидризации переходят в α-Al_2O_3—корунд и куби-

ческую γ-Al_2O_3 (из всех гидроокисей, кроме диаспора). Из этих форм наиболее активна γ-Al_2O_3, стабильная до 900° Выше 1000° кубическая γ-Al_2O_3 необратимо переходит в гексагональную и совершенно каталитически неактивную α-Al_2O_3. Такие же переходы кристаллических форм дают и многие другие окислы—хрома, титана, ванадия, железа и др. Полиморфизм играет важную, но еще не достаточно выясненную роль в катализе и от него частично зависит избирательность катализаторов.

18. Теория каталитических процессов на неоднородных поверхностях

Трудами главным образом советских исследователей установлено, что твердые вещества имеют очень неоднородные поверхности с многочисленными участками, сильно различающимися значениями адсорбционных и кинетических коэффициентов. С. З. Рогинский [56] сделал попытку создать статистическую модель процессов на твердой поверхности «...на основе анализа идеализированной модели поверхности с очень широким и непрерывным набором отправных энергетических величин и с плавными функциями распределения» [57]. Исходя из экспериментальных доказательств неоднородности строения реальных твердых веществ, неупорядоченности поверхности, наличия активных участков и возможности перераспределения поверхности путем поверхностного «ползания» или миграции, С. З. Рогинский считает, что эти сложные явления оказывают непосредственное влияние на силовое поле и физические свойства поверхностей. На неоднородных поверхностях величины теплот адсорбции Q и энергий активации E зависят от того, на каких участках поверхности протекает процесс.

С. З. Рогинским и другими разработаны упрощенные методы анализа процессов на неоднородных поверхностях, что позволило развить теорию каталитических процессов и объяснить многие непонятные явления.

Если через $d\Phi$ обозначить долю суммарной поверхности, характеризующейся значениями свойства z, лежащими в интервале от z до $(z+dz)$, то отношение $\frac{d\Phi}{dz}=\rho(\Phi)$ можно считать мерой распространенности определенных значений z на поверхности. Величина $\rho(z)$ названа функцией распределения (в статистике—плотность вероятности). Такие обозначения применимы и к участкам z_1, z_2, z_3... Если через $n(z)$ обозначить число участков со значениями z, меньшими чем z_1, то доля таких участков

$$\Phi(z_1)=\frac{n(z)}{N}$$

где N—полное число всех участков на поверхности, $\Phi(z)$—интегральная функция распределения их для характеристики статистики поверхности.

Применяется и более обычная дифференциальная функция распределения $\rho(z)$:

$$\varphi(z) = \frac{d\Phi(z)}{dz}$$

Для статистической характеристики неоднородных поверхностей необходимо знать $\rho(z)$ или функцию распределения участков по значениям z и законы изменения z и $\rho(z)$ в условиях изучаемого процесса. В основу статистического анализа положено распределение по величинам свободной энергии из основных термодинамических уравнений

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

в которых ΔF и ΔG—свободные энергии, ΔU—изменение внутренней энергии, что эквивалентно ΔH—изменению теплосодержания, ΔS—изменение энтропии.

Для статистических расчетов распределения по ΔH и ΔU эквивалентны тепловым эффектам адсорбции Q_A или десорбции Q_D при расчетах равновесий, а при кинетических расчетах—энергии активации E. Эти величины являются основными для теории неоднородных поверхностей, так как тепловые эффекты определяют относительную степень заполнения при адсорбции и константу равновесия при химической реакции. Относительные величины энергии активации определяют константы скорости адсорбции, десорбции и каталитических реакций. Сложные математические расчеты различных случаев равновесий и кинетики процессов на неоднородных поверхностях здесь не приводятся. Желающие могут ознакомиться с ними подробнее в монографии С. З. Рогинского [57].

Типы распределений Q и E могут быть очень разнообразны в зависимости от условий подготовки поверхности (генезис), от условий работы и др.; поэтому С. З. Рогинский вводит термин «широко неоднородные поверхности», указывая, что вопрос широких распределений еще таит много неясностей, к которым можно отнести связь статистики с промотированием, модифицированием, пересыщением, размерностью активных зон и т. д.

Процесс, протекающий на неоднородной поверхности, является результатом суммирования отдельных независимых процессов, происходящих на различных участках, причем можно считать, что группы тождественных участков подчиняются уравнению изотермы Лэнгмюра—Френкеля

$$\Phi_c = \frac{ac}{1 + ac}$$

где Φ_c—доля занятой поверхности при равновесной концентрации c, a—адсорбционный коэффициент.

Если представить, что поверхность состоит из n различных участков с обратными значениями b адсорбционного коэффициента $(b=\frac{1}{a})$, то для каждого из таких участков приложима изотерма

$$\theta_m = \frac{\frac{c}{b_m}}{1+\frac{c}{b_m}} = \frac{c}{c+b_m}$$

где θ_m—доля занятой поверхности на участке m.

Суммарная занятая доля всей поверхности

$$\Phi = \sum_{m=1}^{\omega} \frac{r_m c}{c+b_m}$$

где ω—скорость адсорбции на участках, r_m—относительная величина поверхности участка с коэффициентом адсорбции b.

Если число таких участков велико, то можно принять, что b представляет непрерывный ряд значений от $b_{\text{мин}}$ до $b_{\text{макс}}$, и всю сумму можно представить интегралом

$$\Phi = \int_{b_{\text{мин}}}^{b_{\text{макс}}} \frac{c}{c+b} \cdot \rho(b) db = \int_{b_{\text{мин}}}^{b_{\text{макс}}} \theta(b)\, \rho(b)\, db$$

в котором $\rho(b)$—функция распределения поверхности (или плотность распределения) по значениям b.

Эту же функцию $\rho(b)$ можно представить как производную

$$\rho(b) = \frac{dS(b)}{db}$$

где $S(b)$—доля поверхности, в пределах которой коэффициент адсорбции принимает значение от 0 до b, или иначе, $\rho(b)$ равно доле поверхности, лежащей в пределах от b до $(b+db)$, т. е. выражает удельный вес участков с данными значениями b по отношению ко всей поверхности. Вычислив приведенный интеграл, можно найти соответствующую закономерность данной неоднородной поверхности, но гораздо труднее определить функцию распределения вследствие очень большого разнообразия значений Q и E.

Для адсорбционных равновесий большое значение имеет функция распределения по теплотам адсорбции Q. Вопрос усложняется тем, что для неоднородных поверхностей изотермы адсорбции не подчиняются закону изотермы Лэнгмюра, но представляют при разных $\rho(E)$ (функции распределения E) параболические логарифмические формы. Дополнительной сложностью является: 1) необходимость учета отталкивания адсорбированных молекул, что особо

сказывается с ростом заполнения и 2) перераспределение адсорбированных молекул или «плоское ползание» по поверхности путем десорбции с последующей вторичной адсорбцией, что характерно, по С. З. Рогинскому, лишь для широко неоднородных поверхностей.

Для нахождения функций распределения теплоты адсорбции $\rho(Q)$ существует несколько математических методов. Дифференциальная $\rho(Q)$ и интегральная $I(Q)$ функции распределения могут быть выражены следующим образом

$$\rho(Q) = -\frac{d\Phi(p)}{RTd\ln p}$$

$$I(Q) = \int_{Q_{\text{мин}}}^{Q_{\text{макс}}} \rho(Q)\, d(Q) \approx \Phi(-RT\ln p)_T$$

где $\Phi(p)$—изотерма адсорбции, p—давление.

Для кинетики существенным является распределение по величине энергии активации E, что задается некоторой функцией

$$\rho(E) = \frac{d\Phi}{dE}$$

причем процесс на разных участках протекает совершенно независимо от констант скоростей

$$k_i = k_{0,i} e^{-\frac{E_i}{RT}}$$

где k_i и E_i—константа скорости и энергия активации на участке.

Коэффициент $k_{0,i}$ включает энтропийную экспоненту $e^{\frac{\Delta S_i}{k}}$ переходного состояния Заполнение участков с разными E начинается от самых меньших значений E, причем дальнейшее заполнение протекает пропорционально температуре (активированная адсорбция). Дифференциальная функция распределения $\rho(E)$ вычисляется из выражения:

$$\rho(E) = \frac{d\Phi(T)}{c\,dT}$$

Скорость процесса на неоднородной поверхности можно вычислить следующим путем. Скорость процесса, протекающего без самоотравления (блокировки поверхности), для участков с энергией активации E_i составляет W_i и определяется из выражения

$$W_i = k_i \rho_i p = k_{0,i} \rho_i p e^{-\frac{E_i}{RT}}$$

где k_i и $\rho_i p$—значения константы скорости и функции распределения для участков с E_i.

Для всей поверхности скорость W выражается интегралом:

$$W = \int_{E_{мин}}^{E_{макс}} W_i \, dE = \int_{E_{мин}}^{E_{макс}} k_{0,i} e^{-\frac{E_i}{RT}} \rho(E) \, dE$$

Если принять, что значения $k_{0,i}$ для всех участков одинаковы, скорость составляет:

$$W = k_{0,i} \int_{E_{мин}}^{E_{макс}} e^{-\frac{E}{RT}} \rho(E) \, dE$$

Для определения скоростей реакций на неоднородных поверхностях очень полезным оказался *метод контролирующей полосы*, введенный С. З. Рогинским. Скорость реакции на неоднородной поверхности с широким и плавным распределением участков со значением E практически равна скорости реакции на узкой группе участков со значениями E, близкими к значению, отвечающему максимуму скорости при данных условиях. Эту группу участков на рис. 38 можно изобразить узкой вертикальной контролирующей полосой, положение которой на оси E и занимаемая ею площадь определяют скорость реакции на всей поверхности. Контролирующая полоса по мере роста E и степени заполнения передвигается, что дает возможность представить функцию распределения графически.

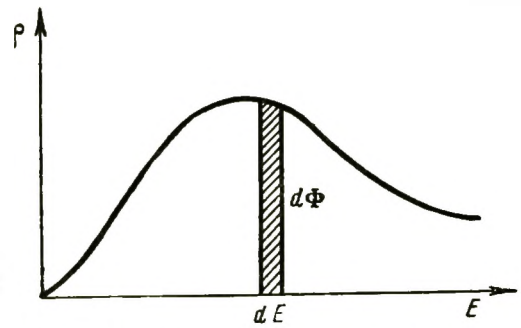


Рис. 38. Функция распределения $\rho(r)$. Заштрихована контролируемая полоса площадью $d\Phi$.

19. Электронные теории в катализе

Значительный интерес представляют попытки интерпретации каталитических явлений с помощью электронных представлений. Металлы, являющиеся катализаторами, имеют тенденцию к отдаче электронов. Металлическая структура содержит одновременно нейтральные и ионизированные атомы и свободные электроны, обусловливающие электропроводность металлов. Пространственная решетка металлов представляет решетку из нейтральных атомов и положительных ионов, погруженную в атмосферу электронного газа. Окислы металлов, часто применяемые как катализаторы, представляют собой структуры из O^- и Me^+, поэтому связи в окислах являются ионными. Обычно при нормальной температуре они проводят

ток слабо, и с повышением температуры электропроводность окислов растет. Таким образом, окислы металлов представляют собой *полупроводники* с ионной, а иногда и электронной проводимостью.

Электрические свойства катализаторов из металлов или окислов бесспорно должны оказывать влияние на ковалентные или электровалентные связи ориентированных или адсорбированных молекул, вызывая деформации их, приводящие к перестройке связей и образованию новых продуктов. Мысль о том, что свободные электроны металла являются причиной каталитической активности, была высказана Л. В. Писаржевским с сотрудниками [58]. Так, например, реакцию $2H_2+O_2$ над платиной они объясняли тем, что с поверхности последней вырывается поток электронов, выталкивающий электроны из водорода и превращающий их в свободные протоны. Вытолкнутые электроны образуют с О анионы O'' которые сочетаются с платиной в $(Pt^{\cdot\cdot}O_2)''$ Это соединение легко превращается в поверхностный комплекс, в котором ион O'' соединяется с $2H^{\bullet}$ в H_2O. Аналогично Л. В. Писаржевский объяснял и другие каталитические реакции в присутствии металлов или их окислов как процесс медленно идущей диссоциации на ионы и электроны, например:

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot}O_2'' \rightleftarrows \left(Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}O_2''\right)^{\cdot\cdot} + 2e$$

Взгляды Л. В. Писаржевского до сих пор представляют некоторый интерес, послужив стимулом для изучения электронного механизма каталитических реакций. Некоторые авторы установили, что чем выше электропроводность полупроводниковых катализаторов, тем больше их каталитическая активность. Работы С. З. Рогинского с сотрудниками позволили предложить гипотезу, что для окисления углеводородов наиболее активными являются катализаторы, обладающие окраской. Интенсивность окраски и активность оказались пропорциональными. Это указывает на электронный механизм отмечаемых процессов. В настоящее время электронные представления в адсорбции и катализе освещаются в работах А. Н. Теренина, В. Е. Лашкарева, Ф. Ф. Волькенштейна, С. З. Рогинского, Доудена и Кларка, Г Тейлора и других ученых.

Для органического катализа интерес представляет электронная теория Волькенштейна, так как она достаточно наглядно пытается объяснить электронный характер явлений хемосорбции и приводит модели поверхностных электронно-каталитических реакций [59, 60].

На стр. 153 уже отмечалось, что на поверхности кристаллов всегда имеются микродефекты или «биографический» (необратимый) и «тепловой» (обратимый) беспорядок, причем последний нарастает с температурой и уменьшается с падением последней. В ионном кристалле MR ионы M^+ и R^- (где M—металл, R—металлоид) при абсолютном нуле обладают замкнутыми электронными оболоч-

ками (аналогия с элементами нулевой группы) и не имеют поэтому свободных валентностей. В реальных условиях во всяком ионном кристалле имеется некоторое число свободных электронов и свободных дырок, образующих так называемые *электронный* и *дырочный газы* в результате миграции свободных электронов.

Для иллюстрации приводится рис. 39. Свободные электроны находятся на ионах M^+ (рис. 39,*c*), превращая их в нейтральные атомы M. Электроны способны перемещаться с одних M^+ на другие, что представляет собой электронную проводимость кристалла. Всякий свободный электрон является «лишним», посаженным на

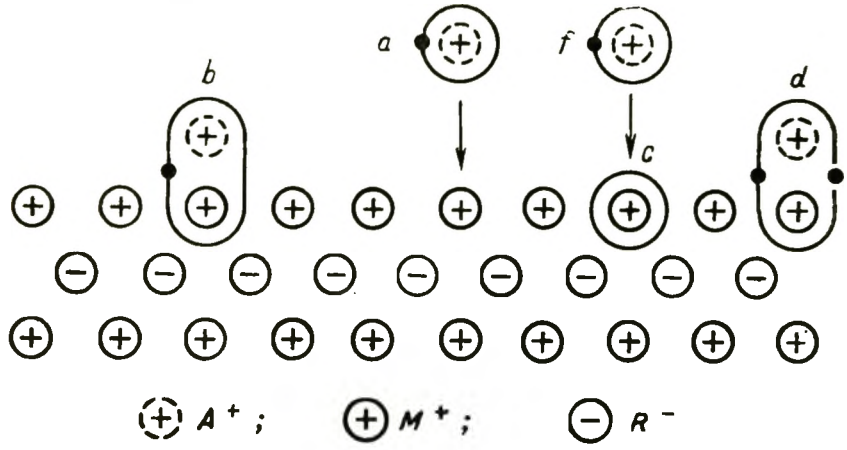


Рис. 39. Типы адсорбции на поверхности ионного кристалла (по Ф. Ф. Волькенштейну).

M^+ сверх замкнутой оболочки. Такой электрон трактуется как *свободная положительная валентность*.

Потеря одного электрона отрицательным ионом R^- приводит к образованию свободной *дырки*, т. е. превращает R^- в нейтральный атом R. Свободные дырки обеспечивают «дырочную проводимость» кристалла. Дырка трактуется как *свободная отрицательная валентность*.

Свободные электроны и свободные дырки не локализованы, а способны мигрировать, образуя свободные положительные и отрицательные валентности, которые могут исчезать и появляться. При встречах таких свободных валентностей происходит взаимное насыщение. Последнее может происходить и при встречах с приходящими извне атомами или молекулами, обладающими ненасыщенными валентностями. Это приводит к хемосорбции, т. е. поверхностному соединению с кристаллом или катализатором (типа полупроводника). Таким образом, катализаторы ионной структуры следует рассматривать как полирадикал с блуждающими по поверхности ненасыщенными свободными валентностями.

Все указанное становится ясным при анализе рис. 39. При хемосорбции одновалентного атома A поверхностью ионного кристалла возможны следующие варианты.

Одноэлектронный вариант. Единственный электрон атома A, посаженного на поверхность, уже не является его собственностью, а принадлежит всей системе (рис. 39,*f*). Электрон атома A затягивается в решетку, его облако деформировано, что и обусловливает связь между A и кристаллом—одноэлектронная связь типа молекулярного иона H_2^+ (непрочная связь).

Двуэлектронный вариант. Один электрон имеется у A, другой—у одного из M^+ кристаллической решетки (нейтральный атом M). В результате взаимодействия между A и M образуется прочная двуэлектронная связь (рис. 39,*d*) типа H_2.

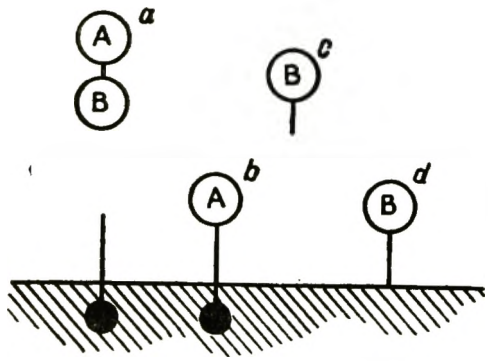


Рис. 40. Диссоциация молекулы AB на поверхности полупроводника:

a—молекула из двух атомов или двух групп атомов A и B, соединенных простой связью; *b*—радикал A, связанный с поверхностью прочной связью; *c*—радикал B в газовой фазе; *d*—радикал B, связанный с поверхностью слабой связью.

Прочность связи во всех случаях зависит от глубины локального уровня (глубины затягивания электрона в решетку). Образование одно- или двуэлектронных связей между атомом A и центрами адсорбции M^+ или R^- является химической адсорбцией или образованием поверхностного химического соединения, т. е. является настоящей химической реакцией.

Эти упрощенные теоретические рассуждения можно перенести на реальные молекулы, что позволяет создать некоторые модельные представления об электронно-каталитических реакциях на поверхности. Для примера можно рассмотреть общий случай поверхностного превращения молекулы AB, состоящей из двух атомов или двух групп атомов [61]. Встреча такой молекулы со свободным электроном или свободной дыркой приводит к деформации или диссоциации молекулы на радикалы A и B (рис. 40). В результате диссоциации один из радикалов (например, радикал A) адсорбируется и связывается с поверхностью прочной двуэлектронной связью за счет собственного электрона и электрона положительной валентности или путем захвата электрона от дырки. Второй продукт диссоциации, обладая ненасыщенной валентностью, уходит в газовую фазу или адсорбируется слабой связью (рис. 39,*f*).

В суммарном процессе одинаковое участие принимают и электронный и дырочный газы, причем реакция замедляется или ускоряется от концентрации последних. Этим объясняется влияние примесей на каталитические реакции, изменяющих концентрации электронного и дырочного газов, при этом сами адсорбированные радикалы или атомы могут выступать в роли таких примесей, что, в свою очередь, дает новую трактовку явлениям самоотравления или

самопромотирования каталитических реакций получающимися радикалами. Такие явления, согласно взглядам Л. В. Писаржевского, могут передаваться на расстоянии, что является совершенно новым в катализе.

Электронные механизмы каталитических реакций, как отмечает Ф Ф. Волькенштейн, не исключают других предложений механизмов и не вытесняют других теорий и вариантов. Электронные механизмы пока предложены лишь для случаев ионных кристаллов и полупроводников, но не для металлов и других катализаторов.

По Ф. Ф. Волькенштейну [62], электронные концепции можно перенести и на металлы, так как они в большинстве случаев покрыты тонкой окисной пленкой («полупроводниковый чехол»). Но это заключение требует проверки.

Заслугой теории электронно-каталитических процессов Волькенштейна является привлечение квантово-механической теории для раскрытия механизмов, лежащих в основе химических реакций. Ближайшее будущее покажет, насколько такие концепции близки к истине.

20. Цепной механизм катализа

Первые представления о цепных реакциях возникли в результате работы М. Боденштейна [63], установившего, что при освещении смеси H_2+Cl_2 на каждый поглощенный квант света образуется до 10^5 молекул HCl. Химический смысл такой реакции был раскрыт В. Нернстом [64], предположившим, что в основе быстро протекающей (часто взрывной) реакции хлора с водородом лежат цепи из следующих отдельных реакций:

$$H_2 + Cl \rightarrow HCl + H$$

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

$$H_2 + Cl \rightarrow HCl + H \text{ и т. д.}$$

Таким образом было установлено, что реакция стимулируется промежуточным образованием свободных атомов H и Cl, и весь процесс является аутокаталитическим. Сложность экспериментальных исследований цепных реакций послужила причиной того, что Г Христиансен и В. Крамерс [65] выдвинули представление об энергетических цепях: энергетически возбужденные молекулы до своей диссоциации передают энергию другим молекулам, возбуждая их. Это представление в духе энергетики В. Оствальда оказалось совершенно несостоятельным.

В наше время исследование цепных реакций неразрывно связано с именем Н. Н. Семенова, который изучил большое число самых разнообразных цепных процессов и создал теорию цепных процессов, получившую широкое признание в мировой науке. В основе теории цепных процессов Семенова лежит представление о цепном

механизме, осуществляющемся с помощью свободных атомов и радикалов, что обеспечивает быстрое протекание реакций [66].

Ускоряющее в большинстве случаев действие катализаторов, образование активных промежуточных соединений, снижение величины энергии активации и ряд других моментов неизбежно приводят к выводу о возможности цепных механизмов в гетерогенном катализе. В. В. Воеводский [67] считает, что «...цепные и радикальные механизмы в гетерогенном катализе должны быть не менее, а по-видимому, даже более распространены, чем в гомогенных реакциях». Тот факт, что небольшое количество катализатора способно превратить в конечные продукты огромные массы реагентов, подтверждает эти идеи. Н. Н. Семенов [68], рассматривая механизм гетерогенно-каталитических процессов с точки зрения цепных механизмов, считает, что на поверхности катализатора (металл, полупроводник) имеются свободные валентности $\vee$ поверхностно вступающие во взаимодействие с молекулами реагентов и инициирующие образование свободных атомов например

$$Cl_2 + \vee^{\cdot} \rightarrow \vee Cl + Cl$$

где $\vee Cl$ — связанный хлор, Cl — выход атома хлора в объем для инициирования цепного процесса (свободный атом).

Аналогично из принципиально любой молекулы A_2 образуются цепи по реакции:

$$A_2 + \vee \rightarrow A\vee + A$$

В случае реакций между различными молекулами A_2 и B_2 происходит инициирование радикалов A или B

$$A_2 + \vee \rightarrow A\vee + A$$
$$B_2 + \vee \rightarrow B\vee + B$$

которые дают или обрыв цепи

$$\dot{A} + A\vee \rightarrow A_2 + \vee; \quad \dot{B} + B\vee \rightarrow B_2 + \vee$$

или ее продолжение:

$$\dot{A} + B_2 \rightarrow AB + \dot{B}$$
$$A_2 + \dot{B} \rightarrow AB + \dot{A}$$
$$\dot{A} + B_2 \rightarrow AB + \dot{B} \text{ и т. д.}$$

Теория образования свободных радикалов при гетерогенно-каталитических процессах очень вероятна и хорошо объясняет кинетику

многих процессов. Так, например, гидрирование C_2H_4 в C_2H_6 по цепной схеме представляется следующим образом:

$$CH_2CH_2 + \vee \rightarrow -CH_2CH_2-\vee$$
$$\vee - CH_2CH_2- + 2\vee \rightarrow \vee -CH_2CH_2-\vee + \vee$$
$$\vee -CH_2CH_2- + H_2 \rightarrow \vee -CH_2CH_3 + \dot{H}$$
$$\vee -CH_2CH_3 + \dot{H} \rightarrow CH_3CH_3 + \vee$$
$$\vee -CH_2CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH_3 + \vee H$$

Аналогично Н. Н. Семенов трактует и другие органические реакции (гидрирование, синтез углеводородов и спиртов из CO и H_2, крекинг). Электронная теория Волькенштейна и цепная теория Семенова в основном имеют много общего, допуская при реакциях роль свободных поверхностных валентностей и свободных радикалов. В работе Ф. Ф. Волькенштейна, В. В. Воеводского и Н. Н. Семенова [69] приводится, что «...сложные превращения молекул на поверхности катализаторов протекают в результате последовательных реакций простых свободных радикалов». В гетерогенном цепном превращении возможны два основных пути:

1) зарождение цепи как инициатора свободных радикалов,

2) продолжение цепи при помощи свободных радикалов.

Для развития цепной реакции первый путь является решающим. Цепь зарождается при эффективных коллизиях молекул со свободными валентностями поверхности.

По Ф. Ф. Волькенштейну, на поверхности решетки (с символом решетки L) имеются свободные валентности L, способные влиять на молекулы вещества A—B, обладающего простой связью. При адсорбции происходит разрыв связи и образуются свободные радикалы $\dot{A}$ и $\dot{B}$, способные связываться со свободными валентностями поверхности. Один из свободных радикалов связывается прочной ковалентной или ионной связью (AL), другой свободный радикал ($\dot{A}$ или $\dot{B}$) уходит в объем или остается слабо адсорбированным поверхностью ($\dot{A}L$ или $\dot{B}L$), сохраняя свою ненасыщенность и реакционноспособность:

$$A-B \rightarrow \dot{A} + \dot{B} \rightarrow AL + \dot{B} \quad \text{или} \quad BL + \dot{A}$$

и

$$A-B \rightarrow \dot{A} + \dot{B} \rightarrow AL + \dot{B}L \quad \text{или} \quad \dot{A}L + BL$$

(где AL—прочная связь, $\dot{A}L$—слабая связь).

Таким образом, поверхность может посылать в газовую фазу свободные радикалы и тем самым служить местом зарождения объемных цепных реакций. С другой стороны, радикалы, связанные с поверхностью, способны поверхностно реагировать с молекулами из объема (газовой фазы).

В случаях соединений с кратными связями при адсорбции на свободной валентности происходит разрыв двойной связи и образование адсорбированного радикала:

$$C=C+\dot{L} \rightarrow \dot{C}-C-L$$

Цепные реакции при гетерогенном катализе протекают через образование радикалов указанных типов.

Изложенное можно иллюстрировать несколькими примерами.

Металептическое хлорирование этана

$$C_2H_6 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl$$

Зарождение цепи на свободной валентности протекает следующим образом:

$$Cl_2 + 2\dot{L} \rightarrow ClL + \dot{C}l\,L$$

далее

$$C_2H_6 + \dot{C}lL \rightarrow \dot{C}_2H_5\,L + HCl$$

$$\dot{C}_2H_5\,L + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + \dot{C}l\,L \text{ и т. д.}$$

Гидрирование этилена

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

$$H_2 + 2\dot{L} \rightarrow H\,L + \dot{H}\,L$$

$$C_2H_4 + \dot{H}\,L \rightarrow \dot{C}_2H_5\,L$$

$$\dot{C}_2H_5\,L + H_2 \rightarrow C_2H_6 + \dot{H}\,L \text{ и т. д.}$$

С помощью таких механизмов можно представить и значительно более сложные реакции. Например, синтез спиртов и углеводородов из CO и H_2 по электронно-цепному механизму можно представить в виде уравнений:

$$C=O + \dot{L} \rightarrow O=\dot{C}-L$$

$$O=\dot{C}-L + H_2 \rightarrow HO-\dot{C}H-L$$

$$HO-\dot{C}H-L + H_2 \rightarrow H_2\dot{C}-L + H_2O \text{ (или } CH_3OH + \dot{L})$$

$$H_2\dot{C}-L + C=O \rightarrow O=\dot{C}-CH_2-L$$

$$O=\dot{C}-CH_2-L + H_2 \rightarrow HO-\dot{C}H-CH_2-L$$

$$HO-\dot{C}H-CH_2-L + H_2 \rightarrow \dot{C}H_2-CH_2-L + H_2O \text{ (или } CH_3CH_2OH + \dot{L}) \text{ и т.д.}$$

Следует отметить, что по цепной схеме молекулы углеводородов образуются не из готовых уже CH_2-радикалов, а путем постепенного

наращивания цепи, что хорошо согласуется с механизмом метиленовых радикалов, предложенным Я. Т Эйдусом (стр. 706).

Такими цепными схемами можно интерпретировать почти любые гетерогенно-каталитические реакции, что придает им достаточную убедительность.

Эти теории на первый взгляд далеки от обычных химических трактовок катализа. Авторы не претендуют на игнорирование существующих теорий или полную замену их. Н. Н. Семенов и В. В. Воеводский отмечают, что предлагаемая возможность цепных механизмов реакций через свободные радикалы «...вовсе не теория катализа, а лишь один из возможных путей развития цепных процессов, который, быть может, найдет применение в области каталитических процессов».

21. Механизм и проблемы гетерогенного катализа

Гетерогенно-каталитические реакции протекают гораздо сложнее, чем адсорбционные явления. В типичных случаях адсорбция представляет одно- или двустадийный процесс, тогда как каталитические реакции являются реакциями многостадийными. Даже такие простые каталитические процессы, как гидрирование этилена или дегидрирование спиртов, протекают в несколько стадий, из которых главными являются: 1) подвод реагентов к поверхности катализатора, 2) ориентация молекул в поле поверхности, 3) адсорбция с деформацией связей, 4) химическое превращение активированно-адсорбированных молекул, 5) десорбция, 6) отвод продуктов реакции от поверхности в объем.

При этих процессах из нескольких термодинамически возможных направлений катализатор избирательно проводит часто лишь одно, что зависит от того или иного типа ориентации молекул на активных центрах катализатора (геометрический фактор). Катализаторы обладают способностью вступать в одну и ту же реакцию многократно, саморегенерируясь; поэтому малые количества контакта способны изменить большие количества реагентов, что подтверждает механизм цепных реакций. В случаях сложных реакций, протекающих в несколько химических стадий, число стадий при поверхностных процессах значительно возрастает. Такие сложные процессы, как получение дивинила из этилового спирта, синтез высших спиртов или углеводородов из водяного газа, реакции необратимого катализа, кетонизация первичных спиртов и др., идут через ряд консекутивных и параллельных реакций.

В качестве иллюстрации можно привести реакцию превращения этилового спирта над медным катализатором в метилпропилкетон (стр. 292), протекающую через семь химических стадий на поверхности катализатора в очень небольшой отрезок времени. Этот же процесс, если бы его можно было осуществить методами синтетической органической химии, потребовал бы большого количества времени

на осуществление каждой из стадий в отдельности. В этой способности быстро проводить сложнейшие процессы, проходящие через ряд отдельных реакций, и заключается, пожалуй, самое замечательное свойство катализаторов, обеспечившее катализу быстрое развитие.

Нормальной эволюции наших представлений о катализе, теорий каталитических процессов, выводов и обобщений, несмотря на огромное количество исследований по генезису, активности, активации и отравлению катализаторов, сильно мешает отсутствие единого взгляда. Разные авторы подходили и подходят к разрешению сложных вопросов гетерогенного катализа и поведения поверхностей в рамках субъективно выбранных ими условий. В силу этого многие исследования дают разноречивые результаты. Лишь в последнее время вырабатывается единое мнение, что теоретические исследования в области катализа необходимо вести в стандартизованных условиях, учитывая такие параметры, как величина удельной поверхности, удельная каталитическая активность веществ разного состава, являющихся катализаторами, всестороннее изучение свойств поверхностных соединений химическими, физическими, оптическими и другими методами.

Каталитические реакции протекают лишь в термодинамически возможных направлениях и к разъяснению их надо подходить с чисто химической точки зрения. Каталитические реакции в органической химии являются подтверждением и дальнейшим развитием теории строения органических соединений Бутлерова. Теоретический катализ, т. е. учение о причинах превращения молекул на поверхностях, является, в свою очередь, развитием и дальнейшим углублением идей о деформациях молекул как основной причине каталитических превращений.

Современные теории катализа в органической химии связывают структуры реагирующих веществ со структурой поверхности и ее энергетикой, подходя к разрешению этой очень сложной задачи с позиций современной физики, пренебрегая иногда химической сущностью вопроса и пытаясь разрешить задачу однобоко.

Теоретические и экспериментальные исследования ученых дали огромный материал в области главным образом гетерогенного катализа, обобщения которого позволили создать ряд теорий, на первый взгляд часто несовместимых и даже взаимоисключающих. Однако стремления ученых разных стран, направленные к познанию сути катализа и действия катализаторов, показали в последнее время, что многие теории катализа взаимно дополняют друг друга и позволяют наметить некоторые общие принципы — контуры единой теории катализа, основанной на структуре реагирующих молекул, структуре катализатора и т. д.

Основные теории катализа можно расположить примерно в следующем порядке:

теория промежуточных соединений (П. Сабатье);

теория деформации (Н. Д. Зелинский, М. Боденштейн);
теория хемосорбции (И. Лэнгмюр, Е. Рейдил);
теория неоднородной поверхности (Г Тейлор, М. И. Темкин, С. З. Рогинский);
теория мультиплетов (А. А. Баландин);
теория ансамблей (Н. И. Кобозев);
теория пересыщения (С. З. Рогинский);
теория активированной адсорбции (Г. Тейлор);
теория переходного состояния (М. И. Темкин, Г Эйринг);
теория цепных механизмов (Н. Н. Семенов, М. Боденштейн, В. В. Воеводский);
электронные теории (Л. В. Писаржевский, Ф. Ф. Волькенштейн).

В настоящее время можно считать твердо установленным, что все эти теории, несмотря на различные подходы к трактовке катализа, имеют много общего и взаимно дополняют друг друга.

Суммируя теоретические достижения, можно заключить, что представления последнего времени сводятся к принятию активного состояния, существования на поверхности адсорбированных мономолекулярных пленок с определенным образом ориентированными по отношению к поверхности молекулами и существования на поверхности особых мест или активных центров. Это предельно краткое определение сути гетерогенного катализа сделано А. А. Баландиным и Н. И. Шуйкиным [70].

То же относится и к роли катализатора в гетерогенных процессах. Интересные обобщения о природе активного состояния в гетерогенном катализе проведены А. А. Баландиным [71]. Он считает, что скорость любой гетерогенно-каталитической реакции определяется свойствами некоторого промежуточного состояния сложного строения над поверхностью и на поверхности катализатора, в котором можно различать пять слоев.

Каталитические слои (по А. А. Баландину)

Газ	*V*. Диффузионный слой
	IV. Слой заместителей
	III. Слой реагирующих атомов
Катализатор	*II*. Слой активных центров
	I. Внутренний слой катализатора

Слои *I* и *II* относятся к твердому катализатору (глубинные слои), остальные—к газовой или жидкой фазе. Между слоями *II* и *III* существует межфазовая граница. Подход реагентов к катализатору начинается с *V* диффузионного слоя—транспорт к катализатору и отвод продуктов с катализатора. В *IV* слое происходит первое влияние поверхности катализатора на реагенты—ориентация, электронные смещения, поляризация и т. д. В *III* слое протекает перераспределение связей между атомами в молекулах реагентов. Совокупность таких атомов А. А. Баландин называет *индексной группой*,

атомы которой находятся в контакте с катализатором. В этом слое, в зависимости от характера и функции катализатора, определяется тип каталитической реакции (гидрирование, дегидрирование, окисление, гидратация и т. д.).

Особо важны слои *II* и *I*, принадлежащие самому катализатору. Атомы слоя *II* входят в катализирующий активный центр, который своей природой и строением определяет направление реакции. Наиболее сложен слой *I*, в который входят глубинные атомы решетки катализатора, атомы, соседние с активными центрами, атомы добавок и примесей, которые в совокупности влияют на активные центры и на энергию связей их с молекулами реагентов. Эта приблизительная схема показывает, насколько сложны каталитические процессы, как трудно ими управлять и как тонки теоретические основы подбора и прогноза катализатора. Тем не менее, благодаря достижениям теоретического и экспериментального катализа, все яснее намечаются абрисы единой теории катализа в результате сопоставления и анализа различных теорий, приведенных выше.

22. Теоретические основы подбора катализаторов и классификация каталитических реакций

Теоретические основы учения о катализе неразрывно связаны с вопросами прогноза и приготовления катализаторов.

Известно, что катализаторы до сих пор подбираются эмпирически, о чем свидетельствуют многочисленные и часто ничем не обоснованные патенты, проверка которых часто не приводит к положительным результатам. Нахождение активного катализатора напоминает случайный выигрыш по лотерейному билету.

Совершенно очевидно, что между составом катализатора и его функцией и проводимой им избирательно реакцией существует глубокая причинная взаимосвязь. Приготовление катализаторов должно стать не случайным, а сознательным и однозначным. Особо на это обратил внимание С. З. Рогинский [72], который с некоторым успехом на основании своей теории пересыщения пытался разработать рецептуру приготовления катализаторов для гидрирования и окисления. Он отметил, что «...первая в мировой науке теория приготовления катализаторов, при всех ее несовершенствах, создана у нас, и она, в целом, оказывает реальную помощь нашей практике». В одной из своих работ С. З. Рогинский подробно останавливается на закономерностях подбора катализаторов [72], которые здесь не приводятся.

С иных теоретических позиций подходит А. А. Баландин [71]. Он считает, что мультиплетная теория является вполне зрелой и обоснованной, чтобы в основу подбора катализаторов положить энергетическое и структурное соответствие между реагентами и катализатором. Ввиду важности вопроса в 1954 г. ученые СССР выдвинули проблему «Научные основы подбора катализаторов», вклю-

ченную Академией наук в число особо важных задач теории и практики катализа [73]. Проблема эта очень сложна, так как необходимо знать механизмы протекающих процессов, топографию поверхности, влияние примесей, состояние твердого тела и т. д. Лишь благодаря теоретическим работам по гетерогенному катализу в течение последних лет удалось наметить первые рациональные пути приготовления катализаторов.

Для возможности рационального подбора катализаторов, что является очень трудной и пока еще наименее разработанной проблемой, необходимо хотя бы примерно знать проводимые ими процессы и топографию поверхности. Подбор катализаторов, по С. З. Рогинскому [72], основан «...на сравнении каталитических свойств твердых тел различной химической природы и различных физических свойств. В катализе нет пока общей рациональной меры активности, и обычная оценка контакта основывается на сравнении узко утилитарных или полуэмпирических параметров. Такое сравнение затрудняется резкой чувствительностью большинства контактов к чистоте, методу приготовления и предистории контакта. Это делает условным любые каталитические ряды. В то же время несомненно, что в огромной массе опытных данных имеются определенные закономерности, позволяющие опытному исследователю быстро наметить перспективные направления исследования».

Огромное число каталитических реакций и каталитических процессов требует удобной и логически обоснованной классификации, которая и предлагалась различными учеными. Не имея возможности подробно останавливаться на этом вопросе, тем не менее следует указать на классификацию, предложенную С. З. Рогинским [72] и поддерживаемую некоторыми нашими и иностранными учеными. В основу классификации С. З. Рогинский кладет не химизм каталитических процессов, а скорее физическую природу катализаторов. Все каталитические процессы он разделяет на две группы, зависящие от наличия в катализаторе свободных электронов или от ионизирующего действия их на молекулы реагентов.

1) Процессы, связанные с переходом электронов (*полупроводниковый катализ*). В окислах металлов и в самих металлах свободные электроны способны к латеральным смещениям и к переходам с одних уровней на другие в пределах нескольких атомных расстояний, что влечет за собой проявление активности катализаторов и протекание реакций по типу электронных механизмов. К таким процессам С. З. Рогинский относит окисления, гидрирования и дегидрирования.

2) Процессы кислотно-щелочного катализа (*катионный катализ*). К этому типу он относит реакции, не связанные с переходом электронов, а зависящие от способности катализаторов образовывать катионы или протоны. Сюда относятся, в первую очередь, кислоты, являющиеся донорами протонов, и основания—акцепторы протонов, а также различные катализаторы типа $AlCl_3$ и алюмосиликаты.

К этому типу С. З. Рогинский относит присоединение и выделение воды, полимеризации, каталитический крекинг, галогенирование.

С. З. Рогинский указывает, что возможны и другие, еще менее ясные типы катализа—через образование комплексов, через когезионный катализ, катализ с помощью парамагнитных веществ. Он сам, однако, отмечает, что такая классификация «...в ближайшие годы будет завершена, пока она только намечается».

В этой книге материал расположен по классификации, близкой к классификации органических реакций, что является более удобным и логически обоснованным для усвоения.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Fulhame, An Essay on Combustion, London, 1794; Ann. chim., 26, 58 (1798).
2. M. Clément, Ch. Désormes, Ann. chim. phys., 5, 329, 337 (1806).
3. A. Ampère, Ann. (2), 1, 385 (1816).
4. W. Henry, Pogg. Ann., 36, 150 (1835).
5. Д. И. Менделеев, Основы химии, т. I, Изд. АН СССР, 1947.
6. Т. Е. Ловиц, Труды Вольного экономического общества, 55, 135 (1791).
7. E. Mitcherlich, Pogg. Ann., 53, 95 (1841); 55, 209 (1842).
8. А. И. Ходнев, Курс технической химии, Часть органическая, СПб., 1856, стр. 514.
9. М. С. Цвет, Труды СПб. Общества естествоиспытателей, 32, 281 (1900); Ber. botan. Ges., 24, 384 (1906); Реакции и методы исследования органических соединений, кн. I, 1951, стр. 514.
10. А. А. Титов, Z. phys. Chem., 74, 581 (1910).
11. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 38, 2221 (1916); 39, 1848 (1917); 40, 1361 (1918); Trans. Far. Soc., 17, 621 (1922).
12. N. Adam, Chem. Rev., 3, 184 (1926); Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, 1947, стр. 3.
13. J. McBain и др., J. Am. Chem. Soc., 52, 2198 (1930).
14. П. А. Ребиндер, А. А. Трапезников, ДАН СССР, 18, 185, 481, 485 (1936).
15. Н. Д. Зелинский, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1940.
16. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, Госхимтехиздат, 1932.
17. С. Глесстон, Успехи физической химии, Госхимтехиздат, 1934, стр. 213.
18. В. В. Шулейкин, Физика моря, Изд. АН СССР, 1941, стр. 664.
19. K. Herzfeld, Colloid Symp. Ann., 8, 51 (1930).
20. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, VII, 72 (1949).
21. А. А. Баландин, ДАН СССР, 93, 475 (1953).
22. П. Д. Данков, Проблемы кинетики и катализа, VI, 146 (1949).
23. N. Thon, H. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 75, 2747 (1953).
24. Ф. Ф. Вольькенштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 972 (1953).
25. Г. К. Боресков, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, 1955, стр. 7.
26. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, VI, 43 (1949).
27. П. Д. Данков, А. В. Фрост, Изв. АН СССР, 3, 341 (1948).
28. А. А Баландин, ДАН СССР, 93, 273, 475 (1953).
29. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, VII, 72 (1949).
30. Д. И. Менделеев, ЖРФХО, 18, 8 (1886); Ber., 19, 456 (1886).
31. Д. П. Коновалов, ЖРФХО, 17, 8 (1885).

32. Н. Д. Зелинский, Контакт и катализ в превращениях углеродистых соединений, Технико-эконом. вестник, **5**, 584 (1925); Катализ и изменение формы молекулы, Ber., 58, 2775 (1925); Катализ и его понимание в прошлом и настоящем, Природа, **18**, 934 (1929); Контактные явления, изменяющие химическую природу углеводородов, Избранные труды, т. II, 1940, стр. 24.
33. H. Eyering, J. Chem. Phys., **3**, 107 (1935); Chem. Rev., **17**, 65 (1935).
34. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948.
35. М. И. Темкин, ЖФХ, **11**, 169 (1938).
36. М. И. Темкин, В. И. Пыжов, Acta physicoch, **2**, 473 (1935).
37. О. И. Лейпунский, Acta physicoch, **2**, 737 (1935); ЖФХ, **10**, 143 (1937).
38. Б. Н. Долгов, Е. А. Абаренкова, ХТТ, **4**, 811 (1934).
39. А. А. Баландин, ЖФХО, **62**, 703 (1930); Усп. хим., **IV**, 1104 (1935).
40. M. Polanyi, J. Am. Chem. Soc., **54**, 123 (1935).
41. В. А. Ройтер, Укр. хим. ж., **19**, 2, 119 (1953).
42. М. Я. Каган, ДАН СССР, **74**, 61 (1950).
43. А. А. Баландин, ДАН СССР, **97**, 449 (1954).
44. А. А. Баландин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, ОХН, 469 (1955).
45. Н. И. Кобозев, ЖФХ, **13**, 1 (1939); **14**, 663 (1940); **19**, 48 (1945); Ученые записки МГУ, 86 (1946); Усп. хим., **XXV**, № 5, 546 (1956).
46. О. М. Полторак, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, 1955, стр. 118.
47. П. Д. Данков, ЖФХ, **4**, 326 (1932).
48. П. Д. Данков, А. А. Кочетков, ДАН СССР, **2**, 359 (1934).
49. А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 815 (1938).
50. С. Л. Киперман, М. И. Темкин, Проблемы кинетики и катализа, **VI**, 206 (1949).
51. В. С. Чесалова, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, 1955, стр. 132.
52. В. А. Ройтер, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, 1955, стр. 147.
53. W. Schottky, C. Wagner, Z. phys. Chem., **B11**, 163 (1930).
54. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, **23**, 917 (1949).
55. Г. С. Жданов, В. П. Котов, Г. Д. Любарский, Проблемы кинетики и катализа, **V**, 25 (1948).
56. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, **VI**, 54 (1949).
57. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948.
58. Л. В. Писаржевский, Бюллетень науки ВСНХ, октябрь 1926 г., Л. В. Писаржевский, М. Розенберг, Электрон в химии растворов и электрохимии, Госиздат Украины, 1923; Л. В. Писаржевский, В. А. Ройтер, Укр. хим. ж., 75 (1926).
59. Ф. Ф. Волькенштейн, Проблемы кинетики и катализа, **VIII**, 79 (1955); Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, 1955, стр. 213.
60. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, ОХН, 423 (1955).
61. Ф. Ф. Волькенштейн, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, 1955, стр. 229.
62. Ф. Ф. Волькенштейн, Полупроводники как катализаторы химических реакций, Изд. «Знание», 1957, стр. 4.
63. M. Bodenstein, Z. phys. Chem., **85**, 329 (1913).
64. W. Nernst, Elektrochem., **24**, 335 (1918).

65. G. Christiansen, W. Cramers, Z. phys. Chem., **104**, 451 (1923).
66. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Изд. АН СССР, 1934; Усп. хим., **XX**, 673 (1951); **XXII**, 521 (1953); О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954.
67. В. В. Воеводский, Проблемы кинетики и катализа, **VIII**, 98 (1955).
68. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954, стр. 275.
69. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 423.
70. А. А. Баландин, Н. И. Шуйкин, там же, стр. 441.
71. А. А. Баландин, там же, стр. 460.
72. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, **VI**, 10 (1949).
73. Сб. Научные основы подбора катализаторов, Проблемы советской науки, Изд. АН СССР, 1954.

Глава III

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

Процессы каталитического окисления имеют огромное биохимическое значение (окислительно-восстановительные процессы в организмах), а также широко применяются в органической химии и технологии. Многочисленные реакции окисления можно классифицировать следующим образом.

А. Окисление—процессы взаимодействия органических соединений с кислородом, к которым относятся:

реакции полного окисления (окисление CO в CO_2, окисление органических веществ в CO_2, H_2O и др.);

реакции неполного окисления, например окисление спиртов в альдегиды или кетоны, углеводородов в карбоновые кислоты и т. д.

Б. Деструктивное окисление—окисление, связанное с распадом молекул, например окисление бензола в малеиновый ангидрид или парафинов в смесь карбоновых кислот меньшего молекулярного веса.

В. Аутоксидация (самоокисление), при которой катализаторами являются промежуточные продукты: смолообразование бензинов и эфиров, прогоркание жиров, высыхание масел и т. д.

А. ОКИСЛЕНИЕ

I. РЕАКЦИИ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ

1. Общие сведения

До последнего времени к этим реакциям проявляли недостаточное внимание, и сложный механизм полного окисления мало интересовал исследователей. Давно известно, что любое органическое соединение при полном окислении или сгорании превращается в смесь окислов—CO_2, H_2O, NO_2, SO_2 и др. Известно также, что такие вещества, как CuO, Pd, Pt, V_2O_5, PbO и т. п., каталитически

ускоряют окисление. Они являются переносчиками кислорода, так как превращают молекулярный кислород в атомарное состояние, что и облегчает реакцию. Окись меди как переносчик кислорода известна давно:

$$2CuO + C \longrightarrow CO_2 + 2Cu$$
$$2Cu + O_2 \longrightarrow 2CuO \text{ и т. д.}$$

Она оказалась исключительно удобной для элементарного органического анализа методом сожжения. Методика процесса окисления органических соединений окисью меди была разработана еще Ю. Либихом. Сначала сжигаемое вещество перемешивали с порошкообразной CuO, но впоследствии, когда было установлено ее каталитическое действие, смешение стали применять лишь для очень трудно окисляющихся веществ. Окись меди мало пригодна для сожжения многих соединений, содержащих азот, серу и галогены; для окисления этих веществ было предложено применять платину

В последнее время для сожжения труднноокисляющихся веществ предлагалось повышать активность окиси меди различными добавками (например, очень хорош катализатор $3CuO+Cr_2O_3$). Применяют также и MnO_2, позволяющую проводить полное сожжение при 400—450° С этим катализатором можно работать в токе воздуха, а не кислорода, что очень удобно. В случае галогеносодержащих веществ применяют смесь MnO_2+PbO_2. Кроме каталитических методов полного окисления, известны и применимы методы некаталитического окисления. Так, уже давно для этой цели применяют раствор перманганата. Имеется значительная литература по применению для реакций окисления в качестве катализатора серной кислоты с активирующими добавками $KHSO_4$, V_2O_5, Hg, Cu, Se и др.

2. Каталитическое окисление CO до CO_2

В практике большое значение приобрело каталитическое окисление ядовитой окиси углерода до сравнительно безвредного углекислого газа. При наличии в воздухе опасных концентраций окиси углерода применяют противогазы с гопкалитовыми катализаторами, количественно окисляющими кислородом воздуха CO в CO_2:

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$$

Первые образцы гопкалитов были разработаны А. Ламбом, В. Брейем и Ф. Фрезером [1] на основе смесей различных окислов металлов. В конечном итоге наилучшие результаты показал гопкалит из четырехкомпонентной смеси окислов: 50% MnO_2, 30% CuO, 15% Co_2O_3 и 5% Ag_2O. Позднее были разработаны не менее активные двухкомпонентные катализаторы, например смесь из 60% MnO_2 и 40% CuO. Активность гопкалитов во многом зависит не только от состава, но и от метода получения, дисперсности окислов, хранения, влажности и т. д.

Основным компонентом всех гопкалитов является сильно дисперсная и активная MnO_2, остальные добавки играют роль стабилизаторов и активаторов. Все входящие в состав гопкалитов окислы облегчают окисление CO в CO_2, так как они химически неустойчивы и легко разлагаются на свободный кислород и низшие окислы (доноры и переносчики кислорода).

По С. З. Рогинскому [2, 3] окисление CO протекает на MnO_2 по следующей схеме:

$MnO_2 + CO \rightarrow MnO_2 \cdot CO$ (активированная адсорбция)
$MnO_2 \cdot CO \rightarrow MnO_2 + CO$ (десорбция)
$MnO_2 \cdot CO + O_2 \rightarrow MnO_2O + CO_2$ (1 ступень окисления)
$MnO_2O + CO \rightarrow MnO_2 + CO_2$ (2 ступень окисления)
$MnO_2 \cdot CO \rightarrow MnO + CO_2$ (хемосорбция)
$MnO + {}^1/_2O_2 \rightarrow MnO_2$ (регенерация катализатора)

Конечно, такое течение процесса еще точно не установлено. Другими авторами были предложены иные схемы, на которых не останавливаемся.

С гопкалитовым катализатором можно свободно дышать даже в атмосфере, содержащей до 10% CO. Гопкалит способен к самым различным реакциям окисления, например он окисляет H_2S в SO_2; это—катализатор, весьма чувствительный к различным воздействиям, в частности к водяным парам, которые быстро дезактивируют его. Поэтому в противогазе гопкалит помещают между двумя слоями зерненого хлористого кальция или специального угля. Процесс окисления CO в CO_2 сильно экзотермичен (68 000 *кал/г-мол*), поэтому коробку гопкалитового противогаза снабжают химическим охладителем.

3. Поверхностное сгорание

Еще в начале прошлого столетия Г Дэви было отмечено следующее любопытное явление: если нагреть тонкую платиновую проволоку и внести ее в светильный газ, в смесь CO с кислородом, в этилен, в гремучую смесь, HCN и вообще в атмосферу любых горючих паров или газов, то проволока раскаляется добела и остается в таком состоянии до истощения горючего материала. Подробное изучение этого явления показало, что раскаляться могут не все металлы: Fe, Pt и Pd дают положительный эффект, а Cu, Zn, Ag и Au—отрицательный. Эти факты указывают, что природа металла влияет на скорость сгорания.

На основании этих исследований была, в частности, усовершенствована безопасная лампа для шахтеров, в основу которой положен тот принцип, что взрыв газа происходит внутри лампы, не распространяясь через сетку наружу. При высоком содержании метана в воздухе шахт лампа гаснет. Чтобы создать для шахтеров, остающихся в полной темноте, безопасный свет, Г Дэви использовал принцип раскаливания проволоки: на фитиле лампы укреплялась пла-

тиновая спираль, которая после затухания лампы оставалась раскаленной за счет сгорания на ее поверхности метано-воздушной смеси. Однако такие лампы с платиной не нашли широкого применения.

Вскоре были открыты весьма интересные свойства платиновой черни, названной гремучей платиной, так как она вызывала взрыв гремучего газа; в 1823 г. была получена губчатая платина, неверно названная *недокисью платины* (И. Деберейнер). Губчатая платина обладает рядом замечательных свойств. Струя водорода, направленная на такую платину, воспламеняется. Губчатая платина нашла применение для различных целей, из которых наиболее важным является использование ее в *эвдиометрии*, или газовом анализе. Губчатая платина, нанесенная на глиняный шарик, без взрыва превращает смесь водорода с кислородом в воду; на этом основан первый каталитический метод количественного определения водорода в газовых смесях.

При изучении свойств Pt-черни или губчатой платины было обращено внимание на замедляющее или отравляющее действие некоторых веществ. Так, оказалось, что такие примеси, как 20% CO, 7% SO_2, 5% H_2S и 33% NH_3, совершенно прекращают способность гремучей смеси сгорать при введении в нее эвдиометрических шариков (губчатой платины).

Еще раньше (1817 г.) было обнаружено, что взрыв метано-воздушных или гремучих смесей предотвращается, если ввести в их состав значительные количества O_2, H_2, NO, HCl, H_2S и др. Одни исследователи считали, что вследствие добавок главную роль играет здесь изменение теплоемкости; другие же более правильно заключили, что тормозящие вещества образуют на поверхности катализатора пленки. Систематическое изучение явлений поверхностного сгорания, проведенное В. Боном [4], позволило сделать следующие обобщающие выводы:

1) все поверхности ускоряют окисление газов при температуре ниже температуры их сгорания;

2) каталитическая активность растет параллельно температуре поверхности, однако при очень высоких температурах активность почти не меняется;

3) температура беспламенного горения тем выше, чем пористее поверхность;

4) горение происходит в очень тонком слое катализатора (вероятнее всего—мономолекулярном);

5) наиболее активны платиновые металлы;

6) каталитическое действие поверхностей зависит от способности их адсорбировать газы. Механизм активации не выяснен, но, вероятно, он обусловлен ионизирующим действием электронов, так как катализатор заряжается положительно из-за эмиссии электронов.

Горючие смеси на твердых поверхностях сгорают быстро, полно и локализованно, чем достигаются очень высокие температуры

(до 1800°) и высокий к.п.д. На этом принципе в настоящее время основано устройство некоторых лабораторных нагревательных приборов, тигельных и муфельных печей, плиток и т. д., а также заводских отражательных печей и больших стационарных котлов. В последних воде передается 88% теплоты сгорания смеси, что весьма эффективно, так как при обычном нагревании передача составляет 55—70% тепла.

Поверхностное сгорание успешно применяют и для освещения. Обычная известь в пламени гремучего газа раскаляется с ослепительным белым светом; это свойство до недавнего времени использовалось для освещения маяков и даже некоторых городов. Этот же принцип положен в основу устройства различных газокалильных горелок. Окончательно проблема газокалильного освещения была разрешена в 1883 г. (К. Ауэр фон Вельсбах). Давно известно, что ThO_2 и CeO_2 особенно интенсивно светятся при накаливании. В результате длительных опытов было найдено, что максимальной светоиспускающей способностью обладает смесь из 99,1% ThO_2 и 0,9% CeO_2. Из этой смеси и изготовлялись газокалильные колпачки, покрываемые для прочности при транспортировке слоем коллодия. Так как такой материал очень дорог, были затем найдены более дешевые смеси; например, CeO_2 можно заменить на V_2O_5, UO_2 или MnO_2 (0,4%, 0,25% и 1,5% соответственно); применяли смеси из Al_2O_3 с 6—18% Cr_2O_3. Газокалильные горелки по яркости света не уступали электрическим лампам, давая силу освещения до 1800—2300 свечей. Теперь они почти повсеместно вытеснены электричеством.

4. Теории процесса полного сгорания углеводородов

В связи с развитием авиа- и автотранспорта, требующих кондиционированного жидкого топлива, вопросы полного сгорания углеводородов и их смесей получили особое значение. Характер и скорость сгорания углеводородов значительно меняются в зависимости от класса и строения данного углеводорода, что является главнейшим критерием для отбора нужных сортов горючего. Любой углеводород сгорает полностью по общей схеме:

$$C_nH_m + \left(2n + \frac{m}{2}\right) O \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2} H_2O$$

В этой схеме нет никакого указания на механизм самого сгорания. Совершенно невероятно, чтобы последнее протекало в одну фазу. При изучении сгорания простейшего из углеводородов—метана—было установлено, что даже он сгорает ступенчато; в продуктах сгорания имеются альдегиды и другие кислородсодержащие соединения, а потому следует признать ступенчатость сгорания углеводородов, причем число отдельных ступеней пропорционально длине

цепи. Механизм сгорания объясняют по-разному, однако все предлагаемые теории могут быть сведены к трем основным типам: 1) теория гидроксилирования, 2) теория образования перекисей и 3) теория цепных механизмов.

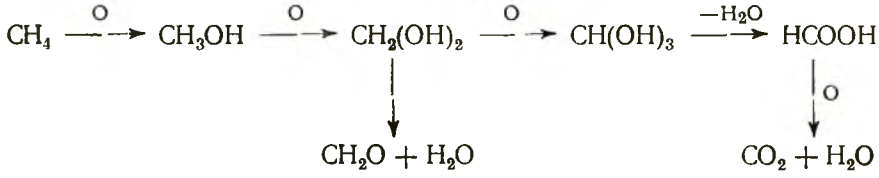
Теория гидроксилирования, или гидроксильная теория, создана В. Боном в результате изучения медленного окисления метана при 450—500° [4]. При реакции были обнаружены значительные количества формальдегида:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$$

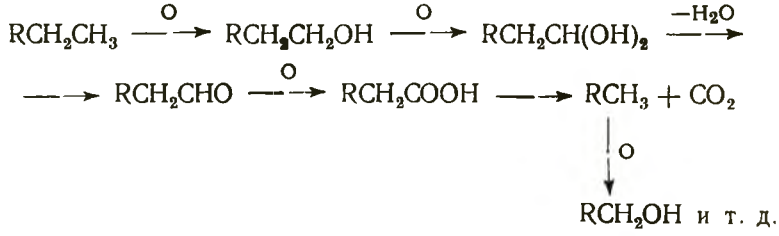
Было высказано предположение, что окисление метана до CH_2O идет ступенчато:

$$CH_4 \xrightarrow{O} CH_3OH \xrightarrow{O} CH_2(OH)_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

Это и послужило основанием для теории гидроксилирования, согласно которой атомы кислорода при окислении внедряются по связям С—Н с образованием С—ОН. На основании большого фактического материала теория была обоснована В. Боном в 1933 г. Полное ступенчатое окисление метана протекает по схеме:



Подтверждением этой схемы может служить окисление метана и других углеводородов под давлением (стр. 194), когда образуются спирты и иные кислородсодержащие соединения. Общая схема ступенчатого окисления углеводородов по теории гидроксилирования, по данным автора, следующая:



Гидроксильная теория имеет ряд недостатков. Всякая реакция окисления углеводородов начинается не сразу, а лишь по истечении некоторого времени, или «периода индукции». Сторонники теории гидроксилирования не могут дать удовлетворительного объяснения периода индукции; они рассматривают его как время, необходимое для появления некоторого определенного количества альдегида, остающегося затем постоянным. Это, однако, не вскрывает природы индукционного периода.

Слабой стороной теории гидроксилирования является также и отсутствие объяснения образования перекисей, всегда получающихся при сгорании топлива. Сторонники теории пытаются объяснить этот факт дальнейшим окислением альдегидов. Наконец, веским доводом против гидроксильной теории служит отсутствие спиртов в продуктах сгорания, хотя спирты значительно более устойчивы, чем альдегиды.

Некоторые сторонники перекисной теории (см. ниже) считают теорию гидроксилирования вообще несостоятельной. Они указывают, что для принятия ее необходимо допустить предварительную диссоциацию молекул кислорода на атомы, так как непонятно, каким образом реагирует молекулярный кислород. Допущение же диссоциации $O_2 \rightleftarrows 2O$ неприемлемо, так как ни энергетически, ни экспериментально это необосновано. Однако некоторые факты не оправдывают столь резкой критики, так как в определенных условиях при окислении углеводородов могут получаться и спирты (например, при холоднопламенном окислении, стр. 196). Все же остается неясным вопрос, являются ли последние первичными продуктами окисления углеводородов или же они образуются в результате вторичных реакций.

Теория образования перекисей (перекисная, или пероксидная, теория) была создана А. Н. Бахом (1897 г.) [5] и независимо от него К. Энглером [5а]. В основе этой теории лежит предположение, что молекулы кислорода предварительно переходят в активное состояние:

$$O{=}O \longrightarrow -O-O-$$

Этот процесс идет медленно при низких и быстро при высоких температурах; в результате при взаимодействии молекулы окисляющегося вещества с «полураспавшейся» молекулой кислорода получается *мольокись* (или *молоксид*), которая быстро превращается в более стойкую форму перекиси:

$$RCH_3 + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{мольокись}}{[RCH_3 \cdot O_2]} \longrightarrow \underset{\text{перекись}}{RCH_2OOH}$$

Последняя затем образует альдегид:

$$RCH_2OOH \longrightarrow RCHO + H_2O$$

Образования мольокиси и перекиси являются первичными стадиями окисления (*индукционный период*), за которым следует быстрый период сгорания—иногда со скоростью детонации.

Образование перекисей при действии на углеводороды кислорода или воздуха отмечено многими исследователями, и некоторые перекиси изолированы и изучены; например, при окислении *н*-C_5H_{12}, *н*-C_6H_{14} и *н*-C_7H_{16} получены CO_2, альдегиды и желтые маслообразные жидкости вероятного строения $RCH(OH)O \cdot OH$, окисляющиеся далее

со свечением (холодное пламя). Эти перекиси при нагревании взрывали с огромной силой. Присутствие таких же перекисей полярографически было обнаружено при окислении этана.

С точки зрения перекисной теории окисление метана протекает следующим образом:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow [CH_4 \cdot O_2] \longrightarrow CH_3OOH$$

$$CH_3OOH \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

$$CH_2O + O_2 \longrightarrow [CH_2O \cdot O_2] \longrightarrow HCOOOH$$

$$HCOOOH \longrightarrow HCOOH + O$$

или

$$HCOOOH + CH_2O \longrightarrow 2HCOOH$$

Перекиси образуются даже на холоду при хранении углеводородов (см. Самоокисление, стр. 232), что можно установить при помощи перекисных проб: 1) окисление $Fe^{\cdot\cdot}$ в $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (родановая реакция), 2) посинение раствора KJ с крахмалом вследствие выделения свободного J_2 по реакции:

$$2RCOOH + 2KJ \longrightarrow 2RCOOK + 2HJ$$

$$RCOOOH + 2HJ \longrightarrow RCOOH + H_2O + J_2$$

Некоторые авторы считают, что при сгорании углеводородов имеет место или окислительное или обычное дегидрирование, что облегчает образование перекисей по месту двойной связи:

$$RCH_2CH_3 \longrightarrow RCH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O+O} RCH(O{-}O){-}CH_2 \longrightarrow RCHO + CH_2O$$

В этом случае индукционный период рассматривается как время, необходимое для окисления небольших количеств непредельных соединений и накопления такого количества перекисей, чтобы обеспечить дальнейший аутокаталитический процесс сгорания.

Перекисные теории в своей первоначальной и более совершенной позднейшей формах значительно полнее объясняют механизм сгорания, чем гидроксильные теории. Однако обе эти теории не учитывают кинетической стороны процессов окисления, ограничиваясь качественным определением индукционного периода, как медленной, и процесса окисления, как быстрой реакции.

Теория цепных механизмов завоевывает все большее внимание. Основы цепных процессов развиты в исследованиях Н. Н. Семенова [6] и его школы.

Известно, что в случае быстро протекающих реакций число активных молекул может составлять бо́льшую часть всех молекул. При некоторых экзотермических процессах результирующие молекулы могут содержать энергии больше, чем остальные молекулы. Такие «горячие» молекулы активируют другие молекулы, сообщая им энер-

гию активации, необходимую для начала или продолжения реакции,—в результате возникают реакционные цепи. При всякой цепной реакции наряду с конечными продуктами всегда имеется активированное исходное вещество или нестойкие промежуточные соединения, богатые свободной энергией. Тепловая энергия системы не успевает рассеиваться равномерно между молекулами, а передается лишь некоторому числу, активируя их; благодаря этому реакция повторяется многократно под влиянием небольшого исходного энергетического импульса.

Примером цепной реакции является взаимодействие хлора с водородом. Поглощение одного кванта света заставляет реагировать до 1 млн. молекул H_2 с Cl_2. Единственным механизмом, который можно предположить в этом случае, является цепной. Цепь начинается с образования активной молекулы хлора Cl_2 под действием одного кванта энергии $h\nu$ [7]:

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl_2^*$$

$$Cl_2^* + H_2 \rightarrow HCl + HCl^*$$

$$HCl^* + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl_2^*$$

$$Cl_2^* + H_2 \rightarrow HCl + HCl^* \text{ и т. д.}$$

Возможно также, что квант энергии вызывает диссоциацию хлора, обеспечивающую цепной процесс:

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow \dot{Cl} + \dot{Cl}$$

$$\dot{Cl} + H_2 \rightarrow HCl + \dot{H}$$

$$\dot{H} + Cl_2 \rightarrow HCl + \dot{Cl}$$

$$\dot{Cl} + H_2 \rightarrow HCl + \dot{H} \text{ и т. д.}$$

Цепи продолжаются до тех пор, пока не наступит их обрыв, причины которого различны: столкновение с молекулами антикатализатора в объеме, несовершенство передачи энергии активации от одной молекулы к другой, стенка сосуда.

С повышением скорости экзотермической реакции нарастает и количество тепла, сопровождаемое ростом числа «горячих» молекул; поэтому без радиации теплоты в окружающее пространство реакция становится взрывной. Скорость цепных реакций зависит от соотношения между числом возникающих и обрывающихся цепей: взрывные реакции имеют место при быстром нарастании числа возникающих цепей, затухающие цепные реакции — при преобладании числа обрывающихся цепей. Наконец, при равном соотношении возникающих и обрывающихся цепей реакция идет с постоянной скоростью.

Для определения цепных реакций существуют следующие критерии [6]: 1) всякая цепная реакция обладает более или менее длинным скрытым или индукционным периодом, во время которого происходит накопление числа молекул с повышенным запасом энергии; после индукционного периода наступает резкий переход к быстрой реакции; 2) скорость всякой цепной реакции уменьшается с увеличением поверхности реакционного сосуда, так как повышается вероятность обрыва цепей на поверхности.

Критерии эти полностью приложимы к реакциям сгорания различных органических соединений. С точки зрения теории цепных механизмов, и спирты, и альдегиды, и перекиси могут принимать активное участие в развитии цепей при сгорании углеводородов.

Основным отличием цепного механизма от перекисного является объект активации: по цепному механизму реакция начинается не с активации молекул O_2, а с активации молекул окисляющегося вещества, что гораздо вероятнее. Н. Н. Семенов, развивший представления о цепном механизме реакций, рассматривает окисление органических соединений, как аутокаталитический процесс, и делит его на две группы: 1) окисление предельных и некоторых ароматических углеводородов, 2) окисление непредельных углеводородов, альдегидов и спиртов. Механизм реакции окисления и кинетики в обеих группах различен.

При процессах окисления надо различать: основную цепь, разветвление цепи (самоускорение) и обрыв цепи (торможение). Например, окисление метана, по Н. Н. Семенову, протекает следующим образом:

I. Основная цепь

а) $CH_4 + O \rightarrow CH_4O$
$CH_4O + O_2 \rightarrow CH_4O_2 + O$
$CH_4O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$
$CH_4 + O \rightarrow CH_4O$
и т. д.

или

б) $CH_4O + O_2 \rightarrow CH_4O_3$
$2CH_4O_3 \rightarrow CH_4O_2 + CH_4O + 3O$
$CH_4O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$
и т. д

II. Разветвление цепи

а) $CH_2O + O_2 \rightarrow HCOOH + O$
$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$
и т. д.

или

б) $CH_2O + O_2 \rightarrow HCOOOH$
$HCOOOH + CH_4 \rightarrow CH_4O + HCOOH$
$CH_4O + O_2 \rightarrow CH_4O_3$
и т. д.

III. Обрыв цепи по двум направлениям

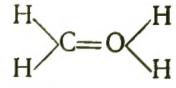
а) $CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
$2CH_2O + O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$
$2O + \text{стенка} \rightarrow O_2$

или

б) $CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
$HCOOOH + CH_2O \rightarrow 2HCOOH$
$CH_4O_3 + \text{стенка} \rightarrow CO_2 + H_2O + H_2$

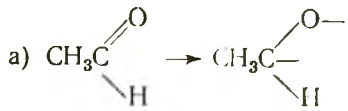
По такому же механизму окисляются и все углеводороды I группы. Образующийся, по Н. Н. Семенову, CH_4O нельзя рассматри-

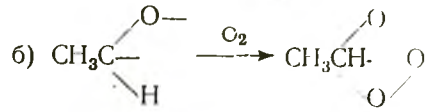
вать, как метанол, так как это соединение представляет комплекс малоустойчивый и богатый свободной энергией; скорее ему соответствует оксониевая структура:

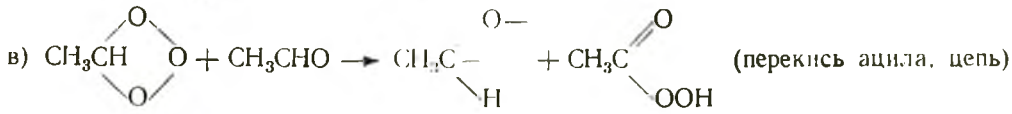


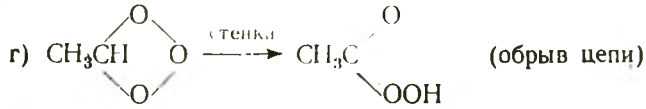
При окислении соединений II группы процесс протекает через образования очень нестойких и реакционноспособных промежуточных соединений. Это можно, по данным М. Боденштейна, представить следующим образом [8]:

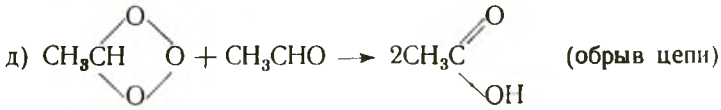
Окисление альдегидов











Среди многочисленных гипотез или механизмов окисления углеводородов представляет интерес теория деструктивного окисления И. Попа, Е. Дикстра и Г Эдгара [9], по которой молекула исходного углеводорода начинает окисляться с метильной группы. Образующиеся продукты окисления распадаются с выделением CO и H_2O по схеме:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{O} CH_3CH_2CH_2CH_2CHO + H_2O$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO \xrightarrow{O} CH_3CH_2CH_2CHO + CO + H_2O$$

$$CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow{O} CH_3CH_2CHO + CO + H_2O$$

$$CH_3CH_2CHO \xrightarrow{O} CH_3CHO + CO + H_2O$$

$$CH_3CHO \xrightarrow{O} CH_2O + CO + H_2O$$

В результате такого прогрессивного распада образуется CH_2O, который окисляется до CO_2 и H_2O. Эта теория в настоящее время находит многих приверженцев и ее придерживался в своих работах С. С. Наметкин [10]. Однако эта теория совершенно оставляет без объяснения образование перекисей, олефинов и других продуктов реакции, получающихся при окислении углеводородов.

М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников и Г И. Феклисов [11] при исследовании окисления углеводородов, содержащих атом C^{14}, установили точно механизм холоднопламенного окисления. Они нашли, что «меченые» пропан, бутан и пентан дают сравнительно большие количества CH_2O и CH_3CHO, а также α-окси- и α-кетоальдегиды. Авторы пришли к заключению, что полученные результаты лучше всего объясняются с точки зрения радикально-цепной теории Семенова [6]. Различные радикалы, сталкиваясь с молекулами кислорода, образуют перекисные радикалы, которые, распадаясь далее, дают альдегиды и алкоксигруппы (радикалы спиртов), например:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 + O_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2{-}O{-}O\bullet$$

$$CH_3CH_2CH_2\dot{C}HCH_3 + O_2 \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CHO + HO\bullet \\ \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CHCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad OO\bullet \end{cases}$$

$$CH_3CH_2\dot{C}HCH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CHO + CH_2O\bullet \\ \longrightarrow CH_3CH_2CHCH_2CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad OO\bullet \\ \longrightarrow CH_3CH_2CHO + CH_3CH_2O\bullet \end{cases}$$

Образование формальдегида объясняется распадом алкоксирадикалов, а образование α-оксиальдегидов авторами не объяснено:

$$R{-}CH_2O\bullet \longrightarrow R\bullet + CH_2O$$

Таким образом, механизм цепных реакций близок к перекисному и отличается принципиально лишь объектом исходной активации и допущением существования свободных радикалов («горячие» молекулы). Различные авторы приводят разнообразные и часто бездоказательные схемы окисления углеводородов по цепным реакциям с промежуточным образованием свободных радикалов.

5. Скорость сгорания и строение углеводородов

Скорость сгорания углеводородов, в зависимости от их строения и от принадлежности к тому или иному классу, различна. Это имеет огромное значение в современной химии жидкого топлива, так как

высококачественные бензины должны обладать особыми свойствами, зависящими исключительно от строения углеводородов.

Исследование индивидуальных углеводородов показало, что по скорости сгорания они располагаются в следующий ряд (для углеводородов с одним и тем же числом атомов углерода):

парафины > олефины > диолефины > нафтены > ароматические углеводороды

Легче всего окисляются парафины, а труднее всего—ароматические углеводороды с конденсированными кольцами. Как будет видно ниже (стр. 306), в этом же порядке углеводороды располагаются по термической стабильности. В гомологических рядах углеводородов жирного ряда стойкость к окислению снижается с увеличением длины цепи и возрастает со степенью разветвленности. Таким образом, в ряду *н*-C_5H_{12}, *н*-C_6H_{14}, *н*-C_7H_{16} и *н*-C_8H_{18} наиболее легко окисляется *н*-октан, а из изомерных гексанов максимально стойким к окислению является 2,2-диметилбутан.

Между строением углеводородов и их пригодностью в качестве моторного топлива существует определенная зависимость. Наиболее пригодны углеводороды, стойкие по отношению к окислению, т. е. такие, которые в смеси с воздухом (карбюрированная смесь) сгорают равномерно и сравнительно медленно. В двигателе внутреннего сгорания в момент максимального сжатия карбюрированная смесь зажигается от электрозапала, и газы сгорания совершают нужную работу Часто в случае неподходящего топлива горение бензиновоздушной смеси переходит во взрыв. Это нежелательное явление называется *стуком*, *звоном* или *детонацией*, а топливо, вызывающее его, —*детонирующим топливом*. Детонация очень вредна для моторов, так как она уменьшает их мощность, дает нагары и неполное сгорание.

Пониманию причин детонации значительно помогли работы по изучению поведения смесей углеводородов с воздухом под давлением. Оказалось, что для каждого из индивидуальных углеводородов имеется характерное минимальное давление, при котором он самовоспламеняется. Для ряда парафинов получены величины (табл. 15), показывающие, что разветвление цепи в изомерах заметно повышает стойкость к окислению.

ТАБЛИЦА 15

Углеводород	$p_{мин.}$, *ат*	Углеводород	$p_{мин.}$, *ат*
C_3H_8	6,8	*н*-C_6H_{14}	1,9
н-C_4H_{10}	3,2	*н*-C_7H_{16}	1,6
изо-C_4H_{10}	4,8	*н*-C_8H_{18}	1,3
н-C_5H_{12}	2,2	*изо*-C_8H_{18} (2,2,4-Триметилпентан)	4,85

Была выяснена также зависимость между температурой самовоспламенения горючего и давлением: чем выше давление в цилиндре мотора, тем ниже температура воспламенения. В табл. 16 приведены данные по воспламенению бензола, карбюрированного воздухом.

ТАБЛИЦА 16

Давление, *ат*	Температура, °С	Давление, *ат*	Температура, °С
3	425	15,5	283
6	345	19,0	277
8	320	23,0	270
11	308	33,0	260

Таким образом, были выявлены следующие закономерности. Детонация нарастает с увеличением молекулярного веса углеводорода нормального строения, т. е. с нарастанием длины цепи, с уменьшением числа боковых цепей, с переходом от ароматических углеводородов к парафиновым через диолефины и олефины. Наоборот, сопротивляемость детонации растет с уменьшением молекулярного веса углеводородов, с увеличением числа боковых цепей в изомерах, с перемещением кратной связи к центру молекулы или с переходом от парафинов к ароматическим углеводородам (ряд

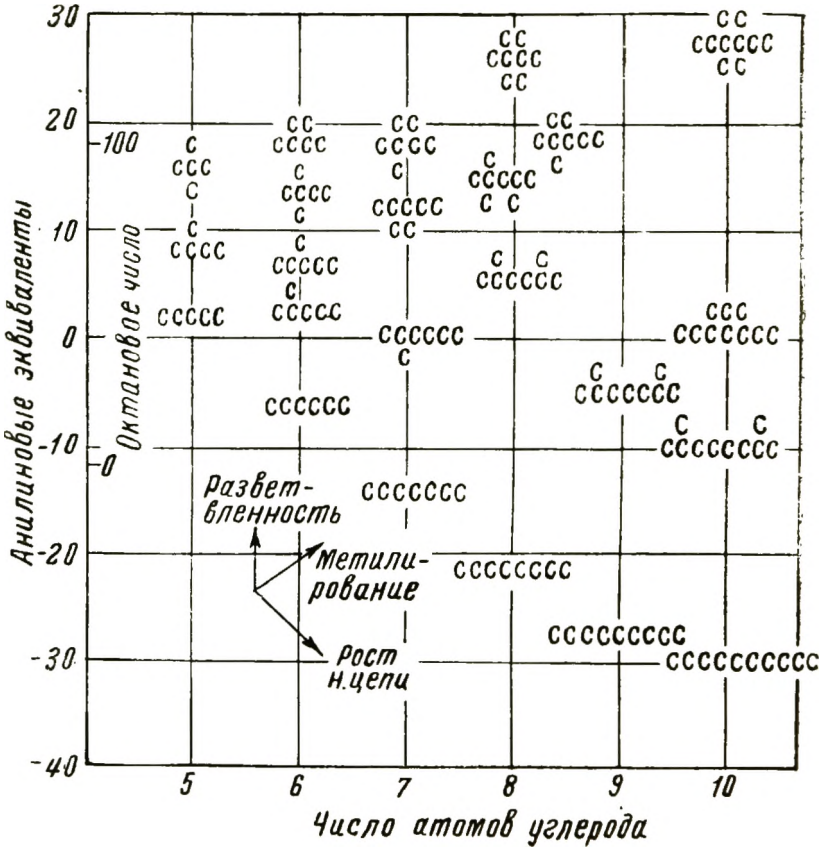


Рис. 41. Анилиновые эквиваленты парафиновых углеводородов.

термической стабильности, стр. 187 306). Зависимость между структурой и детонацией для различных парафинов наглядно иллюстрирует рис. 41.

С возрастанием числа атомов углерода в углеводородах снижается анилиновый эквивалент,[1] т. е. склонность к детонации на-

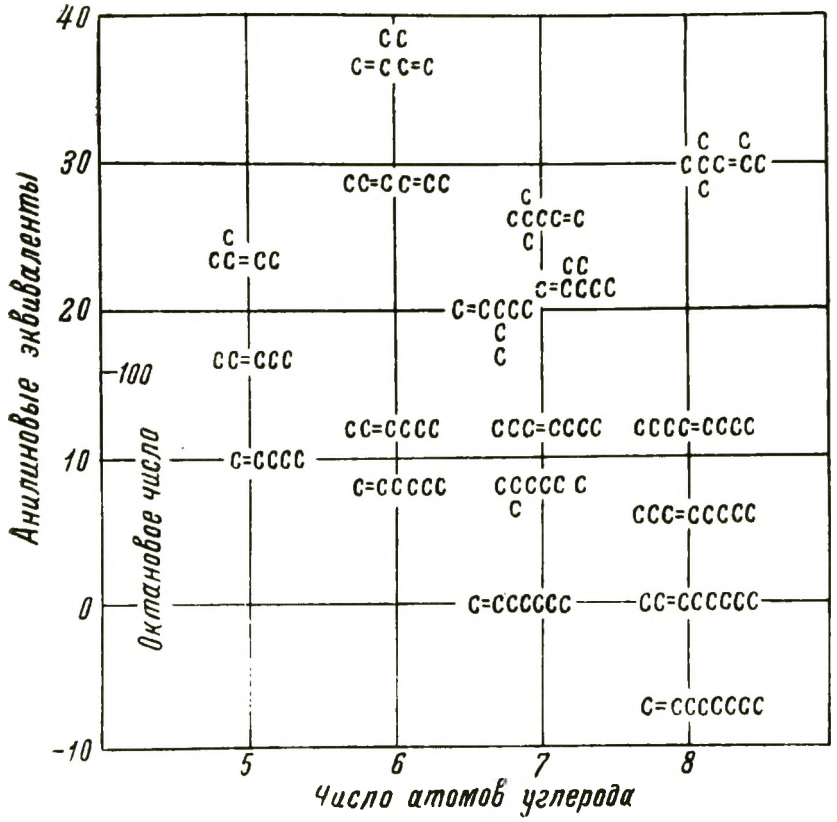


Рис. 42. Анилиновые эквиваленты олефинов.

растает. Введение CH_3-групп в боковую цепь повышает антидетонационные свойства углеводородов, но наиболее эффективно влияет прогрессирующее разветвление молекулы. На рис. 42 те же зако-

[1] Анилин является антидетонатором, и введение его в бензин дает значительный антидетонационный эффект, что раньше выражали «анилиновыми эквивалентами». Положительный анилиновый эквивалент показывает, что данное соединение детонирует труднее, чем стандартный бензин; он представляет собой число сантиграмм-молей анилина, которое надо прибавить к 1 *л* стандартного бензина, чтобы получить смесь, эквивалентную по детонационной способности молярному раствору данного соединения в стандартном бензине. Отрицательный анилиновый эквивалент показывает, что испытуемое соединение детонирует легче, чем стандартный бензин; он представляет собой число сантиграмм-молей анилина, которое должно быть прибавлено к молярному раствору данного соединения в стандартном бензине, чтобы сделать его по детонационной способности равным стандартному топливу. Анилиновые эквиваленты варьируют обычно в пределах от +29 (3,3,4,4-тетраметилгексан) до —30 (*н*-декан).

номерности приведены для различных олефинов и диолефинов, причем видно, что стабильность молекул повышается с перемещением C=C-связи к центру молекулы. Можно сделать общий вывод, что чем компактнее структура молекулы углеводорода, тем последний менее детонирует [12].

По прочности к окислению и склонности к детонации, как указано выше, углеводороды образуют один и тот же ряд. Поэтому парафинистые бензины, содержащие углеводороды нормального строения, совершенно непригодны в качестве моторного топлива. Лучшим жидким топливом являются стойкие к детонации разветвленные изопарафины и ароматические углеводороды.

Степень детонации углеводорода может значительно изменяться от различных добавок. Такие примеси, как парафины нормального строения, перекиси, эфиры и т. д., повышают детонирующую способность, поэтому их называют *продетонаторами*, или *ускорителями* (*акцелераторами*) окисления. Наоборот, введение спиртов, фенолов, ароматических аминов, пентакарбонилжелеза, ароматических углеводородов, металлорганических соединений сильно понижает детонацию. Такие добавки называются *антидетонаторами*, или *замедлителями* окисления. Самым сильным из антидетонаторов является тетраэтилсвинец (ТЭС), 0,5—1 *мл* которого на 1 *л* бензина часто сильно повышает топливное качество последнего.

Одной из причин благоприятного действия антидетонаторов является повышение температуры самовоспламенения горючего. Установлено, что 0,25 *мл* ТЭС способны повысить температуру на 130—160° Вероятнее всего предположить, что присутствие антидетонатора способствует разрушению образующихся перекисей. Было найдено, что при медленном горении смеси гексана с бензолом всегда образуется фенол и даже при таких низких температурах, когда бензол еще не способен окисляться. Образование фенола объясняется действием перекисей:

$$C_6H_{14} + O_2 \longrightarrow C_6H_{14}O_2$$

$$C_6H_{14}O_2 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_{13}OH + C_6H_5OH$$

Бензол является акцептором перекисного кислорода, обрывает цепную реакцию и тем способствует ровному сгоранию *н*-гексана. Вероятно так же объясняется и резко выраженный антидетонационный эффект тетраэтилсвинца:

$$C_6H_{14} + O_2 \longrightarrow C_6H_{14}O_2$$

$$Pb(C_2H_5)_4 \longrightarrow 4C_2H_5 + Pb$$

$$C_6H_{14}O_2 + Pb \longrightarrow C_6H_{13}OH + PbO$$

Тетраэтилсвинец легко диссоциирует до металла при 200° Возможно также, что мелкодиспергированный в горючей смеси свинец обрывает цепи и тем способствует ровному сгоранию. Вообще ме-

ханизм действия металлических антидетонаторов сводится к следующему:

$$Г + O_2 \rightarrow ГO_2$$
$$М + O_2 \rightarrow MO_2$$
$$ГO_2 + MO_2 \rightarrow ГO + MO + O_2$$

где Г—молекула горючего, М—атом металла из антидетонатора.

Образующиеся перекиси выделяют молекулу кислорода, которая, в свою очередь, может окислить последующие количества горючего или металла.

Добавки антидетонаторов к различным бензинам повышают их качество (в зависимости от состава бензина), что характеризуется ростом октанового числа (см. ниже). Приемистость к ТЭС наибольшая у изопарафинов, октановое число которых может быть повышено на 10—20 пунктов (например, 1 *л* предельного полимербензина при добавке 0,25 *мл* ТЭС повышает октановое число с 88 до 100, т. е. на 12 пунктов).

Современные авиационные моторы работают с высокой степенью сжатия карбюрированной смеси (6—12 *ат*), что обеспечивает высокий к.п.д. и скорость. Для питания таких моторов необходимо совершенно недетонирующее топливо, состоящее из сильно разветвленных изопарафинов (*изотопливо*) или ароматических углеводородов. Для этой цели современные заводы вырабатывают высокооктановое индивидуальное топливо: изооктан (2,2,4-триметилпентан), неогексан (2,2-диметилбутан), триптан (2,2,3-триметилбутан), а также бензины каталитического крекинга, гидроформинга, риформинга и т. д.

Прежние методы испытания бензина, заключавшиеся в разгонке по Энглеру, определении пределов кипения, плотности, группового состава и т. д., недостаточны. Необходимо знать не только физико-химические свойства бензина, но и структуру компонентов. Для характеристики бензинов, как известно, было предложено *октановое число*. Метод определения октанового числа основан на том, что детонационная способность испытуемого бензина сравнивается с детонационной способностью смеси *н*-гептана с изооктаном (2,2,4-триметилпентан). Октановое число сильно детонирующего *н*-гептана принимается за нуль, а недетонирующего изооктана—за 100. Добавка изооктана к *н*-гептану линейно снижает детонационную способность последнего. Октановым числом бензина (с добавкой или без добавки антидетонатора) называется содержание изооктана в процентах в смеси изооктан—*н*-гептан, дающей ту же величину детонации. Если, например, бензин ведет себя, как смесь 85% изооктана с 15% *н*-гептана, то октановое число его равно 85. Испытания проводят в специальных стационарных моторах с регулировкой опережения зажигания и изменяемой по желанию величиной степени сжатия.

Относительную склонность к детонации выражают иногда в анилиновых эквивалентах (стр. 189), но этот способ устарел.

Современная авиация располагает прекрасными бензинами, имеющими октановые числа около 100 и даже выше. В настоящее время совершенным видом жидкого авиатоплива считается уже упоминавшийся триптан (2,2,3-триметилбутан), обладающий замечательными свойствами: 18-цилиндровый авиамотор, работающий на 100-октановом бензине, развивает мощность в 1500 л. с.; тот же мотор, питаемый триптаном, повышает мощность до 2500 л. с. за счет повышения сжатия и экономит при этом 25% топлива.

6. Горение углей

Механизм сгорания каменного угля сложен и выяснен еще недостаточно. В результате сгорания образуются CO и CO_2, причем каждый из этих газов может быть первичным или вторичным продуктом:

первичный $C + O_2 \rightarrow CO_2$ и $2C + O_2 \rightarrow 2CO$

вторичный $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ и $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$

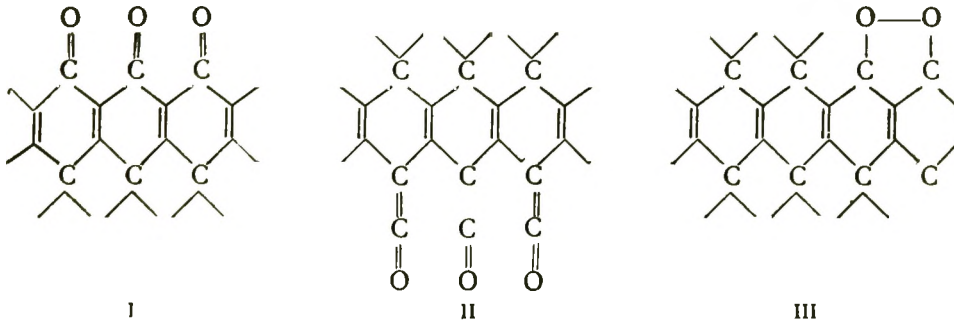
В зависимости от этого предложенные теории горения угля можно классифицировать на три группы: 1) первичного образования CO_2, 2) первичного образования CO и 3) промежуточного образования кислородного комплекса типа C_xO_y. Несмотря на кажущуюся простоту вопроса, он усложняется тем, что сгорание угля может быть и гомогенным и гетерогенным процессом (действие шлаков, элементов золы, поверхности). На протекание чисто химических реакций оказывают влияние и физические факторы: диффузия, теплоотвод, динамика газового потока и т. д.

Из всех предложенных теорий горения углей наиболее вероятными считаются: гипотеза промежуточного образования сложного кислород-углеродного комплекса (И. Лэнгмюр) и хемосорбционная гипотеза (Сивонен). И. Лэнгмюр считает, что при сгорании угля первоначально образуется промежуточный комплекс C_xO_y, который разлагается с образованием CO_2, образующей затем с углем тот же комплекс. Реакция протекает каталитически по следующей схеме:

$$C_x + yCO_2 \rightarrow C_xO_y + yCO$$

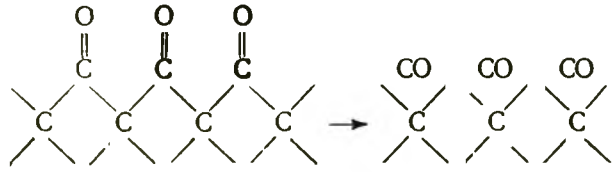
Первичным продуктом реакции является CO_2, вторичным—CO. По хемосорбционной гипотезе сгорание облегчается поверхностной сорбцией кислорода углем. Возможны три типа хемосорбции кисло-

рода: 1) образование кето-группы (I), 2) образование кетено-группы (II) и 3) образование перекиси (III):



I II III

Во всех трех случаях прочность кислородных связей различна: наиболее прочна кетонная связь (I), в случае (III) кислород связан молекулярно. Случай (II) является промежуточной стадией при образовании и отщеплении кето-групп. По «кетонной» схеме после сорбции кислорода происходит отрыв CO, что освобождает для окисления последующие слои угля:



Установлено, что при относительно низких температурах преобладает тип окисления через адсорбцию кислорода, при более высоких—через поверхностную сорбцию последнего. Вторичные реакции окисления CO в CO_2 можно ускорить каталитически (Fe_2O_3, соединениями марганца и др.).

7. Окисление микроорганизмами

Установлено, что некоторые бактерии и грибки полностью окисляют избирательно углеводороды. Плесень *Aspergillus flavus* окисляет предельные жидкие углеводороды (от гексана) до CO_2 (живя на них, как на питательных субстратах), но совершенно не окисляет ароматические углеводороды и нафтены. Вероятно, такое окисление протекает через промежуточные стадии образования различных окси- и оксосоединений, но экспериментально доказать это еще не удалось. Некоторые культуры бактерий размножаются в трещинах каменных углей, окисляя их до CO_2 и H_2O. В результате жизнедеятельности таких бактерий иногда происходит саморазогревание углей, приводящее к подземным пожарам пластов. Самовоспламенение штабелей торфа происходит по тем же причинам.

II. РЕАКЦИИ НЕПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ

К реакциям неполного окисления относятся в первую очередь многочисленные реакции превращения углеводородов в спирты, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты, окисления ароматических и других циклических углеводородов, а также различные реакции окисления органических соединений.

1. Окисление предельных углеводородов

Проблема неполного окисления предельных углеводородов представляет особый интерес. Огромные количества природных и попутных газов являются ценнейшим сырьем для различных химических процессов. По имеющимся расчетам путем частичного окисления, например парафиновых углеводородов из природных газов, можно было бы получить сотни тысяч тонн спиртов. Такая возможность весьма заманчива, так как потенциально дает наиболее простой и дешевый способ получения спиртов из природного сырья.

Однако, несмотря на кажущуюся простоту процесса, остановить окисление парафинов на первой ступени оказалось очень трудным и лишь в самые последние годы проблему удалось приблизить к разрешению.

Наибольшее внимание было обращено на окисление метана в метанол и формальдегид. Все первоначальные попытки неизменно оканчивались неудачей. Даже в присутствии дозированных количеств воздуха или кислорода получались лишь продукты полного окисления (CO_2 и H_2O) вместе с неизрасходованным метаном.

Изучение термохимии процесса, которая может быть выражена следующим рядом уравнений

$$CH_4 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CH_3OH + 31{,}00 \text{ ккал}$$

$$CH_3OH + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O + 35{,}24 \text{ ккал}$$

$$CH_2O + {}^1/_2O_2 \longrightarrow HCOOH + 65{,}78 \text{ ккал}$$

$$HCOOH + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + 57{,}85 \text{ ккал}$$

позволило установить причину всех неудач.

Из приведенных данных следует, что процесс окисления метана сначала требует значительной энергии активации, но затем протекает с нарастающим термическим эффектом, поэтому реакцию нельзя остановить на промежуточных стадиях. Метанол и формальдегид в лучших случаях получались лишь в виде следов (о холоднопламенном окислении метана см. стр. 196).

Более обнадеживающие результаты были получены при окислении метана в контролируемых условиях под давлением, которое способствует образованию метанола, так как связано с максимальным снижением объема. Из метано-кислородной смеси ($CH_4 : O_2 = 9 : 1$) при 100 *ат* и 360° были получены продукты, содержащие

17% CH_3OH и 0,6% CH_2O. Эти исследования были продолжены, причем было найдено, что в тех же условиях конверсия метана в метанол повышается с уменьшением содержания кислорода в исходной смеси; например, по Г Пихлеру и Р. Редеру [13]:

O_2 в смеси с CH_4, %	Конверсия в CH_3OH, %
10	2,4
7,5	5,8
5,0	12,9
1,8	35,0
1,6	60,0

При содержании 1,5—2% O_2 выходы, конечно, очень малы, но зато окисление идет гладко и совершенно безопасно. В циркуляционной системе выход можно повысить во много раз. Оказалось, далее, что окисление CH_4 в метанол рационально вести лишь под давлением, так как при 150 *ат* выходы CH_3OH повышаются в 50 раз. Присутствие катализаторов, вероятно, может ускорить эту реакцию: окисление метана с 3—13% O_2 при 350° и 150—200 *ат* над Cu- и Ag-контактами позволило достигнуть 75% конверсии в метанол, что составляет, однако, лишь 5% от введенного метана.

Окисление индивидуальных парафиновых углеводородов воздухом при разных температурах и давлениях было изучено многими авторами. Оказалось, что легкость окисления значительно возрастает от C_3H_8 до C_8H_{18}, вследствие чего с увеличением молекулярного веса углеводородов реакции окисления следует проводить при более низких температуре и давлении. В результате образуются сложные смеси спиртов, альдегидов, кетонов, кислот и сложных эфиров. При низких давлениях преобладают низкомолекулярные кислородсодержащие соединения, получающиеся в результате окислительного крекинга; при высоких давлениях (120—160 *ат*) образуются преимущественно кислородсодержащие соединения бо́льшего молекулярного веса. Например, из 1 $м^3$ $н$-C_4H_{10} получается в результате окисления 17 *л* жидких продуктов, состоящих из 75% метанола, 12% ацетона и 12,5% ацетальдегида. Сложность состава получаемой смеси растет с повышением молекулярного веса исходного углеводорода.

В 1942 г. в литературе появилось описание первого завода в Талланте (США), применявшего природный газ в качестве сырья для получения различных соединений. Согласно описанию, сжатый до 7—20 *ат* газ при 430—480° циркулировал с добавкой воздуха над контактами из $AlPO_4$ с окислами металлов. Получаемые жидкие продукты состояли из 34—36% CH_3OH, 20—23% CH_2O, 5—6% CH_3COCH_3 в смеси с переменными количествами высших спиртов, кетонов, альдегидов и воды. Метанол и формальдегид разделялись фракционированием, а смесь из 15% CH_3OH и 85% CH_3COCH_3 выпускалась под названием «метилацетон».

Окисление метана в формальдегид еще более важно, чем окисление в метанол, так как формальдегид является основой для получения многочисленных высокомолекулярных соединений. Процесс окисления CH_4 в CH_2O изучался всесторонне: влияние катализаторов, температуры, давления, соотношений CH_4 и O_2, тихих разрядов и т. д. Кроме кислорода в качестве окислителей испытывались окислы азота, озон, CO_2, SO_3, перекиси и др.

Благоприятные результаты после многолетних работ получены С. С. Медведевым [14]. Он установил, что лучшими катализаторами являются нейтральные соли—фосфаты алюминия, олова или железа, борат олова и т. д., над которыми при 500° пропускают смесь метана с воздухом. Образующийся формальдегид вымывают водой. Процесс таким образом можно вести циркуляционно. Выходы заметно улучшаются, если к газовой смеси добавить 0,13% хлористого водорода. А. П. Крешков [15] пытался получать формальдегид окислением метана в присутствии хлора и водяного пара над Cu_2Cl_2, $BaCl_2$ или V_2O_5 на угле. Однако и в опытах А. П. Крешкова выходы формальдегида (считая на израсходованный хлор) не превышали 3,2% (по CH_4—1,05%).

Трудность этого процесса заключается в подборе надлежащих условий. Формальдегид может легко распадаться, полимеризоваться или окисляться дальше, поэтому его надо быстро выводить из зоны нагрева и «замораживать», т. е. стабилизировать быстрым охлаждением. Реакцию следует вести при очень больших объемных скоростях, что технически затруднительно.

Перспективы сулило *холоднопламенное окисление* метана и его гомологов, которое состоит в окислении углеводородов недостаточным количеством кислорода при температурах, более низких, чем при обычном горении. При прибавлении по каплям жидких углеводородов на нагретую до 300° поверхность происходит характерная люминесценция, похожая на пламя, но отличающаяся от него низкой температурой, откуда и произошло название *холодное пламя*. Явление холодного пламени возникает не сразу,—ему предшествует индукционный период от долей секунды до нескольких минут. В это время протекают медленные химические процессы образования окисей и перекисей. После периода индукции на наиболее нагретых частях наблюдается свечение (холодное пламя), фронт которого распространен вдоль реактора; при этом характерно поднятие температуры на 100—150° при общей температуре 300—400°. При холоднопламенном окислении образуется значительное количество альдегидов, в частности формальдегида.

В СССР этот процесс подробно изучали М. Б. Нейман с сотрудниками [16], которые установили, что глубина окисления доходит до 50%. Если не переходить границ критического давления и температуры, то процесс можно остановить на фазе холоднопламенного горения. Пропусканием пентана при 335° получают до 22% альдегидов. Пропановые фракции при 360° окисляются на 50%,

причем в продуктах реакции содержится до 70% альдегидов, из которых 20% составляет CH_2O, а также некоторые количества CH_3OH, C_2H_5OH, HCOOH и CH_3COOH, что является доводом в пользу гидроксильной теории. Холоднопламенное окисление кислородных и воздушных смесей легких бензинов, псевдобутилена, газов крекинга, отходов синтетического каучука и т. д. давало конденсаты с 10—25% альдегидов.

Исследование механизма и кинетики процессов холоднопламенного окисления углеводородов позволило установить, что они протекают аутокаталитически, ускоряясь промежуточными соединениями. Это доказывается медленным индукционным периодом, после которого наступает быстрая цепная реакция окисления, ускоряемая образованием свободных радикалов. Например, окисление пентана можно представить следующим образом:

$$C_5H_{12} + O_2 \longrightarrow C_5H_{11}OOH \longrightarrow C_5H_{11}OO\bullet$$

$$C_5H_{11}OO\bullet + C_5H_{12} \longrightarrow C_5H_{11}OOH + \dot{C}_5H_{11}$$

$$\dot{C}_5H_{11} + O_2 \longrightarrow C_5H_{11}OO\bullet \text{ и т. д.}$$

Гидроперекиси стабилизируются или распадаются:

$$C_5H_{11}OOH + C_5H_{12} \longrightarrow 2C_5H_{11}OH$$

или

$$C_5H_{11}OOH \longrightarrow C_4H_9CHO + H_2O$$

$$C_4H_9CHO + C_5H_{11}OOH \longrightarrow C_4H_9COOH + C_5H_{11}OH$$

Образовавшиеся альдегиды могут распадаться

$$C_4H_9CHO + O_2 \longrightarrow C_3H_7CHO + CO + H_2O$$

$$C_3H_7CHO + O_2 \longrightarrow C_2H_5CHO + CO + H_2O$$

до формальдегида (окислительный крекинг).

Реакции прямого окисления с помощью кислорода или воздуха имеют ряд отрицательных сторон, к которым в первую очередь следует отнести: необходимость кислородных установок (при окислениях кислородом), разбавление продуктов реакции азотом (в случаях окисления воздухом), опасность сокрушительных взрывов и т. д. В последнее время предложены более рациональные и простые методы окисления с помощью окислов металлов, способных регенерироваться воздухом, что исключает большинство из недостатков прямых окислений. Для этой цели применяют окислы меди, титана, железа, кобальта, никеля, марганца, ванадия, часто с активирующими добавками.

Таким путем осуществлены реакции прямого окисления пропана в акролеин над CuO, получение малеиновой кислоты и ее ангидрида окислением *цис*-бутена-2 воздухом над $V_2O_5 \cdot MoO_3$ при 350° Аналогично окислением CH_4 получают каталитически 75—85% формальдегида. При парофазном окислении воздухом над CuO этилен-

гликоль превращается с хорошим выходом в глиоксаль. Попытки избирательного окисления бензола с помощью кислорода в фенол над Ag_2O, мышьяком или селеном дают лишь 2% фенола, но выходы последнего можно значительно повысить применением рециклов [17].

Описан новый каталитический процесс прямого окисления метана в формальдегид и метанол [17]. Из последнего формальдегид образуется дегидрированием при 300—400° над медью или серебром. Можно вести окисление метана непосредственно до формальдегида. Так, например, над катализатором из BaO_2, активированным добавкой 2% NaO_2, пропускают смесь из 50% CH_4 и 40% озонированного кислорода (4—5% озона) с объемной скоростью 500 *л/час* при 280—290° Из 1 $м^3$ чистого CH_4 получается до 260 *г* CH_2O. Выход повышается до 350 *г* при добавках к BaO_2 около 0,5% Ag_2O и проведении окисления при 100° Таким же путем можно проводить окисление коксовых и других технических газов, содержащих до 70% CH_4.

В США разработан процесс окисления метана в водяной газ по реакции

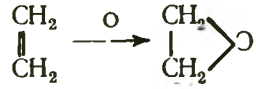
$$CH_4 + {}^1/_2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$

для получения смеси, пригодной для синтеза бензина. По этому методу метан, предварительно нагретый до 400—500° смешивали с водяным паром (1 : 1) и кислородом и пропускали смесь через кислородное пламя в специальном реакторе. Температура в зоне горения достигала 1500° Полученные газы пропускали через Ni-магнетитовый катализатор, где непрореагировавший CH_4 переводился водяным паром в $CO+3H_2$. Конечный газ состава 7% CO_2, 24% CO, 69% H_2, 0,2% N_2, направлялся на синтез бензина (см. гайдрокол-процесс, стр. 698).

2. Окисление непредельных углеводородов

Давно установлено, что этилен в смеси с кислородом на медном катализаторе при 400° образует триоксиметилен. Такие же результаты были получены и с другими катализаторами (Ag, Au, Pb, Pt). Эта реакция изучалась многими исследователями. При подробном изучении окисления этилена было найдено, что выходы триоксиметилена значительно колеблются в зависимости от соотношения газов, температуры и времени контакта. В оптимальных условиях при 575° из смеси C_2H_4 и O_2 (~2,5 : 1) получено 50% CH_2O (от теоретического). Одновременно образуются и другие продукты: HCOOH, C_2H_4O (окись этилена), CH_3CHO, CH_3COOH, $(COOH)_2$ (щавелевая кислота). В зависимости от катализаторов направление реакции может сильно изменяться: Os, Cu и Ag способствуют полному окислению этилена, тогда как Cr_2O_3 окисляет его в CO_2, HCOOH и CH_3COOH.

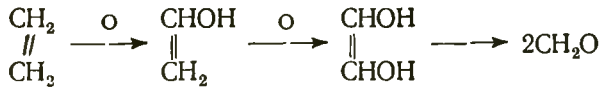
Большой интерес представляет простая реакция окисления этилена в окись этилена



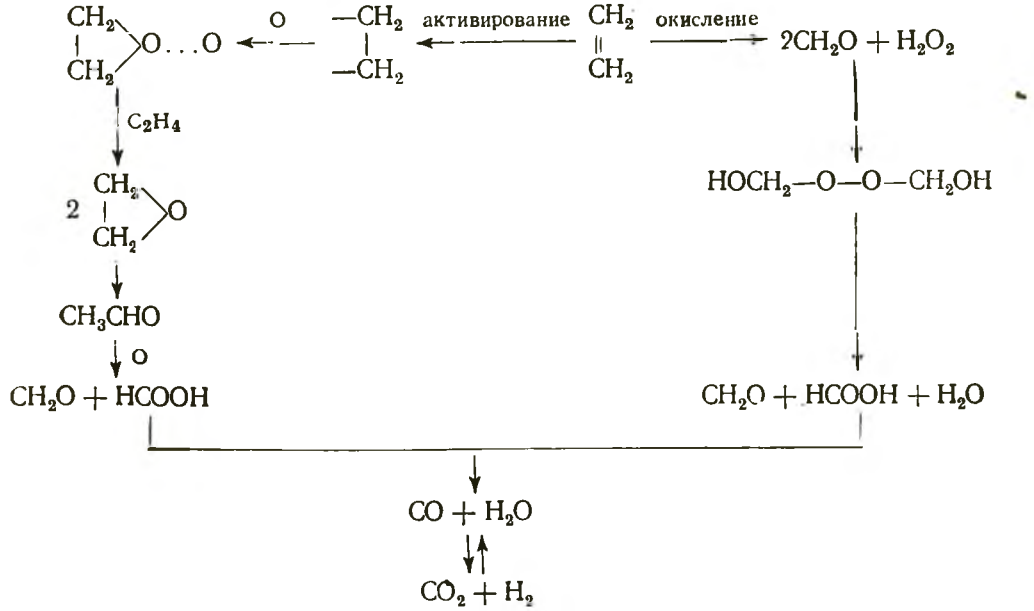
так как она дает возможность в дальнейшем проводить синтез этаноламинов, гликолей, ацетальдегида, этанола, хлоргидрингликоля, эфиров гликоля и других соединений.

Эта проблема являлась предметом многих исследований и широко отражена в литературе. Так, С. Ленер [18] изучал термическое окисление этилена при разных температурах в трубках из различного материала (стекло, сталь, алюминий). В зависимости от условий он получал в различных соотношениях CH_3CHO, C_2H_4O (окись этилена), $HCOOH$, CO_2, O_2, H_2O, CH_2O и глиоксаль, а также перекись диоксидиметила (образование последней другими схемами не учитывается). Скорость реакции зависит от концентрации C_2H_4, а не кислорода. При 450° C_2H_4 окисляется почти количественно в CO_2 и H_2O, поэтому реакцию следует вести при 380—400° Одним из решающих моментов является объемная скорость; при контакте в течение 3 сек. главными продуктами будут CH_2O и окись этилена (21%).

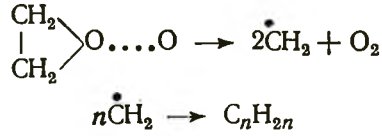
Основной результат этой работы—установление вероятной схемы реакции. По В. Бону, окисление C_2H_4 протекает через промежуточное образование диоксиэтилена



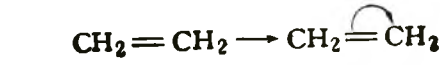
что маловероятно. Этот и другие механизмы не объясняют образование продуктов, установленных С. Ленером [18], который, придерживаясь перекисной теории Баха, дает следующую схему:



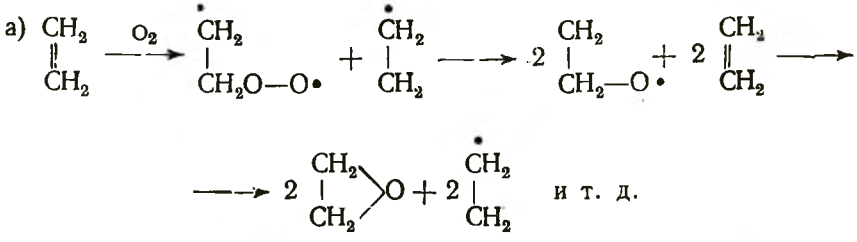
Кроме того, при окислении этилена по С. Ленеру всегда наблюдается образование жидких углеводородов, что объясняется полимеризацией свободных метиленовых радикалов:

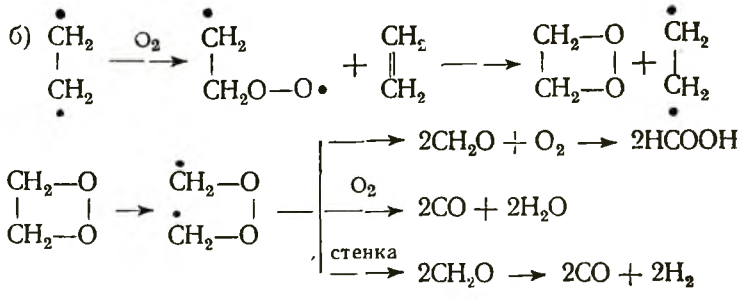


Советском Союзе проблема каталитического окисления этилена в окись этилена разрешена исследованиями П. В. Зимакова [19]. П. В. Зимаков считает схему Ленера малообоснованной и необъясняющей обильного образования при реакции окиси углерода, а также цепного характера процесса. Он принимает, что сперва происходит активация молекул этилена путем смещения электрона



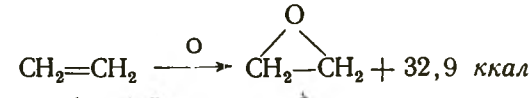
а затем образование *перекись-радикала*, который и ведет к развитию цепей. Общая схема окисления этилена кислородом может быть представлена следующими двумя рядами реакций:



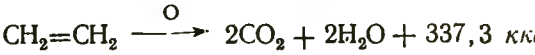


Схемами Зимакова объясняется цепной механизм окисления этилена и образование при этом окиси углерода.

Процесс превращения этилена в окись этилена сильно экзотермичен



и сопровождается побочной реакцией:

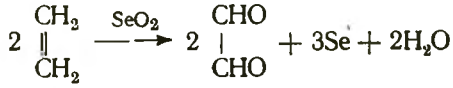


Для подавления реакции полного окисления этилена применяют быстрый отвод избыточного тепла или, что гораздо эффективнее, добавку к газовой смеси различных антикатализаторов или селективных ингибиторов, повышающих активность катализатора в направлении образования окиси этилена. В качестве селективных ингибиторов рекомендованы бензол, ксилол, спирт, галогены, ариламины и т. д. Можно применять и «благоприятствующее отравление»— ослабление активности катализаторов введением в них 0,01—0,001% хлора. Любопытно отметить, что активность серебряных катализаторов для получения окиси этилена восстанавливается при обработке их тетрахлорэтаном при 175—325° Хорошим катализатором является Ag_2O на корунде с добавкой BaO_2 при 115° Смесь из этилена с 0,01 *г* $C_2H_4Cl_2$ дает хороший выход окиси этилена. Хотя катализатор быстро дезактивируется, его легко регенерировать повышением температуры до 300° в токе реакционной смеси.

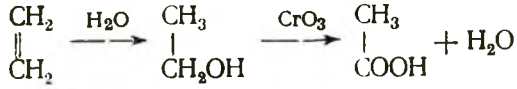
Опубликован новый метод получения окиси этилена окислением этилена высокой степени чистоты (95% и выше) кислородом над псевдоожиженным серебряным катализатором, причем выходы достигают 99,5% [20].

Проблема получения окиси этилена окислением этилена практически может считаться разрешенной.

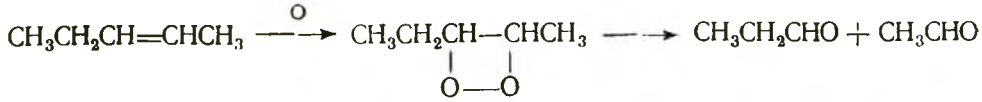
Этилен можно окислить над катализаторами и в другие соединения. Так, по некоторым данным над SeO_2 при 300° из этилена хорошо получается глиоксаль:

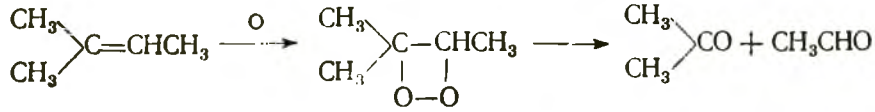


Серная кислота с добавками CrO_3 и различных активаторов при 150° окисляет этилен в уксусную кислоту:



Гомологи этилена при окислении образуют сперва перекиси, которые затем распадаются с образованием альдегидов или кетонов:





Этот процесс, несмотря на свою простоту, не нашел применения.

так как окисление обычно идет дальше, и получается сложная смесь различных продуктов окисления.

Олефины при пропускании с рассчитанным количеством воздуха над катализаторами из двуокиси селена или над закисью меди на карборунде селективно окисляются в непредельные альдегиды или кетоны. Замечено, что окислению подвергается всегда CH_3- или CH_2-группа в α-положении к непредельной связи [21, 22]:

$$CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow{O} CH_2{=}CHCHO + H_2O$$

$$CH_2{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{O} CH_2{=}CHCOCH_3 + H_2O$$

Эти новые и практически интересные реакции зависят от парциального давления кислорода, отношения олефин : кислород, температуры и других факторов. В оптимальных условиях из пропилена получается до 90% акролеина, 6% ацетальдегида, 2% пропионового альдегида и 2% ацетона. Из *изо*-C_4H_8 в этих же условиях получается более 90% метакролеина.

Окисление ацетилена двуокисью азота приводит к образованию более 30% глиоксаля, что имеет практический интерес [23]:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{NO_2} CHO{-}CHO$$

О роли селенистого ангидрида как окислителя см. обзор Н. Н. Мельникова [22].

Особый интерес представляет окисление ацетилена в уксусную кислоту. Имеются указания, что такой процесс идет гладко, если смесь ацетилена с воздухом и водяным паром пропускать над такими катализаторами, как Mo или CrV на асбесте, ThO_2, смесь $Hg(NO_3)_2$ с CeO_2 и т. д. Реакция в конечном итоге сводится к гидратации ацетилена и окислению получающегося уксусного альдегида:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O} CH_3CHO \xrightarrow{O} CH_3COOH$$

3. Окисление спиртов

Методом некаталитического окисления спиртов с помощью хромовой смеси, азотной кислоты, хромового ангидрида, персульфатов и т. д. получали альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты. Уже в 1819 г. было установлено, что при неполном сгорании спирта в спиртовых лампочках образуется «ламповая кислота», содержащая уксусную кислоту и некое «от эфира отличное вещество», которое известно теперь как ацетальдегид. Ацетальдегид был получен каталитически М. Ван-Марумом при пропускании паров этилового спирта над накаленными металлами («обуглероженный водород»).

При окислении метилового спирта воздухом были получены муравьиная кислота и еще не известный в то время формальдегид. В продуктах горения паров спирта на воздухе под действием губчатой платины была обнаружена уксусная кислота. Возможность такого синтеза показалась уже тогда столь заманчивой, что предлагалось использовать его в качестве технического метода получения уксусной кислоты. Систематические исследования по каталитическому окислению спиртов, проведенные несколько позже, показали, что платина—лучший катализатор для превращения метанола в формальдегид. Впоследствии было установлено, что прекрасным катализатором для этой реакции является также медь.

Одна из первых установок для получения формальдегида была основана на применении катализатора из платины на асбесте (1889 г.). Из смеси метиловый спирт—воздух (0,68 *г* в 2,5 *л*) на этой установке получали до 48,5% CH_2O. Эти забытые работы представляют определенный научный интерес, так как одновременно было проведено окисление над платиной и других спиртов и установлено, что выходы альдегидов снижаются с повышением молекулярного веса спиртов.

Над медью выходы альдегидов оказались более высокими. Однако эта установка скоро прекратила свое существование из-за трудностей, связанных с регулированием процесса, и взрывов при избытке воздуха.

Каталитическим окислением различных спиртов занимались впоследствии многие исследователи. Так, С. А. Фокин [24] подробно исследовал различные катализаторы для окисления метанола в формальдегид и по активности расположил их в следующий ряд:

Катализаторы	Выход CH_2O, %	Катализаторы	Выход CH_2O,%
Cu—Ag (сплав)	84	Co (восстанов.)	2,8
Позолоченный асбест	71	Mn (порошок)	2,0
Посеребренный »	64 — 66	Al (стружка)	1,5
Омедненный »	43 — 47	Ni (восстанов.)	1,08

Особенно подробно и исчерпывающе вопрос окисления спиртов воздухом над медным катализатором был изучен Е. И. Орловым [25]. На основании данных и расчетов Е. И. Орлова работает большинство отечественных и зарубежных заводов по получению формальдегида из спирта. Процесс протекает в две стадии:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O + H_2 - 27{,}9 \text{ ккал}$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O + 68{,}4 \text{ ккал}$$

$$CH_3OH + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O + 40{,}5 \text{ ккал}$$

При применении для этого процесса Pt-катализатора нет необходимости в дополнительном нагревании, так как катализатор разо-

гревается за счет теплоты реакции и сохраняет это тепло во все время протекания процесса; медные же катализаторы приходится предварительно разогревать. Е. И. Орлов разрешил этот вопрос применением так называемого контактного запала из платинированного асбеста, который помещают перед медным контактом. При пропускании метаноло-воздушной смеси запал накаливается и, сообщая теплоту Cu-контакту, нагревает его до температуры, нужной для проведения реакции. Запал предотвращает также и затухание реакции, которое может произойти при изменении режима работы.

Катализатором обычно служит медная сетка, которая при реакции разогревается до 550—600° (темно-красное каление). В медных трубах, наполненных катализатором, из смеси воздух—метанол (3 : 1 или 3 : 2) получают из 600 *кг* метанола до 120 *кг* формальдегида в виде 40% водного раствора (формалин). Стабилизация формальдегида достигается присутствием некоторого количества метанола. Длительность жизни медного катализатора зависит от режима работы, чистоты меди и применяемого метанола. Особенно вредны примеси свинца к меди и ацетона или карбонила железа к метанолу, что резко снижает выход формальдегида.

Качество медных контактов может быть заметно повышено добавками активаторов. Ряд очень активных для превращения метанола катализаторов приведен в табл. 17

ТАБЛИЦА 17

Катализатор	Превращение CH_3OH в CH_2O, %	Катализатор	Превращение CH_3OH в CH_2O, %
Чистая Cu	70	Сплав Ag—Pt	84
Cu, сплавленная с 0,001 *г* Pt	72	Ag, покрытое Rh (1 : 10000)	96
Cu, покрытая Pt	77	Ag, покрытое Pt (1 : 10000)	96
Чистое Ag	75		

Окислением этанола воздухом можно получать ацетальдегид; катализаторами, судя по литературным данным, служат сплавы Cu—Ag, медь, покрытая серебром, посеребренный асбест или Ag-сетки, причем из 8 *кг* этанола с 100 *м*³ воздуха над нагретой Ag-сеткой можно получить ацетальдегид с выходом до 93%.

Как уже было указано, при окислении воздухом высших первичных спиртов выходы соответствующих альдегидов снижаются с повышением молекулярного веса спирта, что может быть иллюстрировано следующими данными:

Спирт	Выход альдегида, %
CH_3OH	70
C_2H_5OH	66
C_3H_7OH	55
C_4H_9OH	54
$C_5H_{11}OH$	51

Причинами снижения выхода высших альдегидов являются нестойкость их молекул при повышенной температуре и тенденция к расщеплению по реакции:

$$RCHO \rightarrow RH + CO$$

Вторичные спирты гладко превращаются в кетоны при окислении воздухом над Cu-контактами (400—450°). Из изопропилового спирта получают таким образом ацетон с выходом 80—85%.

Можно указать на окисление спиртов в альдегиды или кетоны воздухом при сравнительно низких температурах. Так, например, различные спирты, от метилового до изоамилового, превращаются в альдегиды в кипящем растворе кумола с добавкой хинолина и *м*-динитробензола при продувании воздуха. Катализатором служит взвешенная мелкодиспергированная медь. Таким же путем окисляются карбоциклические и гетероциклические спирты. Из бензилового спирта образуется бензальдегид с выходом 85%, из *о*-хлорбензилового—*о*-хлорбензальдегид с выходом 86%, из фурилового—фурфурол с выходом 74%. Вторичные спирты в этих условиях превращаются почти количественно в кетоны.

Многоатомные спирты легко превратить в соответствующие альдозы, если через их водно-спиртовые растворы с суспендированной платиной или палладием продувать воздух при обычной или слегка повышенной температуре. Таким же путем из метанола и этанола получается формальдегид с выходом 18% и ацетальдегид с выходом 40%. Окисление многоатомных спиртов в альдозы хорошо протекает, если его проводить с 3% раствором H_2O_2 и следами концентрированного раствора $FeSO_4$, действующего каталитически (*метод Фентона*). Этим методом гликоль избирательно и количественно окисляется в гликолевый альдегид, глицерин— в глицериновый альдегид. Применение больших количеств перекиси водорода, в качестве источника активного кислорода, вызывает более глубокое окисление, приводящее к окислительному крекингу.

4. Окисление альдегидов в кислоты

Окисление альдегидов в кислоты, несмотря на легкость процесса, долгое время не могло быть осуществлено в производственных масштабах; это относится к получению уксусной кислоты из ацетальдегида. Окисление ацетальдегида воздухом неоднократно приводило к сильным взрывам из-за образования надуксусной кислоты, которая взрывает при 90—100° Опасность взрыва может быть полностью предотвращена, если окисление вести при 100° в избытке ацетальдегида и в присутствии катализаторов. Последними являются ацетаты Co, Ni или Mn; лучшими оказались $Co(OCOCH_3)_2$ и $Mn(OCOCH_3)_2$. Эти соли катализируют лишь в растворенном состоянии, поэтому к ацетальдегиду перед реакцией добавляют уксусную кислоту,

в которой растворимы и ацетат и альдегид. По активности в этой реакции металлы располагают в следующий ряд:

$$Co > Ni > Mn > V > Ce > W$$

Механизм действия ацетатов при окислении ацетальдегида в уксусную кислоту заключается, вероятно, в чередующейся перемене валентности металлов, что обеспечивает перенос кислорода:

$$2Mn(OCOCH_3)_2 + 4CH_3COOH \xrightarrow{O} 2Mn(OCOCH_3)_4 + 2H_2O$$

$$2Mn(OCOCH_3)_4 \xrightarrow{H_2O} 8CH_3COOH + 2MnO_2$$

$$CH_3CHO + 2MnO_2 \longrightarrow CH_3COOH + Mn_2O_3$$

$$Mn_2O_3 \xrightarrow{O} 2MnO_2$$

$$CH_3CHO + 2MnO_2 \longrightarrow CH_3COOH + Mn_2O_3 \text{ и т. д.}$$

Получение уксусной кислоты окислением ацетальдегида проводят в заводском масштабе. Процесс протекает совершенно безопасно с выходом 97—99% уксусной кислоты.

Варьируя условия окисления и катализаторы, ацетальдегид можно превращать в другие соединения. Смесь ацетальдегида с воздухом над пемзой при 180—200° дает глиоксаль

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} \xrightarrow{O} \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} + H_2O$$

Та же смесь над V_2O_5, распадаясь при 500° образует формальдегид:

$$CH_3CHO \xrightarrow{O} CH_2O + CO_2 + H_2O$$

В присутствии катализаторов можно окислять в кислоты и другие альдегиды, а также первичные спирты.

5. Окисление аминов в альдегиды

Из других процессов каталитического окисления в алифатическом ряду интерес представляет окисление первичных аминов в альдегиды:

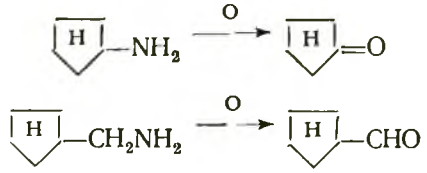
$$RCH_2NH_2 \xrightarrow{O} RCHO$$

Процесс заключается в окислении охлажденного водного раствора амина со взвешенной в нем восстановленной медью кислородом, который заметно адсорбируется. Этиламин частично превращается при этом в ацетальдегид, метиламин—в формальдегид, а гликоколь—в глиоксиловую кислоту:

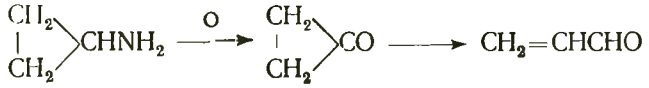
$$NH_2CH_2COOH \xrightarrow{O} CHOCOOH$$

Окисление первичных аминов в альдегиды идет и при действии H_2O_2 в присутствии $FeSO_4$.

Алициклические амины с группой $>CHNH_2$ или $—CH_2NH_2$ над Cu- или OsO_4-катализаторами окисляются кислородом в кетоны или альдегиды [26]:



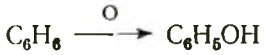
Направление реакции часто искажается из-за изомеризации и расщепления циклов. Так, например, при окислении циклопропиламина вместо ожидаемого циклопропанона был получен акролеин:



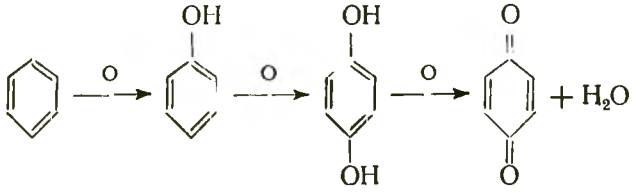
6. Окисление ароматических соединений (без разрыва кольца)

Процессы окисления ароматических соединений без разрыва кольца представляют значительный практический интерес.

Простейшей реакцией в этой области является окисление бензола в фенол:



Реакция эта была предметом изучения многих исследователей. Впервые (1888 г.) небольшое количество фенола было получено Ш. Фриделем при продувании воздуха через кипящий бензол с $AlCl_3$. Дальнейшие работы в этом направлении, однако, показали, что обычно окисление бензола воздухом или кислородом приводит к образованию смол, содержащих немного фенола и *п*-хинона. Процесс, вероятно, идет по схеме:



Предложено продувать воздух малыми порциями через эмульсию бензола с водной щелочью в присутствии V_2O_5, WO_3 или MO_3 при 300—400° и 210 *ат*. Рекомендуется окисление бензола проводить озоном в присутствии платины, которая, по-видимому, адсор-

бирует образующийся кислород и тем стабилизирует фенол от дальнейшего окисления:

$$C_6H_6 + O_3 \longrightarrow C_6H_5OH + O_2$$

$$Pt + O_2 \longrightarrow PtO_2$$

По одному из методов бензол окисляют воздухом с содержанием 1% NO_2 при 700°. Постадийно процесс этот протекает следующим образом

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO_2^{\bullet}$$

$$NO_2^{\bullet} \longrightarrow \overset{\bullet}{N}O + O\bullet$$

$$C_6H_6 \xrightarrow{O\bullet} C_6H_5OH$$

$$\overset{\bullet}{N}O \xrightarrow{O} NO_2 \text{ и т. д.}$$

Проблема превращения бензола в фенол окислением очень остроумно разрешена Ф. Рашигом (1931 г.) сведением этого процесса к двум последовательным реакциям:

$$C_6H_6 + HCl + {}^1/_2O_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + H_2O$$

$$C_6H_5Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl$$

$$C_6H_6 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow C_6H_5OH$$

Превращение бензола в хлорбензол проводится при 240° пропусканием бензола, HCl и воздуха через катализатор из алюмогеля или силикагеля с активаторами, чем достигаются выходы в 90% хлорбензола.

Теоретически очень интересны имеющиеся в новейшей литературе данные Г Штейна и Ж. Вейсса по радиолизу водного раствора бензола под действием α-частиц радона, в результате чего образуется фенол и дифенил [27]. Процесс, вероятно, протекает по следующему уравнению:

$$C_6H_6 + \overset{\bullet}{O}H + (H) \longrightarrow \overset{\bullet}{C_6H_5} + \overset{\bullet}{O}H + (H_2)$$

Далее следует рекомбинация фенольного и гидроксильного радикалов с образованием фенола

$$\overset{\bullet}{C_6H_5} + \overset{\bullet}{O}H \longrightarrow C_6H_5OH$$

или рекомбинация фенильного радикала в дифенил (идет медленнее):

$$2\overset{\bullet}{C_6H_5} \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5$$

В системе вода—бензол образование фенола идет некоторое время даже после прекращения облучения. Аналогично из бензойной

кислоты получаются изомеры оксибензойных кислот, из нитробензола—нитрофенолы и т. д.

Большой теоретический и практический интерес представляет окисление боковых алкильных цепей у гомологов бензола для получения ароматических спиртов, альдегидов, кетонов и кислот. Эти процессы можно проводить в жидкой или паровой фазе, при нормальном или повышенном давлении, при воздействии лучистой энергии, тепла или катализаторов. Применение последних более заманчиво, так как благодаря селективному действию катализаторов процесс можно останавливать на нужной стадии окисления. Несмотря на большое количество литературы по окислению гомологов бензола, механизмы этих процессов изучены еще плохо, но, вероятнее всего, они протекают цепным путем. Катализаторы окисления являются или активаторами, или переносчиками кислорода. Окисление ароматических углеводородов над V_2O_5 [28] представляют следующим образом:

$$2RCH_3 \xrightarrow{V_2O_5} 2\dot{R}CH_2 + V_2O_3 + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2$$

$$V_2O_3 \xrightarrow{O} V_2O_5$$

Возможно, однако, что цепной процесс возникает не в результате активации кислорода, а путем взаимодействия кислорода со свободными радикалами по схеме:

$$2RCH_3 \xrightarrow{V_2O_5} 2\dot{R}CH_2 + V_2O_4 + H_2O$$

$$\dot{R}CH_2 \xrightarrow{O} RCH_2OO\bullet$$

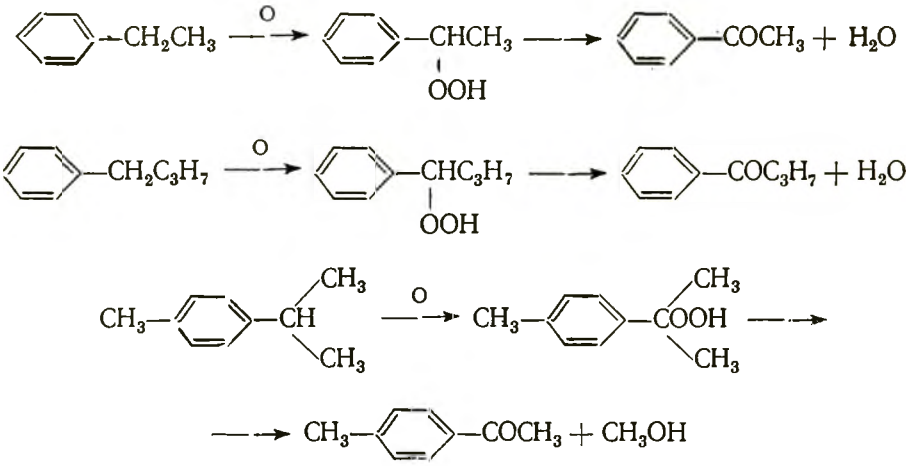
$$RCH_2OO\bullet + RCH_3 \longrightarrow RCH_2COOH + \dot{R}CH_2$$

$$V_2O_4 \xrightarrow{O} V_2O_5$$

Экспериментально установлено, что, независимо от условий окисления, первичной атаке кислорода подвергается атом углерода, находящийся в α-положении к бензольному кольцу. Легкость окисления растет с увеличением длины цепей. Введение в кольцо второй и последующих цепей повышает скорость окисления, особенно если такие цепи располагаются несимметрично. В случае полиметилбензолов окисляется обычно лишь одна CH_3-группа. Так, например, из ксилолов образуются изомерные толуиловые кислоты:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow{O} C_6H_4(CH_3)COOH$$

В настоящее время, как установлено П. Джерджем, первичными продуктами окисления являются гидроперекиси:

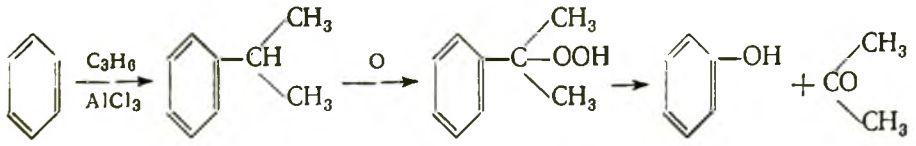


Наиболее устойчивыми являются *трет*-гидроперекиси. На основании работ П. Джерджа с сотрудниками [29] можно считать, что именно гидроперекиси в присутствии катализаторов являются причиной образования тех или иных продуктов окисления. В журнальной и патентной литературе описывается очень большое число различных катализаторов, из которых наиболее эффективными являются окиси V, Mo, W, Cu, Cr, Co, Mn, различные фталоцианины, соли уксусной и толуиловой кислот.

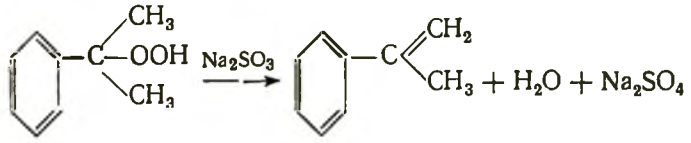
К. И. Иванов и другие авторы указывают на сложность механизмов гидроперекисных окислений. Ароматические спирты практически почти не образуются, выходы же альдегидов не превышают 50%. С. Л. Сосин и А. М. Сладков [30] отмечают, что «...парофазное каталитическое окисление ароматических углеводородов, и в частности алкилгомологов бензола, вплоть до настоящего времени подвергается детальному изучению, главным образом, в направлении подбора и испытания катализаторов, способов их приготовления, испытания различных носителей и исследования влияния на выход целевых продуктов: температуры, времени контакта и молярного соотношения углеводород : воздух».

Изучение процессов каталитического окисления ароматических углеводородов в перекиси и химического поведения последних позволило разработать новый технический *процесс получения фенола и ацетона из кумола* (изопропилбензола). При облучении ртутной лампой или при каталитическом окислении кумола кислородом получается лишь 7,5% гидроперекиси. По данным Дж. Форчюна и Г Уотермена [31], такие катализаторы, как Na_2CO_3, $CaCO_3$ или соли свинца, при 120° образуют 90—95% гидроперекиси кумола. Последняя при воздействии SO_2 полностью расщепляется на фенол

и ацетон; вместо SO_2 можно применять разбавленную серную кислоту:



Разложение гидроперекиси кумола действием сульфита приводит в конечном итоге к образованию α-метилстирола:



При термическом разложении гидроперекиси кумола образуются ацетофенон и метиловый спирт. Метиловый спирт окисляется в муравьиную кислоту, которая катализирует распад перекиси на фенол и ацетон. Процесс протекает по следующей схеме (рис. 43):

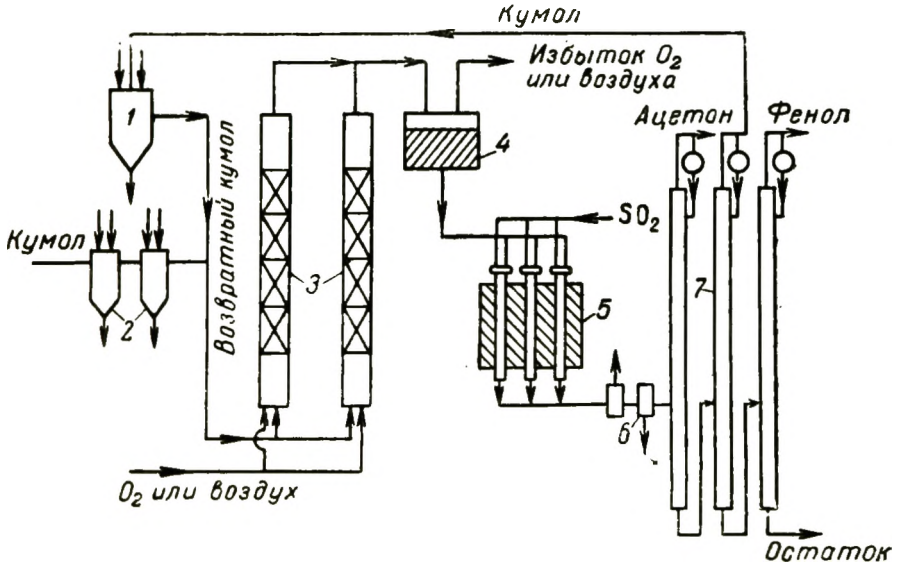
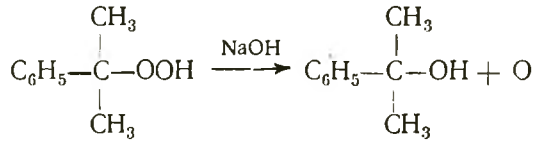


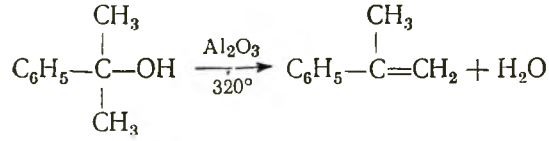
Рис. 43. Схема непрерывного кумолового процесса:

1—сборник возвратного кумола; *2*—очистители сырого кумола; *3*—медные реакторы; *4*—бак для гидроперекиси; *6*—пленочный реактор; *6*—реактор для обработки Na_2SO_3; *7*—ректификаторы.

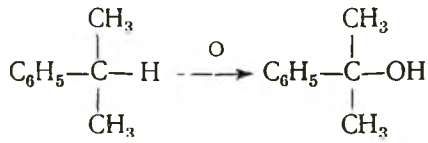
Кумоловый процесс был разработан П. Г Сергеевым, Б. Д. Кружаловым, Р. Ю. Удрисом [32]. Техническое получение фенола и ацетона осуществлено в СССР раньше, чем за рубежом.

Гидроперекись изопропилбензола является также источником для получения α-метилстирола. Под действием NaOH как катализатора гидроперекись превращается в диметилфенилкарбинол, который затем дегидратируют над Al_2O_3 при 320° в α-метилстирол [33]:





Кислород, выделяющийся из перекиси под действием NaOH используется на окисление изопропилбензола в карбинол:

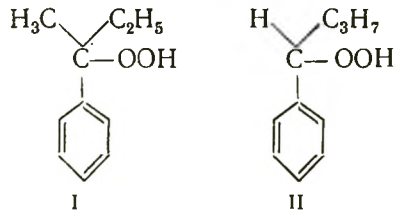


Роль щелочи в этом процессе сводится, вероятно, к промежуточному образованию соли гидроперекиси, которая затем распадается

$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH \xrightarrow{NaOH} C_6H_5C(CH_3)_2OONa + H_2O$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2OONa \xrightarrow{H_2O} C_6H_5C(CH_3)_2OH + NaOH + O$$

К. И. Иванов [34] получил гидроперекиси *втор*-бутилбензола (I) и *н*-бутилбензола (II):



Разложением их можно получить фенол и метилэтилкетон (I), фенол и масляный альдегид (II).

Таким образом, получение и разложение гидроперекисей ароматических углеводородов является новым общим методом получения фенолов и алифатических альдегидов и кетонов.

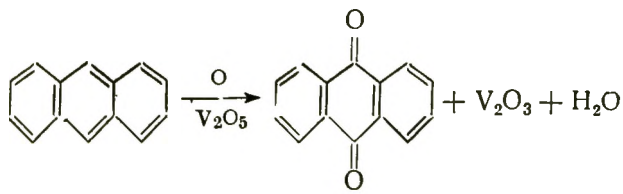
Окисление бензола в *п*-хинон протекает значительно легче, чем

окисление его гомологов. Хорошим методом получения *п*-хинона из бензола является взаимодействие последнего с персульфатом калия в присутствии $AgNO_3$ в качестве катализатора. В новых работах отмечается, что *п*-хинон хорошо образуется при анодном окислении бензола. Однако все эти методы не нашли применения, а *п*-хинон получают преимущественно старым путем—окислением анилина.

Аналогично протекает образование хинонов из ароматических углеводородов с конденсированными кольцами. Нафтохиноны, как и бензохиноны, получают окислением амино- или диоксипроизводных, а также при парофазном окислении нафталина (стр. 225). Антрахинон, имеющий огромное значение для синтеза ализариновых красителей, получали сперва некаталитическими методами (например, окислением антрацена хромовой смесью или азотной кислотой), которые, однако, уступили место различным каталитическим методам; последние можно разделить на жидкофазные и парофазные.

Жидкофазным методом антрацен можно окислять в антрахинон окислами азота в присутствии солей ртути или окислами азота с ZnO- или CuO-катализаторами. Количественное превращение антрацена в антрахинон достигается действием $NaNO_3$ или $KClO_3$, активированных добавками $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ или OsO_4 при 150°

Гораздо большее значение приобрели методы парофазного окисления антрацена воздухом при 400—550° над катализаторами из окислов металлов V и VI групп периодической системы, часто с активаторами. Обычно катализатором в этих процессах служит V_2O_5 при температурах не выше 425° По всей вероятности V_2O_5 является переносчиком кислорода; общую схему окисления можно представить в следующем виде:



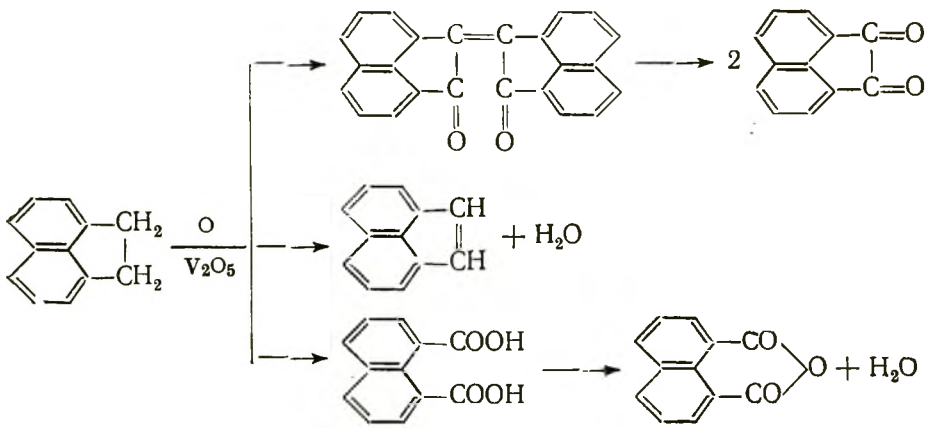
$$V_2O_3 \xrightarrow{O} V_2O_5$$

В качестве катализаторов для таких парофазных окислений были испытаны и различные сложные смеси на носителях: V_2O_5, $Fe_2O_3 + TiO_2$, хроматы, молибдаты, уранаты, станнаты и арсенаты Cu, Ag, Pb, Th, Ni, Co, алюмосиликаты, масса для газокалильных сеток и т. д.

Метод парофазного окисления может быть применен для получения антрахинона с использованием технического антраценового масла, содержащего до 10—12% антрацена. При пропускании паров

антраценовой фракции с воздухом над V_2O_5 при 400° антрацен окисляется в антрахинон, а фенантрен превращается в дифеновый ангидрид, легко удаляемый щелочной промывкой. Другие примеси, например карбазол, также деструктивно окисляются.

С помощью V_2O_5 и аналогичных катализаторов можно окислять без разрушения циклической структуры и более сложные системы. Аценафтен, в зависимости от условий окисления и катализатора, может дать различные продукты:

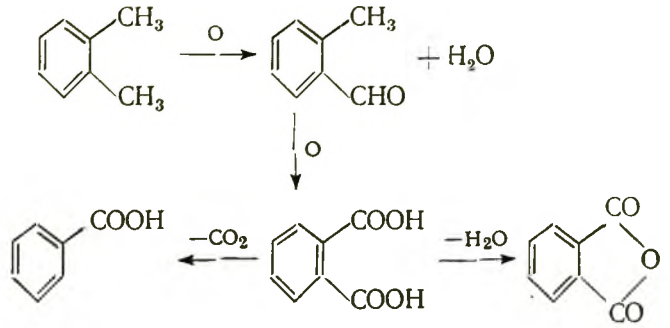


Окисление боковых цепей в ароматических углеводородах некаталитическим путем ведет к образованию соответствующих карбоновых кислот.

Оказалось, что, подбирая катализатор и условия окисления, можно остановиться на промежуточных продуктах окисления—ароматических спиртах и альдегидах. Е. И. Орлов [25], пропуская пары толуола с воздухом над медью при 300° установил образование 2—4% бензальдегида. Этим реакциям сейчас уделено большое внимание, проведены обстоятельные исследования и предложены многочисленные катализаторы для неполного окисления боковых цепей в стандартных условиях реакции. При окислении толуола над катализаторами всегда получается смесь бензойной кислоты, бензойного альдегида, небольших количеств продуктов деструктивного окисления, малеинового ангидрида и др. Целью всех этих исследований является снижение образования бензойной кислоты. В настоящее время таким путем удается получать из толуола бензальдегид. Лучшими из катализаторов для этого оказались: $Sn(VO_3)_2$, V_2O_5 и WO_3; С. В. Богданов и Н. С. Лезнев [35] предложили применять $V_2O_5 \cdot MoO_3$.

Таким же путем можно окислять в паровой фазе другие метилированные гомологи бензола, но эти реакции изучены недостаточно. Так, например, при окислении *о*-ксилола воздухом над UO_2, V_2O_5 или MoO_3 при 450° получается до 85% *о*-толуилового альдегида.

Одновременно образуется некоторое количество фталевого ангидрида и бензойной кислоты:

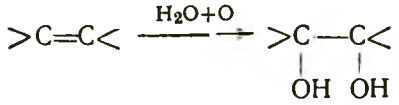


Эти реакции имеют, вероятно, общее значение, так как окисление бром- и хлортолуолов воздухом над V_2O_5 приводит к образованию бром- и хлорбензойных кислот.

Окисление этилбензола в жидкой фазе хромовой смесью, марганцовокислым калием или иными окислителями ведет к образованию лишь бензойной кислоты, но в особых условиях можно окислить только CH_2-группу и получить ацетофенон. Последний получают обычно из бензола с хлористым ацетилом в присутствии $AlCl_3$, но новейшие каталитические методы удобнее и проще. Окисление этилбензола в ацетофенон протекает при пропускании его паров с воздухом над Cr_2O_3-катализатором при 150°

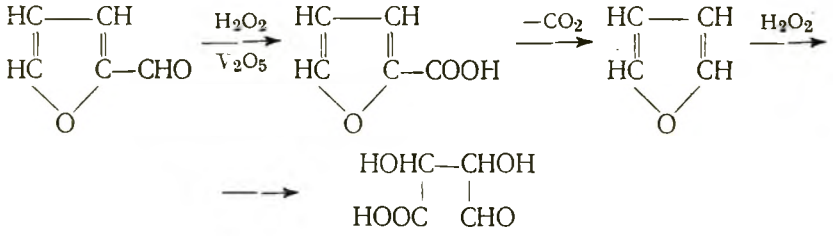
7. Окислительная гидратация (оксилирование)

Водные растворы многих окислителей способны присоединять по месту двойной связи гидроксильные группы:



Реакция окисления непредельных углеводородов марганцовокислым калием была подробно изучена Е. Е. Вагнером (1888 г.). Оказалось, что она является общей для всех соединений с кратными связями. Из кислот этиленового ряда получаются диоксикислоты (из коричной—фенилдиоксипропионовая), из аллилового спирта—глицерин, из олефинов—гликоли и т. д. Позднее было открыто, что этот процесс, который называют *окислительной гидратацией*, можно проводить каталитически. Прекрасными катализаторами являются Os или OsO_4, значительно ускоряющие реакции. Добавки OsO_4 и $KClO_3$ или $NaClO_3$ при окислении фумаровой или малеиновой кислот в винные кислоты в несколько раз повышают скорость реакций. Os или OsO_4 могут проводить гидроксилирование под действием воздуха или кислорода. Так, например, при продувании воздуха через соединения с C=C-связями в присутствии суспендированного осмия и воды образуются диоксисоединения.

Н. Милас нашел, что средой и реагентом для различных реакций окислительной гидратации оказались триметилкарбинол с 30% H_2O_2 и небольшим количеством OsO_4 [36]. Вместо последнего можно применять V_2O_5 или CrO_3, растворяющиеся в спирте в виде темно-красной надванадиевой или темно-синей надхромовой кислоты. При помощи этого реактива можно каталитически гидроксилировать любые двойные или сопряженные двойные связи, что доказано на большом числе примеров (с выходами от 30 до 80%):



$$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{H_2O_2} CH_3CH_2CHOHCHOHCH_2CH_3$$

$$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O_2} CH_2OHCHOHCH_2CH_2CHOHCH_2OH$$

Таким путем гидроксилируются непредельные альдегиды, спирты, кислоты, терпены и т. д.

Катализатор приготовляется введением 0,1—1% V_2O_5 (от веса вещества) в 30% H_2O_2 при сильном охлаждении. Полученный раствор красного цвета приливают при размешивании к смеси 1 *г* ненасыщенного соединения в 5-кратном количестве растворителя при 25—35° Реакция заканчивается через 30—40 час. Таким образом можно прогидроксилировать 100 *г* ненасыщенных соединений.

Этим способом были систематически исследованы гидроксилирование и сопутствующее ему окисление соединений различных классов.

Предельные альдегиды и предельные спирты даже при 60—80° лишь незначительно окисляются в кислоты. Вторичные спирты образуют кетоны. При гидроксилировании олефинов возможны два случая.

1. Олефины с C=C-связью на конце молекулы дают малостойкие α-гликоли, легко окисляющиеся далее в кристаллические α-кетоальдегиды:

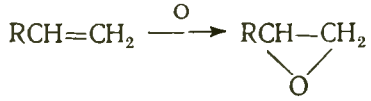
$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O_2} RCHOHCH_2OH \xrightarrow{O} RCOCHO + 2H_2O$$

2. Олефины с C=C-связью внутри молекулы образуют стойкие гликоли:

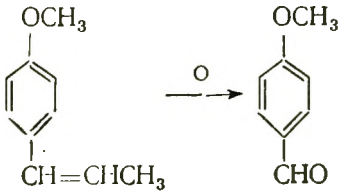
$$RCH{=}CHR' \xrightarrow{H_2O_2} RCHOHCHOHR'$$

Г Тейлор [37] разделяет органические реакции с перекисью водорода на три типа.

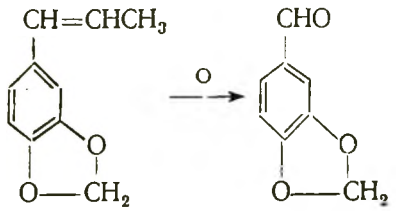
1. *Эпоксилирование*—введение атома кислорода в ненасыщенные соединения по C=C-связи:



2. *Оксилирование*—присоединение двух групп OH к углеродам, связанным кратной связью. Сюда относятся описанные выше реакции Миласа [36], протекающие довольно медленно. Г Тейлор [37] нашел, что для этих целей лучше применять такие надкислоты, как надмуравьиную и надуксусную, чем достигаются выходы в 90%. Очень удобно оксилирование вести перекисью водорода с добавкой 1% концентрированной серной кислоты, что является техническим методом для получения диоксикарбоновых кислот с высокой температурой плавления или их эфиров (для смол и пластификаторов). Оксилирование активируется такими катализаторами, как окислы Os, Ti, Zr, Th, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, и применяется для получения ароматических альдегидов. Так, из анетола образуется до 65—70% анисового альдегида:



Изосафрол дает пиперонал:



3. *Окисление.* Перекись водорода является очень удобным окислителем, так как она имеет низкий молекулярный вес, растворима в воде и органических растворителях. Например, аллиловый спирт количественно превращается в глицерин (стр. 747).

Б. ДЕСТРУКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Реакции окисления часто связаны с расщеплением углеродного скелета под действием кислорода с образованием новых окисленных соединений меньшего молекулярного веса. Эту группу реакций называют *деструктивным окислением*. Частично эти процессы были уже освещены выше (окисление углеводородов под давлением).

1. Окисление предельных углеводородов

В XIX в. было принято считать, что парафиновые углеводороды являются примерами нереакционноспособных соединений, что и послужило причиной их названия—парафины (parum affinis—почти бездеятельный). Однако проведенные исследования показали обратное. Пресловутую химическую инертность парафинов еще в 1870 г. развенчал Кельбер [38], показавший, что воздух при 150—160° довольно легко окисляет парафины в соответствующие карбоновые кислоты. Далее было установлено, что карбонаты или гидроокиси металлов I и II групп периодической системы заметно ускоряют окисление углеводородов, и добавки 1—2% стеарата магния способствуют образованию до 80% различных жирных карбоновых кислот. В продуктах реакции были установлены все кислоты от уксусной до стеариновой. Благоприятное действие при окислении углеводородов оказывают добавки небольших количеств воды, 1—2% стеарата Zn или Mn, олеата Co или Mn, нафтенатов разных металлов и т. д.

Эти работы продолжительное время не обращали на себя должного внимания, но острый дефицит в жирах к концу первой мировой войны явился стимулом для развития их и внедрения в промышленность. Главные усилия были направлены на окисление нефтяных остатков, мазута, парафинов, соляровых масел и т. п. в жирные карбоновые кислоты для мыловаренного производства. Убеллоде и Эйзенштейн [39] нашли, что добавки к кислороду солей Mn и особенно стеарата Mn с 2—3% воды стимулируют при 150° окисление до образования более 80% растворимых в щелочах карбоновых кислот. Аналогично Г Франк [40], применив ванадиевые соли, получил из парафина в циркулирующей струе кислорода 80—90% карбоновых кислот, из которых до 70—75% были технически пригодными. По одному из германских патентов того времени [41] парафины при 120° через 24 часа продувания кислорода в присутствии 2% солей Na, K, Mn или Al образуют более 20% соответствующих солей монокарбоновых кислот.

В Советском Союзе исследования по окислению парафиновых углеводородов из нефтяных погонов и остатков получили большое развитие. Впервые К. В. Харичков [42] наблюдал при окислении узких керосиновых фракций кислородом образование жидких сиропообразных кислот, не растворимых в бензине и растворимых в спирте, эфире и хлороформе, которые были названы им полинафтановыми. Эти кислоты оказались смесью различных оксикислот и их производных. Аналогичные исследования проводили Г С. Петров [43], И. П. Лосев [44], В. С. Варламов [45], применяя в качестве катализаторов марганцовые и другие соли нафтенокислот. В последнее время получением карбоновых кислот окислением керосиновых фракций занимается В. К. Цысковский [46].

Процесс окисления углеводородов протекает очень сложно с образованием многочисленных продуктов деструктивного окисления разнообразных классов: спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, оксикислот, сложных эфиров, эфирокислот, лактидов, лактонов, эфиров оксикислот и т. д. По Н. И. Черножукову и С. Э. Крейну [47] и В. К. Цысковскому [46], продукты окисления керосина следует разделить на шесть групп.

1. Водорастворимые кислородсодержащие соединения—низшие карбоновые кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, некоторые оксикислоты. Эти соединения легко экстрагируются водой из эфирных вытяжек продуктов окисления.

2. Соединения, не растворимые в нефтяном эфире,—оксикислоты и некоторые смолистые вещества.

3. Кислородсодержащие вещества, не растворимые в спирте и относящиеся к типу эстолидов (эфиры оксикислот).

4. Вещества, не растворимые в бензоле,—различные кислородные соединения и соли органических карбоновых кислот.

5. Нейтральные омыляемые и неомыляемые вещества—простые и сложные эфиры, углеводороды, спирты, кетоны, альдегиды и т. д.

6. Смесь кислот, растворимых в нефтяном эфире.

Следует отметить, что выделение индивидуальных соединений из продуктов окисления связано обычно с очень большими трудностями. Одновременно с образованием одноосновных жирных карбоновых кислот с числом углеродных атомов от 2 до 24 и выше получаются аналогичные спирты, альдегиды и кетоны нормального строения: спирты—от пропилового до октадецилового, альдегиды—от уксусного до стеаринового. Еще труднее поддаются исследованию оксикислоты от $C_{12}H_{24}(OH)COOH$ до $C_{17}H_{34}(OH)COOH$ и их производные. Отделение их от карбоновых кислот производится обработкой нефтяным эфиром.

Установлено, что образование оксикислот растет с глубиной окисления, поэтому в настоящее время окисление углеводородов проводят лишь на 20—30%, в результате чего образуются почти исключительно жирные карбоновые кислоты. По одному из многочисленных методов рекомендуется проводить окисление воздухом при 100° в течение 24 час. в присутствии солей тяжелых металлов, что дает смесь из 30% жирных карбоновых кислот и 70% неокисленных углеводородов. Повышение температуры выше 100° нежелательно, так как в этом случае полученный продукт представляет смесь жидких и твердых карбоновых кислот с оксикислотами и их производными—лактидами, лактонами и эстолидами. Эту смесь необходимо обрабатывать едким натром и содой при 300—400° под давлением; в результате конверсии оксикислот и их производных повышается выход монокарбоновых кислот.

При таком процессе образуются главным образом кислоты C_{10}—C_{16}, так как при окислительном крекинге углеводородов разрыв молекул протекает по преимуществу не на конце, а в середине

молекул. Смеси кислот подвергаются тщательному фракционированию, в результате чего получают индивидуальные карбоновые кислоты, имеющие следующие основные применения: CH_3COOH и C_3H_7COOH—для получения сложных эфиров целлюлозы, Са-соль пропионовой кислоты—для предохранения хлеба от черствения, кислоты от C_9 до C_{24}—для флотации минералов, для хозяйственных и технических мыл, для превращения в жиры и т. д.

Остатки от окисления применялись в качестве заменителя технического вазелина. Одновременно часть кислот восстанавливали в соответствующие высокомолекулярные спирты для получения моющих веществ (сульфаты спиртов, стр. 405).

Окисление парафинов и нефтяных фракций в кислоты в сочетании с новыми методами синтеза глицерина (из пропилена или ацетилена) приводит к синтезу жиров из непищевого сырья, что является огромным достижением катализа.

Процесс окисления углеводородов в различные кислородные соединения изучен еще плохо вследствие исключительной сложности реакций, но он бесспорно протекает по механизму цепных реакций. Ранние схемы указывали лишь общие направления. Так, по А. Н. Башкирову [48], который придерживается пероксидной теории Баха, общий путь окисления представляется следующим образом

$$RCH_3 \xrightarrow{O} RCH_2OOH \xrightarrow{-H_2O} RCHO \xrightarrow{O} RCOOH$$

что не объясняет образования оксикислот и динамики процесса.

В. К. Цысковский приводит более сложную общую схему, не расшифровывая ее:



В основу этой схемы положены образующиеся продукты без учета кинетики и влияния катализатора. Аналогичная схема цепной реакции окисления ранее была предложена В. С. Варламовым [49] для перманганата:

$$3\,\begin{matrix}RCH_2\\|\\R'CH_2\end{matrix} + 4KMnO_4 + 2H_2O \longrightarrow 3\,\begin{matrix}RCHOOH\\|\\R'CH_2\end{matrix} + 4MnO_2 + 4KOH$$

$$\begin{matrix}RCH_2\\|\\R'CH_2\end{matrix} + 4MnO_2 \longrightarrow \begin{matrix}RCHOOH\\|\\R'CH_2\end{matrix} + 2Mn_2O_3$$

$$\begin{matrix}RCHOOH\\|\\R'CH_2\end{matrix} + 2O_2 \longrightarrow \begin{matrix}RCOO^-\\|\\R'COO^-\end{matrix} + 2H_2O$$

Образующиеся свободные радикалы проводят далее цепной процесс.

По другому варианту каталитическое действие стеарата марганца представляется таким образом:

$$3(C_{17}H_{35}COO)_2Mn + 6H_2O \longrightarrow 6C_{17}H_{35}COOH + 3Mn(OH)_2$$
$$3Mn(OH)_2 + 3O \longrightarrow 3MnO(OH)_2$$
$$C_nH_{2n+1}CH_3 + 3MnO(OH)_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}COOH + 3Mn(OH)_2 + H_2O$$
$$6C_{17}H_{35}COOH + 3Mn(OH)_2 \longrightarrow 3(C_{17}H_{35}COO)_2Mn + 6H_2O$$

$$C_nH_{2n+1}CH_3 + 3O \longrightarrow C_nH_{2n+1}COOH + H_2O$$

Одна из гипотез допускает, что фиксация кислорода происходит не на конце, а внутри молекулы, в результате чего образуются два оксирадикала:

$$RCH_2CH_2R' \xrightarrow{O} RCH_2O\bullet + R'CH_2O\bullet$$

Эти оксирадикалы стремятся стабилизироваться путем передачи атома водорода.

В результате «борьбы» за водород атом последнего мигрирует к более электроотрицательному радикалу, благодаря чему получаются сперва спирты и альдегиды

$$RCH_2O\bullet + R'CH_2O\bullet \begin{cases} \longrightarrow RCHO + R'CH_2OH \\ \longrightarrow R'CHO + RCH_2OH \end{cases}$$

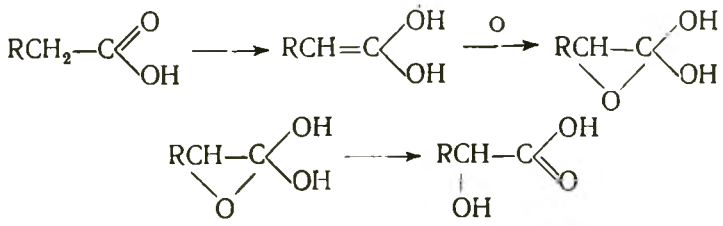
которые окисляются затем в кислоты.

С. С. Наметкин [50] считал, что при окислительном крекинге углеводородов, как и при обычном крекинге, цепь разрывается в любом месте. Образовавшиеся радикалы превращаются затем в перекиси, которые распадаются на альдегид и спирт, а освободившаяся энергия идет на активацию молекул углеводорода или для крекинга:

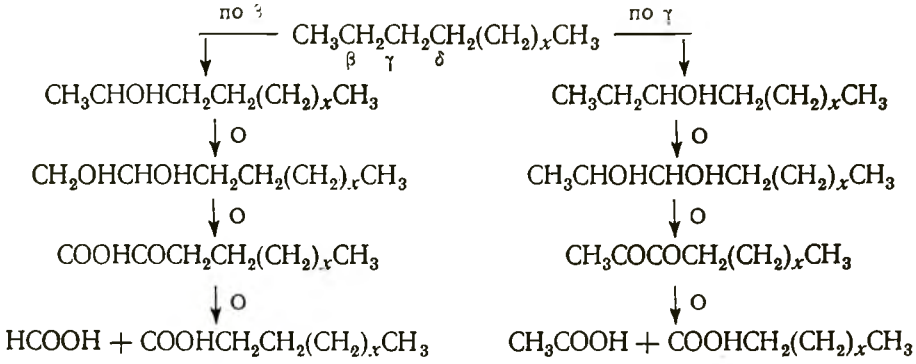
$$RCH_2CH_2R' \longrightarrow \dot{R}CH_2 + R'\dot{C}H_2$$
$$\dot{R}CH_2 + R'\dot{C}H_2 \xrightarrow{O} RCH_2O{-}OCH_2R'$$
$$RCH_2O{-}OCH_2R' \longrightarrow RCH_2OH + R'CHO \text{ или } RCHO + R'CH_2OH$$

Эти схемы близки к приведенным выше. Для образования перекиси, по С. С. Наметкину, нужен тройной удар, что статистически маловероятно и не объясняет значительной скорости окисления.

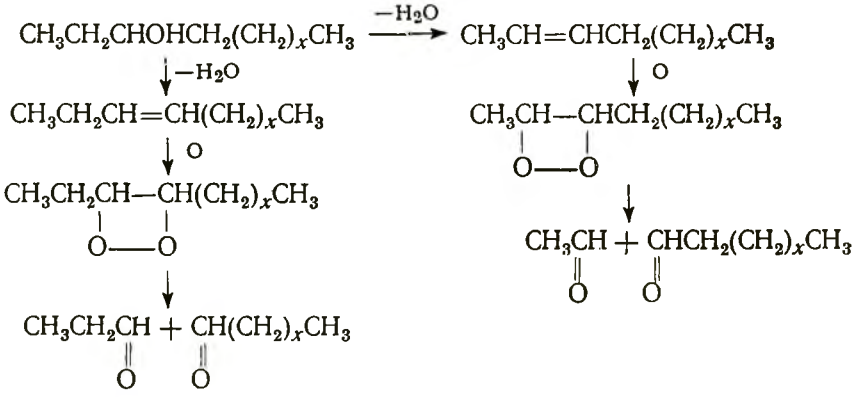
Приведенные схемы, а также и другие, здесь не указанные, совершенно не касаются путей образования оксикислот или дают лишь весьма произвольные схемы, например:



В последнее время установлено, что окисление углеводородной цепи в первую очередь идет у β-углеродного атома, остальные же атомы (γ, δ... и т. д.) по мере продвижения в глубь молекулы реагируют все медленнее. При окислении сначала образуются вторичные спирты, затем дикетоны, которые расщепляются в кислоты. Поэтому более полную картину окисления предельных углеводородов дает следующая схема:



Отмечено окисление атомов δ, ε, ζ и т. д., но с прогрессирующим замедлением. Альдегиды, вероятно, образуются через перекиси:



Как уже отмечалось, некоторые из жирных карбоновых кислот, полученных окислением углеводородов, находят применение для синтеза мыл.

2. Окисление кислот

Монокарбоновые кислоты термически относительно стойки. Еще М. Бертело в 1851 г нашел, что уксусная кислота разлагается лишь при температуре красного каления, пропионовая, масляная и изовалериановая кислоты стабильны до 460° стеариновая—до 400° Каталитически можно снизить температуру окислительного расщепления: например, уксусная кислота над Zn-пылью уже при 250—280° разлагается с выделением водорода, ацетона, CO_2 и небольших

количеств альдегида; над никелем при 210°—на CH_4 и CO_2, над Cu при 390—400°—на CO_2, CH_4 и ацетон. Стеариновая кислота в железном сосуде при 360° уже через 4 часа на 91% превращается в стеарон:

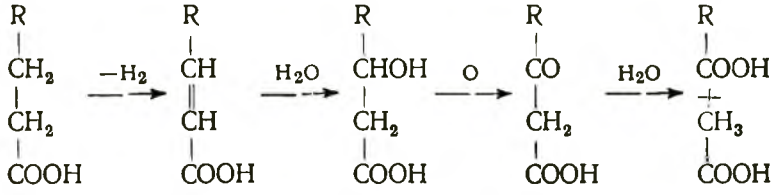
$$\text{а) } RCH_2CH_2COOH \longrightarrow RCH_2CH_3 + CO_2$$

$$RCH_2CH_3 \xrightarrow{O} RCH_2COOH \longrightarrow RCH_3 + CO_2 \text{ и т. д.}$$

$$\text{б) } 2RCH_2CH_2COOH \longrightarrow (RCH_2CH_2)_2CO + CO_2 + H_2O$$

$$(RCH_2CH_2)_2CO \xrightarrow{O} RCH_2COOH + RCH_2CH_2COOH \text{ и т. д.}$$

В организмах животных жирные карбоновые кислоты, образующиеся при гидролизе жиров, подвергаются окислительному распаду под действием ряда ферментов, в результате чего образуются низшие кислоты с четным числом атомов углерода. Основным механизмом является β-окисление, что ведет к образованию β-оксикислот, затем β-кетокислот, распадающихся сперва на две кислоты, содержащие C_2 и C_{n-2}, а затем C_2 и C_{n-4} и т. д.:



При дальнейшем окислении уксусной кислоты образуются углекислый газ и вода.

По схеме β-окисления происходит распад жирных кислот при окислении их перекисью водорода.

В литературе описаны многочисленные случаи деструктивного окисления различных кислот с H_2O_2 в присутствии $FeSO_4$.

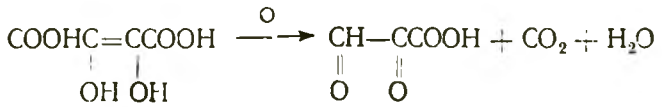
α-Аминокислоты под действием H_2O_2 в присутствии солей закисного железа превращаются в альдегиды

$$RCH(NH_2)COOH \xrightarrow{O} RCHO + CO_2$$

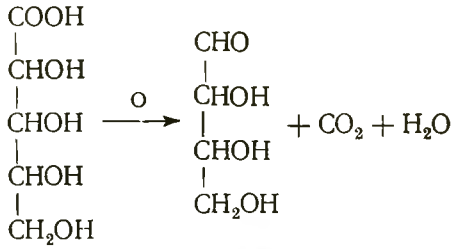
а двухосновные аминокислоты—в двухосновные карбоновые кислоты:

$$COOHCH_2CH_2CH(NH_2)COOH \xrightarrow{O} COOHCH_2CH_2COOH + CO_2$$

Диоксималеиновая кислота количественно окисляется в семиальдегид мезоксалевой кислоты:



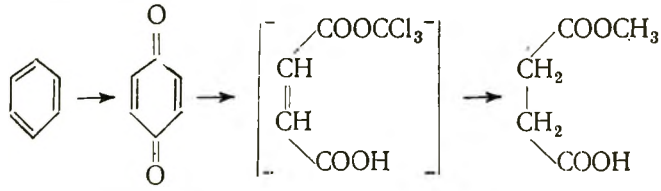
Аналогично с H_2O_2 в присутствии ацетата железа окисляются Ca-соли гексоновых кислот, превращаясь в пентозы. Из *d*-арабоновой кислоты образуется *d*-эритроза, из *d*-галактоновой—*d*-ликсоза и т. д.



В последние годы значительный интерес приобрело окисление жирных карбоновых кислот в паровой фазе в малеиновую кислоту или ее ангидрид, имеющий ряд важнейших применений. Установлено, что при окислении воздухом в паровой фазе малеиновый ангидрид образует многие органические соединения с числом углеродных атомов в прямой цепи не менее четырех. Так, олеиновая кислота в смеси с воздухом над V_2O_5 при 425° на 24% превращается в малеиновый ангидрид. Последний в таких же условиях образуется из жира сардин, соевого масла, различных высших кислот, спиртов и углеводородов.

3. Окисление ароматических соединений

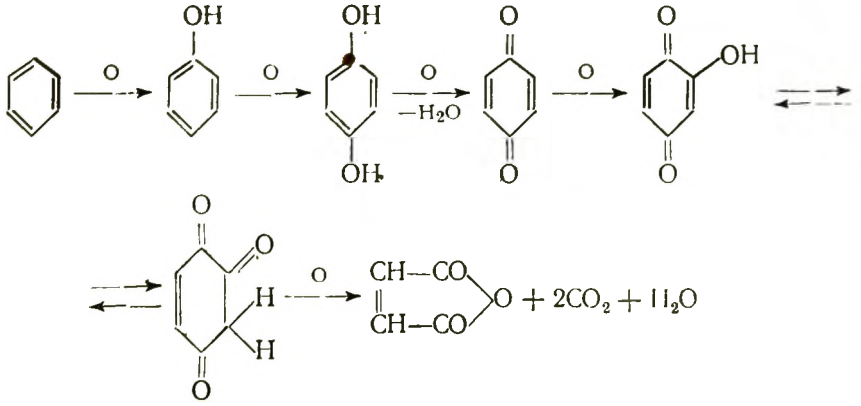
Бензольное кольцо весьма устойчиво по отношению к окислителям, однако возможность разрушения его при окислении была установлена уже давно. Так, при действии на бензол смеси $KClO_3$ и H_2SO_4 образуется «трихлормалеиновая кислота», которая после восстановления HJ превращается в метиловый эфир янтарной кислоты по следующей схеме:



Введение заместителей первого рода в бензольное кольцо повышает склонность последнего к деструктивному окислению.

Из каталитических реакций окисления бензола и его гомологов с разрывом кольца наибольший интерес представляет получение малеинового ангидрида. Для этого пары бензола с воздухом пропускают над катализаторами при 300—400° В качестве катализаторов предложены различные окислы металлов или их смеси на различных носителях. Видимо, наилучшие результаты дает V_2O_5, над которой выходы малеинового ангидрида доходят до 65% от веса бензола

(до 650 *кг* из 1 *т* бензола). Эта реакция требует 9 атомов кислорода на 1 молекулу бензола и пофазно, по-видимому, протекает следующим образом:



Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота применяются для получения глифталевых смол (стр. 489), пластификаторов, красителей и т. д. Доступность способа получения малеинового ангидрида позволяет применять его для синтеза янтарной, яблочной и винных кислот.

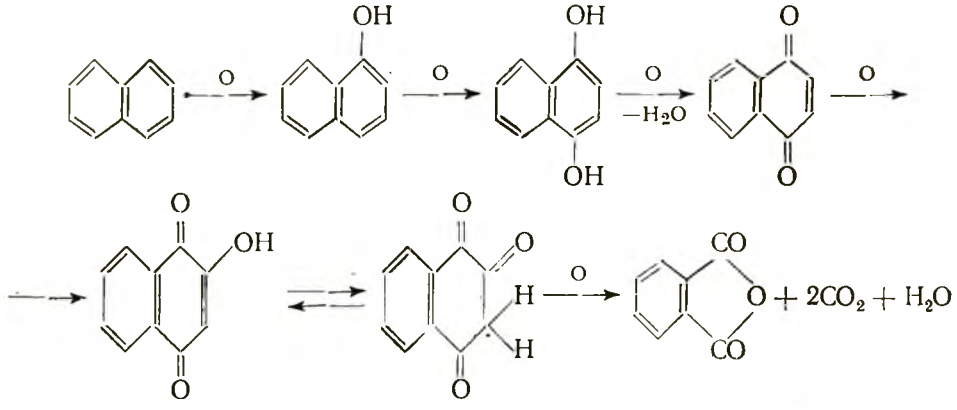
Некоторые из производных этих кислот имеют ряд интересных применений. Например, хлоримид янтарной кислоты обладает исключительно сильным бактерицидным действием: 9 *г* его стерилизуют суточный запас воды для роты солдат. Смесь 85% средней натриевой соли яблочной кислоты с 14% цитратов натрия и аммония и с 1% $MnBr_2$ имеет вкус поваренной соли и может заменять последнюю при солевой диете. Наконец, сама малеиновая кислота является сильнейшим антиокислителем: достаточно 0,0001 *г* ее, чтобы предохранить масла от прогоркания.

Малеиновый ангидрид можно получить и при окислении гомологов бензола.

Достижением катализа является окисление нафталина во фталевый ангидрид в паровой фазе. Фталевый ангидрид необходим в больших количествах для синтеза глифталевых смол, красителей и для других целей. В XIX в. его получали окислением нафталина в жидкой фазе действием хромового ангидрида или азотной кислоты, что требовало сложной и стойкой к коррозии аппаратуры. В конце прошлого столетия был разработан каталитический метод окисления с H_2SO_4 в присутствии солей ртути, страдающий, однако, теми же недостатками, что и первый из названных методов.

Парофазный метод окисления нафталина воздухом над твердыми катализаторами очень прост и быстро получил техническое применение. Из громадного числа предложенных катализаторов лучшим является, так же как при окислении бензола, V_2O_5. Например, смесь паров нафталина с воздухом ($^1/_{10}$—$^1/_{15}$ по весу) пропускают над катализатором при 400° в результате образуется 70—80% фта-

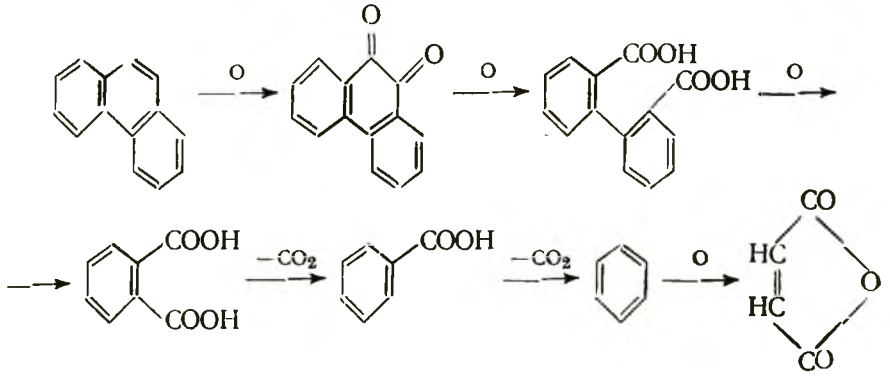
левого ангидрида. Окисление хорошо идет и при 5-кратном избытке воздуха, но большие количества последнего нужны для окисления стойкого нафтохинона, а также отвода большого тепла реакции, что стабилизирует тепловой режим реакторов. Механизм окисления, по-видимому, подобен механизму окисления бензола в малеиновый ангидрид и постадийно идет по следующей схеме:



Побочно образуются в малых количествах бензойная кислота, бензол, *п*-хинон, малеиновый ангидрид и акриловая кислота.

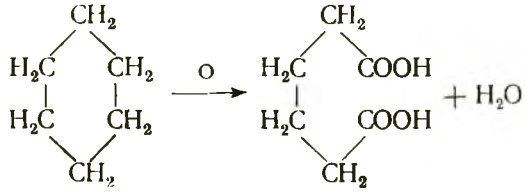
Фталевый ангидрид и кислоту можно получить окислением и производных нафталина—α-нафтолов, α-нафтиламинов, α-нафталинсульфокислот при нагревании их со щелочью под давлением в присутствии Fe_2O_3, CuO или MnO_2. Механизм этих реакций неясен, и они не нашли применения. Следует отметить, что декалин при окислении воздухом над V_2O_5 образует смесь фталевого и малеинового ангидридов, 1,4-нафтохинона и формальдегида. Новейшие исследования показали, что при окислении над V_2O_5 или $Sn \cdot V_2O_5$ нафталина, тетралина, α- и β-метилнафталинов образуется фталевый ангидрид с выходом 50—75%.

Окисление в паровой фазе над V_2O_5 или аналогичными катализаторами фенантрена [51] показало, что при деструктивном распаде получается 30—40% фталевой кислоты, причем окисление идет значительно глубже:



4. Окисление алициклических и гетероциклических соединений

Деструктивное окисление алициклических соединений приводит к образованию двухосновных кислот. В результате окисления циклогексана азотной кислотой получается адипиновая кислота:

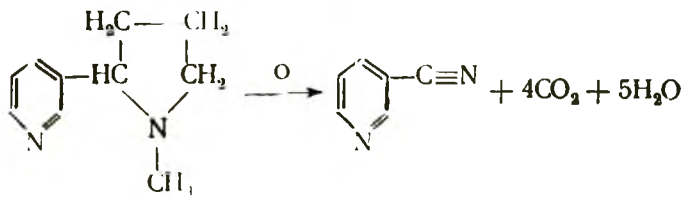


При каталитическом окислении циклогексана воздухом над $Sn(VO_3)_2$ при 300° происходит глубокий распад с образованием уксусной и пировиноградной кислот; при более же высоких температурах появляются акролеин, ацетальдегид и ненасыщенные соединения.

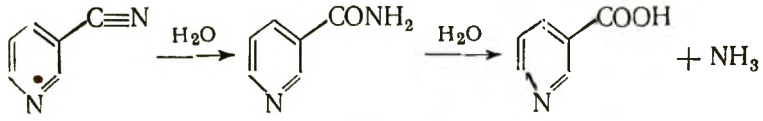
При окислении циклогексанола азотной кислотой в присутствии NH_4VO_3 при 50—60° образуется более 70% адипиновой кислоты. Один из аналогичных методов каталитического окисления применяется для получения адипиновой кислоты при синтезе найлона (стр. 503). Метод окисления азотной кислотой довольно широко применяется для превращения и других полиметиленовых углеводородов и их производных в соответствующие двухосновные кислоты, а также при изучении строения различных терпенов и иных природных веществ.

Окисление в паровой фазе начинает находить широкое применение благодаря очень простой методике этого процесса. В качестве примера можно привести метод получения никотиновой кислоты. Она имеет большое практическое применение, так как является антипеллагрическим витамином. Все возрастающая потребность в никотиновой кислоте (например, для витаминизации белой муки) стимулировала нахождение нового доступного метода ее получения. Никотиновую кислоту можно получать окислением никотина или никотинсульфата из табачной пыли с помощью CrO_3, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3, $KMnO_4$ и т. д., однако способ этот сложен.

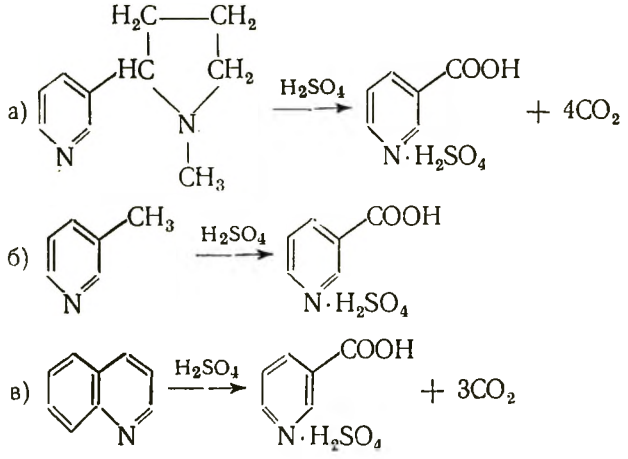
Первоначально был разработан метод получения никотинонитрила окислением никотина в паровой фазе воздухом над V_2O_5 при 400°:



Никотинонитрил легко гидролизуется в никотиновую кислоту или ее амид:



Был также разработан экспрессный метод окисления никотина (а), β-пиколина (б) и хинолина (в) в никотиновую кислоту в жидкой фазе с H_2SO_4 в присутствии различных активирующих окисление добавок. Лучшие результаты были получены при прибавлении SeO_2, когда выходы никотиновой кислоты для трех перечисленных соединений составляли соответственно 75, 50 и 75%. Окисление протекает по следующим схемам:



5. Окисление природных углеводородов

Смеси окиси углерода с водородом и сам водород в современной химической технологии имеют огромное и разностороннее применение. Например, синтез метанола, высших спиртов, синтина основан на водяном газе; синтез аммиака, гидрирование растительных масел, процессы деструктивного гидрирования—на водороде. Необходимы мощные газогенераторы, снабжающие заводы этими газами, и достаточные запасы соответствующего доступного и дешевого сырья.

Для получения водяного газа и аналогичных смесей $CO+H_2$ применяют реакцию полной газификации твердых углеродистых материалов (уголь, торф, кокс) при высоких температурах и попеременном паровом и воздушном дутье:

а) $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

б) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

в) $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$

Удалением из газа CO_2 и сернистых соединений получают очищенный водяной газ, пригодный для каталитических синтезов или для выделения из него водорода.

Практически процесс заключается в том, что через газогенератор, загруженный материалом, сперва продувают воздух (около 2 мин.), отчего насадка разогревается до 1000—1100° После этого воздух переключают на паровое дутье (5—6 мин.), и температура, вследствие эндотермической реакции (а), начинает падать. Температуру нельзя опускать ниже 950° поэтому после парового дутья в течение 2 мин. включают воздушное дутье, чтобы поднять снова температуру за счет экзотермической реакции $C+O_2 \rightarrow CO_2$. Очень горячие газы воздушного дутья с CO_2 и N_2 отводят отдельно (генераторный газ). Водяной газ получают лишь в период парового дутья.

Современные газогенераторы большой производительности работают или на кислороде, или на обогащенном кислородом воздухе, причем применяют повышенное давление, благодаря чему могут быть уменьшены габариты установок. В литературе описаны мощные газогенераторы, производящие более 1 млн. $м^3$ газа в сутки, которые в зависимости от режима могут давать смеси $CO+2H_2$, газ для бытовых целей или чистый водород.

Газификация твердого топлива под давлением 20—25 *ат* имеет огромное значение, так как калорийность получаемого газа сильно возрастает благодаря повышению в нем содержания метана. Обычный генераторный газ имеет теплотворную способность 1300—1600 *кал/м*^{3} и содержит лишь 1—3% метана, тогда как газ, получаемый в генераторе высокого давления, имеет теплотворную способность 3800 *кал/м*^{3} и содержит до 20% метана.

Для повышения скорости реакции между углеродом и паром при более низких температурах (что имеет огромное экономическое значение) было проведено большое число исследований. Не приводя данных литературы по этому вопросу, следует, однако, заметить, что благоприятное влияние оказывают соединения металлов I и II групп периодической системы (добавки щелочных и щелочноземельных металлов). Рекомендуется пропитывать уголь перед загрузкой в газогенератор водными растворами гидроокисей, карбонатов, хлоридов или сульфатов щелочных или щелочноземельных металлов, что снижает температуру процесса до 550—600°

Если вместо угля взять углеводороды, то при полном окислении водяным паром они дадут также газ типа водяного:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 - 48{,}9 \text{ ккал}$$

Этот процесс, применяемый для получения смеси $CO+H_2$ из природного газа, известен как *конверсия метана*. Эта реакция с 20-х годов нашего столетия изучалась многими исследователями, и было установлено, что она может быть каталитически ускорена. Было испытано каталитическое действие Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W на различных носителях (например, Al_2O_3, $MgCO_3$, SiO_2) в тем-

пературном интервале 500—1000° и найдено, что лучше всего действуют никель или кобальт на Al_2O_3, т. е. катализаторы, над которыми конверсия идет при 870—900° при объемной скорости (о.с.) около 700. Активность Co и Ni заметно повышалась от добавок Al_2O_3 или MgO.

Было найдено [52, 53], что лучшим катализатором служит восстановленный никель на кусках огнеупорных материалов; на таких катализаторах при 700—750° конвертируется до 97% CH_4. Добавка 10% Al_2O_3 несколько снижает температуру реакции и удлиняет срок жизни катализаторов. Хорошие результаты дают и значительно более дорогие кобальтовые катализаторы. В этом случае конверсия идет гладко при 800° и катализатор длительно сохраняет активность.

Конверсию метана можно проводить и с углекислым газом

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 - 61 \text{ ккал}$$

но процесс этот еще более эндотермичен и требует температуры выше 1000° Можно проводить процесс и на воздушном дутье над Ni-катализатором:

$$CH_4 \xrightarrow{O} CO + 2H_2 + 9 \text{ ккал}$$

Конверсия метана на заводах поставлена в больших масштабах. Природный газ, иногда в смеси с газами крекинга или нефтепереработки, смешивают с паром и пропускают через стальные трубы с Co- или Ni-катализатором при 870° в результате из CH_4 и других углеводородов получается водяной газ ($CO+H_2$).

Водяной газ или газ от конверсии метана является источником для получения из него водорода. Обычно пользуются старым «железо-паровым методом»:

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$

$$Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 3Fe + 4CO_2$$

На практике применяют реакторы, загруженные раздробленной в крупные куски природной окисью железа, которая, восстанавливаясь при 700—800° окисляет CO до CO_2, а при действии водяного пара снова окисляется. Для ускорения процесса многие авторы рекомендуют такие катализаторы, как PbO, CuO, Cr_2O_3, MnO_2 или железо с добавками окислов V, W, Cr, Cu, Mo и др. После конверсии CO в CO_2 последнюю удаляют щелочной промывкой, известью, водой под давлением, этаноламинами, а остаток CO улавливают либо пропусканием газа через концентрированный раствор NaOH при 50 *ат* и 260° либо натронной известью при 300° либо скрубберированием через колонны с аммиачным раствором формиата меди. На некоторых заводах для получения водорода из конверсионного газа последний пропускают с паром при 445° над Ni-катализатором, полученную CO_2 удаляют промыванием газа водой под давлением 30 *ат*.

Разработан и другой вариант получения водорода из природного газа. Природный газ среднего состава (90% CH_4, 8% C_2H_4, 1,5% N_2) смешивают с паром (1 : 1 по объему) и подвергают крекингу при 1050° в вертикальных реакторах, пропуская через Ni-катализатор. Полученный газ состоит из 75% H_2, 21% CO, 1% CO_2, 1% CH_4. Для конверсии CO этот газ пропускают через реактор с CuCo-катализатором при 300—350° предварительно добавив к нему 5 объемов пара. По выходе из аппарата пар конденсируется, а CO_2 отмывают водным раствором тетрамина.[1] Значительные количества водорода получают также из коксового газа.

Большое внимание было уделено также конверсии гомологов метана и вообще любых углеводородов с паром по общей схеме:

$$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(\frac{m}{2} + n\right) H_2$$

Еще в 1911 г. был опубликован способ получения водяного газа разложением углеводородов паром, перегретым при очень высоких температурах. В настоящее время для этой цели рекомендуется вести конверсию при 800° над окисью магния, пропитанной окисью никеля, или пропускать смеси углеводородов с водяным паром над окислами Fe, Co, Ni, Mn, Cu, V, W или сплавами их при 1100°; в результате происходит полная газификация углеводородов в CO и H_2. Насколько известно, эти способы не нашли применения, так как они не могут конкурировать с природным газом из-за более высокой стоимости гомологов метана и других углеводородов.

Способом получения водорода может являться процесс термической диссоциации углеводородов $C_nH_m \rightarrow nC + mH$, который требует температуры 1200—1600° Однако из-за высоких энергетических затрат способ этот не может найти широкого применения.

Газификацию твердого топлива можно проводить также с помощью кислорода. Еще в 1936 г на одном из первых заводов по получению бытового газа путем окисления твердого топлива кислородом под давлением в газогенератор с бурым углем вводили смесь кислорода с перегретым водяным паром при температуре 500° и давлении 200 *ат*. После очистки состав газа (в объемн. %) был следующий:

CO_2 — 3,0; CO — 22,8; H_2 — 48,7; CH_4 — 22,6; N_2 — 2,3

Путем контроля подачи пара, температуры и давления можно изменять состав газа таким образом, чтобы он стал пригодным для различных химических синтезов.

При газификации угля под давлением 8,5 *ат* получается газ следующего состава (в объемн. %):

CO_2 — 29,3; CO — 21,9; H_2 — 44,0; CH_4 — 3,3; N_2 — 1,5

[1] Тетрамин—смесь полиэтиленаминов (главным образом диэтилентриамина и триэтилентетрамина)—применяют для адсорбции кислых газов.

После удаления углекислого газа получен газ состава (в объемн. %):

CO_2 — 1,0; CO — 30,7; H_2 — 61,6; CH_4 — 4,6; N_2 — 2,1

Это дает необходимое соотношение ($CO : H_2 = 1 : 2$) для получения синтетического бензина (стр. 685). Увеличивая подачу пара, можно получать конечный газ из 75% H_2 и лишь 15% CO, что делает его пригодным для синтеза аммиака. Газ, образующийся в газогенераторах путем газификации твердого топлива кислородом, называют *оксиводяным газом*, но вследствие высокой себестоимости вряд ли можно рассчитывать в дальнейшем на широкое его применение.

Для народного хозяйства нашей страны имеет значение *подземная газификация углей*. Идея этого способа была впервые высказана Д. И. Менделеевым еще в 1888 г. [54, 55]. «Я полагаю, что образование генераторного газа можно достичь внутри самой земли, устроив к пластам.... регулируемый доступ воздуха, через что можно избегнуть почти всей каторжной работы в каменноугольных пластах» [54]; и далее: «...тогда можно будет пользоваться и тонкими пластами каменного угля, которые невыгодно вырабатывать нынешними способами» [55].

Эта проблема получила реальное осуществление благодаря работам русских инженеров В. А. Матвеева, П. В. Скафа и Д. И. Филиппова с группой сотрудников [56]. Начало работ относится к первой пятилетке, когда приступили к опытным работам в Донецком и Подмосковном бассейнах. Эта исключительно трудная проблема потребовала нескольких лет упорных исканий, чтобы подойти к ее техническому оформлению и разрешению. В 1938 г в Донбассе первая опытно-промышленная станция треста «Подземгаз» дала газ. С 1942 г. вторая такая же станция Подмосковного бассейна снабжает газом ряд предприятий. Не вдаваясь в детали этого интересного процесса, которые описаны в специальной литературе, можно сказать, что газогенератором является выбранный подземный участок угля. В последний по трубам вдувают воздух или кислород с паром (паро-воздушное или паро-кислородное дутье). Таким образом, в «подземных газогенераторах» получается оксиводяной газ, пригодный для энергетических и синтетических целей.

Не меньший интерес представляет подземная перегонка (полукоксование) топлива, особенно горючих сланцев. Горючие сланцы в СССР часто называют «нефтяной рудой», так как сланцевая смола, в отличие от каменноугольной, по составу наиболее близка к нефтям.

В. АУТОКСИДАЦИЯ

1. Общие сведения

Многие способные к окислению органические соединения самопроизвольно окисляются кислородом воздуха при обычной температуре. Эти процессы носят название *аутоксидации* (*самоокисления*).

Такому превращению подвергаются многие альдегиды, непредельные углеводороды, амины, фенолы, растительные масла, животные жиры, каучук, терпены и др. Процессы самоокисления могут быть ускорены добавлением активирующих веществ (прооксидантов, ускорителей или акцелераторов) или замедлены добавками тормозящих реакцию веществ (антиоксидантов, ингибиторов окисления).

Роль кислорода в реакциях аутоксидации впервые начали изучать в 60-х годах прошлого столетия. На основании многочисленных исследований был сделан вывод, что окисление вызывается кислородом, находящимся в химически возбужденном состоянии. Вещества, вызывающие переход кислорода в такое состояние, были названы действующими аллотропическим образом, так как при этом происходит превращение кислорода в озон.

Окисление кислородом не является простым присоединением:

$$2A + O_2 \rightarrow 2AO$$

Процесс протекает гораздо сложнее. Х. Шенбейном [57] было установлено, что на каждую затраченную молекулу O_2 в активное состояние переходит еще одна молекула кислорода, подвергаясь затем вторичной реакции образования O_3 или H_2O_2 или окисляя какое-либо соединение. Окисление фосфора протекает, например, по схеме:

$$2P + O_2 \rightarrow 2PO$$

$$2PO + O_2 \rightarrow P_2O + O_3$$

или

$$2PO + H_2O \rightarrow P_2O + H_2O_2$$

Отсюда сделан вывод, что молекула кислорода состоит из противоположно заряженных частиц: электроположительного озона и электроотрицательного антозона:

$$O_2 \rightarrow O^+ + O^-$$

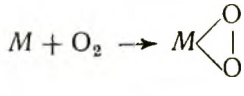
Допущением реальности существования антозона пытались объяснить процессы окисления, но гипотеза эта была затем опровергнута и выдвинуто предположение, что антозон проще рассматривать как атомарный кислород, что и было затем подтверждено (кислород в момент выделения).

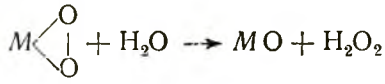
Первоначально процессы аутоксидации объясняли образованием промежуточных нестойких соединений. Такими по пероксидной теории Баха—Энглера [5] являлись перекиси:

$$A + O_2 \rightarrow AO_2$$

$$A + AO_2 \rightarrow 2AO$$

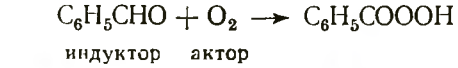
Так, например, при окислении металла M в присутствии воды образуется окись MO и перекись водорода:





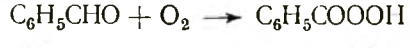
Реакции самоокисления активируются присутствием постороннего вещества, способного к окислению, т. е. они являются сопряженными реакциями, где окисляемое вещество—*индуктор*, кислород—*актор*, а постороннее вещество—*акцептор* атома кислорода. В приведенном примере окисления металла: M—индуктор, O_2—актор, H_2O—акцептор.

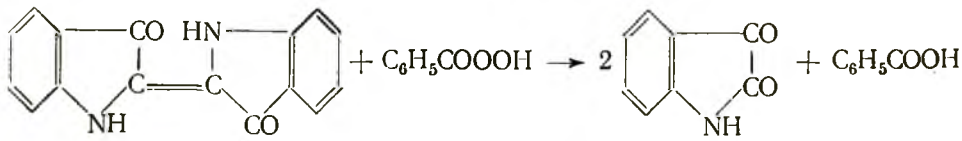
Другим наглядным примером может служить самоокисление бензойного альдегида:



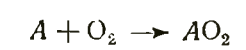


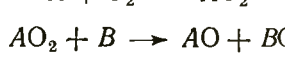
Таким образом, в случаях самоокисления альдегидов акцептором кислорода являются молекулы самого альдегида. Можно ввести и посторонний акцептор, например индиго, которое при этом окисляется в изатин:





Такие сопряженные реакции могут быть изображены следующей схемой:





Если затем происходит реакция

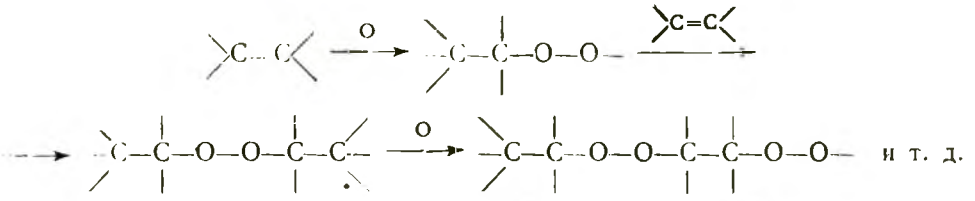


то процесс становится каталитическим.

Окисление непредельных соединений объяснялось непосредственным присоединением молекулы O_2 к ненасыщенной C=C-связи с образованием соединений типа перекисей. Теперь, однако, установлено, что аутоксидация протекает аналогично радикальной полимеризации через образование свободных радикалов. Е. Фармер

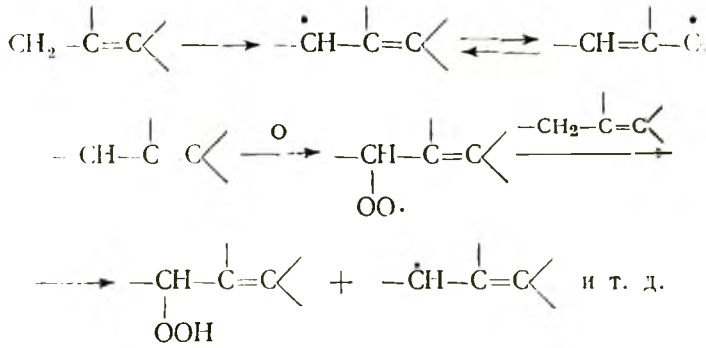
[58] и другие исследователи установили, что место фиксации кислорода зависит от строения ненасыщенной молекулы и что оно не всегда находится у двойной связи.

Аутоксидация по непредельным связям имеет место в случае соединений, имеющих тенденцию к полимеризации, т. е. обладающих активированными или сопряженными двойными связями. При этом образуются полимерные перекиси, в которых молекулы кислорода чередуются с ненасыщенными молекулами по схеме:



и т. д.

В случае непредельных соединений с CH_2-группой в α-положении к C=C образуются гидроперекиси с незатронутой C=C-связью, так как окисление направляется на CH_2-группу. Такой механизм назван Е. Фармером *α-метиленовым* и протекает по схеме:



и т. д.

При таких реакциях актором является не кислород, а промежуточный перекисный радикал $R\dot{O}O$. Кислород же лишь связывается углеводородными радикалами, образующимися при воздействии перекисного радикала на новую молекулу

Установлено, что α-связь активируется близостью не только CH_2-группы, но и таких групп, как C_6H_5, CO или COOR. Образование перекисей по α-метиленовому механизму облегчают также атомы H при третичном углероде. Конкретно по такому механизму протекает окисление ненасыщенных жирных кислот.

В настоящее время все процессы аутоксидации трактуют при помощи цепных реакций Семенова и других авторов. Цепи возникают в результате активации исходных молекул:

$$A + O_2 \longrightarrow AO_2$$

$$AO_2 + B \longrightarrow BO_2 + A$$

$$A + O_2 \longrightarrow AO_2 \text{ и т. д.}$$

Такие реакции протекают некаталитически. В присутствии катализатора K (сам катализатор или свободный радикал) окисление идет по следующей схеме:

$$A + O_2 \longrightarrow A(O_2)$$
$$A(O_2) + K \longrightarrow A(O) + K(O)$$
$$K(O) + A \longrightarrow A(O) + K \text{ и т. д.}$$

где K—переносчик кислорода.

Процессы аутоксидации протекают аутокаталитически, так как катализаторами являются образующиеся промежуточно перекиси и аналогичные соединения или свободные радикалы. Все эти реакции требуют некоторого индукционного периода. Добавки ускорителей (перекисей) снижают период индукции и ускоряют процесс повышением числа цепей или разветвленностью их. Антиоксиданты, наоборот, обрывают цепи и тушат реакцию.

В. Керн и Х. Виллерсинн [59] на примерах аутоксидации ряда эфиров непредельных жирных карбоновых кислот вывели общие закономерности. Экспериментально было показано, что такие аутокаталитические реакции протекают по радикально-цепному механизму, причем скорость реакции возрастает пропорционально количеству поглощенного кислорода, т. е. концентрации образующейся перекиси. Получающиеся при разложении перекисей свободные радикалы являются началом зарождения углеводородных цепей.

Весь процесс аутоксидации, протекающий по правилам реакций второго порядка, можно объединить следующей общей схемой:

$$2AK + 2R\bullet \qquad O_{нач} = K_{нач}[AK]^2$$

$$R\bullet + Э \xrightarrow{K_2} R_C\bullet$$
$$R_C\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet \quad \Big\} \text{ развитие цепи}$$
$$ROO\bullet + Э \xrightarrow{K_2} R_C\bullet$$

$$R\bullet + R\bullet \xrightarrow{K_{обр}} R{-}R \quad \text{обрыв цепи}$$

где AK—аутокатализатор.

$R^\bullet$ возникающий из AK по бимолекулярной реакции, реагирует с молекулой эфира Э, превращая ее в радикал $R_C\bullet$. Последний с O_2 образует перекисный радикал ROO, реагирующий с Э и образующий $R_C\bullet$ и т. д. Перекиси, вероятно, могут иметь различное строение.

Применяя формулу Боденштейна (RG—*г-мол* O_2 на *г-мол* эфира в час), общую скорость реакции можно выразить таким образом:

$$RG = K_2 \sqrt{\frac{K_{нач}}{K_{обр}}\cdot[Э]\cdot[AK]}$$

Это выражение упрощается, если объединить константы и считать [Э] для $K_{нач}$ постоянной:

$$RG = K[AK]$$

Следовательно, общая скорость реакции аутоксидации возрастает пропорционально концентрации перекисного аутокатализатора.

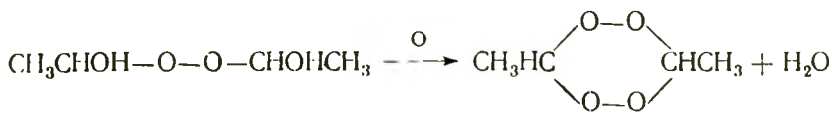
Процессы аутоксидации чрезвычайно многочисленны, поэтому далее рассматриваются лишь наиболее характерные и важные из них.

2. Смолообразование в бензинах

Многие бензины при хранении желтеют, а после отгонки оставляют на дне колбы липкую черную смолу. Осмоление дают главным образом бензины крекинга, содержащие непредельные, в частности диеновые, углеводороды. При аутоксидации они образуют перекиси, которые затем уплотняются в смолы, но в образовании последних принимают участие и олефины. Химизм этих сложных процессов не выяснен. Во всяком случае известно, что перекиси в бензине начинают образовываться уже через несколько дней; позднее образуются альдегиды, затем кислоты и смолы, содержание которых повышается со временем. Некоторые исследователи считают, что образование смол тесно связано с концентрацией перекисей, являющихся главными продуктами реакции, тогда как альдегиды и кислоты—результат вторичных реакций. Согласно элементарному анализу, смолы близки к формуле $(C_6H_8O)_x$; они имеют кислотное число ~65, число омыления 250—300, т. е. представляют высокомолекулярные соединения типа лактонов или эстолидов, образующихся из оксикислот.

3. Аутоксидация альдегидов и эфиров

Механизм аутоксидации альдегидов уже рассмотрен выше (стр. 234); в основе его лежат цепные механизмы. Простые эфиры при хранении также постепенно самоокисляются. Хорошо известно, что долго хранящийся диэтиловый эфир содержит различные перекиси, из которых изучена перекись диоксиэтила $CH_3CHOH—O—O—CHOHCH_3$, при нагревании переходящая в очень неустойчивую и взрывчатую диперекись диэтилидена:



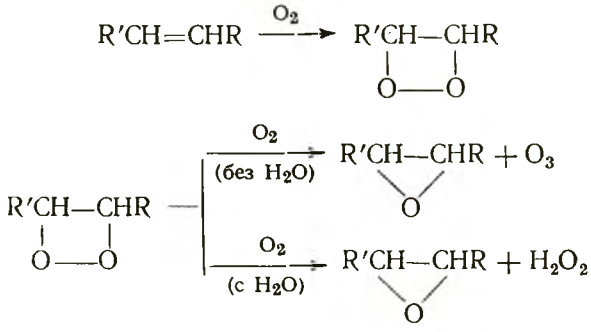
Образованием этих и аналогичных им перекисей можно объяснить взрывы, происходящие иногда на заводах и в лабораториях

при перегонке эфира. Рекомендуется для разрушения перекисей обрабатывать эфир акцепторами кислорода, например раствором сернокислого закисного железа.

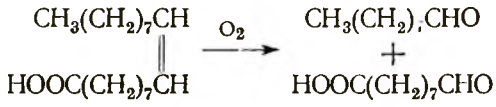
4. Прогоркание жиров

Твердые глицериды, например коровье масло, при хранении на воздухе приобретают неприятный вкус и запах. Это явление, известное под названием *прогоркания масла*, есть результат аутоксидации. Анализ прогорклых жиров показывает, что в них появляются альдегиды, кетоны, летучие кислоты и оксикислоты. Механизм прогоркания сложен и изучен недостаточно, хотя образование отдельных компонентов аутоксидации выяснено.

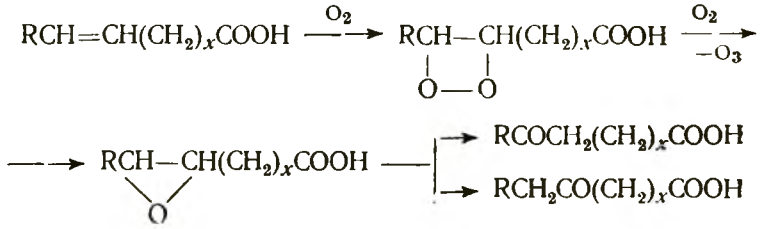
Непредельные кислоты, входящие в состав глицеридов, образуют с кислородом воздуха перекиси, которые разлагаются:



Получающиеся в результате сопряженных реакций озон и перекись водорода окисляют перекиси в альдегиды, а затем в кислоты меньшего молекулярного веса, чем исходные. Например, из олеиновой кислоты в результате аутоксидации получаются пеларгоновый альдегид и полуальдегид азелаиновой кислоты:



Образование кетонов при прогоркании жиров может протекать чисто химически или ферментативно. Из непредельных кислот получаются кетоны по схеме:



Ферментативно кетоны могут образоваться и из предельных кислот в результате дегидрирования их и образования перекисей. Вероятно, что кето-группа чаще всего получается у γ-углеродного атома.

Антиокислителями, тормозящими прогоркание масел, являются добавки салициловой или малеиновой кислот.

5. Высыхание эфирных масел и жиров

Многие растительные масла, особенно в тонких слоях, высыхают на воздухе, превращаясь в твердые лакообразные пленки. Процессы эти совершаются тем легче, чем больше содержится в масле непредельных глицеридов. При стоянии на воздухе масла постепенно густеют. В технике это превращение называют *высыханием*, а масла, подверженные этому процессу,—*высыхающими маслами*.

Высыхающие масла имеют высокое процентное содержание глицеридов линолевой, линоленовой и других еще более ненасыщенных кислот. Высыхание происходит тем быстрее, чем больше в масле содержится линолевой кислоты. Типичные высыхающие масла характерны присутствием в них до 60% линолевой кислоты (табл. 18).

ТАБЛИЦА 18

Масло	Иодное число	Содержание жирных кислот, %			
		пальмитиновой	стеариновой	олеиновой	линолевой
Хлопковое	103—111	21,0	2,0	33,0	43,5
Соевое	124—133	6,5	4,2	33,6	52,6
Тунговое	160—180	4,0	2,5	15,0	—
Льняное	170—185	5,0	3,5	5,0	61,5
Перилловое .	180—206	7,0	—	8,0	38,0

Примечание: Тунговое масло содержит 79,5% элеостеариновой кислоты, перилловое масло—46,5% линоленовой кислоты, льняное масло—25,0 линоленовой кислоты.

Подсолнечное, маковое и ореховое масла содержат 30—50% линолевой кислоты и поэтому высыхают медленнее (*полувысыхающие масла*). Наконец, такие масла, как оливковое и сурепное, совсем не высыхают, а лишь прогоркают при хранении; они содержат много олеиновой и мало линолевой кислоты (*невысыхающие масла*).

Высыхание масел сопряжено с поглощением кислорода и увеличением их веса.

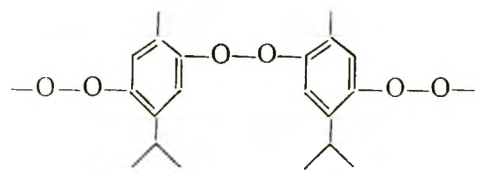
Льняное масло может связать более 20% кислорода по отношению к своему весу. При высыхании постепенно изменяются физические константы и химические свойства: плотность, вязкость, температура кипения и температура плавления возрастают; резко повышается кислотное число, снижается растворимость в органиче-

ских растворителях. Все это свидетельствует о глубоких изменениях, происходящих в маслах при их высыхании.

Процессы высыхания являются типичными реакциями самоокисления. При окислении образуются перекиси, которые и катализируют процесс. Количество перекисей быстро увеличивается в начале окисления, доходя до 5—6,5%, затем, после некоторого максимума, быстро убывает. Продукты, образующиеся при аутоксидации масел, называют *оксинами*. Под названием оксинов обобщают все твердые продукты, получающиеся при высыхании и обладающие различными кислотными и иодными числами. Из них наиболее изучен *линоксин* из льняного масла. Он представляет собой эластичную массу, которая при дальнейшей аутоксидации становится твердой и хрупкой. Состав линоксина очень сложен. Например, анализ линоксина, полученного из льняной олифы, показал, что в нем содержатся одно- и двухосновные кислоты (23%), ненасыщенные высокомолекулярные кислоты (9,5%), растворимые и не растворимые в воде оксиновые кислоты (34%), а также глицерин (9%), вода (9%) и другие соединения не установленной природы.

Скорость и характер высыхания масла зависят от ряда факторов, главнейшими из которых являются: температура, свет, влажность и катализаторы. Скорость высыхания растет с повышением температуры, но одновременно ускоряется и деструктивное окисление (повышение процентного содержания летучих соединений, снижение величины привеса). Свет также является ускоряющим фактором, так как на солнечном свету высыхание идет в несколько раз быстрее, чем на рассеянном или в темноте. Облучение ультрафиолетовыми лучами дает до 35% привеса льняного масла. Вопрос о влиянии влажности окончательно не выяснен. Масло во всяком случае быстрее высыхает в сухом, чем во влажном воздухе. Скорость высыхания, как и все каталитические процессы, сильно зависит от добавок различных веществ, ускоряющих или замедляющих реакцию.

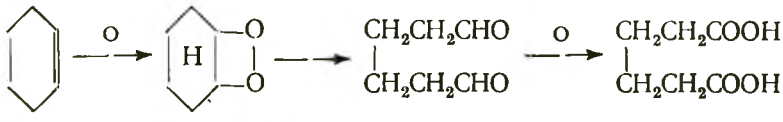
Многие терпеновые углеводороды с кратными связями легко самоокисляются. Перекиси, которые при этом образуются, частично изучены. Так, α-терпинен при взаимодействии с кислородом дает полимерную перекись в виде желтого вещества с запахом ментола; она малоустойчива и, возможно, имеет строение:



Аутоксидация α-фелландрена дает перекись, взрывающуюся при давлении 3 *мм* рт. ст. и температуре 110°

Обычный, содержащий пинен, скипидар, краски и лаки на скипидарной основе на воздухе энергично адсорбируют кислород и окисляются. Процесс аутоксидации сильно ускоряется при добавлении прооксидантов—резинатов Co, Fe, Mn, Cr и Os. Аутоксидация в этих условиях проходит столь быстро и с таким выделением тепла, что ткань, пропитанная скипидаром с пиненом и резинатами, воспламеняется. Аутоксидация пинена связана с образованием перекисей и дальнейшим разрывом шестичленного кольца, в результате чего образуются различные карбоновые кислоты.

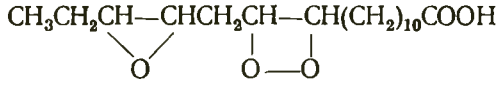
Таким же образом способны самоокисляться и некоторые производные циклогексена и циклогексадиена. Сам циклогексен в результате аутоксидации образует адипиновую кислоту:



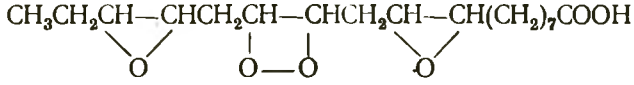
6. Механизм высыхания масел

Несмотря на то, что явления высыхания масел, влияние на них различных факторов сравнительно хорошо изучены, механизм высыхания, в силу большой сложности, далеко еще не ясен. Давно было установлено, что при высыхании происходит образование сложных и высокомолекулярных оксинов, но одновременно образуются H_2O, CO_2, низкомолекулярные кислоты и альдегиды (HCOOH, CH_3COOH, масляная, каприловая и другие кислоты и соответствующие им альдегиды), что свидетельствует о глубоко идущих реакциях окислительного крекинга.

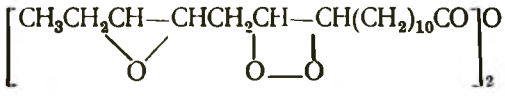
Процесс высыхания начинается с образования перекисей, что установлено совершенно точно. Первые исследователи считали, что свободные ненасыщенные кислоты, образующиеся при гидролизе глицеридов, поглощая кислород, превращаются в окиси-перекиси примерно следующего строения:



или



Далее эти соединения превращаются в ангидрид линоксин предполагаемого строения:



Эти и аналогичные им схемы неверны, так как при таких механизмах могут получиться лишь линейные молекулы и полимеры. В образовании же трехмерных (сетчатых) молекул оксинов должны

принимать участие не кислоты, получившиеся при гидролизе глицеридов, а сами глицериды. Пленки, образующиеся при высыхании масел, представляют продукты полимеризации исходных молекул. Сперва при самоокислении образуются растворимые линейные (двумерные) полимеры, которые затем переходят в нерастворимые и неплавкие полимеры (трехмерные), получающиеся путем «сшивания» линейных молекул. Для этого процесса необходимо присутствие структур, потенциально склонных к образованию сетчатых молекул. На основании новейших исследований можно принять, что трехмерные полимеры могут получаться лишь в том случае, если ненасыщенные кислоты образуют эфиры с трех- и более атомными спиртами. В остальных случаях возможны лишь линейные молекулы (см. также алкидные смолы, стр. 488). Это можно пояснить следующими примерами.

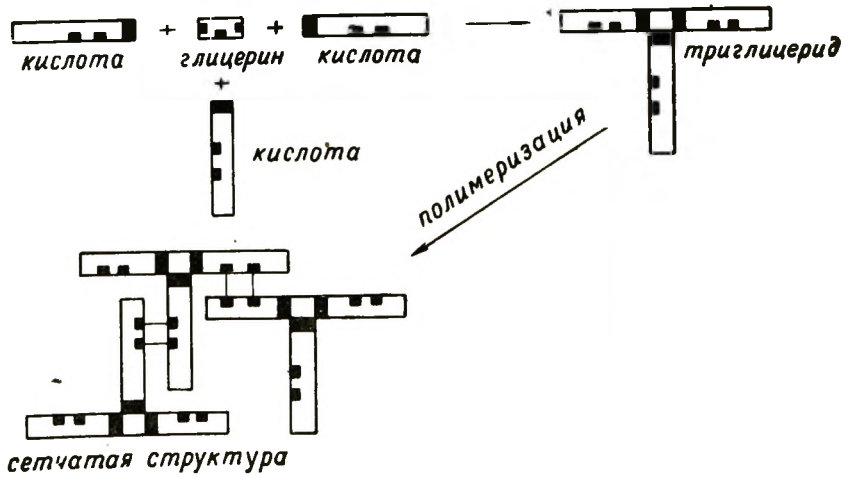
1) Конденсация высыхающих кислот с одноатомными спиртами:



2) Конденсация высыхающих кислот с двухатомными спиртами:

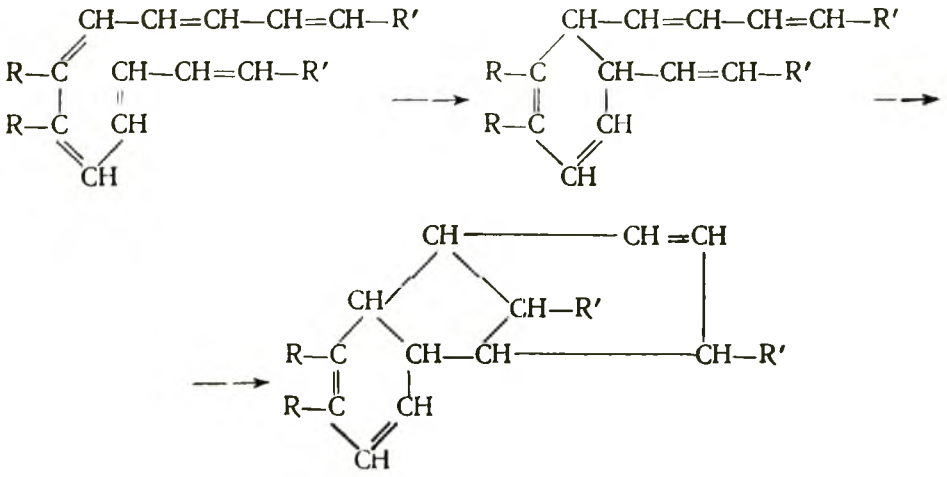


3) Конденсация высыхающих кислот с трехатомными спиртами:



Такие «сшитые молекулы», образующие трехмерную сетку линоксина, соединяются за счет активирования двойных связей.

Современные исследователи допускают, что при полимеризациях могут образоваться и шестичленные устойчивые кольца благодаря «скручиванию» длинных молекул, например метилэлеостеарат полимеризуется следующим образом:



где $R=(CH_2)_3CH_3$; $R'=(CH_2)_7COOCH_3$.

В этом, как и в других случаях аутоксидации, кислород образует перекиси, которые разлагаются с образованием свободных радикалов, что и облегчает полимеризацию. Это проще всего показать на примере полимеризации стирола в присутствии перекиси бензоила:

$$C_6H_5COO{-}OCOC_6H_5 \rightarrow 2C_6H_5COO\bullet$$

$$C_6H_5COO\bullet + \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{=}CH_2 \rightarrow C_6H_5CO{-}O\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}\overset{\bullet}{C}H_2 + \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{=}CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5COO\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}CH_2\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}\overset{\bullet}{C}H_2 \text{ и т. д.}$$

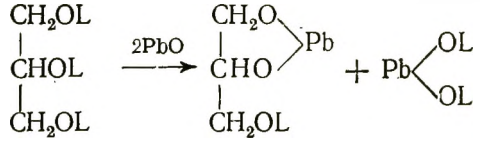
Вопрос о механизме высыхания масел еще не разрешен, но с определенностью установлено, что полимеризации протекают через промежуточное образование перекисей, каталитически облегчающих образование трехмерных молекул, структура которых пока не установлена.

Высыхание масел ускоряется добавками различных веществ, которые называют *сиккативами*. Применение их имеет большое практическое значение, так как даже самые быстровысыхающие

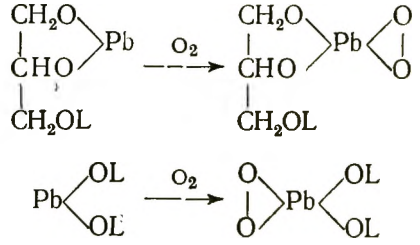
масла в тонком слое высыхают лишь через 2—7 дней. В присутствии сиккатива этот процесс может быть сокращен до нескольких часов. Еще в III в. до н. э. было известно, что льняное масло после нагревания с окисью свинца высыхает во много раз быстрее. Этот процесс с XV в. получил применение для получения олифы путем нагревания льняного масла с глетом PbO или суриком Pb_3O_4. Лучшими сиккативами являются Co-. Mn- и Pb-соли линоленовой, смоляных и нафтеновых кислот. Скорость высыхания зависит от количества введенного сиккатива и температуры. Так, например, олифа, содержащая кобальт, высыхает при 0° через 115 мин., при 24,5°— через 30 мин.; олифа, содержащая марганец, при комнатной температуре высыхает через 14 час., при 120°—через 15—20 мин.

По силе действия на высыхание олифы металлы распределяются следующим образом: 1 вес. ч. кобальта эквивалентна 8 вес. ч. марганца или 40 вес. ч. свинца, т. е. кобальт и марганец являются лучшими сиккативами.

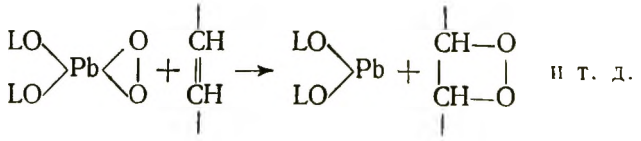
Химизм действия сиккативов еще не достаточно выяснен, но они, бесспорно, ускоряют образование перекисей, так как металлы с переменной валентностью являются переносчиками кислорода. Механизм действия PbO на высыхание льняной олифы может быть объяснен следующим образом (L—остаток линолевой кислоты):



Глицерат и свинцовая соль окисляются кислородом воздуха с образованием перекисей:



Отдавая свой избыточный кислород, они облегчают образование перекиси:

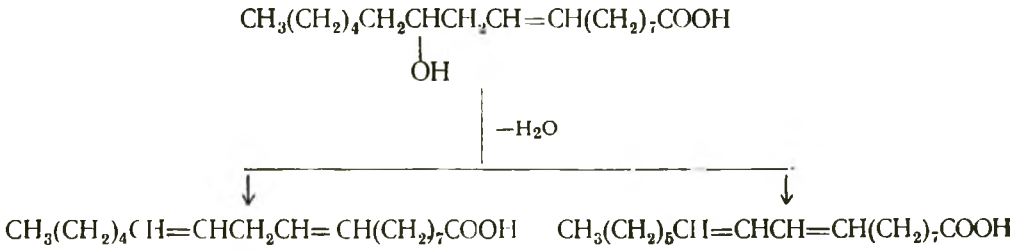


Превращение льняного масла при нагревании с сиккативом в олифу (вареное масло) является одним из наиболее старых приемов применения высыхающих масел. Сиккатив должен быть полностью

растворим в масле. При нагревании PbO или Pb_3O_4 растворяются в масле с образованием свинцовых мыл. Олифу можно приготовлять и из макового, конопляного, орехового масел, но льняная олифа наиболее распространена. Она имеет разнообразное применение: для изготовления масляных красок и лаков, защитных водонепроницаемых покрытий, замазок, клеенки, линолеума и др.

В СССР и за рубежом широко применяют быстро высыхающие масла: тунговое (СССР, Китай), масло ойтикики (Бразилия), перилловое масло (Япония); находит все большее применение и соевое масло.

Потребность в высыхающих маслах стимулировала получение их из невысыхающих. Рицинолевая кислота касторового масла содержит одну кратную связь и оксигруппу Отнятие воды действием серной или фосфорной кислот приводит к образованию двух изомерных диеновых кислот:



Такое дегидратированное касторовое масло известно под названием *изолин* (дегидроль, диеноль), высыхает с такой же скоростью, как льняное масло. Высыхающие масла изготовляют в настоящее время из рыбьих жиров (жира сардин, сельди и др.),содержащих 5—25% высоконенасыщенных C_{20}—C_{22}-кислот с 4—6 двойными связями. Разгонкой отделяют фракции кислот (после омыления), затем высыхающие кислоты снова этерифицируют глицерином или пентаэритритом в превосходные высыхающие масла, конкурирующие с тунговым маслом.

7. Аутоксидация ароматических аминов и красителей

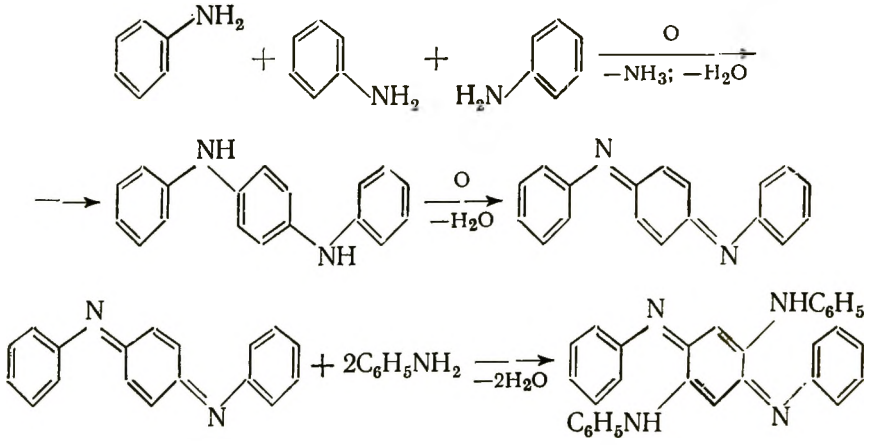
Анилин при хранении постепенно буреет и осмоляется. Это явление объясняли раньше присутствием в анилине небольших количеств примесей и окислением кислородом воздуха. Механизм же реакции был совершенно не изучен; в общем, он неизвестен и в настоящее время, лишь некоторые работы проливают свет в эту область. Уже при первых исследованиях анилина было обнаружено, что бесцветная жидкость при хранении постепенно окрашивается, переходя через желтый и красный в бурый цвет с образованием темной смолы, растворимой в воде. Участие кислорода в этих процессах доказано тем, что бесцветный анилин заметно абсорбирует кислород и при этом темнеет.

Установлено также, что потемнение анилина ускоряется присутствием следов тиофена и других сернистых соединений, а также фенилендиамина и аминофенолов.

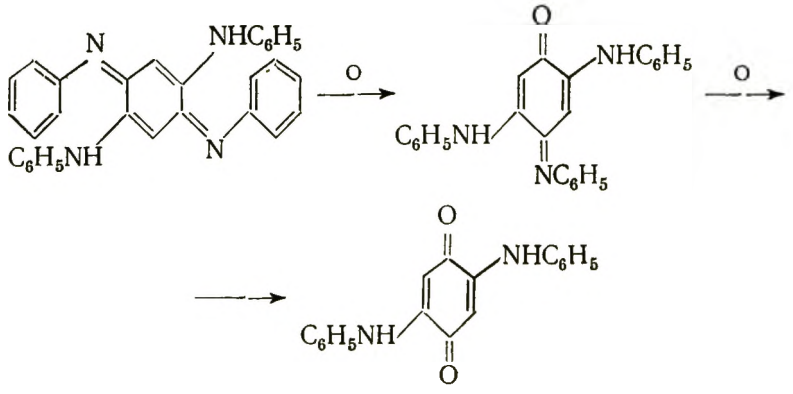
Аутоксидацию анилина в различных условиях изучали Н. Н. Ворожцов ст. и А. А. Стрельцова [60]. Они установили, что аутоксидация сильно ускоряется воздействием света или ультрафиолетовых лучей.

Как известно, окисление анилина в черный анилин есть многостадийный процесс последовательного взаимодействия 2, 4 и 8 молекул анилина, протекающий через промежуточное образование продуктов желтого, красного, синего и зеленого цветов. В этих продуктах бензольные кольца связаны в пара-положении атомами азота. Окраска проявляется, по-видимому, благодаря переходу бензольных колец (через одно) в хиноидную форму [61].

Для изучения реакций, происходящих при аутоксидации хранящегося анилина, его облучали солнечным светом и исследовали маслообразную жидкость красного цвета, остающуюся после отгонки неизмененного анилина. На основании выделенных продуктов удалось проследить первичные стадии окисления анилина:



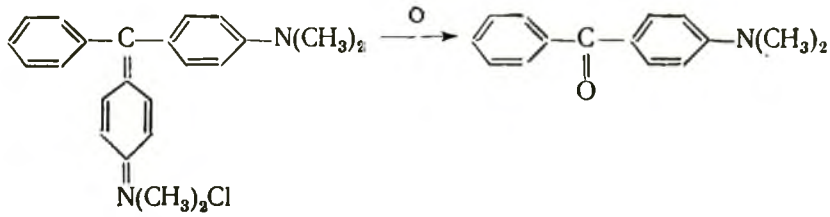
При дальнейшей аутоксидации образуются производные *п*-хинона:



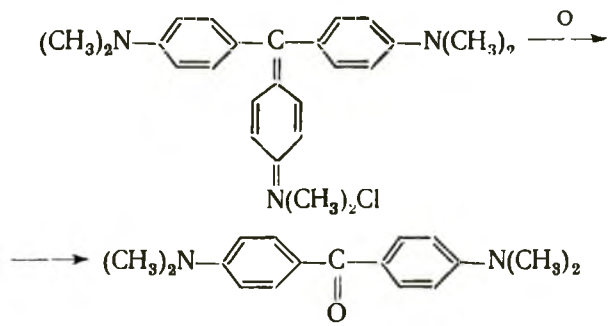
Вероятно, хиноны являются ускорителями окисления анилина.

Процесс «выгорания» окрашенных тканей есть также аутокаталитическое окисление, ускоряемое ультрафиолетовыми лучами и влагой. Это явление имеет очень важное значение, так как оно связано с вопросами светоустойчивости красителей. Химизм его, однако, почти неизвестен. Установлено лишь, что при «выгорании» образуются перекиси, благодаря чему удалось найти некоторые антиокислители (фенольные соединения), добавка которых повышает светоустойчивость выкрасок.

Наименее прочными к свету являются красивые и яркие красители ряда трифенилметана. Установлено, что светоустойчивость их зависит от характера заместителей: Cl, Br, SO_3H; иногда OH-группы повышают светоустойчивость, а NH_2-группы и их замещенные снижают. Процесс выгорания связан с аутокаталитическим деструктивным окислением красителя. Были приведены следующие опыты: трифенилметановые красители наносили тонким слоем в виде порошка на стекло и при периодическом перемешивании выставляли на солнце. После такого облучения малахитового зеленого был обнаружен *n*-диметиламинобензофенон:



Из кристаллического фиолетового был получен кетон Михлера:



Предварительно можно заключить, что при окислении красителей кислород вытесняет хинонное кольцо и встает на его место. В результате исчезновения хромофора вещество теряет свойства красителя.

8. Аутоксидация углей

Каменные угли иногда при хранении под действием воздуха разогреваются, причем температура может подняться до самовозгора-

ния, что является причиной пожаров. Некоторые угли не загораются, но при продолжительном хранении спекаются. Причины этих явлений по существу неизвестны, но установлено, что главную роль в данном случае играют процессы аутоксидации. Исследования, проведенные с разными сортами углей, показали, что самовозгорание зависит от многих причин—рыхлости и пористости, содержания влаги, каталитического влияния минеральных примесей и т. д.

Одни авторы приписывают причину самовозгорания присутствию в углях пирита или марказита, так как окисление FeS до $FeSO_4$ связано со значительным выделением тепла. Действительно, в ряде случаев было установлено, что уголь, освобожденный от FeS, обладает значительно меньшей способностью к самовозгоранию. Однако это мнение разделяется далеко не всеми исследователями, так как не все угли с высоким содержанием FeS способны самовозгораться. Наоборот, многие угли, совершенно не содержащие пирита или марказита, легко самовозгораются, как, например, некоторые угли Кузнецкого бассейна.

Отмечено, что при аутоксидации угли постепенно увеличиваются в весе (до 8%) с образованием 4—8% воды и 2—6% CO_2. Период увеличения в весе угля длится до 1000 час., после чего примерно такое же количество времени вес угля остается постоянным, а затем начинается непрерывное снижение веса. Это объясняется тем, что в первый период прирост веса из-за поглощения кислорода больше, чем потеря из-за образования H_2O и CO_2. Во втором периоде окисления эти величины компенсируются, а в третьем периоде летучие продукты окисления превалируют над количеством поглощенного кислорода. С повышением температуры скорость окисления значительно растет, содержание углерода и водорода в угле снижается, а кислорода—растет, поэтому прогрессивно уменьшается теплотворная способность.

Некоторые исследователи полагают, что аутоксидация угля зависит от гумусовых веществ и битумов, но эта точка зрения маловероятна. Ближе всего к пониманию причин самовозгорания углей подошел Г А. Стадников [62], который считает, что между рыхлостью структуры и самовозгораемостью существует прямая связь. Он считает, что молодые сапропелитовые угли содержат мало влаги и потому при хранении на воздухе не высыхают и не разрыхляются. Гумусовые же угли на воздухе выветриваются и рассыпаются. Увеличение поверхности способствует более легкой окисляемости вследствие доступа кислорода к глубинным уровням графитовой решетки. Гипотеза Стадникова достаточно вероятна, так как хорошо известны случаи самовозгорания угольной мелочи, каменноугольной или древесноугольной пыли, торфа и т. д. Причиной таких самовоспламенений может быть и жизнедеятельность микроорганизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Lamb, W. Brey, F. Fraser, Ind. Eng. Chem., **12**, 213 (1920).
2. С. З. Рогинский, Acta physicoch, **9**, 475 (1938).
3. С. З. Рогинский, Я. Зельдович, Acta physicoch., **1**, 554, 595 (1934).
4. W. Bone, J. Chem. Soc., **83**, 1074 (1903); **1933**, 1599.
5. А. Н. Бах, С. r., **124**, 951 (1897).
5а. C. Engler, Ber., **30**, 1669 (1897); **31**, 3046 (1898); **33**, 1090, 1097 (1900).
6. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954.
7. A. Coehn, G. Yung, Z. phys. Chem., **110**, 705 (1924).
8. M. Bodenstein, Z. phys. Chem., **122**, 151 (1930).
9. I. Pope, E. Dykstra, G. Edgar, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1875, 2203, 2213 (1929).
10. С. С. Наметкин, Химия нефти, ГОНТИ, 1939.
11. М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, Г. И. Феклисов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 184.
12. L. Marek, Ind. Eng. Chem., **43**, 1990 (1951).
13. H. Piechler, R. Reder, Z. angew. Chem., **46**, 161 (1933).
14. С. С. Медведев, ЖОХ, **4**, 906 (1934).
15. А. П. Крешков, ЖОХ, **10**, 1605 (1940).
16. М. Б. Нейман, Усп. хим., **VII**, 341 (1938).
17. Химия и химическая технология, **3**, 1990 (1951).
18. S. Lehner, J. Am. Chem. Soc., **53**, 2962, 3737 (1931).
19. П. В. Зимаков, Окись этилена, Госхимиздат, 1946.
20. Chem. Trade Journal, **132**, 430, 504 (1953); Chem. Eng., **60**, 134 (1953).
21. P. Guillemonat, C. r., **200**, 1416 (1935); **201**, 907 (1935); **205**, 67 (1937); **206**, 1126 (1938).
22. Н. Н. Мельников, Реакции и методы исследования органических соединений, Госхимиздат, 1951, стр. 99.
23. L. Marek и др., Ind. Eng. Chem., **45**, 2004 (1953); ам. пат. 2614125 (1952).
24. С. А. Фокин, ЖРФХО, **45**, 288 (1913).
25. Е. И. Орлов, ЖРФХО, **40**, 656 (1908).
26. Н. Я. Демьянов, З. И. Шуйкина, ЖОХ, 5, 1213 (1935); **6**, 350 (1936).
27. G. Stein, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1949**, 3245; М. А. Проскурин, Е. В. Барелко, Сборник работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 99.
28. Н. Н. Ворожцов, А. Гуревич, ЖПХ, **18**, 1 (1945).
29. P. George и др., Nature, **149**, 601 (1942); Proc. Roy. Soc., A **185**, 288 (1946); J. Inst. Petrol., **32**, 400 (1946).
30. С. Л. Сосин, А. М. Сладков, Усп. хим., **XXIII**, 394 (1954).
31. J. Fortuine, H. Waterman, Ind. Eng. Chem., **45**, 182 (1953).
32. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов, Р. Ю. Удрис, авт. свид. № 7238 и 7240 от 7/I 1947 г.
33. М. С. Немцов, И. И. Радченко, С. Л. Фишер, Хим. наука и пром., **2**, 306 (1957).
34. К. И. Иванов, ДАН СССР, **59**, 905 (1948); ЖОХ, **22**, 781 (1952).
35. С. В. Богданов, Н. С. Лезнев, авт. свид. 38633 (1938).
36. N. Milas и др., J. Am. Chem. Soc., **56**, 493 (1934); **57**, 1389 (1935); **58**, 1302 (1936); **59**, 2345 (1937); **61**, 1844 (1939).
37. H. Taylor, Ind. Chem. a. Chem. Man., **29**, 9 (1953).
38. Kelber, Ber., **13**, 66 (1880).
39. Ubbellohde, Eisenstein, Mitt. der deutsch. Forschung, Inst. für Textilstoffe, Karlsruhe, 109 (1918).

40. G. Franc, Chem. Ztg., **44**, 49 (1920).
41. Герм. пат. 346520 (1917).
42. К. В. Харичков, ЖРФХО, **41**, 343 (1909).
43. Г. С. Петров, Труды Химического института им. Л. Я. Карпова, 157 (1924); Сб. Заменители растительных масел и жиров, Стандартгиз, 1935.
44. И. П. Лосев, А. И. Синягина, Каталитическое окисление керосина кислородом воздуха, Стандартгиз, 1935.
45. В. С. Варламов, Маслобойно-жировое дело, **6**, 47 (1932).
46. В. К. Цысковский, Получение искусственных кислот окислением керосиновых фракций, Гостоптехиздат, 1954.
47. Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн, Окисляемость минеральных масел, Гостоптехиздат, 1947.
48. А. Н. Башкиров, Доклад на Всесоюзном совещании по окислению углеводородов нефти, Изд. АН СССР, 1951.
49. В. С. Варламов, Продукты окисления нефтяных углеводородов, Пищепромиздат, 1937.
50. С. С. Наметкин, Химия нефти, ГОНТИ, 2 изд., 1924, стр. 664.
51. Ю. С. Залькинд, В. В. Кесарев, ЖПХ, **10**, 99 (1937).
52. Н. А. Клюквин, ЖПХ, **3**, 740, 877 (1930).
53. В. А. Каржавин, ЖПХ, **6**, 31 (1933).
54. Д. И. Менделеев, Будущая сила, покоящаяся на берегах Донца (1883).
55. Д. И. Менделеев, Учение о промышленности, 1900.
56. Б. Н. Долгов, Подземгаз, № 5, 1938.
57. А. Митташ, Е. Тейс, От Дэви и Деберейнера до Дикона, ГНТИ Украины, Харьков, 1934.
58. E. Farmer, Trans. Far. Soc., **38**, 340, 348 (1942); **42**, 228 (1946).
59. W. Kern, H. Willersinn, Angew. Chem., **67**, 573 (1955).
60. Н. Н. Ворожцов ст., А. А. Стрельцова, Усп. хим., VIII (1938).
61. Е. Рейдил, Г. Тейлор, Катализ в теории и практике, ГХТИ, 1923.
62. Г. А. Стадников, Происхождение углей и нефти, Изд. АН СССР, 1937.

Глава IV

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ

ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

Многие органические соединения при нагревании в присутствии катализаторов способны выделять водород, превращаясь при этом в ненасыщенные соединения. Такой процесс называют *дегидрированием*. В силу обратимости каталитических реакций он противоположен реакциям гидрирования. В зависимости от условий опыта между гидрированием и дегидрированием существует динамическое равновесие, смещению которого способствуют различные факторы, в первую очередь температура и давление. Экзотермические реакции гидрирования протекают при сравнительно низких температурах; повышение давления сказывается положительно. Дегидрирование, связанное с поглощением тепла (эндотермическая реакция), ускоряется при более высоких температурах, повышенные давления тормозят процесс. Для дегидрирования пригодны обычные гидрирующие катализаторы, но восстановленные при более высоких температурах. Установлено, что гидрирующие катализаторы (Ni, Co, Cu) можно превратить в активные дегидрирующие путем дезактивирующих добавок, что позволяет им быть активными при более высоких температурах (до 400—500°).

Каталитическое дегидрирование подробно изучали Н. Д. Зелинский с сотрудниками [1—3], обогатившие эту область многими новыми реакциями и катализаторами. Реакции дегидрирования очень многочисленны и разнообразны и могут быть классифицированы следующим образом:

А. Дегидрирование углеводородов.

Б. Дегидрирование кислородсодержащих соединений.

В. Дегидрирование азотсодержащих соединений.

Реакции дегидрирования в последние годы приобрели огромное значение в промышленности для получения топлива, ароматических соединений, синтетического каучука и т. д.

А. ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

В этой группе в зависимости от характера углеводородов, направления процессов и получаемых продуктов надо различать следующие типы реакций: 1) дегидрирование полиметиленовых углеводородов; 2) дегидрирование ароматических углеводородов (дегидроконденсация); 3) дегидрирование углеводородов с открытой цепью и 4) дегидроциклизация.

1. Дегидрирование полиметиленовых углеводородов

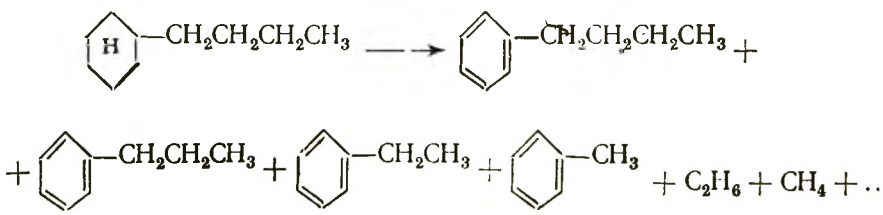
Н. Д. Зелинский [1] установил, что применение Ni или Ni Ренея для дегидрирования не всегда удобно, так как вследствие высокой активности они легко вызывают вторичные реакции распада, что затрудняет исследования продуктов. Проведение дегидрирования в атмосфере водорода стабилизует молекулы, предохраняя их от распада, и не снижает скорости реакции, так как при температурах дегидрирования адсорбционный коэффициент водорода мал. Активность самого Ni не всегда постоянна и может колебаться в значительных пределах. Было найдено, что чистый Ni как дегидрирующий агент мало активен, но активность его сильно повышается от присутствия следов окислов Mn, Cr, Ce, Zn, Th, Al или Be. Наиболее активны пары: Ni—ZnO и Ni—Al_2O_3. Легко восстанавливающиеся окислы (CuO, Fe_2O_3, CdO, PbO) снижают активность Ni.

Например, циклогексан над Ni-катализатором при 250° почти полностью превращается в бензол, но с дальнейшим повышением температуры выходы бензола снижаются вследствие деструктивного расщепления:

$$3C_6H_{12} \rightarrow 2C_6H_6 + 6CH_4$$

$$C_6H_{12} \rightarrow 3CH_4 + 3C$$

Метилциклогексан над Ni-катализатором образует толуол, этилциклогексан—этилбензол с примесью толуола. Образование последнего объясняется частичным крекингом боковой цепи, прочность которой уменьшается с увеличением ее длины. При дегидрировании пропил-, бутил- и амилциклогексанов наблюдаются понижающиеся выходы гомологов бензола из-за деструктивного гидрирования цепей с их распадом:



Аналогичным образом дегидрируются двух- и трехзамещенные циклогексаны, причем присутствие водорода повышает их стабильность (до 400°). Еще легче дегидрируются ненасыщенные производные циклогексана—циклогексен, циклогексадиен и их производные.

А. А. Введенский [4] приводит данные по дегидрированию циклогексана и его алкилированных производных при атмосферном давлении и разных температурах (табл. 19).

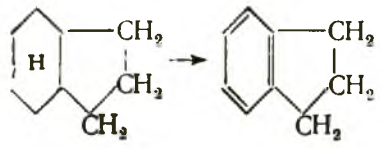
ТАБЛИЦА 19

Температура, °С	Исходное соединение				
	C_6H_{12}	$CH_3C_6H_{11}$	$C_2H_5C_6H_{11}$	$н\text{-}C_3H_7C_6H_{11}$	$1,2,4\text{-}(CH_3)_3C_6H_9$
150	1,31	1,86	2,04	2,06	3,5
175	3,12	4,46	4,94	5,05	8,5
200	7,15	10,4	11,5	11,7	22
225	15,9	23,7	27	28	52
250	35,3	52,9	58	59	86
275	69,6	86,5	91	51	98,3
300	93,4	97,8	98,2	98,35	99,7
350	99,8	99,94	99,95	99,96	99,99
400	99,99	100,00	100,00	100,00	100,00
450	100,00	—	—	—	—
500	100,00	—	—	—	—

Из таблицы видно, что скорость дегидрирования быстро возрастает с температурой и становится практически одинаковой, начиная с 350° Монозамещенные циклогексаны дегидрируются быстрее, чем сам циклогексан, причем величина алкильного углеродного скелета почти не влияет на процесс. Значительно быстрее дегидрируются производные циклогексана с несколькими боковыми цепями.

Прекрасными дегидрирующими катализаторами, лишенными недостатков Ni, являются Pt и Pd сами по себе или на нейтральных носителях: угле, пемзе, сернокислом барии, асбесте, гидроокиси алюминия [3].

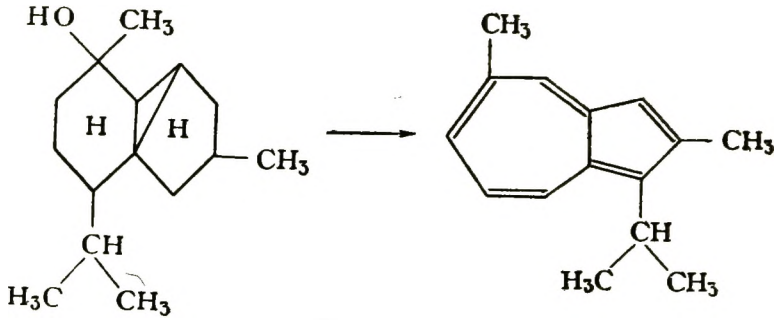
При пропускании над Pt-чернью при 300° смеси циклогексана с циклопентаном было установлено, что дегидрируется лишь циклогексан, а пятичленный цикл остается неизмененным. Дальнейшие работы в этом направлении позволили заключить, что дегидрироваться способны лишь шестичленные кольца и только в том случае, если могут образоваться углеводороды бензольного ряда. Поэтому, например, 1,1-диметилциклогексан остается неизменным. Такое поведение углеводородов проявляется чрезвычайно отчетливо. При дегидрировании гидриндана дегидрируется лишь шестичленное кольцо



как и в случае дегидрирования углеводородов типа:



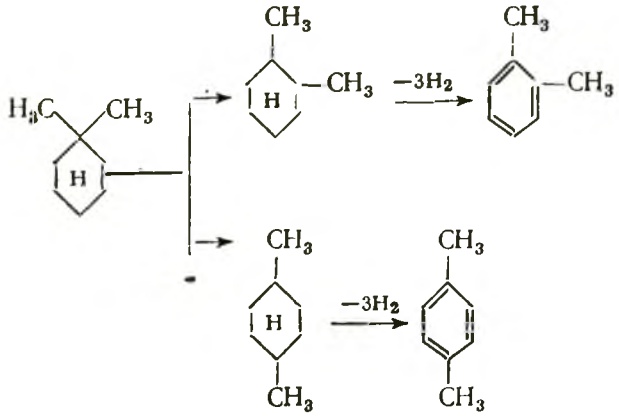
Необычайно протекает реакция дегидрирования ледола, состоящего из гидрированного нафталинового кольца с дополнительным трехчленным циклом: при дегидрировании он превращается не в нафталиновую структуру, а в производное азулена—комбинацию конденсированных семи- и пятичленного колец:



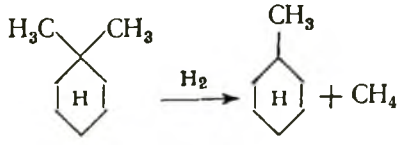
Эти исследования и найденные закономерности позволили Н. Д. Зелинскому применить метод дегидрирования для исследования различных нефтей, чтобы выяснить состав нефтяных циклических углеводородов. Для этого фракции бензинов различных месторождений по удалении из них сернистых соединений и после определения содержания ароматических углеводородов дегидрировали над Pt на угле при 300° Получаемые конденсаты по содержанию в них ароматических углеводородов отвечали примерно 30% гексагидроароматических углеводородов (в бакинской нефти). Таким же путем исследовались и другие бензины (грозненский, сураханский, эмбенский, стерлитамакский), из которых получалось до 60% ароматических углеводородов. Н. Д. Зелинский назвал этот метод *ароматизацией катализом*. На основании своих исследований он заключил, что кавказские нефти содержат в значительных количествах шести- и пятичленные нафтеновые углеводороды.

Позднее (стр. 417) было установлено, что пятичленные полиметиленовые циклы над Pt при 310° в присутствии водорода подвергаются гидрогенолизу с образованием соответствующих замещенных пентана, что является столь же специфичным для пентаметилена и его гомологов, как дегидрирование шестичленных циклов в ароматические. Эти реакции применяются для установления состава отечественных нефтей. Хотя Н. Д. Зелинский и установил, что такие гомологи циклогексана, как 1,1-диметил- или 1,3,3-триметилциклогексан не способны превращаться в ароматические углеводороды, Б. А. Казанский и А. Л. Либерман [6] показали, что 1,1-диметилциклогексан над Pt на угле при несколько повышенных температу-

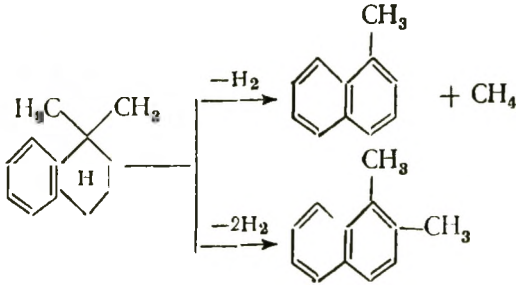
рах дегидрируется путем предварительной изомеризации в *о*- и *п*-диметилциклогексан



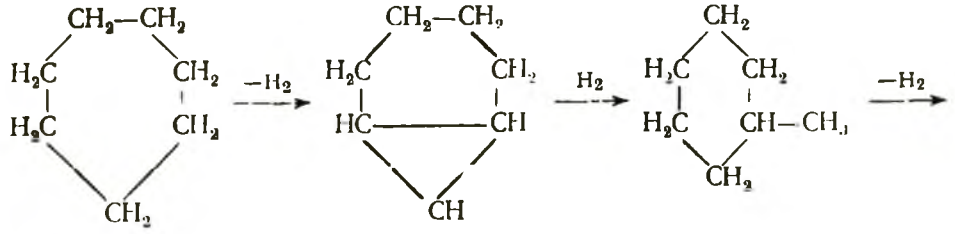
причем одновременно наблюдается образование метана в результате гидрогенолиза:

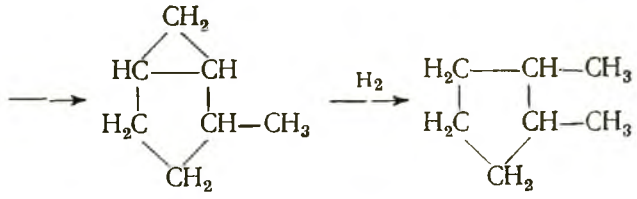


1,1-Диметилтетралин образует над Pt немного 1-метилнафталина и 1,2-диметилнафталина:

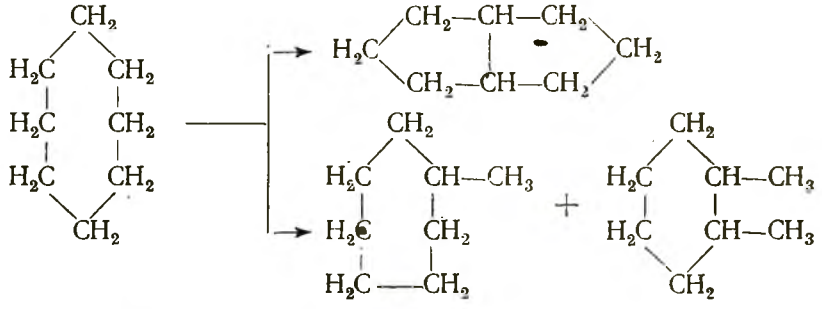


Дегидрирование семи- и восьмичленных циклов сопровождается реакциями изомеризации. Циклогептан над платиной или палладием выше 300° частично изомеризуется в метилциклогексан и диметилциклопентан, что, по Н. Д. Зелинскому и М. Б. Туровой-Поляк [7], протекает через промежуточные системы с трехчленными циклами:

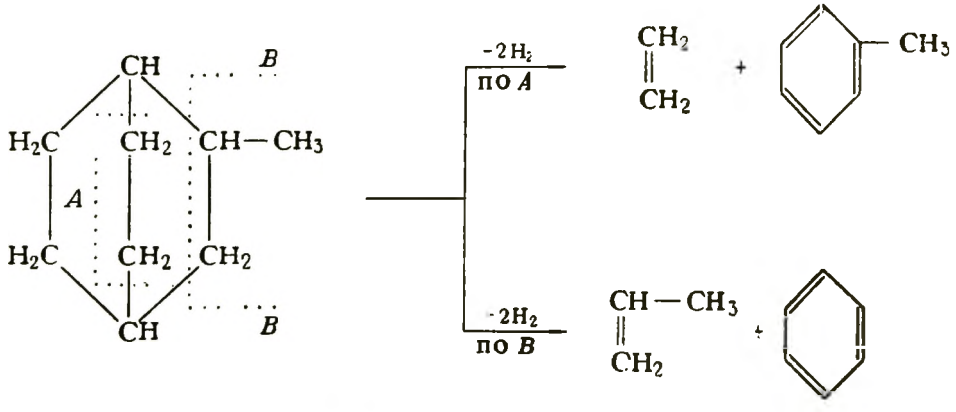




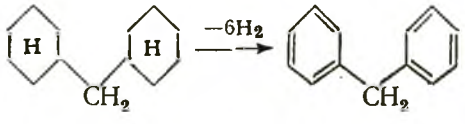
Циклооктан частично дегидрируется с образованием внутреннего мостика, а также изомеризуется в метилциклогептан и 1,2-диметилциклогексан:



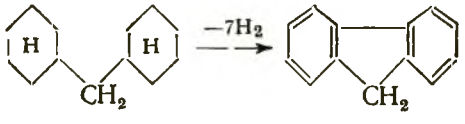
Очень интересно дегидрируется 2-метилбицикло-2,2,2-октан, представляющий два шестичленных кольца с эндоэтиленовым мостиком:



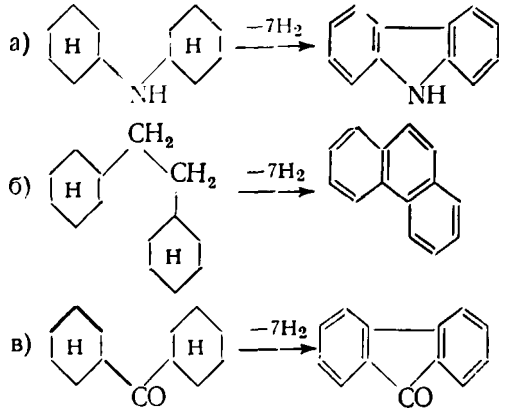
Аналогично дегидрируются и гидрированные производные дифенилпарафинов:



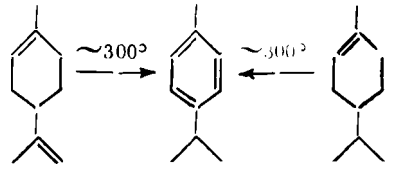
Однако реакция часто усложняется образованием дополнительного кольца с переходом в конденсированные системы [9]:



Над Pt при 300—310° дициклогексиламин образует карбазол (а), *симм*-дициклогексилэтан—фенантрен (б), дициклогексилкетон—флуорен (в):

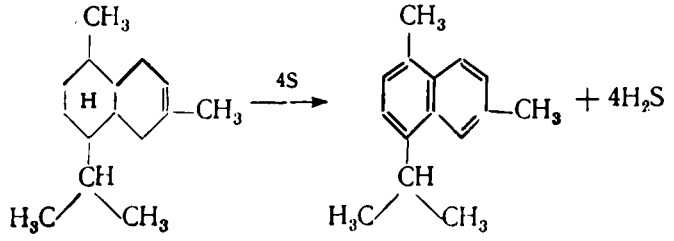


Моноциклические терпены ведут себя аналогично. Например, лимонен или ментен над Ni-катализатором при 280—300° почти количественно превращаются в цимол с примесью кумола и более простые ароматические углеводороды:

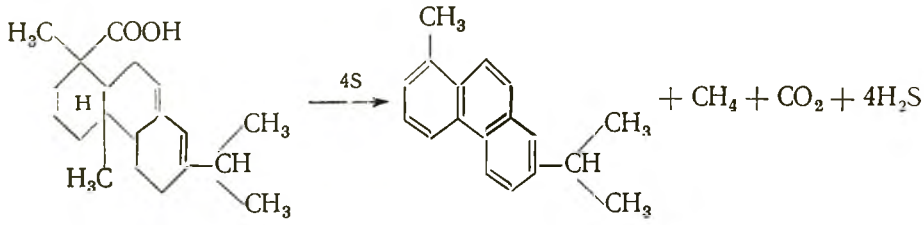


Дегидрирование над Ni-катализатором применимо для перевода полностью или частично гидрированных углеводородов с конденсированными кольцами в ароматические. Так, например, при 240° декалин превращается в тетралин, а последний при 300°—в нафталин.

Для дегидрирования сложных полиметиленовых углеводородов лучше, однако, пользоваться не никелем или платиной, а проводить этот процесс некаталитически нагреванием с серой или, еще лучше, с селеном [10]. Выделяющийся водород образует H_2S или H_2Se, а исходное вещество превращается в ароматическое соединение. Этот способ оказывает неоценимые услуги при установлении строения новых соединений. Кадинен, например, при нагревании с серой превращается в кадалин (1,6-диметил-4-изопропилнафталин):



Абиетиновая кислота в этих же условиях с серой образует ретен:



2. Механизм дегидрирования циклических систем

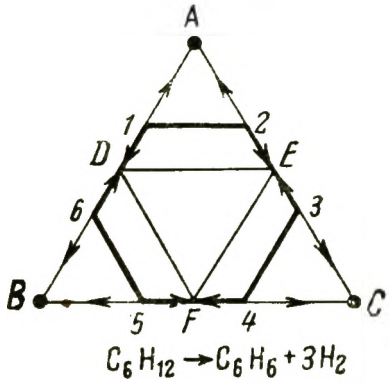
Избирательное дегидрирование шестичленных циклов объясняется мультиплетной теорией Баландина. Согласно мультиплетной теории, катализаторы (Ni, Pt, Pd и др.) могут дегидрировать лишь шестичленные циклы благодаря специфичности размещения активных центров. Эти металлы кристаллизуются в гранецентрированной кубической или гексагональной систем, поэтому решетка образует на поверхности равносторонние треугольники, в вершинах которых и находятся активные центры. Благодаря такой ориентации адсорбция протекает по секстетному механизму, т. е. шестью точками на шести активных центрах. Схематически это показано на рис. 44. В каждой из шести CH-групп один атом H притягивается активными центрами *A*, *B* и *C* (тенденция к отщеплению водорода), атомы же углерода удерживаются в молекуле благодаря смещению их к активным центрам *D*, *E* и *F*. В результате деформаций и перераспределения связей происходит отщепление 6H и образование C_6H_6 или его гомолога, которые десорбируются.

По мультиплетной теории четырех-, пяти- и семичленные циклы не дегидрируются вследствие несоответствия их структур с секстетами активных центров на поверхности катализатора.

В зависимости от температуры реакции на плоскости возможны два механизма: 1) плоскостной (секстетный) при температурах порядка 300° над металлами (Pt, Pd, Ni) и 2) реберный (дуплетный) при 500° над окислами металлов (Cr_2O_3, Mo_2O_5, V_2O_5 и т. д.). Было отмечено, что над Cr_2O_3 при 450° циклогексан дегидрируется полностью, но наблюдается также и дегидрирование циклопентана. Объясняется это тем, что молекула адсорбируется ребром между дуплетом активных центров, в результате отщепляются два атома H. При таком механизме из C_6H_{12} получается циклогексен, из парафинов—олефины и диолефины. Реберная ориентация требует более высоких температур, чем плоскостная. Объяснить это различие пытались возрастанием интенсивности колебания молекул с температурой, так как при дуплетном механизме число степеней свободы у молекул больше. Углеобразование при высокотемпературном разложении циклогексана, его гомологов и алифатических углеводородов объясняется также плоскостной ориентацией, но отличной от обычной поворотом молекулы на 30° (рис. 45). При такой адсорбции

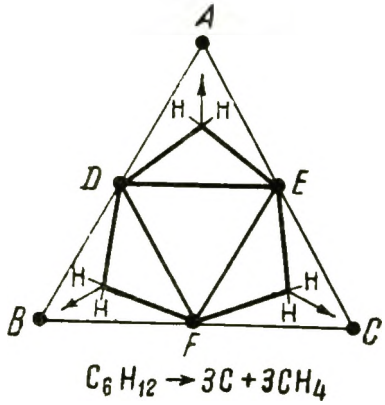
активные центры *A*, *B* и *C* стягивают атомы С, и вся молекула распадается на CH_2-радикалы.

Правильность секстетного механизма дегидрирования циклогексановых колец оспаривается различными авторами. Плоскостная (копланарная) адсорбция изогнутого в пространстве шестичленного кольца по существу мало вероятна: в случае формы «ванны» возможна адсорбция лишь на квадруплете, в случае же «кресла»—лишь



$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$

Рис. 44. Секстетный механизм разложения циклогексана.



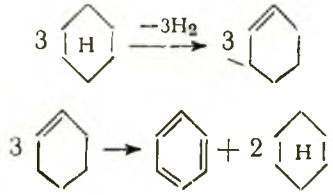
$C_6H_{12} \rightarrow 3C + 3CH_4$

Рис. 45. Образование угля при разложении циклогексана.

на дуплете. Секстетная схема наименее вероятна вследствие стерических затруднений.

Н. А. Щеглова и М. Я. Каган [11] на основании изучения кинетики дегидрирования циклогексана на Pt при 290° установили, что дегидрирование до стадии бензола протекает на 90%.

На основании полученных экспериментальных результатов авторы заключают, что дегидрирование циклогексана протекает, вероятно, по дуплетной схеме через промежуточное образование циклогексена, который количественно диспропорционируется по общей схеме:



Правильность такого предположения была подтверждена опытами с циклогексеном (см. Необратимый катализ, стр. 440).

3. Дегидроконденсация ароматических соединений

Бензольное кольцо отличается повышенной термодинамической устойчивостью и способностью не изменяться при многих реакциях. При нагревании до 600—700° бензол и его гомологи способны без

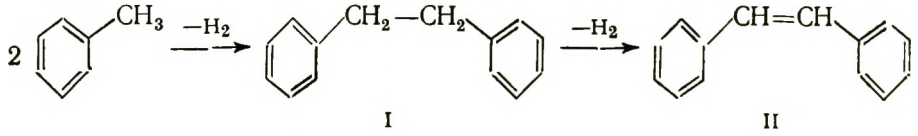
разрыва кольца выделять атомы водорода и переходить в более сложные конденсированные системы. Простейшим примером такой конденсации является термическое образование дифенила из бензола:

$$2C_6H_6 \xrightarrow{-H_2} C_6H_5{-}C_6H_5$$

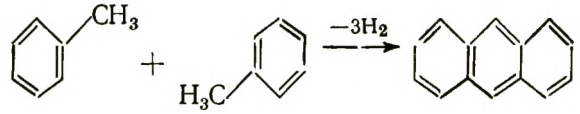
Наибольший выход дифенила достигается при 740° Предложены различные катализаторы, позволяющие снизить температуру реакции, повысить скорость образования и выход дифенила: графитированная MgO, смесь ThO_2 и CoO на железе с добавкой K_2CO_3, смесь $MgCO_3$ с Li_2CO_3 и др.

Продукты хлорирования производных дифенила под названием *арахлор* применялись как суррогаты воска. Дифенил благодаря стойкости и химической инертности применяют для нагревания аппаратуры при концентрировании NaOH, H_2SO_4, плавке асфальта, перегонке нефти, смазочных масел и т. д. Особенно часто применяют для этого эвтектическую смесь из 26% дифенила и 74% окиси дифенила, которая не изменяется даже при 400° и выше.

При высоких температурах каталитически из толуола и ксилола получаются дибензил (I), стильбен (II) и немного антрацена (III):

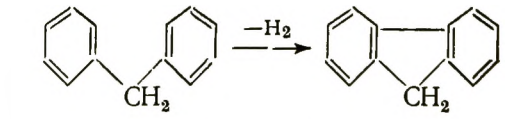


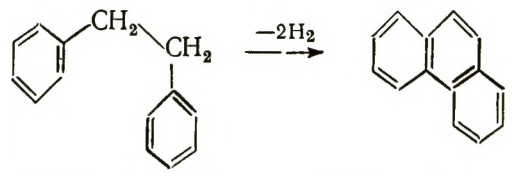
I II

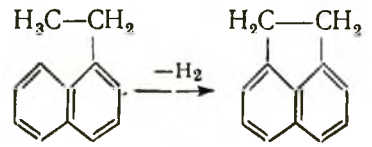


III

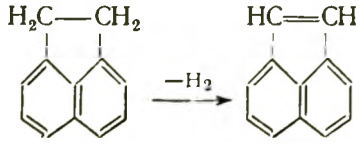
Путем обычного или каталитического дегидрирования различных ароматических углеводородов можно получать сложные конденсированные системы:



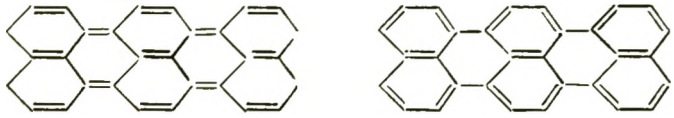




Сам аценафтен при пропускании его паров через кварцевую трубку при 700° в атмосфере CO_2, по К. Дзевонскому [12], сначала дегидрируется в аценафтилен:

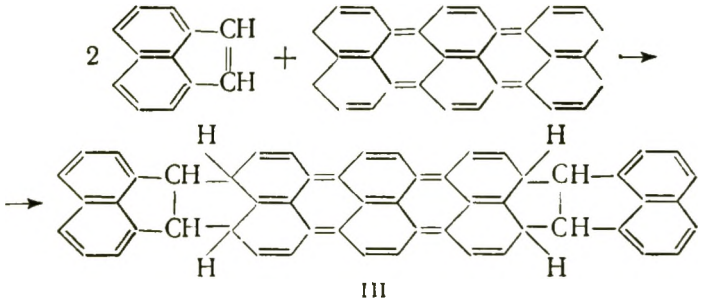


Далее образуются сложные окрашенные углеводороды, из которых выделен темно-фиолетовый родацен (I), легко изомеризующийся в более устойчивый медно-красный халькацен (II):



I II

При дальнейшей дегидроконденсации родацена с аценафтиленом образуется лейкацен (III), краснеющий на воздухе:

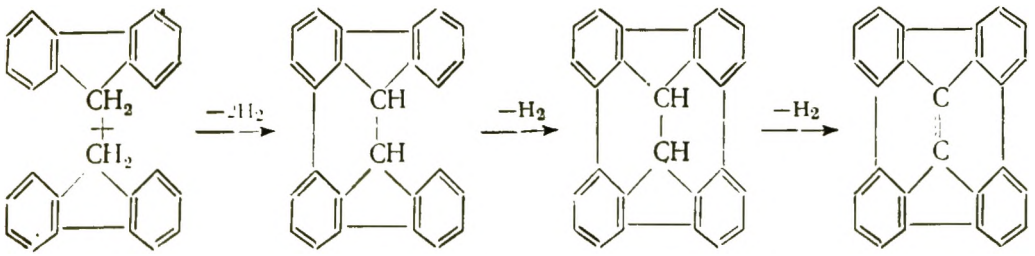


III

Из остатков выделены декациклен и флуороциклен. Их же можно получить нагреванием аценафтилена, причем образуется 4—5% флуороциклена и 2% декациклена (строение см. на стр. 368).

Пары флуорена при пропускании через раскаленную кварцевую трубку с железной стружкой образуют углеводород ярко-красного цвета $C_{26}H_{12}$, названный поэтому рубиценом [12].

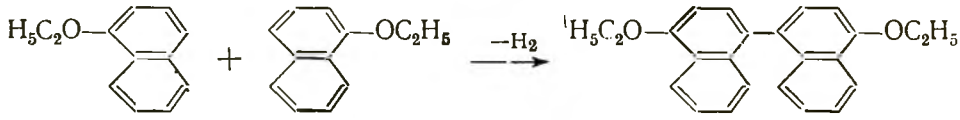
Образование его по стадиям происходит следующим образом:



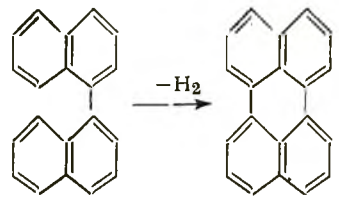
Окраска углеводорода обусловлена наличием системы из четырех перекрещенных сопряженных связей.

4. Дегидроконденсация ароматических соединений в присутствии $AlCl_3$ (реакция Шолля)

При многих реакциях хлористый алюминий действует как дегидрирующий катализатор. При нагревании с безводным $AlCl_3$ бензол дает некоторые количества дифенила, нафталин—β,β′-динафтила; этиловый эфир α-нафтола образует 4,4′-диэтокси-1,1′ -динафтил:

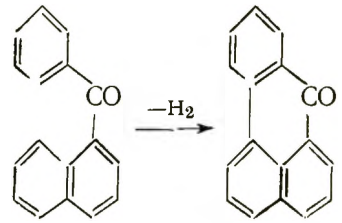


Если ароматическое соединение сплавлять (запекать) с сухим безводным $AlCl_3$ и NaCl (5 : 1), то после нагревания при 90—170° происходит выделение водорода и образование нового кольца или новых сдвоенных молекул. Этот метод [13] позволяет синтезировать сложные соединения и имеет большое значение в химии красителей. В таких условиях 1,1′-динафтил превращается в перилен

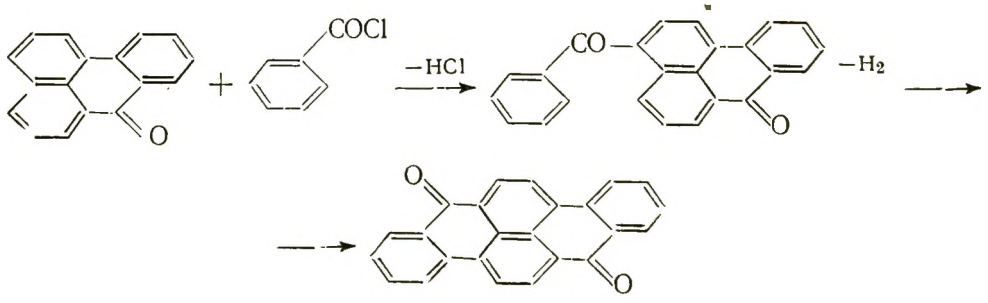


производные которого являются ценными кубовыми красителями.

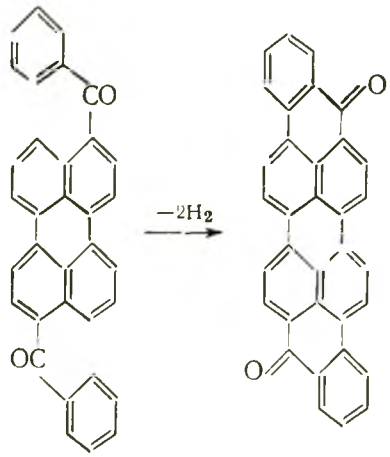
Под действием $AlCl_3$ α-бензоилнафталин превращается в бензантрон:



Запеканием с $AlCl_3$ можно получать и очень сложные конденсированные системы. Сам бензантрон с хлористым бензоилом образует прочный кубовый краситель—3,4,8,9-дибензпирен-5,10-хинон:

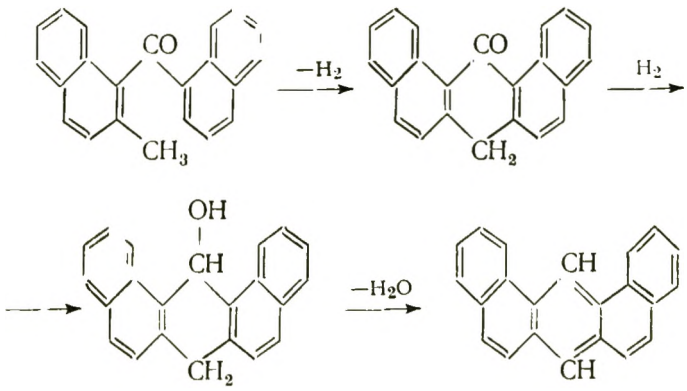


α,α-Дибензоилперилен при запекании с $AlCl_3$ дает виолантрон (индантреновый темно-синий):



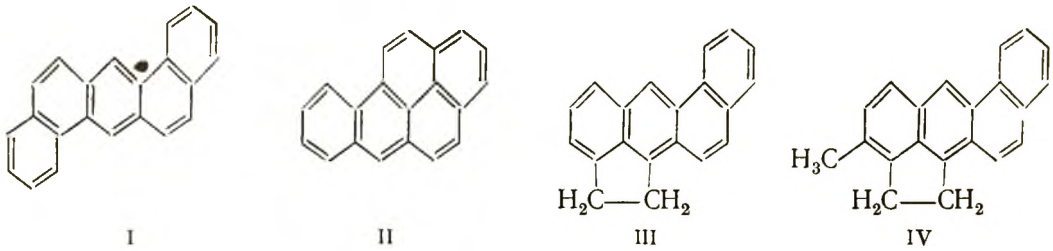
Очень сложные углеводороды могут быть получены по реакции Эльбса замыканием кольца в арилкетонах с группой CH_3 в *о*-положении путем нагревания их с $AlCl_3$ в пиридиновом растворе. Через дегидрирование и восстановление происходит замыкание нового кольца.

В качестве примера можно привести синтез дибензантрацена:



Такие углеводороды представляют особый интерес, так как они являются возбудителями раковых заболеваний (*канцерогенные углеводороды*). Давно известно, что длительная работа с газовой или каменноугольной смолой, асфальтом, креозотовым маслом часто вызывает раковые заболевания. Предположение, что возбудителями рака являются некоторые ароматические углеводороды с конденсированными кольцами, содержащиеся, например, в асфальте, саже, подтвердилось. Активными канцерогенами являются 1,2,5,6-дибензантрацен

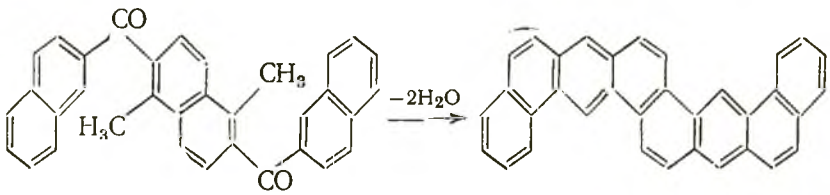
(I), 1,2-бензпирен (II), холантрен (III), метилхолантрен (IV) и др.



I II III IV

В основе этих соединений лежит 1,2-бензантраценовая структура. Они находятся во фракциях каменноугольных смол (275—500°), характеризуются сине-зеленой флуоресценцией и присутствием в спектре полос 4000, 4150 и 4400 Å.

Метод дегидроконденсации *о*-метиларилкетонов в присутствии $AlCl_3$ пригоден для синтеза и еще более сложных углеводородов. Так, посредством этого метода, исходя из 1,5-диметил-2,6-ди (2-нафтоил)-нафталина, был получен восьмикольчатый ароматический углеводород:



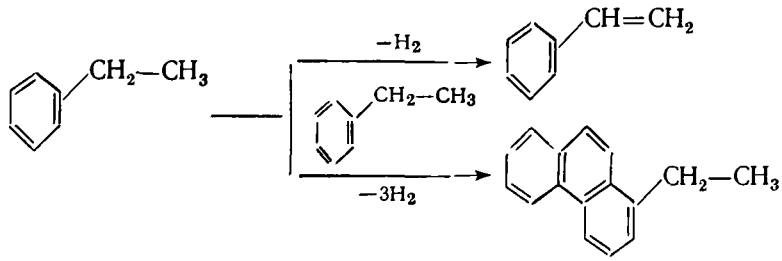
Такие соединения можно рассматривать как промежуточные звенья между ароматическими углеводородами и каменным углем или графитом, что углубляет понимание процессов гидрирования угля и тяжелого топлива.

5. Дегидрирование алкилароматических углеводородов

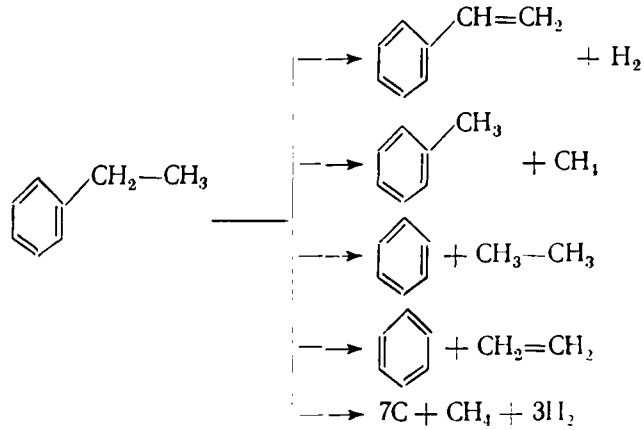
Дегидрированию можно подвергать и алкильные цепи у ароматических углеводородов, на чем основаны современные методы получения стирола из этилбензола и чему посвящено много работ различных авторов. По ряду методов этилбензол, часто с добавками инертных газов, пропускают при 500—800° и нормальном или пониженном давлении над такими катализаторами, как окислы W, V, U, Sr, Mg, Be, Zr и др.

Ю. С. Залькинд с сотрудниками нашли, что стирол получается из этилбензола над $ZnO \cdot Al_2O_3$ (1 : 9) при 10—13 *мм* и 650° (до 83% от теоретического) [14]. С. Р. Сергиенко [15] получал над Cr_2O_3

при 500—525° до 28% стирола за пропуск с примесью толуола и 12% этилфенантрена:



В результате исследований Н. Д. Зелинского с сотрудниками [16] по получению стирола из этилбензола и по изучению механизма и кинетики процесса было установлено, что при нормальном давлении и 650° над CuCr-катализатором получается до 60% стирола. Общая схема процесса с побочными реакциями представляется в следующем виде:



На катализаторе отлагается уголь, но последний можно полностью удалять продуванием воздуха. Присутствие CO_2 подавляет разложение веществ и позволяет повысить выходы стирола до 80%.

Современный заводской метод получения стирола состоит из двух стадий:

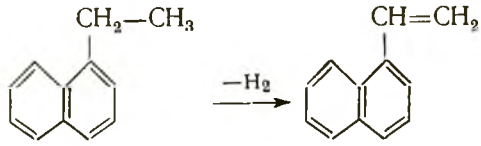
$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3$$

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{-H_2} C_6H_5{-}CH{=}CH_2$$

Алкилирование бензола этиленом проводят в присутствии $AlCl_3$ или HF. Полученный этилбензол дегидрируют в присутствии водяного пара, препятствующего преждевременному образованию полистиролов.

Аналогично можно проводить дегидрирование α-этилнафталина в α-винилнафталин, применяемый для получения полимеров, ана-

логичных полистиролам. Предложено очень много катализаторов и вариантов проведения процесса:



Одним из лучших катализаторов является обожженный магнезит, над которым пропускают пары α-этилнафталина при 600° и пониженном давлении (100 *мм*) с временем контакта 0,2—2 сек. Выходы α-винилнафталина 82—90%. При проведении процесса при нормальном давлении выходы снижаются до 40%.

6. Дегидрирование углеводородов с открытой цепью

Подробное изучение этих реакций относится лишь к последнему времени. Алифатические углеводороды резко отличаются от ароматических своим поведением при высоких температурах (стр. 303). Они обладают более сильно выраженной тенденцией к крекингу, чем к дегидрированию. Для крекинга алифатической C—C-связи требуется 58,6 *ккал/г-мол*, а для дегидрирования C—H-связи—87 *ккал/г-мол*, поэтому необходимо пользоваться катализаторами, которые могут избирательно снизить температуру реакции ниже порога крекинга. Такой процесс открывает новый путь для получения олефинов и диенов из парафинов.

Дегидрирование низших парафинов долгое время не могло быть осуществлено; только в 1933 г. было найдено, что из этана, пропана и бутана над $Cr(OH)_3$ при 350—500° получаются соответственно 1,2% C_2H_4, 4,5% C_3H_6 и 9% C_4H_8 и что тенденция к дегидрированию возрастает с увеличением длины углеродной цепи.

Наибольший интерес представляет дегидрирование бутана в бутилены и дивинил, изопентана в изопрен. В патентной и журнальной литературе имеется большое число различных катализаторов, наилучшими из которых, видимо, являются получаемые из Cr_2O_3.

Катализаторы из Cr_2O_3/Al_2O_3 длительное время сохраняют свою высокую активность, и многочисленные регенерации на них не отражаются.

Сам процесс дегидрирования бутана проводят при 450—550° и при этой же температуре периодически регенерируют катализатор воздухом, который выжигает кокс.

Н. Д. Зелинский с сотрудниками [17] установили, что при объемной скорости (о. с.) 700—1000 выходы бутиленов составляют 45% на пропущенный и 95% на разложенный бутан. Большое значение имеет время контакта (в. к.), так как при очень малом в. к. часть бутана проскакивает неразложенной, при большом же в. к. (выше оптимального) усиливаются вторичные реакции разложения.

При дальнейшем контакте смеси бутана и бутилена легче дегидрируется бутилен до дивинила. Одновременно получаются CH_4, C_2H_6, C_2H_4 и уголь. Лучшим в. к. является 1,5—2 сек.

В результате реакции получается смесь бутенов, образование которых по дуплетному механизму можно представить таким образом:

$$CH_3—\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle \cdot}{CH}}}—\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_3—CH=CH—CH_3$$

$$CH_2\cdot—CH—CH_2—CH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_2=CH—CH_2—CH_3$$

Между изомерами устанавливается равновесие с преобладанием бутена-2 в *цис-* и *транс*-формах. Термодинамику этих реакций изучала В. Р. Жаркова [18]:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_2=CH—CH_2—CH_3$$

$$\lg K_p = \frac{5697,2}{T} - 2,0131\ T - 0,0459$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{-H_2} \underset{\textit{цис}\text{-бутен-2}}{CH_3—CH=CH—CH_3}$$

$$\lg K_p = \frac{5591,5}{T} - 2,0131\ T - 0,0459$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{-H_2} \underset{\textit{транс}\text{-бутен-2}}{CH_3—CH=CH—CH_3}$$

$$\lg K_p = \frac{5484,2}{T} - 2,0131\ T - 0,0459$$

Равновесия между реакциями гидрирования олефинов и дегидрирования соответствующих парафинов исследовали А. А. Введенский с сотрудниками [19], предложившие для вычисления $\lg K_p$ при разных температурах следующее уравнение:

$$\lg K_p = \frac{6366}{T} - 2,961 \lg T + 0,0007668\ T - 0,0000001764\ T^2 + 2,344$$

На основании имевшихся в литературе экспериментальных данных различных авторов и собственных А. А. Введенский рассчитал глубины дегидрирования различных парафиновых углеводородов при атмосферном давлении и температурах от 500 до 1000° К. Результаты вычислений показывают (рис. 46), что с повышением молекулярного веса углеводородов для достижения одной и той же глуби-

ны дегидрирования температуры закономерно снижаются. Поэтому был сделан общий вывод, что глубина дегидрирования парафинов возрастает с повышением температуры и увеличением длины углеродной цепи.

Впервые на реакцию дегидрирования олефинов в диены обратил внимание С. В. Лебедев (1932 г.) на примере бутена-2, получающегося при синтезе дивинила из спирта. Этот вопрос был подробно изучен А. И. Якубчик [20], которая при 500—700° пропускала бутен-2 над MgO, CuO, пемзой, глиноземом и другими катализаторами. Наилучшие результаты (64% дивинила, считая на пропущенный олефин) были ею получены при пропускании бутилена с 84% водяного пара над углем на бисквите при 750°. В результате крекинга бутилена образуются метан, низшие и высшие непредельные углеводороды:

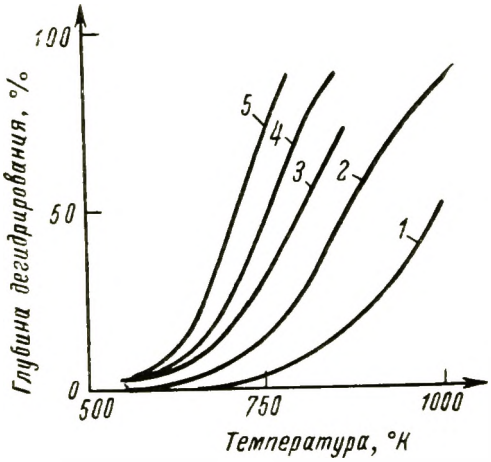


Рис. 46. Равновесные глубины дегидрирования парафиновых углеводородов, вычисленные А. А. Введенским.

Глубины дегидрирования: *1*—этана; *2*—пропана; *3*—бутана; *4*—гексана; *5*—октана.

$$3C_4H_8 \longrightarrow C_8H_{14} + C_3H_6 + CH_4$$

Лишь несколько лет спустя после работы А. И. Якубчик, А. Гросс, Ж. Моррел и В. Мэттокс [21] провели синтез диенов из олефинов над контактом из 4% Cr_2O_3 на активной Al_2O_3 при пониженном давлении и 500—600°. Из бутиленов с повторным пропуском над катализатором им удалось получить 66—79% дивинила, из пентена-2 — 30—40% пиперилена, из 2-метилбутен-1 или 2-метилбутен-2 — до 22% изопрена.

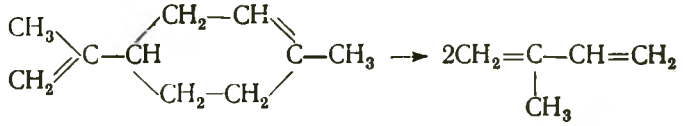
Н. Д. Зелинский с сотрудниками [22] изучали дегидрирование бутилена над разными катализаторами, из которых наиболее пригодной оказалась активная Cr_2O_3. При 600° получалось 82% дивинила от разложенного бутилена. Этот катализатор необходимо каждые 1,5—2 часа регенерировать воздухом (в течение 12—15 мин.) для удаления кокса.

Для получения бутена из бутана лучшим катализатором являлся, по-видимому, Cr_2O_3/Al_2O_3 при 425—450° для получения же дивинила из бутенов нужны более высокие температуры (700—750°). В производственных условиях получение дивинила проводят из бутилена в одну стадию, а из бутана—в две.

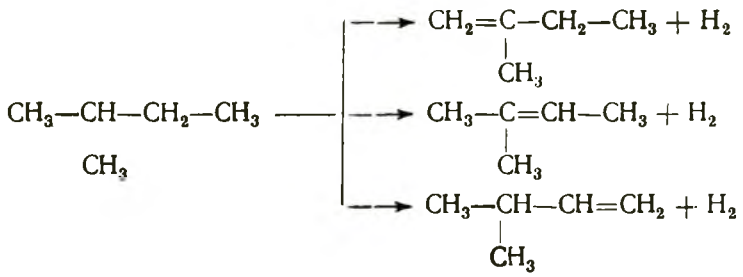
Таким образом, было установлено, что C_2- и C_3-содержащие парафины образуют при дегидрировании только олефины, а C_4- и C_5-содержащие—олефины или диолефины.

Несмотря на развитие химии синтетических каучуков на базе дивинила, интерес к изопрену никогда не ослабевал,

и полиизопреновые каучуки, близкие по свойствам и структуре к природным каучукам, всегда привлекали внимание исследователей. В результате синтеза полиизопреновых каучуков на основе изопрена в лабораторных условиях получались полимеры, уступающие по свойствам природным типам каучуков. Однако, в результате работ, проведенных А. А. Коротковым с сотрудниками, был разработан рациональный метод синтеза *цис*-полиизопренового каучука, близкого по своим свойствам к природному каучуку [23а]. Изопрен до недавнего времени являлся труднодоступным техническим продуктом. Для получения его было предложено много методов, из которых наиболее старым способом является деполимеризация дипентена из скипидара (изопреновая лампа Гарриеса) с модификацией И. И. Остромысленского:



А. Е. Фаворским был разработан каталитический синтез изопрена из ацетилена, который, ввиду сложности, не получил технического развития. Теперь наиболее рациональным считается получение изопрена методами дегидрирования пентан-пентеновых фракций промышленных газов. Реакции протекают по следующей схеме:



Эти каталитические процессы разделяются на одно- и двустадийные. Одностадийный процесс осуществляется по направлениям:

1) дегидрирование изопентана или изопентан-изопентеновых фракций;

2) выделение изопрена из газов пиролиза нефтяных углеводородов.

Двустадийные процессы осуществляются по схеме: дегидрирование изопентана в изопентен с последующим каталитическим превращением изопентенов в изопрен над различными катализаторами при 500—600°. Процесс осложняется тем, что при дегидрировании пентанов образуется много изомеров, но практика показала, что все они при высоких температурах превращаются в изопрен в силу более термодинамической устойчивости соединений с сопряженными связями.

Реакция дегидрирования изоамиленов эндотермична и может быть выражена общим уравнением:

$$C_5H_{10} \rightarrow C_5H_8 + H_2 - 32895 \text{ кал}$$

Не указывая на многочисленные работы и авторов, можно отметить, что для этих реакций очень пригодны катализаторы: окиси хрома, молибдена, вольфрама или урана на кизельгуре, глиноземе, боксите, бентоните и др. Получаемый изопрен после фракционирования под действием небольших добавок элементоорганических соединений, по А. А. Короткову, превращается в линейные полимеры, по свойствам близкие к природным каучукам.

7. Дегидроциклизация

Превращения алифатических углеводородов в ароматические являлись предметом исследований еще в XIX в. Эта задача приобрела особую остроту и значение в наше время для получения недетонирующего топлива, индивидуальных ароматических углеводородов и их производных. Все эти процессы известны под названием *ароматизация*. Следует, однако, различать два типа ароматизации—*термическую* и *каталитическую*.

Термическая ароматизация заключается в высокотемпературном превращении алифатических углеводородов в ароматические. На этом основан классический синтез бензола из ацетилена (М. Бертело). В дальнейшем, проводя этот процесс при 600—700° получали до 60—90% жидких продуктов с содержанием в них ароматических углеводородов до 50%. Метод ароматизации нефти, т. е. пиролитического распада ее при 700—800° служил одно время источником для получения бензола, толуола и ксилола.

Еще в 1877 г А. А. Летний [23] получил при пиролизе нефти ароматические углеводороды. Этот способ был затем усовершенствован инженером Никифоровым (1895 г.) совместно с Н. Д. Зелинским, который разработал этот процесс. В 1902 г. в Кинешме был построен завод по получению из нефти бензола, нитробензола и анилина.

В 1936 г почти одновременно в трех лабораториях страны был разработан метод каталитической ароматизации парафиновых углеводородов, быстро нашедший практическое применение. Б. Л. Молдавский и Г Д. Камушер [24] открыли, что парафиновые углеводороды от C_6 и выше при пропускании над Cr_2O_3 при 470° превращаются в ароматические. Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ [25] разработали этот же процесс на платинированном угле при 305—310° В. М. Каржев, Г М. Северьянова и А. Н. Сизова [26] установили, что ароматизация парафинов при 500—550° протекает над хромово-медным катализатором, но реакция сопровождается частичным крекингом.

В своих работах Б. Л. Молдавский подробно описывает процесс циклизации. Оказалось, что получающиеся ароматические углеводороды имеют то же число углеродных атомов, что и исходные:

н-гексан дает бензол (17%), *н*-гептан—толуол (26%), *н*-октан—*о*-ксилол (63%). Одновременно получается до 10% соответствующих олефинов. Выходы ароматических углеводородов увеличиваются с повышением числа углеродных атомов в нормальной цепи парафина.

Катализатор Казанского и Платэ давал меньшие выходы ароматических углеводородов (до 35% за трехкратный пропуск), но зато дольше сохранял свою активность.

В табл. 20 приведены относительные выходы ароматических углеводородов из парафиновых, полученные Б. Л. Молдавским и Г. Д. Камушер, Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ.

ТАБЛИЦА 20

Исходный парафин	Выход (в %) по данным:	
	Б. Л. Молдавского и Г. Д. Камушер	Б. А. Казанского и А. Ф. Платэ
н-Гексан	17	1,7 (за два пропуска)
н-Гептан	26	—
н-Октан	63	10
Диизобутил	36	35 (за три пропуска)
Диизоамил	82	8,7

В процессе развития работ по дегидроциклизации были изучены и многие другие катализаторы, из которых наиболее активны: TiO_2, MoS_2, Cr_2O_3, Al_2O_3, $Cr_2O_3 \cdot CuO$, $Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$, дающие 30—49% ароматических углеводородов за пропуск. Применение этих катализаторов на носителях значительно повышает срок их службы.

Для дегидроциклизаций в последнее время разработаны специальные стойкие катализаторы, например 8% Cr_2O_3 на Al_2O_3 и особенно смесь V_2O_5, Cr_2O_3, MoO_2 на Al_2O_3, дающие за пропуск при 550° до 73% толуола и до 97% при повторных пропусках [22]. В качестве примеров других катализаторов, испытанных с этой целью, можно привести также MoO_2, 10% MoO_2/Al_2O_3, $AlPO_4$, 20% $MoO_2/AlPO_4$, 10% MoO_2 Cr_2O_3, различные молибдаты, ванадаты и т. д.

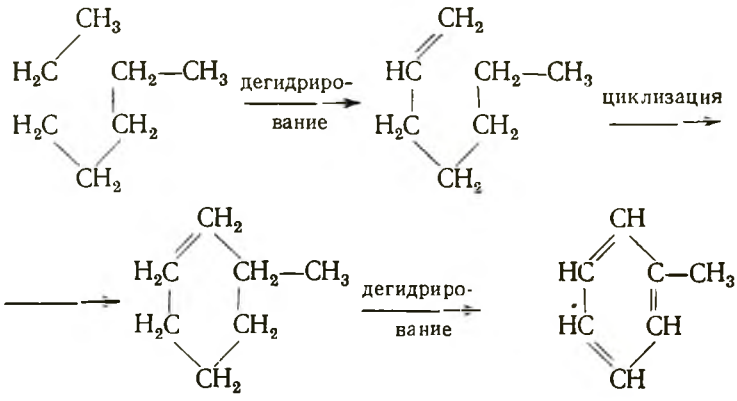
Следует отметить, что при реакциях циклизации должна полностью отсутствовать вода, так как она отравляет катализаторы; последние перед процессом обычно активируют водородом при 500°. Регенерацию отработанных катализаторов проводят горячим воздухом, чтобы выжечь уголь, отлагающийся в количестве 5—10%.

Процесс получения ароматических углеводородов из алифатических некоторые авторы называли *дегидроциклодегидрированием*, соответственно порядку промежуточных реакций, происходящих при замыкании кольца. Этот термин неудобен для употребления и он вскоре был заменен более кратким—*дегидроциклизация*.

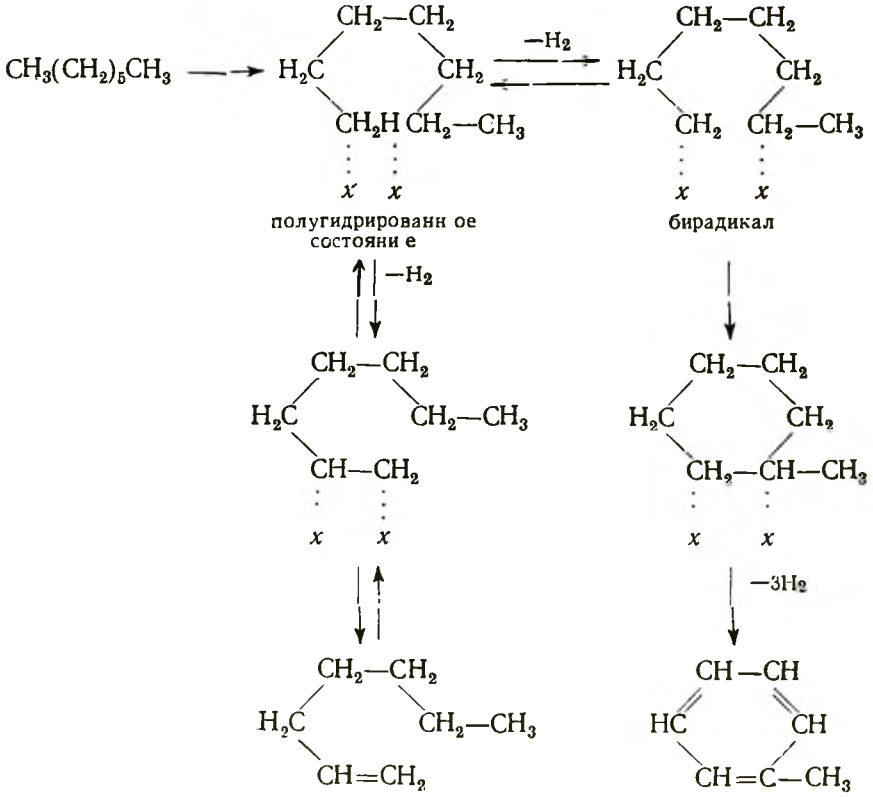
Принципиально дегидроциклизация представляет столь простой процесс, что некоторые авторы выражают удивление, почему он не был открыт раньше.

Механизм дегидроциклизации изучался различными исследователями, но и сейчас он выяснен еще недостаточно. Считают, что

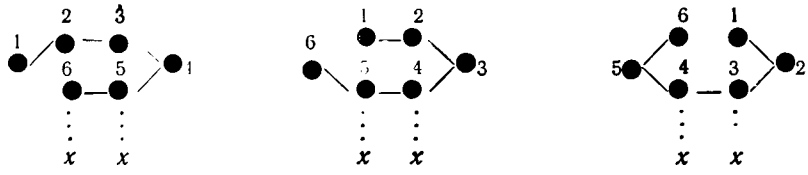
молекулы алифатических углеводородов в паровой фазе изогнуты в пространстве так, что при выделении двух атомов водорода образуется гексаметиленовый углеводород, который затем циклизуется и дегидрируется. Таким образом, процесс дегидроциклизации можно представить протекающим в три фазы:



Эта общая схема недостаточна, так как она не учитывает роли катализатора. Р. Питкетли и Х. Стейнер [27] считают, что процесс протекает по дуплетному механизму, согласно мультиплетной теории Баландина, через стадию *полугидрированного состояния*:

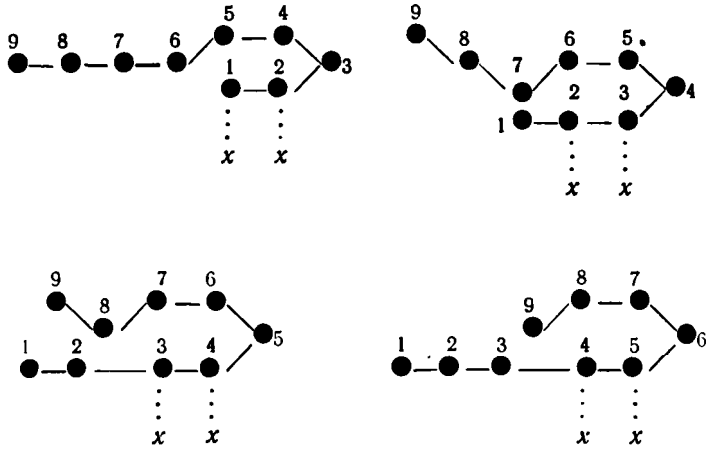


Как видно из схемы, вследствие отрыва одного атома H от CH_3-группы получается полугидрированное состояние, что облегчает стягивание атомов 1 и 6 на находящиеся рядом активные центры и тем самым циклизацию. Этого механизма в настоящее время придерживается ряд исследователей. Считают, что двойная связь в образующемся олефине может, кроме того, мигрировать в любое возможное место цепи, благодаря чему, например, гексан в адсорбированном состоянии может занимать три различных положения:



С точки зрения теории вероятностей первое из этих положений легко приводит к замыканию кольца, так как во всех иных положениях концевые атомы удалены от сферы действия поверхности катализатора.

Рассчитав вероятность циклизации, можно предсказать выход ароматических углеводородов. Увеличение длины цепи в углеводородах повышает степень вероятности замыкания кольца при адсорбции различных атомов цепи и, как отмечено на практике, повышает выход. Например для *н*-нонана, вследствие увеличения числа возможностей для циклизации, вероятны четыре варианта циклизации:



Как было указано, ароматизацию алифатических углеводородов способны проводить как окисные, так и металлические катализаторы, но они различно влияют на механизм реакции. На этом основа-

нии С. Р Сергиенко [29] считает, что дегидроциклизация может протекать по двум различным механизмам. На окисных катализаторах типа Cr_2O_3 процесс идет по схеме:

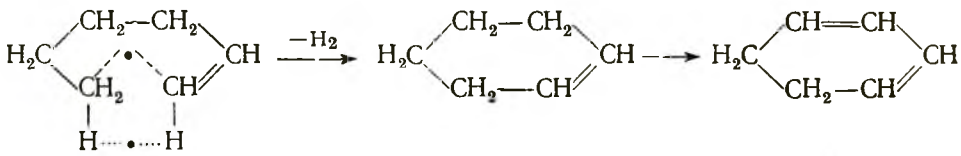
парафин→энергетическая деформация молекул→олефин→нафтен→ →ароматический углеводород

На металлических катализаторах типа Pt:

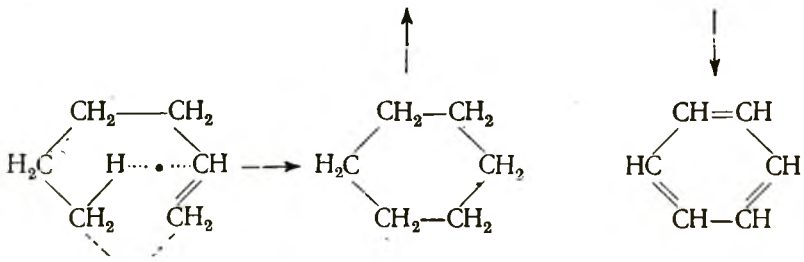
парафин→энергетическая деформация молекул→нафтен→ →ароматический углеводород

Циклизация над окисными катализаторами протекает по дуплетному механизму, над металлическими—по секстетному. Однако, видимо, в обоих случаях возможны одновременно и дуплетные и секстетные механизмы реакции. А. Ф. Платэ [30] считает, что на Pt из алифатических углеводородных цепей образуются шестичленные полиметиленовые циклы, которые затем дегидрируются в ароматические углеводороды.

С. Р. Сергиенко циклизацию на дуплете окисного катализатора объясняет следующей схемой:



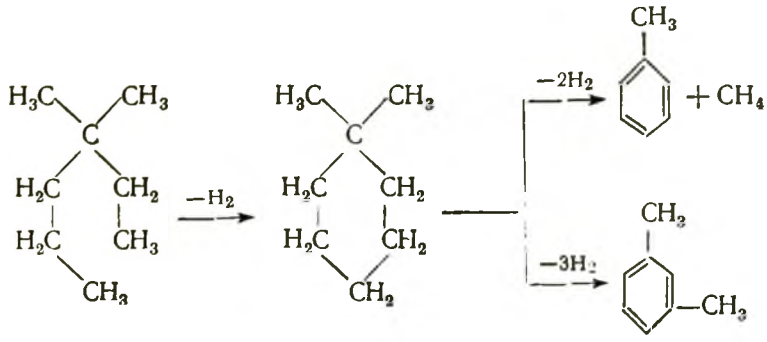
или



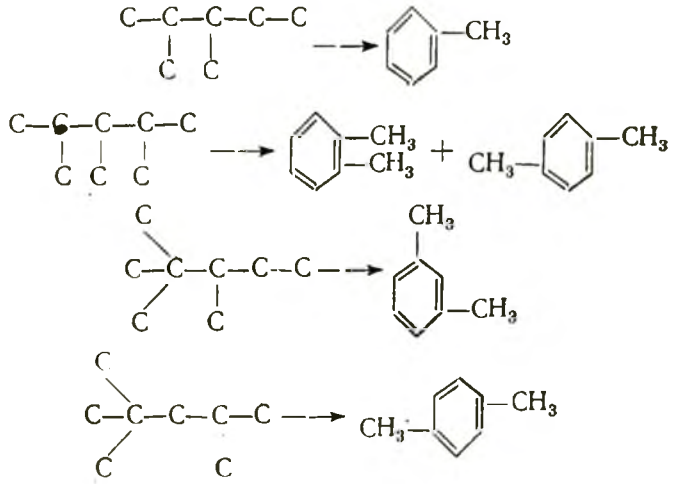
Но он, однако, считает возможной и плоскостную ориентацию молекул циклогексана на активных центрах катализатора, что совпадает с утверждением А. Ф. Платэ [30], допускающим, что на платине из парафиновых углеводородных цепей образуются ароматические шестичленные циклы через секстетный механизм. Молекула парафина сперва адсорбируется на секстете, но дальнейшие превращения протекают по дуплетному механизму

Правильность такого предположения была доказана А. Л. Либерманом [31], установившим, что 3,3-диметилгексан на платинированном угле при 300° образует толуол и *м*-ксилол через промежу-

точную циклизацию в 1,1-диметилциклогексан с последующим дегидрированием и изомеризацией по схеме:

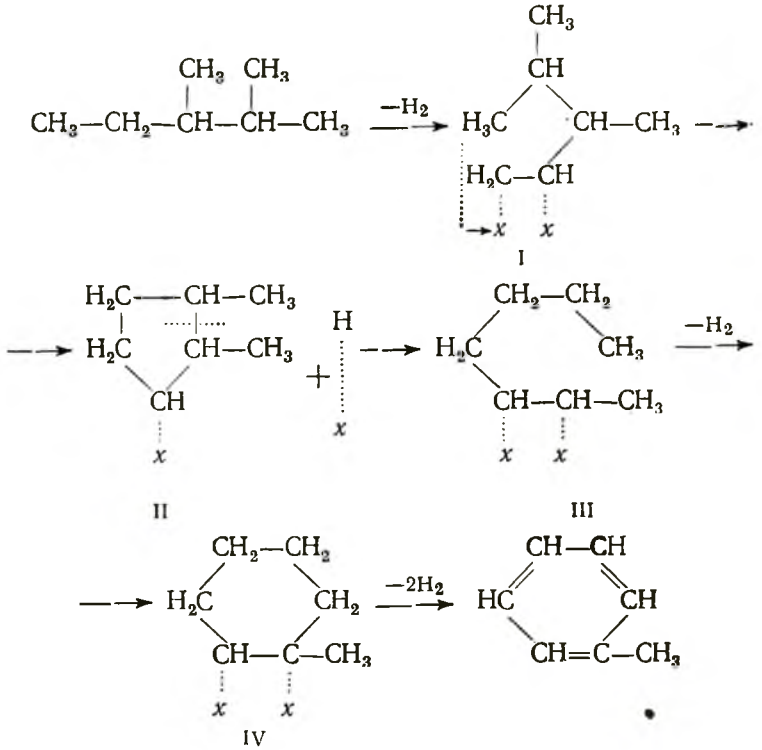


Считалось, что дегидроциклизации подвергаются лишь те алифатические углеводороды, которые содержат в нормальной цепи не менее 6 атомов углерода. Впоследствии работами Е. Герингтона и Е. Рейдила [28] было, однако, установлено, что дегидроциклизации подвергаются и изомерные гептаны и октаны, имеющие в основной цепи 5 атомов углерода. Над катализатором Al_2O_3 Cr_2O_3 при 475° они дают значительные выходы ароматических углеводородов. На этом основании можно сделать вывод, что механизм дегидроциклизации очень сложен и сопряжен с изомеризациями, ведущими к превращению органических соединений в более термодинамически устойчивые ароматические циклы:

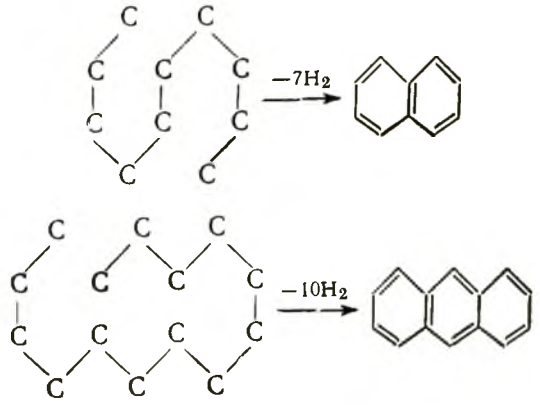


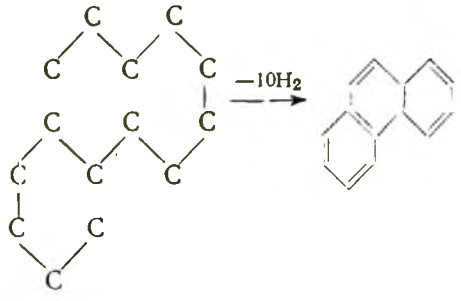
Образование шестичленных ароматических колец из изомерных гептанов или октанов, имеющих в нормальной цепи лишь 5 атомов углерода, протекает через изомеризацию на поверхности катализатора, в результате которой один из атомов углерода переходит из боковой цепи в главную, добавляя необходимый для циклизации ше-

стой атом. Общую схему такого процесса на активных центрах (x) можно представить таким образом: сперва происходит дегидрирование и адсорбция молекулы дуплетом (I), затем—циклизация и переход в полугидрированное состояние (II). Образующийся при этом адсорбированный атом водорода разрывает пятичленное кольцо, превращая тем самым цепь в нормальную. После этого снова происходит адсорбция на дуплете (III), затем—циклизация (IV) и в конечном итоге—образование толуола:

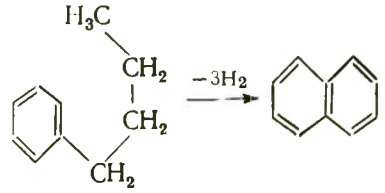


Парафины или олефины, содержащие 10 и более атомов углерода, образуют ароматические углеводороды с конденсированными кольцами: *н*-декан превращается в нафталин, *н*-тетрадекан—в антрацен и фенантрен:

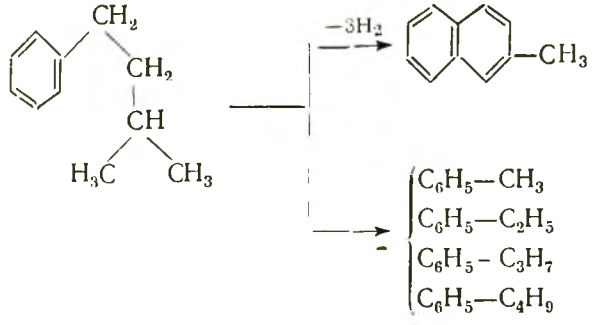




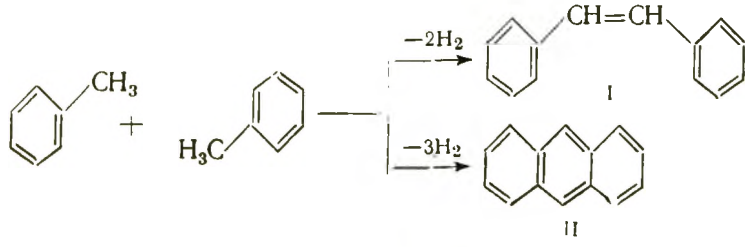
Аналогичным образом ароматические углеводороды с достаточно длинными алкильными цепями могут замыкать дополнительный цикл; так, бутилбензол образует 43% нафталина [32]:



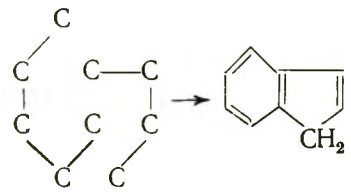
По данным С. Р Сергиенко [33], изоамилбензол при 475° над CrAl-катализатором образует β-метилнафталин и продукты крекинга боковых цепей:



Алкилароматические углеводороды могут дегидрироваться в более сложные соединения; так, при повторном пропуске толуола над CrMo-контактом при 475 были получены стильбен (I) и антрацен (II); реакция, вероятно, протекает по следующей схеме:

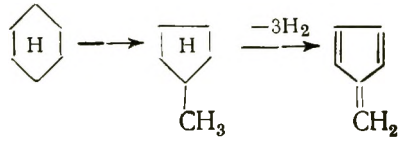


Интересно отметить, что *н*-нонан образует пропил- и метилэтилбензол, но отмечены и следы индена, т. е. имеется тенденция к образованию и пятичленного цикла:

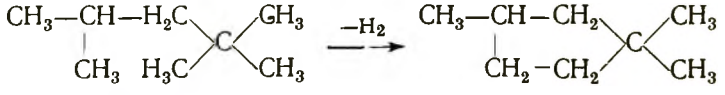


Возможность образования пятичленных циклов признают многие авторы [28]. При дегидроциклизациях в шестичленные циклы в качестве побочных продуктов образуются циклопентадиен и фульвены. Последние окрашивают конденсаты в желтый цвет и содержащие их фракции дают все реакции на фульвены.

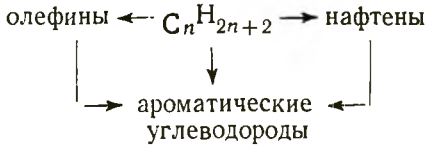
Образование фульвенов можно приписать изомеризации шестичленных циклов в пятичленные с последующим дегидрированием:



Б. А. Казанский и А. Л. Либерман [34] установили, что над платиной на угле при 300° *н*-гептан и *н*-октан образуют при дегидроциклизации 10—11% гомологов циклопентана, что было доказано спектроскопически (обнаружены характерные линии для *н*-пропилциклопентана и этилциклопентана). В дальнейшем Б. А. Казанский с сотрудниками [35] в тех же условиях получили из изооктана фракцию, содержавшую 65% 1,1,3-триметилциклопентана; образование последнего авторы объясняют схемой:



Для объяснения превращения парафинов в ароматические углеводороды Х. Хуг, Ж. Ферхейс и Ф. Зюидервег [36] предлагают следующую общую схему, в которой любое из направлений термодинамически возможно:



В этой схеме направление парафины—ароматические углеводороды является принципиально новым.

Термодинамикой процессов дегидроциклизации занимались многие авторы. Из большого числа работ в табл. 21 приводим наиболее

точные данные Ф. Россини с сотрудниками [37] по расчету термодинамических равновесий для некоторых углеводородов.

ТАБЛИЦА 21

Парафины нормального строения в виде газа	Ароматические углеводороды в виде газа	Количество выделившегося водорода
Гексан C_6H_{14}	Бензол C_6H_6	$4H_2$
Гептан C_7H_{16}	Толуол C_7H_8	$4H_2$
Октан C_8H_{18}	Этилбензол C_8H_{10}	$4H_2$
Нонан C_9H_{20}	Пропилбензол C_9H_{12}	$4H_2$
н-Алкан C_nH_{2n+2}	*н*-Алкилбензол C_nH_{2n-6}	$4H_2$

Для случая ароматизации углеводородов, указанных в табл. 21, были вычислены константы скорости реакции при разных температурах (табл. 22).

ТАБЛИЦА 22

Температура, °К	Константы скорости реакции				
	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	C_nH_{2n+2}
298	$2{,}10\cdot10^{-23}$	$1{,}28\cdot10^{-20}$	$1{,}45\cdot10^{-20}$	$3{,}05\cdot10^{-20}$	$4{,}56\cdot10^{-20}$
300	$3{,}93\cdot10^{-23}$	$2{,}31\cdot10^{-20}$	$2{,}59\cdot10^{-20}$	$5{,}46\cdot10^{-20}$	$8{,}09\ 10^{-20}$
400	$3{,}82\cdot10^{-13}$	$6{,}54\cdot10^{-10}$	$7{,}18\cdot10^{-10}$	$1{,}42\cdot10^{-9}$	$1{,}90\cdot10^{-9}$
500	$1{,}94\cdot10^{-5}$	$1{,}56\cdot10^{-3}$	$1{,}89\cdot10^{-3}$	$3{,}26\cdot10^{-3}$	$4{,}04\cdot10^{-3}$
600	$6{,}67\cdot10^{-1}$	$3{,}177\cdot10^{-1}$	$3{,}954\cdot10^{-1}$	$6{,}502\cdot10^{-1}$	$7{,}77\cdot10^{-1}$
700	$1{,}25\cdot10^{3}$	$4{,}10\cdot10^{4}$	$5{,}22\cdot10$	$8{,}28\cdot10^{4}$	$9{,}57\cdot10^{4}$
1000	$1{,}10\cdot10^{9}$	$1{,}78\cdot10^{10}$	$2{,}39\cdot10^{10}$	$3{,}57\cdot10^{10}$	$3{,}92\cdot10^{10}$
1200	$2{,}32\cdot10^{11}$	$2{,}80\cdot10^{13}$	$3{,}87\cdot10^{12}$	$5{,}57\cdot10^{12}$	$5{,}97\cdot10^{12}$
1500	$4{,}85\cdot10^{13}$	$4{,}51\cdot10^{14}$	$6{,}56\cdot10^{14}$	$9{,}29\cdot10^{14}$	$9{,}82\cdot10^{14}$

Таким образом, с термодинамической точки зрения повышение температур благоприятствует дегидроциклизации, но на практике это сопряжено с нарастанием скорости различных побочных реакций. Практические температуры дегидроциклизации, с учетом специфики катализаторов, находятся в интервале 300—550°

На основании очень большого, но еще не достаточно обобщенного материала можно заключить, что процесс дегидроциклизации подчиняется следующим закономерностям:

1. Скорость циклизации растет по ряду (табл. 23):

парафин < олефин < циклопарафин < циклоолефин

ТАБЛИЦА 23

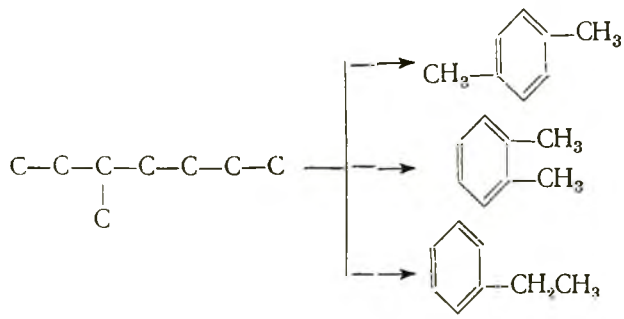
Число атомов С в молекуле	Выход ароматических углеводородов (в %) из			
	парафинов	олефинов	циклопарафинов	циклоолефинов
C_6	19,5	31	49	73
C_7	40	69	49	—
C_8	46	57	84	—
C_9	58	—	—	—

2. Для нормальных парафинов образование ароматических углеводородов повышается до некоторого предела с увеличением углеродной цепи (табл. 24).

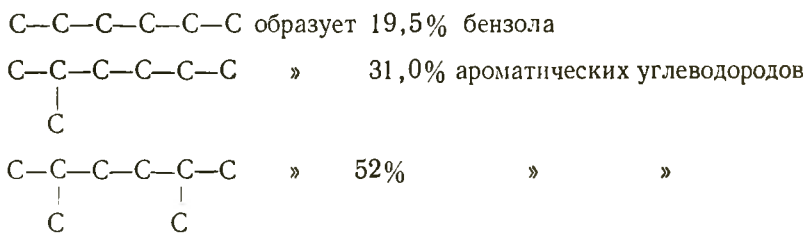
ТАБЛИЦА 24

Число атомов С в парафине	Выход ароматических углеводородов (в %) по данным:	
	Б. Л. Молдавского [38]	К. Хуга и др. [36]
C_6	19,5	17
C_7	40	26
C_8	46	63
C_9	58	—

3. При дегидроциклизации образуются все теоретически возможные изомерные ароматические углеводороды:



4. Разветвление цепей исходных парафинов облегчает ароматизацию:



5. При ароматизации образуются гомологи бензола с тем же числом атомов углерода.

6. Процессы дегидроциклизации сопряжены с изомеризациями, миграциями, перестройкой молекул, поэтому метилированные бутаны и пентаны образуют разнообразные ароматические углеводороды.

7 При дегидроциклизации получаются и производные циклопентана, что теоретически не достаточно обосновано.

Процессы дегидроциклизации, благодаря простоте и эффективности, высоким выходам продуктов и технической значимости, быстро получили большое практическое развитие. Ароматизации наф-

теновых бензинов с целью повышения их антидетонационных свойств посвящено много работ. Например, по данным Б. Л. Молдавского и Г Д. Камушер [38], при ароматизации гептановых фракций грозненской, ишимбаевской и хадыжинской нефти при 530° над гелеобразным CrAl-контактом получается 31—40 вес.% толуола за пропуск. П. П. Борисов с сотрудниками [39] каталитической ароматизацией грозненского бензина повысили октановое число с 59 до 95 (с 3 *мл* ТЭС на 1 *кг*).

Большое значение приобрела каталитическая ароматизация бензинов, получаемых синтетически из водяного газа, которые, благодаря нормальному строению составляющих их углеводородов, имеют очень низкое октановое число. По данным С. В. Татарского, К. К. Папок и Е. Г Семенидо [40], бензин пропускали над катализатором из 5% MoO_2 на 95% Al_2O_3 при 500° Во время процесса парафины изомеризовались и превращались в ароматические углеводороды. В настоящее время получают толуол также из гептановых фракций синтина. Последние при 480—530° над катализатором 20% Cr_2O_3/Al_2O_3 образуют до 90% конденсата с 50% толуола.

Для уменьшения коксообразования в настоящее время разработан *гидроформинг-процесс*. Он представляет дегидрирование и ароматизацию бензинов и фракций нефти в присутствии катализаторов под давлением. Сырье подогревают до 500—560°, смешивают с реакционным газом, содержащим 60—80% H_2, и пропускают смесь над катализатором—чаще всего MoO_2/Al_2O_3, который дегидрирует, циклизует и удаляет серу. Процесс ведут под давлением до 300 *ат*. Выходы ароматических углеводородов доходят до 40—50%.

Содержание ароматических углеводородов в гидроформированных бензинах можно довести до 80%.

Этот метод в настоящее время является основным для получения толуола.

Значительное развитие получил также некаталитический *полиформинг-процесс*, близкий по существу к гидроформингу. Нефть или керосины крекируют при 600° в присутствии пропана или бутана, что способствует образованию ароматических углеводородов.

Б. ДЕГИДРИРОВАНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Дегидрирование спиртов

Значительное внимание исследователей обращено на дегидрирование различных спиртов с целью превращения их в альдегиды или кетоны:

$$RCH_2OH \xrightarrow{-H_2} RCHO$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CHOH \xrightarrow{-H_2} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO$$

Этот же результат получается при каталитическом окислении спиртов, но дегидрирование имеет ряд важных преимуществ перед окислением. Каталитическое окисление происходит при температуре 400—500° что сопряжено с энергетическими затратами, сокращением жизни катализаторов и часто со снижением выходов из-за побочных и вторичных реакций; дегидрирование идет при 200—300° и свободно от указанных недостатков.

По дегидрированию различных спиртов были проведены опыты В. Н. Ипатьевым при 500—800° в трубках из стекла, фарфора, железа или платины; при этом получалось много кокса, газа и немного альдегидов. При 600° над Cu, Al, Pb, Sn, Bi, Sb и Mg спирты, по данным В. Н. Ипатьева, не дегидрируются. Наилучшим в этом отношении оказался металлический цинк и латунь, над которыми при 600° получались альдегиды или кетоны.

Бо́льший интерес представляет низкотемпературное дегидрирование спиртов над Cu, Ni, Co, Pt и Pd (при 100—180°). Было установлено, что наилучшим катализатором является так называемая «фиолетовая» медь (П. Сабатье), полученная восстановлением водородом при 180° осажденной $Cu_4O \cdot H_2O$. Первичные и вторичные спирты до амиловых включительно при 250—300° дают высокие выходы альдегидов и кетонов, причем вторичные спирты дегидрируются легче. Однако, начиная от гексиловых спиртов и выше, выходы альдегидов при дегидрировании начинают снижаться вследствие нарастающей тенденции спиртов к дегидратации (побочной реакции):

$$RCH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2} RCH_2CHO$$
$$RCH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} RCH{=}CH_2$$

Чисто ароматические спирты, например бензиловый, дают лишь небольшие выходы альдегидов из-за легкости гидрирования последних выделяющимся водородом:

$$C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{-H_2} C_6H_5CHO \xrightarrow{H_2} C_6H_5CH_3 + H_2O$$

Жирно-ароматические спирты, как и чисто алифатические, образуют альдегиды или кетоны; β-фенилэтиловый спирт превращается над Cu-катализатором при 300° в β-фенилацетальдегид, но с небольшим выходом, так как он частично разлагается на толуол и CO:

$$C_6H_5CH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2} C_6H_5CH_2CHO \longrightarrow C_6H_5CH_3 + CO$$

При дегидрировании непредельных спиртов в результате внутримолекулярного дегидрогидрирования образуются предельные альдегиды:

$$CH_3CH{=}CHCH_2OH \xrightarrow[\text{дегидрирование}]{-H_2} CH_3CH{=}CHCHO$$

$$CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow[\text{гидрирование}]{H_2} CH_3CH_2CH_2CHO$$

Избирательное действие катализаторов проявляется и под влиянием такого фактора, как изменение объемной скорости. Б. Н. Долгов с сотрудниками [41] нашли, что этиловый спирт при объемной скорости 150—500 в зависимости от температуры над медным активированным контактом претерпевает следующие каталитические превращения:

$$CH_3CH_2OH \begin{cases} \xrightarrow[\sim 200^\circ]{-H_2} CH_3CHO \\ \xrightarrow[\sim 250^\circ]{-2H_2} CH_3COOC_2H_5 \\ \xrightarrow[325-340^\circ]{} CH_3COCH_3 + CH_3COC_3H_7 \text{ и др.} \end{cases}$$

Количественных выходов альдегидов или кетонов при дегидрировании спиртов из-за условий равновесия получить нельзя. Однако мнение П. Сабатье, что из C_2H_5OH получается лишь 50% ацетальдегида, неверно, так как можно достигнуть более высоких выходов.

Высоким выходам альдегидов препятствует образование сложных эфиров и ацеталей:

$$C_3H_7CHO + 2C_4H_9OH \rightleftarrows C_3H_7CH(OC_4H_9)_2 + H_2O$$

Однако, по некоторым данным, выходы альдегидов можно довести до 90%, если добавлять к спирту 2—15% H_2O, омыляющей ацетали.

Простые и экономически выгодные реакции дегидрирования спиртов в карбонильные соединения нашли техническое применение, например получение ацетона из изопропилового спирта, получение из этилового спирта уксусного альдегида, примесями к которому являются лишь неизрасходованный спирт и некоторое количество сложного эфира.

В табл. 25 приведены результаты дегидрирования этилового спирта в уксусный альдегид над разными медными катализаторами при 330—335°

ТАБЛИЦА 25

Катализатор	CH_3CHO, %	$CH_3COOC_2H_5$, %
Без носителя:		
$CuO \cdot Cu(OH)_2$	90	9
$CuO \cdot Cu(OH)_2 + 5\%\ CoO$	88	7
$CuCO_3 + 7\%\ ZnO$	78	9
$CuCO_3 + 5\%\ MgO$	78	8
На носителе:		
$Cu(NO_3)_2$/асбест	88	10
Медно-аммиачный комплекс + 50% CaO/пемза	83	10
$Cu(COO)_2 + 5\%$ Co пемза . . .	84	10
$Cu(NO_3)_2 + 5\%$ Co + 2% Cr/асбест	83	9

Так же хорошо дегидрируются и алициклические спирты. Дегидрированию борнеола в камфору посвящена обширная литература, рекомендующая медные, никелевые и другие катализаторы или медно-никелевые сплавы. Борнеол над восстановленной медью при 320—340° превращается на 96% в камфору, что является очень удобным методом ее получения. Так же дегидрируются и другие терпеновые спирты: над Cu- или NiCu-катализатором ментол почти количественно превращается в ментон. В случае терпеновых спиртов с кратными связями из-за одновременно протекающих процессов дегидрогидрирования образуются предельные кетоны.

Дегидрирование многоатомных спиртов изучено мало. Глицерин при 330° над Cu-катализатором разлагается вследствие нестойкости в этих условиях глицеринового альдегида:

$$CH_2OHCHOHCH_2OH \xrightarrow{-H_2} CH_2OHCHOHCHO$$

$$CH_2OHCHOHCHO \xrightarrow{-CO} CH_3CH_2OH$$

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{-H_2} CH_3CHO$$

Высшие многоатомные спирты вследствие их нелетучести таким методом дегидрировать нельзя; поэтому их подвергают окислительному дегидрированию.

В результате систематических исследований дегидрирования различных первичных спиртов Е. Пальмер и Х. Констэбл [42] пришли к выводу, что при пропускании над медным катализатором паров C_2H_5OH, первичных C_3H_7OH, *н*- и *изо*-C_4H_9OH и *изо*-$C_5H_{11}OH$ скорость образования альдегидов при данной температуре и данном катализаторе постоянна и не зависит от длины углеродной цепи. Температурный коэффициент и энергия активации также почти одни и те же для всех перечисленных спиртов.

Такая же скорость дегидрирования была найдена для аллилового спирта, но для вторичных спиртов она оказалась гораздо больше. Это доказывает, что спирты адсорбируются ориентированно в результате «прикрепления» CH_2OH-групп на поверхности катализатора. Скорость реакции зависит только от деформации функциональной группы, но не от соединенной с нею углеродной цепи. Началом дегидрирования является увеличение расстояния между кислородом и водородом в OH-группе вследствие деформирующего воздействия активных центров меди. Один атом водорода отрывается, и неустойчивый радикал RCH_2O стабилизируется в RCHO, выделяя еще один атом H. Суммарно процесс идет в три стадии: 1) избирательная адсорбция молекул спирта, ориентирующихся полярной группой на активных центрах катализатора, 2) активация или ослабление связей O—H и отрыв атома H, 3) десорбция альдегида и водорода.

Выводы Е. Пальмера и Х. Констэбла были подвергнуты критике в работах А. Х. Борка [43], который обратил внимание на то, что

скорости дегидрирования *изо*-C_4H_9OH и *изо*-$C_5H_{11}OH$ соответственно на 6,5 и 10% меньше, чем этилового спирта. Скорость дегидрирования *н*-C_3H_7OH также меньше, чем этилового спирта, что требует внесения существенных поправок в вышеприведенные выводы. А. Х. Борк объясняет эту разницу в скоростях дегидрирования пространственным влиянием заместителей в молекулах спиртов, различной продолжительностью «жизни» молекул спиртов на активных центрах.

При дегидрировании спиртов, по Паксу, возможны два механизма реакции:

$$RCH_2{-}CHO\cdots\cdots H \xrightarrow[\text{карбонильный}]{-H_2} RCH_2CHO$$

$$RCH{-}CHOH \xrightarrow[\text{енольный}]{-H_2} RCH{=}CHOH \longrightarrow RCH_2CHO$$

Правильность одного из предложенных механизмов была проверена на дейтероспирте, который получали взбалтыванием деканола с D_2O; обмен H на D был установлен в масс-спектрографе. Полученный дейтероспирт дегидрировали над Ni Ренея. Пробы газа (HD, H_2 или смесь их) анализировали на содержание в них дейтерия, что позволяло определить механизм реакции:

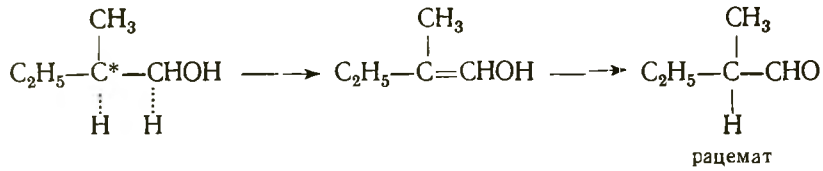
$$RCH_2{-}CHO\cdots\cdots D \xrightarrow[\text{карбонильный}]{-HD} RCH_2CHO$$

$$RCH{-}CHOD \xrightarrow[\text{енольный}]{-H_2} RCH{=}CHOD \longrightarrow RCHDCHO$$

Результаты получились не совсем ясные, но отсутствие HD в пробах газа показывало, что реакция протекает, по-видимому, по енольному механизму. Для разрешения задачи был взят оптически активный амиловый спирт, так как при дегидрировании его могли быть также два направления: 1) образование оптически активного альдегида, указывающее на карбонильный механизм

$$C_2H_5{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle H}{C^*}}{-}CHO\cdots H \xrightarrow{-H_2} C_2H_5{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle H}{C^*}}{-}CHO$$

или 2) образование рацемата, указывающее на енольный механизм:



Таким образом было установлено, что существуют оба направления: в мягких температурных условиях дегидрирование протекает по карбонильному механизму, с повышением же температуры увеличивается образование рацемата, т. е. ускоряется енольный механизм.

Пары спиртов над $Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$-катализаторами в зависимости от числа атомов углерода дают различные продукты. Низшие первичные спирты, бутиловый и амиловый, при 500° образуют дивинил и изопрен:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2O + H_2$$

Гексиловый и высшие спирты частично дегидроциклизуются в ароматические углеводороды.

Дегидрирование спиртов в жидкой фазе над Ni Ренея при 150—200° (под давлением) протекает в другом направлении. Первичные спирты (от C_5 до C_{16}) в этих условиях образуют лишь олефины с числом атомов C (n—1). Реакция протекает в три стадии:

дегидрирование

$$RCH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2} RCH_2CH_2CHO$$

деформилирование

$$RCH_2CH_2CHO \xrightarrow{-H_2,\ -CO} RCH{=}CH_2$$

гидрирование

$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2} RCH_2CH_3$$

2. Получение диеновых углеводородов из спиртов

Из этилового и других спиртов в присутствии катализаторов можно получать диеновые углеводороды. Реакции эти протекают очень сложно и связаны с дегидрированиями, дегидратациями, конденсациями и другими процессами; истинный механизм этих реакций до конца не установлен. Для получения дивинила из этилового спирта И. И. Остромысленский [44] предложил следующую схему двухстадийного процесса:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{-H_2} CH_3CHO$$

$$CH_3CHO + CH_3CH_2OH \xrightarrow{-2H_2O} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Выходы дивинила были не достаточно высоки, но тем не менее этот способ применялся в США в 1942—1943 гг для получения из дивинила синтетического каучука. Несравненно более прост и совершенен метод Лебедева [45], заключающийся в пропускании паров этилового спирта над специальным катализатором при 440—450° причем образуется дивинил:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[-2H_2O]{-H_2} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Процесс протекает исключительно сложно, так как побочно образуются различные углеводороды, эфиры, спирты (до октилового включительно), альдегиды, кетоны, фенолы и т. д. Наиболее вероятной схемой образования дивинила С. В. Лебедев считал следующий механизм:

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow -CH_2-CH_2- + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow -CH_2-CHOH- + H_2$$

$$-CH_2-CHOH- + -CH_2-CH_2- \longrightarrow -CH_2-CHOH-CH_2-CH_2-$$

$$-CH_2-CHOH-CH_2-CH_2- \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

Эта схема, однако, принята не всеми учеными. Из большого числа работ по выяснению механизма реакции Лебедева наиболее интересны исследования Ю. А. Горина [46], который на основании опытных данных предложил следующую схему:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{-H_2} CH_3CHO$$

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3CHOHCH_2CHO$$

$$CH_3CHOHCH_2CHO \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH{=}CHCHO$$

$$CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{H_2} CH_3CH{=}CHCH_2OH$$

$$CH_3CH{=}CHCH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Этот механизм подтверждается работой М. Я. Кагана, Г Д. Любарского и А. М. Подуровской [47].

Образование диеновых углеводородов при каталитическом разложении алифатических спиртов (C_3H_7OH, C_4H_9OH) изучали Ю. А. Горин с сотрудниками [46]. Они установили, что пары спиртов при 400° над катализатором Лебедева дают следующие диены по общей схеме:

$$2C_3H_7OH \longrightarrow C_6H_{10} + 2H_2O + H_2$$

$$2C_4H_9OH \longrightarrow C_8H_{14} + 2H_2O + H_2$$

Процесс идет через стадии дегидрирования и конденсации. На пример, Ю. А. Горин для *н*-C_3H_7OH принимает следующий механизм:

$$2CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{-2H_2} 2CH_3CH_2CHO$$

$$2CH_3CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH_2CHOHCHCHO \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2CH{=}CCHO$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

$$CH_3CH_2CH{=}CCHO \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH{=}CCH_2OH$$
$$\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

$$CH_3CH_2CH{=}CCH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH{=}CH{-}C{=}CH_2$$
$$\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\quad CH_2$$

Аналогично ведет себя и *н*-бутиловый спирт. Вторичные спирты над катализаторами типа катализатора Лебедева при 500° также образуют диеновые углеводороды с удвоением углеродной цепи:

$$CH_3CH_2CHOHCH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_3CH_2COCH_3$$

$$2CH_3CH_2COCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2COHCH_2COCH_2CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$

$$CH_3CH_2COHCH_2COCH_2CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2C{=}CHCOCH_2CH_3$$
$$\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

$$CH_3CH_2C{=}CHCOCH_2CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2C{=}CHCHOHCH_2CH_3$$
$$\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

$$CH_3CH_2C{=}CHCHOHCH_2CH_3 \xrightarrow{-H_2O} \begin{cases} \longrightarrow CH_3CH{=}CCH{=}CHCH_2CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_3 \\ \longrightarrow CH_3CH_2CCH{=}CHCH_2CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \end{cases}$$
$$\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

3. Сложноэфирная конденсация первичных спиртов

И. Гош и И. Бакши установили, что метанол над медью с церием образует, кроме формальдегида, значительное количество метилформиата. Проведенные в этом направлении исследования показали, что и другие первичные спирты над медью с активаторами образуют 40—50% сложного эфира за пропуск [48]:

$$2RCH_2OH \xrightarrow{-2H_2} RCOOCH_2R$$

Реакция идет при нормальном давлении и температуре 250—275° Этиловый спирт за пропуск дает более 50% этилацетата с некоторым

количеством ацетальдегида и уксусной кислоты, образование которых снижается почти до нуля при проведении процесса в атмосфере водорода. Повторными пропусками конденсата над катализатором выход этилацетата можно повысить до 60—65%. Гомологи этилового спирта над Cu-контактом образуют высокие выходы соответствующих сложных эфиров. Очень хорошие результаты дают также медные катализаторы, активированные ураном [49, 50].

Этот процесс называется *сложноэфирной конденсацией спиртов*, или *бескислотной этерификацией*.

Дальнейшие исследования Б. А. Болотова и Б. Н. Долгова [51] показали, что все первичные спирты—от метилового до октилового включительно,—независимо от строения цепи, при 240—250° над Cu-контактами образуют до 60% соответствующих сложных эфиров.

При пропускании смеси спиртов получаются смешанные сложные эфиры: этиловый и бутиловый спирты образуют конденсат, содержащий 44% бутилацетата и этилбутирата; этиловый спирт с амиловым дают около 25% этилвалерата и амилацетата [52].

В аналогичных условиях непредельные спирты образуют предельные альдегиды и сложные эфиры:

$$CH_2{=}CHCH_2OH \xrightarrow{-H_2} CH_2{=}CHCHO \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CHO$$

$$2CH_3CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_3$$

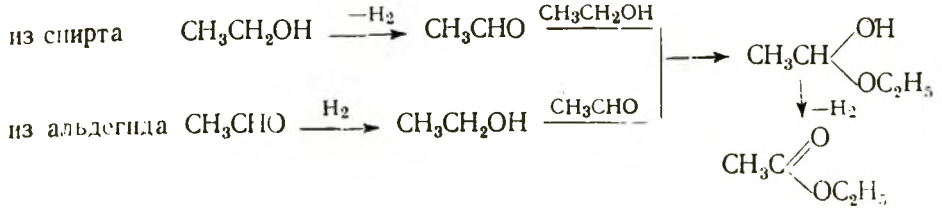
Механизм сложноэфирной конденсации спиртов остается до сих пор до конца не выясненным, хотя многие исследователи для объяснения предлагают различные схемы. Принципиально процесс протекает в две стадии:

$$RCH_2OH \xrightarrow{-H_2} RCHO \qquad \text{(реакция Сабатье)}$$

$$2RCHO \longrightarrow RCOOCH_2R \qquad \text{(реакция Тищенко)}$$

Кинетическое исследование этерификации этанола над небольшим слоем катализатора показывает, что в этих условиях возможно имеет место образование сложного эфира по реакции Тищенко [50, 53].

Н. М. Абрамова и Б. Н. Долгов [53] нашли, что над теми же Cu-катализаторами смеси альдегидов с водородом (1 : 1) также превращаются в сложные эфиры с хорошими выходами, что позволило предложить следующий общий для обоих процессов полуацетальный механизм:



В данной схеме водород играет роль газообразного катализатора. П. Сабатье и другие авторы неоднократно отмечали благоприятное действие водорода при процессах дегидрирования, добавки водорода при этерификации спиртов повышают выход сложного эфира на 5—10%, но роль водорода остается неясной. Водород не является переносчиком или разбавителем, но непосредственно участвует в химическом процессе. Адсорбируясь на катализаторе, он образует с реагентами активированные комплексы, что способствует нормальному протеканию процесса. Как правило, при реакциях типа бескислотной этерификации, дегидроконденсациях или кетонизации первичных спиртов всегда должен присутствовать дополнительно вводимый водород, так как без него нарушается нормальное течение процесса, и катализаторы быстро теряют активность.

4. Получение кетонов из первичных спиртов (кетонизация первичных спиртов)

Впервые реакцию образования кетонов из первичных спиртов установили В. Н. Ипатьев и Н. А. Клюквин [54]. При нагревании этилового спирта с Al_2O_3 при 530—540° в автоклаве под давлением они получили смесь, состоящую из ацетальдегида, ацетона, изопропилового спирта, метилэтилкетона, *втор*-бутилового спирта и других продуктов. Авторы считали, что образующийся при реакции ацетальдегид подвергается дальнейшим реакциям по схеме:

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3CHOHCH_2CHO$$

$$CH_3CHOHCH_2CHO \longrightarrow CH_3CHOHCH_3 + CO$$

$$CH_3CHOHCH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_3COCH_3 \text{ и т. д.}$$

М. Я. Каган с сотрудниками [55] показали, что при пропускании паров этилового спирта с водяным паром над ZnCr-катализатором при 450° получается до 52% от теоретического ацетона, а из этилацетата в этих же условиях—до 64% ацетона. Они считают, что реакции идут через промежуточное образование сложного эфира по схеме:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{-H_2} CH_3CHO$$

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOC_2H_5$$

$$2CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3COCH_3 + C_2H_5OH + C_2H_4 + CO_2$$

Это легло впоследствии в основу «американской» альдольной схемы образования кетонов из первичных спиртов, предложенной В. Комаревским [56].

В. Комаревский и Х. Колэй [53] установили, что первичные предельные спирты нормального строения от C_3 до C_{18} при пропускании

с малой скоростью над Cr_2O_3-катализатором при 425—475° образуют 30—60% соответствующих кетонов за один пропуск по общей схеме:

$$2RCH_2OH \longrightarrow RCOR + CO + 3H_2$$

Получающиеся кетоны содержат $2n-1$ атомов углерода (исходя из 2 молекул $C_nH_{2n+1}OH$), имеют симметричное строение и образуются по общей схеме, предложенной ранее В. Н. Ипатьевым и Н. А. Клюквиным.

В. Комаревский и Х. Колэй предложили следующий четырехстадийный механизм реакции (через промежуточное образование альдола):

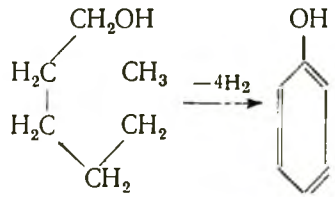
$$RCH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2} RCH_2CHO$$

$$2RCH_2CHO \longrightarrow RCH_2CHOHCH(R)CHO$$

$$RCH_2CHOHCH(R)CHO \xrightarrow{-CO} RCH_2CHOHCH_2R$$

$$RCH_2CHOHCH_2R \xrightarrow{-H_2} RCH_2COCH_2R$$

Смеси спиртов в таких же условиях образуют смешанные кетоны. Например, смесь 25% CH_3OH и 75% $н$-$C_8H_{17}OH$ при 425° дала конденсат, состоящий из 42% $CH_3COC_7H_{15}$ и 26% $(C_7H_{15})_2CO$; смесь из равных количеств $C_5H_{11}OH$ и $C_{10}H_{21}OH$ образовала 13,5% $(C_4H_9)_2CO$, 27% $C_4H_9COC_9H_{19}$ и 21% $(C_9H_{19})_2CO$. При дальнейшем повышении температуры до 500—525° спирты, начиная с гексилового и выше, частично циклизуются без потери кислорода и образуют 2—3% фенолов:



Над специально полученными активированными медными катализаторами Б. Н. Долгов и Б. А. Болотов с сотрудниками [51] разработали новый каталитический процесс получения альдегидов, сложных эфиров или кетонов над одним и тем же катализатором, меняя лишь температурные условия процесса. Первичные спирты нормального строения, независимо от длины цепи, образуют при 180—200° альдегиды, при 250—275°—сложные эфиры (до 65% от теоретического), при 325°—кетоны (до 90% от теоретического). На рис. 47 представлены выходы кетонов из разных спиртов в зависимости от температуры реакции. Вопреки данным зарубежных ученых, спирты изостроения с заместителями в α- или β-положении также образуют кетоны, но при температурах тем более высоких,

чем ближе заместитель к карбинольной группе. В табл. 26 приведены выходы кетонов в зависимости от температуры.

ТАБЛИЦА 26

Исходный спирт	Оптимальная температура, °С	Кетон	Выход, %
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	325	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2CO$	до 80
$CH_3CHCH_2CH_2OH$ $\quad\quad\vert$ $\quad CH_3$	377	$(CH_3CHCH_2)_2CO$ $\quad\quad\vert$ $\quad\quad CH_3$	» 70
$CH_3CH_2CHCH_2OH$ $\quad\quad\quad\vert$ $\quad\quad CH_3$	425	$(CH_3CH_2CH)_2CO$ $\quad\quad\quad\vert$ $\quad\quad\quad CH_3$	» 50
CH_3CHCH_2OH $\quad\vert$ $\quad CH_3$	425	$(CH_3CH)_2CO$ $\quad\quad\vert$ $\quad\quad CH_3$	» 50

Этиловый спирт в отличие от других спиртов при 325° образует 70% ацетона, но при повышении температуры до 360—375° главным продуктом реакции является метилпропилкетон (до 40% от теоретического).

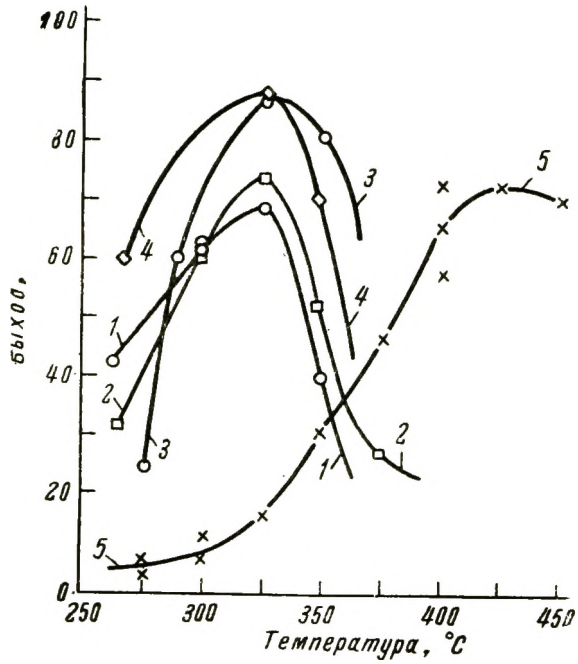
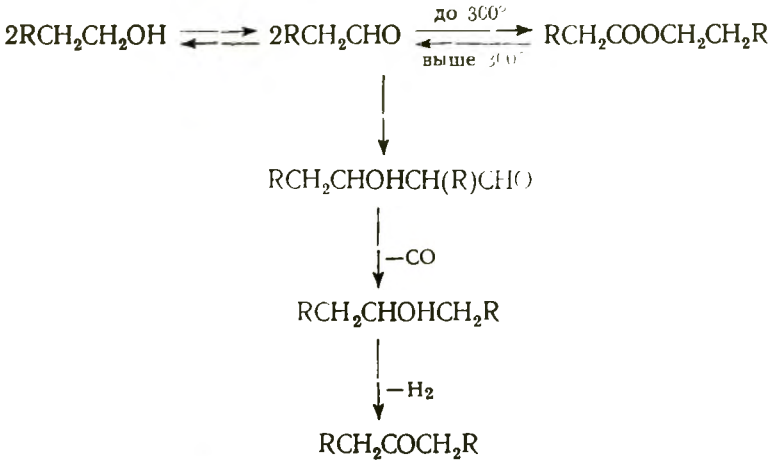


Рис. 47. Выходы кетонов в зависимости от температуры (при о.с. ~160—180):
1—ацетон; *2*—диэтилкетон; *3*—дипропилкетон; *4*—дибутилкетон; *5*—диизобутилкетон.

Механизм кетонизации первичных спиртов не достаточно ясен. Для выяснения механизма кетонизации первичных спиртов над Cu-катализаторами недостаточны в отдельности ни гипотеза Кагана с сотрудниками, ни гипотеза Комаревского. Процесс протекает несравненно сложнее. Разложение сложных эфиров над Cu- и Cr-катализаторами не подтвердили полностью правильности существующих схем. Образование метилпропилкетона из этилового спирта бесспорно можно объяснить лишь реакциями альдолизации. Проведенные нами подробные исследования дают право установить, что термодинамически при сравнительно низких температурах протекает лишь реакция этерификации, но выше 300° сложные эфиры разлагаются обратно на альдегиды, из которых путем альдольных кон-

денсаций и образуются соответствующие кетоны. Весь процесс подчиняется общей альдольной схеме:



Правильность этой общей схемы превращения первичных спиртов над медными контактами в зависимости от температуры подтверждают опыты по превращениям метамерных сложных эфиров [57]. Так, например, бутилацетат $CH_3COOC_4H_9$ и этилбутират $C_3H_7COOC_2H_5$ по схеме Сабатье—Кагана должны образовывать ацетон и дипропилкетон соответственно:

$$2CH_3COOC_4H_9 \longrightarrow CH_3COCH_3$$

$$2C_3H_7COOC_2H_5 \longrightarrow C_3H_7COC_3H_7$$

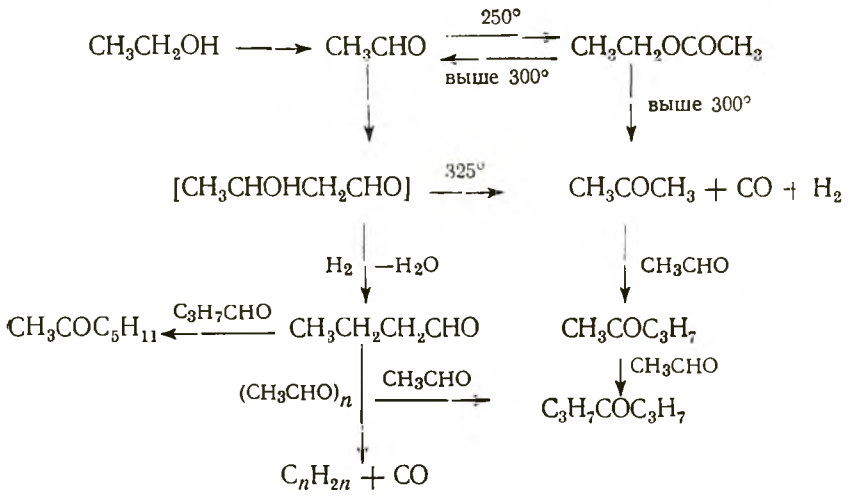
Однако, как показали исследования, из этих эфиров образуются одни и те же кетоны—ацетон, дипропилкетон и метилпропилкетон, что можно объяснить лишь предварительным разложением эфиров на исходные уксусный и масляный альдегиды с последующим превращением их в кетоны по альдольному механизму:

$$CH_3COOCH_2C_3H_7 \rightleftharpoons CH_3CHO + C_3H_7CHO$$

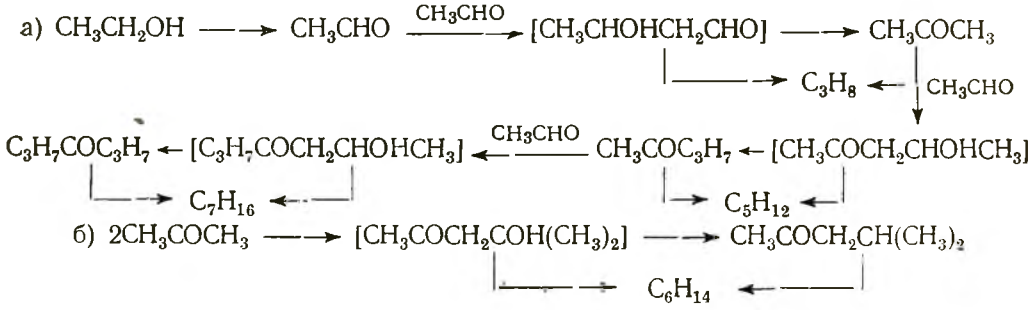
$$C_3H_7COOCH_2CH_3 \rightleftharpoons C_3H_7CHO + CH_3CHO$$

Б. Л. Болотов и Л. К. Смирнова [58] установили, что под давлением $\sim$ 20—30 *ат* получающиеся из спиртов кетоны над теми же медными катализаторами полностью гидрируются в соответствующие предельные углеводороды. Например, из этилового спирта при 350—400° и 10 *ат* образуется масляный слой, состоящий на 95% из смеси пентана, гексана, гептана и других парафинов, структура которых соответствует строению образующихся кетонов.

Все первичные спирты, за исключением этилового, гладко превращаются в соответствующие симметричные кетоны. Этиловый спирт подвергается, вероятно, более сложным превращениям по схеме:



Образование кетонов и предельных углеводородов из этилового спирта можно представить следующими схемами:



В аналогичных условиях из *н*-бутилового спирта с почти количественным выходом получается *н*-гептан и т. д.

Разработанный новый метод получения кетонов из первичных спиртов над медными катализаторами совершенно своеобразен. Он позволяет получать или сложные эфиры, или кетоны при гораздо более низких температурах (250—350°) и гораздо бо́льших объемных скоростях (до 500 и выше), чем по В. Комаревскому (425° о. с. 50—60). М. Я. Каган исследовал лишь этиловый спирт и нашел, что медные катализаторы для кетонизации непригодны.

Позднейшими работами Г. В. Голодникова и Б. Н. Долгова показано, что из бинарных смесей первичных спиртов над медными катализаторами получаются соответствующие смешанные кетоны [59].

5. Реакция образования «диспиртов»

Одноатомные спирты при действии щелочи или катализаторов могут превращаться в высшие спирты с удвоенным числом атомов углерода или «диспирты». Эта реакция была открыта М. Гербе в 1899 г. [60]. Он наблюдал, что при действии натрия на изоамиловый спирт водород продолжал выделяться и после того, как весь натрий прореагировал. Эта же реакция была проведена автором в медной

колбе нагреванием изоамилового спирта с его алкоголятом. В продуктах реакции был найден «диизоамиловый спирт» $C_9H_{19}CH_2OH$, изовалериановая кислота и сложный эфир. Реакция протекает по стадиям:

$$C_5H_{11}OH + C_5H_{11}ONa \longrightarrow C_9H_{19}CH_2OH + NaOH$$
$$C_5H_{11}OH + NaOH \longrightarrow C_4H_9COONa + 2H_2$$

Реакция идет и еще глубже, так как получаются малые количества «триизоамилового спирта».

Аналогично ведут себя и другие спирты превращаясь в «диспирты», причем скорость образования их нарастает с увеличением молекулярного веса спиртов:

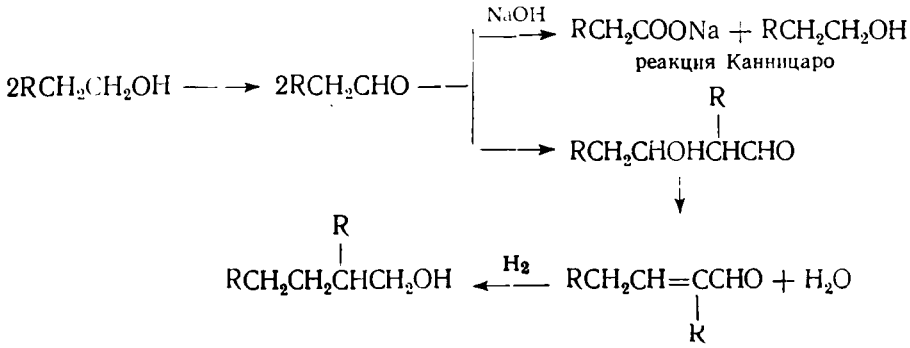
C_2H_5OH	образует	0,6%	н-бутилового спирта
н-C_3H_7OH	»	13,5%	н-дипропилового спирта
н-C_4H_9OH	»	16,0%	н-дибутилового спирта
н-$C_5H_{11}OH$	»	13,5%	н-диамилового спирта
н-$C_7H_{15}OH$	»	20%	н-энантового спирта $C_{13}H_{27}CH_2OH$
н-$C_{15}H_{27}CH_2OH$	»	30%	н-тетраэнантового спирта $C_{27}H_{55}CH_2OH$

Аналогичный процесс наблюдал А. П. Бородин [61], который при кипячении изовалерианового альдегида с натрием получил изовалериановую кислоту, изоамиловый спирт и «диизоамиловый спирт». В. В. Марковников в 1901 г. [62] сплавлением гексилового спирта с КОН при 190° получил «ди-, три- и тетракаприловые спирты».

Образование диспиртов ранее объясняли межмолекулярным выделением воды из двух молекул низших спиртов по схеме:

$$RCH_2CH_2OH + R'CHCH_2OH \longrightarrow RCH_2CH_2CHCH_2OH + H_2O$$
$$\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad H \qquad\qquad\qquad\quad R'$$

что и легло в основу теории «межмолекулярного выделения воды» для объяснения образования высших спиртов из водяного газа под давлением. В настоящее время установлено, что процесс идет значительно сложнее—через стадии дегидрирования в альдегид, альдолизацию, кротонизацию с выделением воды и последующее гидрирование по общей схеме:



Таким образом, реакции «удвоения спиртов» следует отнести к дегидрированию, а не к дегидратации, как это делалось ранее.

В настоящее время эти реакции проводят в жидкой фазе в присутствии катализаторов—меди, никеля или разных сплавов с непрерывной отгонкой воды и возвратом не растворимой в воде части дистиллата в реактор. При таких условиях количества алкоголята можно сократить в несколько раз (ранее брали спирт и алкоголят в отношении 1 : 1). Из катализаторов, по-видимому, наиболее благоприятно действует Ni Ренея как дегидрирующий катализатор при 150—180° Например, смесь 15 молей *н*-гексилового спирта, 1 моля *н*-гексилата натрия и 0,1% Ni Ренея после нагревания при 160° образует до 50% «диспирта»—2-бутилоктанол-1 с одновременным образованием больших количеств капроновой кислоты.

Описываемые реакции интересны еще тем, что при взаимодействии алкоголятов с альдегидами можно получать непредельные спирты—гомологи аллилового спирта, которые в присутствии гидрирующего катализатора образуют предельные спирты. Так, например, капроновый альдегид при нагревании с гексилатом натрия и гексиловым спиртом образуют смесь изодецилового, 2-бутил-3-амилаллилового спиртов и капроновой кислоты. Если процесс вести в присутствии гидрирующего катализатора, то продуктом реакции является только изодециловый спирт.

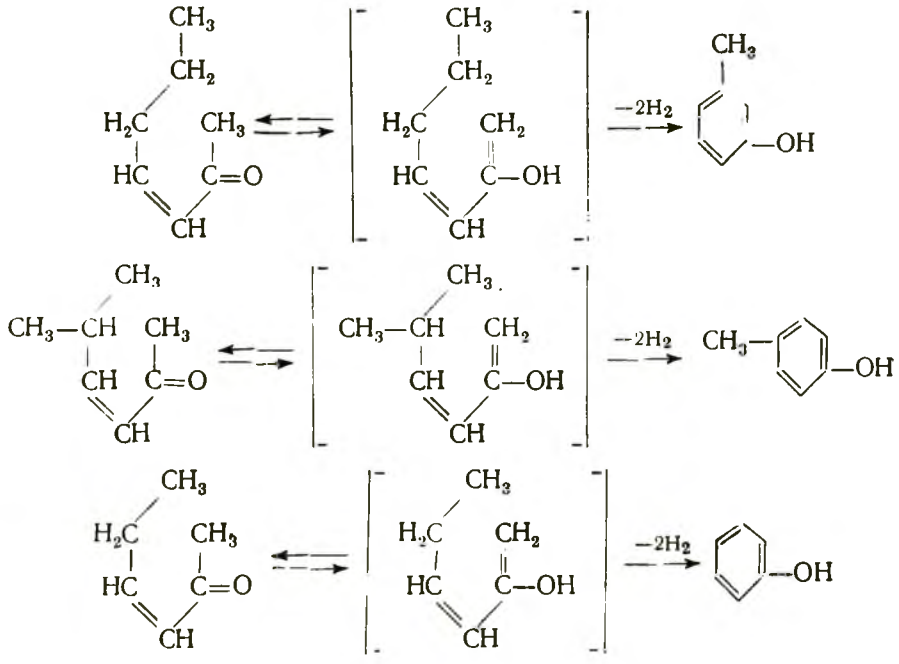
Реакции Гербе, вероятно, лежат в основе синтеза спиртов из окиси углерода под давлением, в результате чего образуются первичные и вторичные спирты, так называемые «изобутиловые масла» (стр. 716).

Получаемые при реакции Гербе высокомолекулярные спирты изостроения превращают в сульфаты, которые применяют в качестве поверхностно-активных веществ (стр. 405), имеющих большое практическое значение.

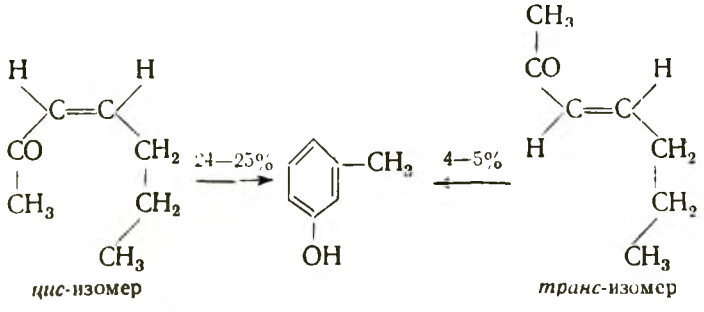
6. Ароматизация кислородсодержащих алифатических соединений

Многочисленные реакции циклизации органических соединений, главным образом кислородсодержащих, известны давно. К этим реакциям относятся превращения алифатических соединений в циклические в результате конденсации двух или более молекул (*циклодегидратация*), циклизации в результате изомеризации, циклизации полиенов в изоциклические системы и т. д. Однако указанные реакции не имеют ничего общего с дегидроциклизациями. Дегидроциклизация не должна ограничиваться лишь превращением алифатических углеводородов в ароматические, а бесспорно имеет более общее значение. Этот вопрос, однако, совершенно не освещен в литературе. Имеются лишь указания, что при пропускании над Cr_2O_3 при 425—450° первичных спиртов с числом атомов углерода, равным 6 и более, в небольших количествах (до 2%) получаются фенолы.

Б. Н. Долгов и Н. А. Глухов [63] нашли, что из непредельных алифатических кетонов с цепью из 6 атомов углерода и больше можно получить в значительных количествах фенолы. Для этой цели обычные катализаторы из Cr_2O_3 и Al_2O_3 непригодны, так как они отщепляют кислород и образуют лишь ароматические углеводороды. Были разработаны катализаторы из Cr_2O_3/MgO, активные при 425°. При пропускании над ними гептен-3-он-2, 2-метилгексен-3-он-5 и гексен-3-он-2 было получено 14—16% *м*-крезола, *п*-крезола и фенола соответственно. Реакции протекают через стадию енолизации по следующей схеме:



Выход фенолов сильно зависит от стереоизомерии исходных непредельных кетонов. Например, *цис*-гептен-3-он-2 дает 24—25% *м*-крезола за пропуск, *транс*-изомер—лишь 4—5%.



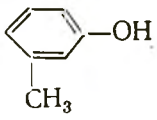
Т. В. Низовкиной и Г. Зарубинским установлено, что гептен-3-он-2 получается в виде равновесных *цис*- и *транс*-изомеров, состав которых зависит от температуры. Выход фенолов из фракций ука-

занного кетона, обогащенных *цис*-изомером (до 70%), повышается до 34% за пропуск. Эти непредельные кетоны получали конденсацией соответствующих альдегидов с кетонами. Б. Н. Долговым и Н. А. Глуховым [63] было установлено также, что для получения фенолов можно брать не готовые кетоны, а исходные вещества. Так, например, при пропускании над катализатором Cr_2O_3/MgO при 475° смеси масляного альдегида с ацетоном (1 : 2) образуется 14—15% *м*-крезола за пропуск по схеме:

$$CH_3CH_2CH_2CHO + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CHOHCH_2COCH_3$$

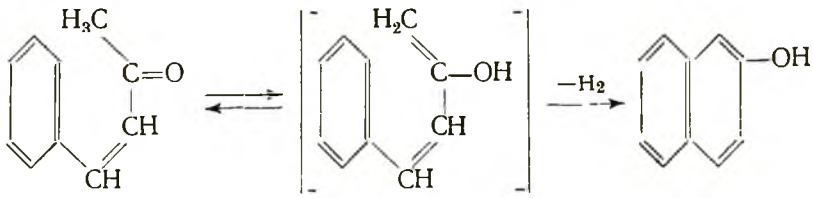
$$CH_3CH_2CH_2CHOHCH_2COCH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCOCH_3$$

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCOCH_3 \xrightarrow{-2H_2}$$



Аналогично можно получать фенолы и из смесей других альдегидов с кетонами, причем повторными пропусками выходы фенолов можно значительно повысить. Предельные кетоны (дипропилкетон) по невыясненным причинам в этих же условиях образуют лишь 2—3% фенолов.

Из бензальацетона в аналогичных условиях образуется β-нафтол [64]:



В. ДЕГИДРИРОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Амины могут быть превращены путем каталитического дегидрирования в нитрилы при пропускании паров над никелем при 300—350°:

$$RCH_2NH_2 \xrightarrow{-2H_2} RCN$$

Однако выход нитрила составляет лишь 30%, так как часть амина в результате гидрогенолиза, вследствие сильной активности Ni-катализатора, расщепляется:

$$RCH_2NH_2 \xrightarrow{H_2} RCH_3 + NH_3$$

Это явление было замечено для аминов жирного и жирно-ароматического рядов. Например, изоамиламин над Ni-катализатором при 300° реагирует по двум направлениям:

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{-2H_2} (CH_3)_2CHCH_2CN$$

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{H_2} C_5H_{12} + NH_3$$

Реакции протекают со своеобразным перераспределением (диспропорционированием) водорода. Низшие первичные амины над никелем расщепляются исключительно на олефины и аммиак:

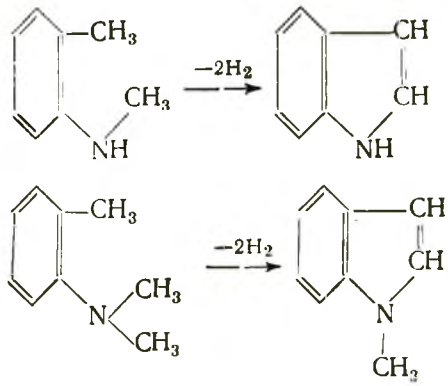
$$CH_3CH_2CH_2NH_2 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + NH_3$$

Очень перспективен прямой синтез аминов из углеводородов и аммиака по реакции:

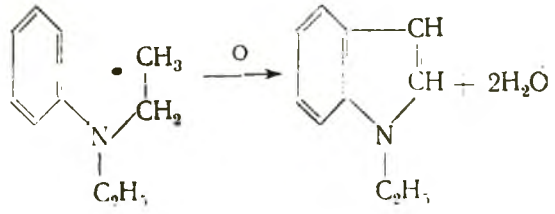
$$RH + NH_3 \longrightarrow RNH_2 + H_2$$

При нагревании бензола с аммиаком до 550° под давлением образуется анилин в ничтожных количествах. Эту реакцию пытались проводить в присутствии катализаторов (Cu, Ni, Fe), но безуспешно: из 200 *г* бензола было получено лишь 0,11 *г* $C_6H_5NH_2$. Эта проблема, таким образом, еще не разрешена, хотя термодинамически реакция возможна.

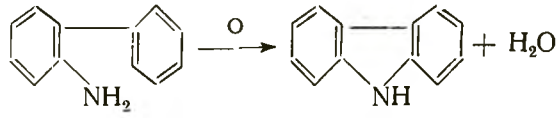
Дегидроциклизацией ароматических аминов можно получать азотсодержащие гетероциклические соединения. Например, N-метил-*о*-толуидин над Ni-катализатором в присутствии водорода при 300—330° образует небольшое количество (6%) индола, а диметил-*о*-толуидин—24% N-метилиндола:



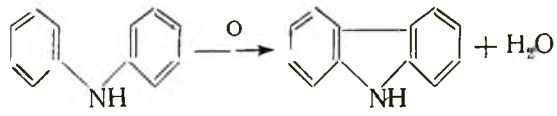
Методом *окислительного дегидрирования* из производных *о*-толуидина или из алкилированных аминов также могут быть получены N-алкилиндолы. Реакция протекает при пропускании паров реагентов с дозированным количеством воздуха над пористыми катализаторами (силикагель, H_3PO_4 на угле, окислы Ce, V, W, Mn). Например, из диэтиланилина в этих условиях образуется N-этилиндол:



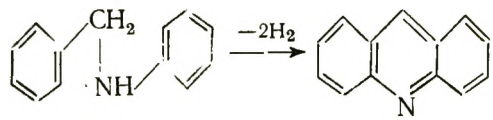
Таким же путем из 2-аминодифенила над V_2O_5 получается карбазол:



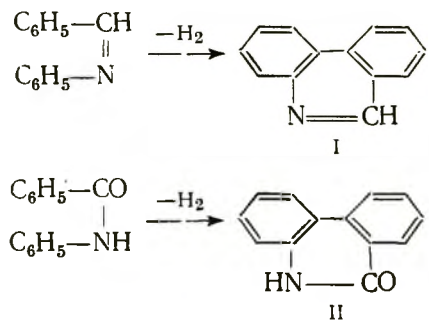
Аналогично карбазол можно получать и из дифениламина при 500—600°:



Акридин получается пропусканием паров бензиланилина через железную или фарфоровую трубку:



Таким же путем из бензальанилина получается фенантридин (I), а из бензанилида—фенантридон (II):



Над катализаторами Зелинского шестичленные и пятичленные гетероциклы хорошо гидрируются и дегидрируются. Так, по Н. Д. Зелинскому [2], пиперидин, пирролидин, N-метилпирролидин над Pt или Pd на угле дегидрируются при 260—300° по общей схеме:



В отличие от углеводородов с пятичленными кольцами, которые не дегидрируются, а при повышении температуры подвергаются гидрогенолизу (стр. 417), пятичленные гетероциклы легко дегидрируются. Пирролидин переходит в пиррол, N-метилпирролидин—в N-метилпиррол, тетрагидротиофен—в тиофен и т. д. [1].

Г. ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ НЕКОТОРЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Примером большого разнообразия реакций каталитического дегидрирования является дегидроконденсация триалкилсиланов с органическими соединениями, содержащими группы OH, COOH, NH_2, CO и т. д., а также с соединениями со смешанными функциями, содержащими указанные группы.

При сравнении химического поведения триалкилметанов R_3CH и триалкилсиланов R_3SiH, несмотря на их полную структурную аналогию, проявляются значительные различия. Связь Si—H гораздо более реакционноспособна, чем связь C—H. Так, например, Si—H-связи легко расщепляются: при нагревании с водой, при действии окислителей, спиртов, аммиака, аминов, кислот, в присутствии оснований—окисей, гидроокисей, алкоголятов или амидов щелочных металлов, а также пиперидина и других органических оснований. Это обусловлено тем, что связь Si—H поляризована сильнее, чем связь C—H, так как кремний обладает меньшим сродством к электрону (0,60 *эв*), чем водород (0,76 *эв*), а углерод имеет большее, чем водород, сродство к электрону (1,37 *эв*). В силу этого атом водорода, связанный с кремнием, несет отрицательный заряд и способен отщепляться в виде гидрид-иона. При проведении аналогии между химией кремния и химией углерода связь Si—H надо сравнивать не со связью C—H, а со связью C—Hal.

Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г Воронков [65] подробно изучили эти реакции и установили, что триалкилсиланы способны в присутствии щелочных катализаторов реагировать не только с первичными спиртами, но и с вторичными и третичными по общей схеме:

$$R_3SiH + HOR' \longrightarrow R_3SiOR' + H_2$$

Реакции осуществляются при простом нагревании первичных или вторичных абсолютированных спиртов в присутствии небольших количеств щелочных металлов. Скорость этих каталитических реакций закономерно повышается с увеличением атомного веса или порядкового номера щелочного металла, т. е. при переходе от лития к рубидию. Это особенно заметно в случаях применения вторичных спиртов. Третичные спирты и фенолы не реагируют с триалкилсиланом под действием Li, K или Na, но в присутствии рубидия дегидрирование протекает так же гладко. При проведении реакций в автоклаве в присутствии натрия при 200—210° с триалкилсиланами почти с одинаковой скоростью реагируют первичные, вторичные и третичные спирты, образуя триалкилалкоксисиланы с выходами 80—90%. Этот способ особо удобен для получения труднодоступных триалкил-*трет*-алкоксисиланов, многие из которых синтезированы нами впервые.

Эти реакции в зависимости от природы и строения спиртов протекают за 2—10 час., скорость их и кинетику процесса легко можно

определить по выделяющемуся водороду. Реакция является ионной и, вероятно, протекает по следующей схеме, объясняющей действие щелочных металлов:

$$RONa + R'_3SiH \longrightarrow \left[RO\cdots SiR'_3\cdots H\right]Na$$

$$\left[RO\cdots SiR'_3\cdots H\right]\ Na \xrightarrow{ROH} ROSiR'_3 + RONa + H_2$$

По такому же, по-видимому, механизму из триалкилсиланов с аммиаком или аминами получаются с высокими выходами амино-, алкиламино- или диалкиламинопроизводные триалкилсиланов по общей схеме:

$$R_3SiH + R'_2NH \longrightarrow R_3SiNR'_2 + H_2$$

Взаимодействием триалкилсиланов с карбоновыми кислотами образуются соответствующие триалкилацилоксисиланы:

$$R_3SiH + R'COOH \longrightarrow R_3Si(OOCR') + H_2$$

Описываемый каталитический метод является общим для получения самых разнообразных производных триалкилсиланов, которые часто невозможно получить иными способами. Реакции эти имеют несомненное значение для быстро развивающейся химии кремнеорганических соединений.

Ю. И. Худобин, Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов [66] разработали общий простой и удобный каталитический метод введения Alk_3SiO- или Ar_3SiO-групп в самые различные органические окси-, полиокси- и оксиоксосоединения. Нагревание компонентов при 100—200° в течение 10—50 мин. в присутствии следов галогенидов некоторых металлов сопровождается выделением H_2, по количеству которого легко судить о скорости реакции и ее завершении. Такие каталитические дегидроконденсации приводят к образованию до 95% конечных продуктов. Никаких побочных реакций при этом не отмечается. Для иллюстрации можно привести следующие примеры:

$$2(C_2H_5)_3SiH + (CH_2)_n\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix} \longrightarrow (CH_2)_n\begin{matrix}CH_2OSi(C_2H_5)_3\\CH_2OSi(C_2H_5)_3\end{matrix} + 2H_2$$

$$(C_2H_5)(C_4H_9)_2SiH + C_6H_3(OH)_3 \longrightarrow C_6H_3[OSi(C_2H_5)(C_4H_9)_2]_3 + 3H_2$$

$$3(C_4H_9)_3SiH + C_6H_3\begin{matrix}[(OH)]_2\\COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_3\begin{matrix}[OSi(C_4H_9)_3]_2\\COOSi(C_4H_9)_3\end{matrix} + 3H_2$$

Получающиеся продукты представляют собой прозрачные и бесцветные легкоподвижные жидкости, кипящие без разложения при 400—550° (760 *мм* рт. ст.). Они находят применение в виде теплоносителей, электроизоляции, некоторых смазок и т. д. Легкость получения делает их очень перспективными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Ю. К. Юрьев, Ber., **64**, 101 (1931).
2. Н. Д. Зелинский, Н. И. Борисов, Ber., **57**, 150 (1924).
3. Н. Д. Зелинский, Избранные труды, т. 2, Изд. АН СССР, 1941.
4. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, 1949, стр. 338.
5. Н. Д. Зелинский, Ber., **44**, 3124 (1911); **45**, 275 (1912).
6. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, ОХН, 265 (1947).
7. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова Поляк, ЖОХ, **2**, 266 (1932).
8. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Ber., **69**, 1862 (1936).
9. Н. Д. Зелинский, И. Н. Тиц, М. В. Гавердовская, Ber., **59**, 2590 (1926).
10. L. Ruzicka, Helv. chim. acta, **4**, 505 (1921); **5**, 345, 581, 936 (1922).
11. Н. А. Щеглова, М. Я. Каган, ЖФХ, **13**, 1083, 1203 (1939).
12. К. Дзевонский, Ber., **45**, 2493 (1912); **53**, 2173 (1920).
13. R. Scholl, K. Mayer, J. Donat, Ber., **70**, 2180 (1937).
14. Ю. С. Залькинд, Пластические массы, **3**, 9 (1935).
15. С. Р. Сергиенко, ДАН СССР, **26** (1940).
16. Н. Д. Зелинский, Г. М. Марукин, С. К. Богданова, ЖПХ, **14**, 161 (1941).
17. Н. Д. Зелинский, М. Н. Марушкина, Л. Н. Павлов, ДАН СССР. **32**, 136 (1941).
18. В. Р Жаркова, ЖОХ, **9**, 1693 (1939).
19. А. А. Введенский, ЖОХ, **4**, 975 (1934).
20. А. И. Якубчик, Труды опытного завода лит. Б., **4**, 60 (1935).
21. A. Grosse, J. Morrell, W. Mattox, Ind. Eng. Chem., **32**, 309, 528 (1940).
22. Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, ЖПХ, **14**, 345 (1941).
23. В. В. Данилевский, Русская техника, Лениздат, 1947, стр. 238.
23а. А. А. Коротков, Г. А. Панфилов, Труды ВНИИСК, вып. III, Госхимиздат (1951).
24. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, ДАН СССР. **1**, 343 (1936); авт. свид. № 46915 от 31/V 1936 г.
25. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, **7**, 328 (1937); Ber., **69**, 1862 (1936).
26. В. М. Каржев, Г. М. Северьянова, А. Н. Сизова, ХТТ, **7**, 282, 559 (1936).
27. R. Pitkethly, H. Steiner, Trans. Far. Soc., **35**, 979 (1939).
28. E. Herington, E. Rideal, Proc. Roy. Soc., A**184**, № 399, 434 (1945).
29. С. Р. Сергиенко, Изв. АН СССР, ОХН, 177 (1941).
30. А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, Изд. АН СССР, 1946.
31. А. Л. Либерман, Проблемы кинетики и катализа, VI, 249 (1949).
32. С. С. Наметкин, С. С. Хотинская и др., Изв. АН СССР. ОХН, 795 (1947).
33. С. Р. Сергиенко, ДАН СССР, **47**, 960 (1940).
34. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, ДАН СССР, **94**, 1 (1954).
35. Б. А Казанский, А. Л. Либерман, В. Т. Александян, Х. Е. Стерин, ДАН СССР, **95**, 2, 281 (1954).
36. H. Hoog, J. Verheus, F Zuiderweg, Trans. Far. Soc., **35**, 993 (1939).
37 W Taylor, D. Wagram, M. Williams, K. Pitzer, F Rossini, J. Res. Nat. Bureau of Standarts, **37**, 95 (1946).

38. Б. Л. Молдавский, Г Д. Камушер, М. В. Кобыльская, ЖОХ, **7**, 169, 1385 (1937).
39. П. П. Борисов, М. С. Эвентова, Е. М. Тарасова, С. Н. Храмов, Нефт. хоз., **24**, 60 (1946).
40. С. В. Татарский, К. К. Папок, Е. Г Семенидо, Нефт. хоз., **24**, 52 (1946).
41. Б. А. Болотов, Б. Н. Долгов, К. П. Каткова, ЖПХ, **28**, 414 (1955).
42. E. Palmer, H. Constable, Proc. Roy. Soc., **A98**, 13 (1920).
43. А. Х. Борк, ЖФХ, **14**, 1288 (1940).
44. И. И. Остромысленский, ЖРФХО, **47**, 1472 (1915).
45. С. В. Лебедев, ЖРФХО, **41**, 1818 (1909); **42**, 476, 949 (1910).
46. Ю. А. Горин, ЖОХ, **17**, 55, 693, 1286 (1947).
47. М. Я. Каган, Г. Д. Любарский, А. М. Подуровская, Изв. АН СССР, ОХН, 173 (1947).
48. Б. Н. Долгов, М. М. Котон, ЖОХ, **5**, 1611 (1935); **6**, 1437 (1936).
49. П. Я. Иванников, ЖПХ, **13**, 118 (1940).
50. Б. Н. Долгов, Т. В. Низовкина, И. М. Стройман, ЖОХ, Сб. 2, 1288, 1293 (1953); ЖОХ, **25**, 499 (1955).
51. Б. Н. Долгов, Б. А. Болотов, авт. свид. № 92622 от 16/X 1950 г.; ЖПХ, **28**, 71, 299, 414, 516, 1184 (1955).
52. М. В. Велтистова, С. Ш. Лельчук, Промышленность органической химии, **2**, 657 (1939).
53. Н. М. Абрамова, Б. Н. Долгов, ЖОХ, **7**, 1109 (1937); **9**, 1976 (1939).
54. В. Н. Ипатьев, Н. А. Клюквин, ЖРФХО, **56**, 233 (1924); Ber., **58**, 4 (1925).
55. М. Я. Каган и др., Ber., **68**, 1140 (1935).
56. W Komarevsky, H. Coley, J. Am. Chem. Soc., **63**, 700, 3269 (1941).
57. Б. А. Болотов, Н. А. Баранова, М. В. Богданова, ЖПХ (в печати).
58. Б. А. Болотов, Л. К. Смирнова, ЖОХ, **25**, 1987 (1955).
59. Б. Н. Долгов, Г В. Голодников, ЖОХ, **24**, 987, 1167, 1364 (1954).
60. M. Guerbet, C. r., **128**, 511, 1002 (1899).
61. А. П. Бородин, Ann., **93**, 338, 413 (1864).
62. В. В. Марковников, Ber., **34**, 3248 (1901).
63. Б. Н. Долгов, Н. А. Глухов, авт. свид. № 90358 и 90498 от 19/VI 1950 г.
64. Б. Н. Долгов, Н. А. Глухов, И. М. Шохор, Ученые записки ЛГУ. **150**, 182 (1951).
65. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, М. Г. Воронков, ЖОХ, **24**, 678, 861, 1180 (1954).
66. Ю. И. Худобин, Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, авт. свид. № 116611 от 24/VII 1957 г.

Глава V

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

1. Общие сведения

Углеводороды с открытой цепью при нагревании выше некоторого температурного порога подвергаются сложным изменениям, в результате которых образуется смесь углеводородов меньшего молекулярного веса. Таким путем из тяжелых масел или нефтей можно получать, например, значительные количества бензина.

Этот процесс имеет огромное техническое значение и известен под названием крекинга (от английского to crack—ломаться, раскалываться). При помощи крекинга можно не только сильно повышать выход бензинов, но и получать их с более высоким октановым числом.

Д. И. Менделеев [1] в 1881 г. впервые перегнал с перегретым водяным паром масляный гудрон балаханской нефти и получил много газа и жидких непредельных углеводородов. Это побудило его выступить с докладом «Должно разработать сведения о действии жара на тяжелые масла и нефть». А. А. Летний в 1879 г. [2] опубликовал исследование «О действии высокой температуры на нефть и другие подобные вещества» и установил, что из нефти при высоких температурах получаются ароматические углеводороды. В 1885 г. [3] в Баку была построена установка для получения из нефтяных остатков бензина и керосина. Эта установка давала 60—80% керосина от нефтяных остатков. В. Г Шухов и С. Гаврилов [4] взяли патент «На приборы для непрерывной дробной перегонки нефти и т. п. жидкостей, а также для непрерывного получения газа из нефти и ее продуктов».

Через 20 лет после В. Г Шухова появилась американская установка Б. Бартона (1912 г.), мало отличающаяся от аппаратуры В. Г Шухова.

Несмотря на принципиальную простоту процесса, крекинг очень сложен, так как при нагревании протекают одновременно реакции расщепления, дегидрирования, изомеризации, полимеризации, ароматизации и др.

Пределом термической диссоциации любого углеводорода является полное разложение на элементы:

$$C_nH_m \longrightarrow nC + \frac{m}{2}H_2$$

Такая диссоциация имеет место при температурах выше 1000° При более низких температурах индивидуальные углеводороды или их смеси образуют новые системы углеводородов, обладающие бо́льшей термической стабильностью при данных условиях. Практическим порогом термического крекинга являются температуры ~400° но о каком-либо определенном пороге говорить нельзя, так как углеводороды подвергаются крекингу при разных температурах в зависимости от их класса, молекулярного веса и строения. По своей термической стабильности углеводороды (с одинаковым числом атомов углерода) располагаются в следующий возрастающий ряд:

парафины < олефины < диолефины < нафтены < ароматические углеводороды бензольного ряда < конденсированные ароматические углеводороды

т. е. так же, как и по стабильности к окислению (стр. 187).

В отдельных гомологических рядах термическая прочность углеводородов снижается с увеличением молекулярного веса и несколько повышается с разветвленностью изомера.

Реакции, связанные с разрывом связи С—С, и реакции дегидрирования (разрыв связи С—Н) обычно называют *первичными реакциями крекинга*. Реакции изомеризации и полимеризации являются *вторичными реакциями крекинга*. Из двух первичных процессов легче происходит разрыв С—С-связи, так как для этого требуется ~63 *ккал/г-мол*, а для разрыва С—Н-связи ~86 *ккал/г-мол* (расстояние между С—С равно 1,54 Å, расстояние между С—Н равно 1,09 Å).

Различие в поведении алифатических и ароматических углеводородов раньше выражали следующими эмпирическими правилами: 1) при низких температурах крекинг алифатических цепей происходит примерно на середине, но с повышением температуры место разрыва сдвигается к концу цепи; 2) в алифатических углеводородах связи С—Н прочнее, чем С—С, поэтому скорость крекинга, т. е. разрыва цепи, больше, чем скорость дегидрирования; 3) в ароматических углеводородах, наоборот, связи С—С прочнее, чем С—Н, поэтому протекает лишь дегидроконденсация.

Характер крекинга, глубина и направление зависят от условий его проведения, т. е. от ряда факторов, важнейшими из которых являются температура, давление, время реакции и повторные пропуски.

Как в большинстве химических реакций, температура оказывает решающее влияние на крекинг и получающиеся продукты. Термодинамически крекинг начинается с 260° но практически для дости-

жения высоких выходов бензина необходима температура 400—500° При повышении температуры до 700—800° получается значительное количество непредельных углеводородов, при 800—1000° образуются главным образом газообразные углеводороды, при 1000—1200° происходит полное разложение молекул на углерод и водород. Самый устойчивый из всех углеводородов—метан—при 1500—1800° превращается в сильно эндотермический ацетилен.

Выбор температуры зависит от природы крекируемого сырья. Крекинг парафинистой нефти ведут при более низких температурах, чем нафтенистой или богатой ароматическими углеводородами, так как молекулы парафинов термически менее стойки. Следует, однако, отметить, что характер сырья имеет значение лишь до 700—750°; при более высоких температурах различные классы углеводородов дают смеси примерно одного и того же состава.

Температура крекинга обусловлена также рядом других факторов: упругостью паров, величиной давления, длительностью процесса, степенью образования кокса. Влияние оказывает и метод проведения крекинга: при жидкофазном термическом крекинге процесс ведут при 400—500° и давлении 7—80 *ат*, при каталитическом крекинге—при 400—500° и нормальном давлении.

При определении условий крекинга большое значение имеет и продолжительность процесса, т. е. время пребывания реакционной смеси в нагретой зоне, что определяет глубину разложения. Температура и время ускоряют процесс в одном и том же направлении, т. е. они взаимозаменяемы. Для достижения одной и той же глубины крекинга при низких температурах необходимо, чтобы контакт был длительным; с повышением же температуры время контакта пропорционально снижается. Эмпирически можно принять, что в температурном интервале 450—600° повышение температуры на 10—20° равноценно увеличению времени реакции вдвое (по выходу бензина). Эта зависимость выражается уравнением Аррениуса:

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + C$$

Энергия активации для всех углеводородов примерно одинакова, и ее можно принять за 53 000 *кал/г-мол*. Константа интегрирования C лежит в интервале 28,8—32, т. е. тоже колеблется в небольших пределах, что облегчает расчеты при определении скорости реакции от времени. Практически при 450—500° крекинг ведут 10—20 мин., при 500° 0,5—1 мин., при 750° 2—5 сек. Грозненский парафинистый мазут при 375° через 48 час. дает такой же выход бензина, как при 575° через 2 мин.

В топливной технике принято считать, что при крекинге имеет место «мгновенное равновесие», наступающее при достижении определенного температурного порога. Если температура находится ниже этого порога, то углеводороды можно нагревать неограниченно долго, достигая лишь очень малого разложения. На самом деле,

температурный порог есть не что иное, как температурный интервал, в котором имеет место быстрый подъем непрерывной кривой Аррениуса, т. е. быстрое нарастание скорости реакции.

Применение давления изменяет характер получающихся при крекинге продуктов. Согласно принципу Ле-Шателье, под давлением разрыв цепи углеводородов происходит около середины молекулы (снижение выхода газов); получающиеся в результате реакции олефины легко полимеризуются (коксование). Выход предельных углеводородов получается высоким, так как водород, образующийся в результате дегидрирования, восстанавливает под давлением большую часть олефинов. Преимуществом применения давления является также более высокий, чем при крекинге без давления, коэффициент теплопередачи.

Для повышения выходов бензина очень часто применяют многократный крекинг или крекинг с повторным пропуском *рисайкла*—остатка от однократного крекинга, идущего на повторное крекирование. Обычно перед вводом в печь этот остаток смешивают с исходным сырьем. При работе учитывают *коэффициент рисайкла* r, выражающийся отношением

$$r = \frac{\text{остаток} + \text{сырье}}{\text{сырье}}$$

Коэффициент рисайкла представляет собой число пропусков через систему и практически почти всегда равен отношению

$$r = \frac{\text{выход бензина (\%)}}{20}$$

Например, если выход бензина равен 50%, то $r=2{,}5$. Этот метод позволяет работать с малой длительностью однократного крекинга, избегать вторичных реакций и получать до 60—70% бензина от количества сырья.

Большое разнообразие реакций при крекинге, проходящих с положительным или отрицательным тепловым эффектом, значительно усложняет картину процесса. Первичные реакции крекинга—эндотермичны, вторичные же—экзотермичны.

Суммарно процесс крекинга эндотермичен, и на получение 1 *кг* бензина в среднем затрачивается 350—500 *ккал* тепла.

Опытным путем установлено, что крекинг нефтяных погонов протекает по закону мономолекулярных реакций

$$K = \frac{2 \cdot 303}{t} \lg \frac{a}{a - x}$$

где a—исходное количество углеводородов, x—количество углеводородов, остающееся через t сек.

Наилучшие совпадения значения K получаются при температурах не выше 650° когда разложение не заходит еще очень глубоко.

Дальнейшее повышение температуры сильно увеличивает скорость вторичных реакций, что снижает значения K для реакций первого порядка, смещая их в сторону реакций второго порядка.

2. Катализаторы для крекинга

В литературе по крекингу уже давно (примерно с 1908 г.) имелись указания на благоприятную роль различных катализаторов, присутствие которых позволяет снижать температуру процесса, предотвращать коксообразование, получать большие выходы ароматических соединений и т. д.

В 1878 г А. А. Летний предложил для повышения выходов легких фракций при пиролизе нефтей платинированный уголь, т. е. метод платформинга [2]. Однако, несмотря на большое число работ по каталитическому крекингу, применения в производственном масштабе катализаторы не имели.

Хорошие результаты были получены при пропускании паров крекируемого сырья через расплавленное олово или расплавленный свинец (метод Меламида). Предлагались также железные или медные сетки, алюминиевые, хромированные или луженые медные трубы. Очень хорошие результаты были получены при крекинге сланцевой смолы в ретортах из хромоникелевой стали (Кожевников, 1936 г.). В качестве катализаторов для крекинга различными авторами были предложены разнообразные металлы и сплавы. Были испробованы почти все элементы периодической системы и их соединения. Установлено, что все металлы так или иначе благоприятствуют разрыву C—C-связи, дегидрированию и полному разложению на углерод и водород. Некоторые металлы проявляют свое избирательное влияние на отдельные стадии крекинга: например, Cu и Pd способствуют дегидрированию в олефины, Fe, Co и Ni—полному разложению углеводородов на углерод и водород.

Несмотря на разнообразие предложенных катализаторов, крекинг первоначально предпочитали проводить некаталитически; применялись лишь катализаторы $AlCl_3$ (стр. 330) и Fe_2O_3 (парофазный крекинг, стр. 311).

Катализаторы, применяемые в настоящее время для крекинга, относятся к группе разнообразных алюмосиликатов и некоторых глин.

Н. Д. Зелинский [5] в 1915 г предложил для крекинга нефтяных углеводородов такие катализаторы, как флоридин, бахчисарайский гиль и различные глины, т. е. природные алюмосиликаты. В том же году Л. Г Гурвич [6] нашел, что флоридин активирует реакцию полимеризации газообразных олефинов. Катализаторы из Al_2O_3, SiO_2, глин, пермутитов, силикатов и тому подобных природных материалов часто встречаются в патентной литературе. Синтетический алюмосиликатный катализатор получали адсорбцией 1% Al_2O_3 силикагелем и применяли его для полимеризации олефинов. Актив-

ность катализаторов для крекинга повышается прибавлением активаторов, например $SiO_2+ZrO_2+Al_2O_3$ (86,2 вес. ч.+9,4 вес. ч.+ +4,3 вес. ч.). Сейчас, однако, широко применимы катализаторы алюмосиликатного типа и без добавок.

А. Саханен в своей схематической классификации [7] различает пять типов катализаторов для крекинга:

1) разрывающие С—С- и С—Н-связи и вызывающие полный распад на углерод, водород и метан (Pt, Ni, Cu и другие тяжелые металлы);

2) разрывающие С—С-связи и частично С—Н-связи с образованием продуктов распада и конденсации ($AlCl_3$ и в меньшей степени— $FeCl_3$, $ZnCl_2$ и др.);

3) разрывающие С—Н-связи, т. е. дегидрирующие на олефин и водород (уголь, Al_2O_3, Cr_2O_3 и др.).

4) разрывающие С—С-связи и дающие парафины и олефины низкого молекулярного веса (окислы или сульфиды Mo, V. Sn и других тяжелых металлов);

5) разрывающие С—С- и С—Н-связи и ускоряющие все крекинг-реакции (активированные глины, алюмосиликаты и др.).

Из этих пяти типов настоящими катализаторами для крекинга являются лишь 2, 4 и 5.

С. Н. Обрядчиков [8] предлагает более простую классификацию:

1) контактные катализаторы—металлы и окислы металлов с мультиплетным механизмом каталитического действия, проявляющие обратимую адсорбцию и проводящие дегидрирование и дегидроциклизацию;

2) комплексообразующие катализаторы, адсорбирующие молекулы необратимо и проводящие реакции перераспределения водорода, крекинг, изомеризации ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, различные глины и алюмосиликаты).

Большое число различных катализаторов для крекинга было изучено в разных условиях П. П. Борисовым и М. В. Гавердовской [9]: окислы Th, Ti, U, Al, Zn, Mn, прокаленная бура, кусочки разных стекол, активированные угли и т. д. В результате крекинга при 500° над указанными катализаторами керосиновые фракции, лишенные ароматических и непредельных углеводородов, образовывали повышенные (по сравнению с термическим крекингом при 500°) количества ароматических и непредельных углеводородов. Хорошими катализаторами для крекинга являются многие природные соединения: широко распространенные *монтмориллонитовые глины*,[1] богатые кремнекислотой бокситы, богатые глиноземом кизельгуры (после кислотной активации).

---

[1] Монтмориллонит является очень распространенным кристаллическим минералом состава $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$. Обычно в нем каждый шестой ион алюминия замещен на ион магния. Монтмориллонит входит в состав монтмориллонитовых глин, которые становятся каталитически активными после кислотной обработки.

Алюмосиликатным катализаторам в литературе уделяется много внимания. Эти катализаторы очень разнообразны по методам приготовления, обработки и активирующим добавкам. Так, например, применяют алюмогидросиликаты или алюмосиликаты, содержащие 0,5—1% солей железа, никеля, кобальта, меди, хрома, марганца и обработанные сероводородом для придания стойкости к сере, имеющейся в крекинг-сырье. Катализаторы приготовляют в виде таблеток или пилюль для использования на установках с неподвижным контактом или при термофор-процессе; для флюид-процесса их превращают в тонкую пыль (стр. 314).

Алюмосиликатные катализаторы обладают способностью проводить не только процессы крекинга, но и различные конденсации, например реакции Фриделя—Крафтса в паровой фазе, особенно если эти катализаторы предварительно обработаны хлористым водородом. Д. М. Рудковский, Е. К. Серебрякова и А. В. Фрост [10] отметили изомеризующее действие этих катализаторов, а несколько позже А. В. Фрост [11] установил, что действие алюмосиликатов на углеводороды аналогично действию $AlCl_3$, так как, кроме расщепления, протекают изомеризация и полимеризация непредельных соединений и перераспределения водорода.

3. Основные типы крекинга

Различают следующие основные типы крекинга: 1) *термический*, который подразделяют на *жидкофазный* и *парофазный*, и 2) *каталитический*.

Жидкофазный крекинг начали применять с 1915 г., когда впервые появились производственные установки. Впоследствии были построены заводы жидкофазного крекинга. Этот крекинг проводят при 400—500° и 7—80 *ат*. Он основан на том, что критическая температура большинства углеводородов составляет ~400° поэтому под давлением они находятся в жидком состоянии.

Парофазный крекинг ведут при нормальном давлении и температуре 500—550°; в этих условиях тяжелые углеводороды примерно на 90% переходят в парообразное состояние и крекируются. Наибольшее распространение имели установки, особенностью которых является применение катализатора из 35% Fe_2O_3 и 65% FeO, предотвращающего коксообразование на стенках конверторов (Gyro-Process, Джайро-процесс).

Крекинг в данном случае протекает по следующей схеме:

$$C_nH_{2n+2} + Fe_2O_3 \rightarrow C_nH_{2n} + H_2O + 2FeO$$

Олефины, как видно на примере этилена, разлагаются далее:

$$C_2H_4 + 2Fe_2O_3 \rightarrow 2C + 2H_2O + 4FeO$$

$$C + Fe_2O_3 \rightarrow CO + 2FeO$$

Образующаяся закись железа черного цвета периодически переводится в окись красного цвета продуванием водяного пара или воздуха:

$$2FeO + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + H_2$$

Бензины, получаемые жидкофазным и парофазным крекингом, вследствие различных условий ведения процесса, резко различаются. В результате гидрирующего действия водорода под давлением бензины жидкофазного крекинга имеют преимущественно насыщенный характер и содержат лишь 10—12% олефинов. При хранении такие бензины не осмоляются и поэтому могут быть непосредственно применены по назначению. Октановое число (о.ч.) их ниже, чем парофазных бензинов, но его можно повысить применением *риформинга*.[1]

Парофазные бензины состоят из олефинов (45—50%), ароматических углеводородов (40—45%) и нафтенов. Они не содержат парафинов, обладают неприятным запахом, быстро желтеют и осмоляются при хранении, выделяя слой черной смолы; октановое число достигает 80—90. Парофазные бензины не могут быть применены непосредственно, их предварительно подвергают очистке и стабилизации; лишь после такой обработки бензин становится стойким к хранению, теряет неприятный запах и обладает высокой антидетонационной способностью. Вследствие высокого процента образования газа, выходы парофазных бензинов меньше, чем жидкофазных. Крекинг-газы представляют собой ценное сырье для химической промышленности.

При жидкофазном крекинге выход олефиновых газообразных углеводородов не превышает 10—12%, при парофазном крекинге вы-

ТАБЛИЦА 27

Углеводороды		Крекинг			
		жидкофазный		парофазный	
$CH_4 + H_2$		46,3%		35,4%	
	C_2H_4		1,2%		22,9%
C_2H_6		16,6%		13,3%	
	C_3H_6		5,3%		18,1%
C_3H_8		16,2%		0,0%	
	C_4H_8		4,3%		5,5%
C_4H_{10}		6,1%		1,4%	
	C_nH_{2n}		10,8%		46,5%

ход достигает 50%. В табл. 27 приведены примеры относительного состава газов, образующихся на установках жидкофазного и паро-

[1] Риформинг—обработка бензина при 40—70 *ат* и 500—550°; при этом происходят реакции изомеризации парафинов, образование ароматических углеводородов и значительно повышается октановое число (стр. 582).

фазного крекинга. При парофазном крекинге олефинов получается в 4—5 раз больше, чем при жидкофазном. Они представляют собой превосходное сырье для синтеза различных органических соединений.

Каталитический крекинг получил техническое развитие с 1937 г., когда французский инженер Гудри построил в США первый завод. На рис. 48 приведена схема одного из таких заводов. Крекируемое сырье при 380° проходит через реакторы с алюмосиликатным катализатором, образуя за пропуск до 45% бензина с октановым числом

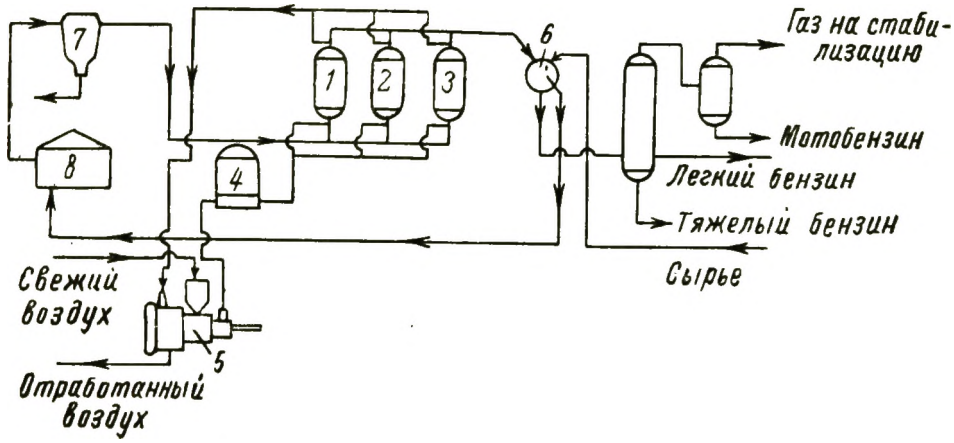


Рис. 48. Схема завода каталитического крекинга (с неподвижным катализатором):

1, 2, 3—реакторы; *4*—нагреватель воздуха; *5*—турбокомпрессор; *6*—теплообменник; *7*—отстойник смолы; *8*—нагреватель сырья.

77—81; при повторных пропусках выход бензина может достигать 85%. Недостатком этого процесса являлась периодичность рабочего цикла из-за образования кокса (2—3%), отлагающегося на катализаторе и быстро дезактивирующего его. Активность катализатора может быть полностью восстановлена выжиганием из него кокса воздухом при 500—550°. Рабочий период катализатора составлял всего лишь 10 мин.; это и создало большие затруднения при практическом осуществлении указанного метода. Реакторы первых заводов работали посменно по строго выработанному графику.

Несмотря на недостатки, преимущества каталитического крекинга проявились сразу же. Так, например, на лучших установках жидкофазного крекинга можно получить выход бензина до 70% с октановым числом, равным 72, на установках же каталитического крекинга—до 80% с октановым числом, равным 81 и выше.

В настоящее время известны три основных каталитических метода: 1) *статический* метод (fixed bed), при котором пары сырья проходят через неподвижный катализатор; 2) *текучий метод* (*флюид-процесс*) с применением распыленного катализатора, взвешенного в парах сырья, и 3) *термофор-процесс* с механическими конвейерами

трубо гранулированного катализатора. Оба последних метода требуют отдельных реакторов и регенераторов. Следует отметить, что благодаря текучему методу чрезвычайно остроумно была разрешена проблема обращения с твердым веществом как с жидкостью; это открывает новые перспективы для применения твердых катализаторов (см. псевдоожиженное состояние, реакции в кипящем слое на стр. 59).

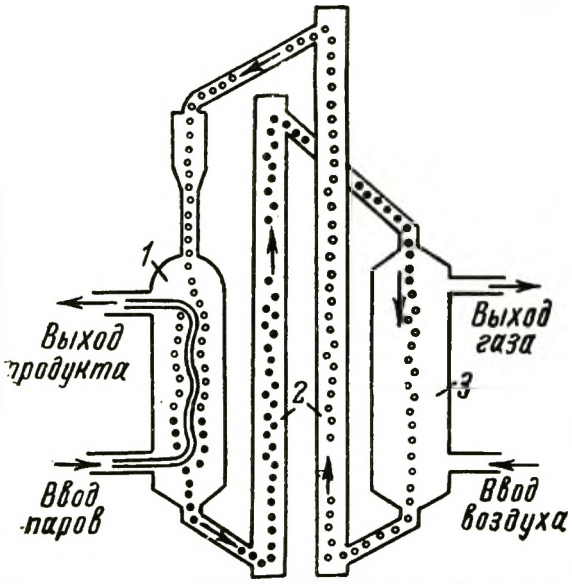


Рис. 49. Схема термофор-процесса:
1—реактор; *2*—элеваторы катализатора; *3*—термофорная печь; • —закоксованный катализатор; о—регенерированный катализатор.

В установках каталитического крекинга циркулируют тонны распыленного или гранулированного катализатора, проходящего путь из реакторов в регенераторы и обратно. При текучем методе применяется столь диспергированный алюмосиликатный катализатор, что 0,5 *кг* его имеет поверхность около 180 000 $м^2$. При термофор-процессе применяется зерненый катализатор из природных глин. Нар ис. 49 приведена схема этого процесса, откуда видно, что катализатор внутри аппаратуры описывает путь в виде восьмерки.

На рис. 50 показана схема одной из современных установок каталитического крекинга с псевдоожиженным катализатором. Предварительно подогретое крекируемое сырье испаряется в потоке горячего катализатора, выходящего из регенератора *1*. Смесь крекируемого сырья и катализатора (примерно при весовом соотношении 1 : 7) поступает в плотный слой катализатора в реакторе *2*, где при 480° и происходит крекинг с отложением на катализаторе кокса.

Продукты реакции отводятся сверху после отделения от катализатора в системе циклонов.[1] Отработанный катализатор опускается вниз и через отдувочную секцию (в которой происходит отгонка углеводородов с помощью водяного пара) поступает в трубопровод *3*, откуда гидростатическим давлением подается в регенератор *1*, где воздухом из катализатора выжигается кокс (температура достигает 560—570°). Горячий катализатор опускается затем по трубопрово

[1] Циклоном называется прибор для очистки пара или газа от пыли. Его действие основано на центробежной силе, возникающей при вращении газового потока, в результате чего пыль оседает на стенках прибора и опускается вниз, а очищенный пар или газ удаляется сверху.

ду *4*, и цикл замыкается. Подача катализатора регулируется шиберами *5* и *6*. При таком методе парами продуктов уносится лишь около 1% катализатора.

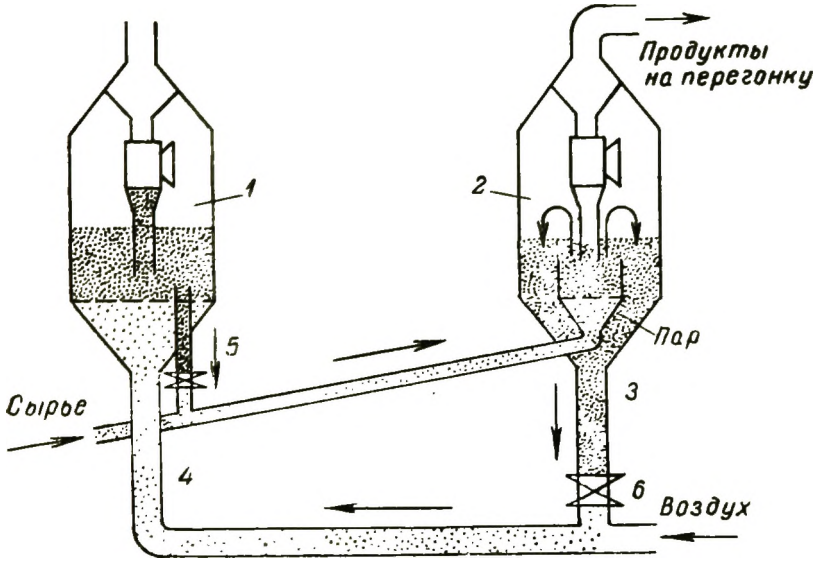


Рис. 50. Схема установки каталитического крекинга с псевдоожиженным катализатором:
1—регенератор; *2*—реактор; *3*, *4*—трубопроводы; *5*, *6*—шиберы.

4. Механизм термического крекинга

В предельных углеводородах энергия разрыва связей тем меньше, чем ближе место разрыва к центру молекулы; так, например, при разрыве связи между C_1—C_2 она равна 72 *ккал*, между C_2—C_3 64 *ккал*, между C_3—C_4 63 *ккал* и для других центральных связей—62,5 *ккал* [12]. Поэтому реакция первичного крекинга происходит у центра молекулы с образованием двух свободных радикалов, превращающихся после перераспределения атома водорода в олефиновый и парафиновый углеводороды:

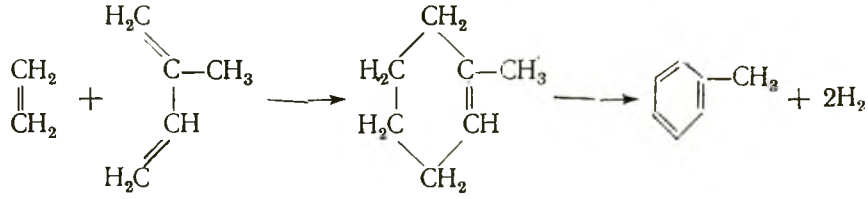
$$C_{n+m}H_{2(n+m)+2} \longrightarrow C_nH_{2n+1} + C_mH_{2m+1} \longrightarrow C_nH_{2n} + C_mH_{2m+2}$$

Так же идет и дальнейший распад получившихся парафинов до образования конечных углеводородов, стабильных в условиях крекинга. Если крекинг вести при высоких температурах (до 600°), то распады идут с образованием низкомолекулярных олефинов, парафинов и некоторого количества диенов. Выходы отдельных возможных продуктов можно иллюстрировать реакциями крекинга *н*-бутан:а

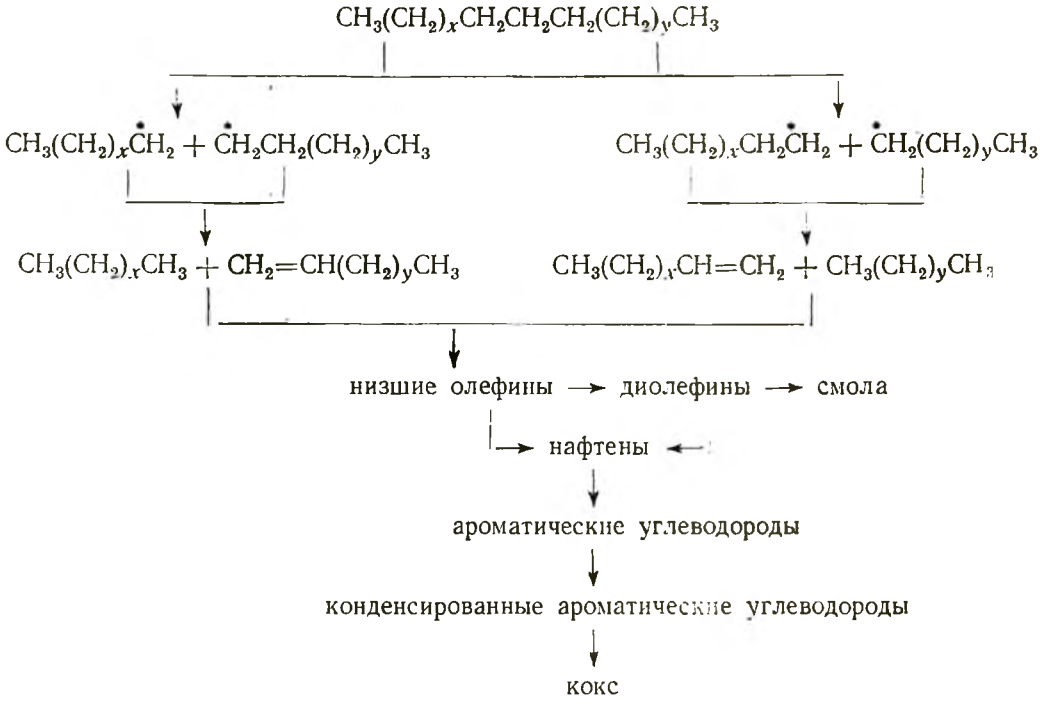
$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \begin{cases} \longrightarrow CH_3CH_3 + CH_2{=}CH_2 & 46\% \\ \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + CH_4 & 48\% \\ \longrightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2 & 5\% \\ \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2 & 3\% \end{cases}$$

Крекинг с разрывом С—С-связи идет в 9—10 раз быстрее, чем дегидрирование.

Олефины при высоких температурах крекинга способны полимеризоваться, алкилироваться низшими парафинами в углеводороды с разветвленной цепью или реагировать с диенами с образованием ароматических углеводородов:



Примерную схему процессов термического крекинга можно представить следующим образом:



Как видно из схемы, образовавшиеся ароматические углеводороды путем дегидроциклоконденсаций (стр.259) могут превращаться в сложные конденсированные ароматические углеводороды, что ведет к коксообразованию.

Для объяснения механизма термического крекинга было предложено много различных теорий, из которых наиболее совершенна цепная теория Ф. О. Райса и К. К. Райса, учитывающая кинетику процесса и объясняющая крекинг промежуточным образованием свободных радикалов [13]. В основе этой теории лежит предположение, что молекулы углеводородов разрываются, образуя два свободных ради-

кала. Последние далее распадаются на олефин и $\dot{H}$, $\dot{C}H_3$ и (или) $\dot{C}_2H_5$, более стойкие в условиях крекинга и способные к кратковременному существованию. Судьба таких свободных радикалов различна. Они могут рекомбинироваться в молекулы H_2, CH_4, C_2H_6, C_4H_{10}, но степень вероятности образования этих молекул ничтожно мала. Вследствие очень малой концентрации свободных радикалов в реакционном объеме и большой концентрации исходных молекул, при столкновении радикалов с молекулами, первые отнимают у молекул при коллизии атом водорода, сами превращаясь в H_2, CH_4 или C_2H_6 и порождая тем самым новые сложные радикалы, которые затем снова распадаются. Так протекает, по законам цепных реакций, распад сложных молекул при крекинге. Степень статистической вероятности отщепления атомов Н от различных групп при разных температурах была найдена следующей:

	300°	600°	1000°
От CH_3	1	1	1
От CH_2	3	2	1,6
От CH	33	10	5,0

Эти статистические коэффициенты показывают: если при 600° вероятность отщепления Н от первичного атома углерода равна 1, то для вторичного атома она вдвое больше, а для третичного—в 10 раз больше, что определяет и кинетику разложения и выходы соответствующих продуктов крекинга.

Процесс крекинга состоит из следующих стадий:

1) распад молекулы на два свободных радикала;

2) распад больших радикалов на олефин и $\dot{H}$, $\dot{C}H_3$ или $\dot{C}_2H_5$;

3) цепные циклы: атака исходных молекул указанными малыми ($\dot{C}H_3$, $\dot{C}_2H_5$) свободными радикалами с выбиванием атома водорода из любого места молекулы и образованием больших радикалов.

Например, *н*-пентан при первичном крекинге может распасться по двум направлениям:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \begin{cases} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3 \\ \longrightarrow CH_3CH_2\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2CH_3 \end{cases}$$

Полученные свободные пропил- и бутил-радикалы распадаются:

$$CH_3CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + \dot{C}H_3$$

$$CH_3CH_2CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + \dot{C}H_2CH_3$$

Образующиеся свободные метил- и этил-радикалы далее начинают цепные реакции:

$$C_nH_{2n+2} \begin{cases} \xrightarrow{\dot{C}H_3} \dot{C}_nH_{2n+1} + CH_4 \\ \xrightarrow{\dot{C}_2H_5} \dot{C}_nH_{2n+1} + C_2H_6 \end{cases}$$

Радикал $\dot{C}_nH_{2n+1}$, если он больше, чем $\dot{C}_2H_5$, должен распадаться по вышеприведенной схеме на олефин и низшие свободные радикалы. Последние далее распадаются по определенным направлениям:

$$CH_3CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + \dot{C}H_3$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\dot{C}H \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + \dot{H}$$

$$CH_3CH_2CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + \dot{C}_2H_5$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + \dot{C}H_3$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\dot{C}CH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2 + \dot{H}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow 2CH_2{=}CH_2 + \dot{C}H_3$$

Следовательно, распад *н*-пентана со статистическими коэффициентами можно представить таким образом:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \begin{cases} \xrightarrow{R^\bullet} CH_3CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 + RH & (а) \\ \xrightarrow{R^\bullet} CH_3CH_2CH_2\dot{C}HCH_3 + RH & (б) \\ \xrightarrow{R^\bullet} CH_3CH_2CHCH_2CH_3 + RH & (в) \end{cases}$$

Далее полученные сложные радикалы распадаются:

а) $1\cdot2\cdot3^1$ $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2 \longrightarrow 12C_2H_4 + 6CH_3$

б) $2\cdot2\cdot2$ $CH_3CH_2CH_2CHCH_3 \longrightarrow 8C_2H_5 + 8CH_3CH{=}CH_2$

в) $2\cdot1\cdot2$ $CH_3CH_2CHCH_2CH_3 \longrightarrow 4CH_3 + 4CH_3CH_2CH{=}CH_2$

Если просуммировать все стадии крекинга пентана, то получим:

$$18C_5H_{12} \longrightarrow 10CH_4 + 8C_2H_6 + 12C_2H_4 + 8C_3H_6 + 4C_4H_8$$

Аналогичным образом можно определить продукты крекинга и других углеводородов. Совпадение вычисленных и экспериментальных данных позволяет судить о вероятности теории, предложенной Ф. О. Райсом и К. К. Райсом.

---

[1] В произведении первая цифра обозначает статистический коэффициент, вторая—число равнозначных групп (CH_3 или CH_2), третья—число атомов водорода в группе.

5. Теории и механизм каталитического крекинга

Крекинг углеводородов в присутствии алюмосиликатных катализаторов представляет, как уже было указано, очень сложный процесс. Наряду с летучими газообразными продуктами образуются смолы, прочно адсорбированные катализатором, которые, все более «обедняясь» водородом, превращаются в кокс. Последний выжигают при регенерации, обновляя тем самым активную поверхность катализатора.

Для объяснения каталитического крекинга обычные теории катализа, видимо, недостаточны. Крекинг отличается от других каталитических реакций тем, что: 1) поверхность катализатора все время покрывается адсорбированными смолистыми веществами и 2) смолы на катализаторе в результате дальнейших реакций перераспределения водорода превращаются в кокс. Хотя различные авторы предложили ряд гипотез для объяснения каталитического крекинга, сущность его остается еще не выясненной.

В. И. Вернадский [14] и И. Паулинг обратили особое внимание на кислые свойства алюмосиликатов. Б. А. Казанский и М. М. Розенгарт [15] провели аналогию между каталитическим действием кислот и гидроалюмосиликатов, а К. В. Топчиева и М. Г Панченков [16] установили, что активность алюмосиликатов связана со структурой поверхности катализатора.

Алюмосиликатные катализаторы обладают очень пористой (радиус пор $\sim$40 Å) и развитой поверхностью (до 400 $м^2$ на 1 $г$), что объясняет до некоторой степени их активность. Кроме того, между строением этих катализаторов и углеводородов существует, видимо, геометрическое подобие. Расстояния между смежными атомами кислорода в решетке монтмориллонита составляют 2,55 Å, что соответствует расстоянию между четными или нечетными атомами углерода в углеводородных цепях (2,54 Å). Некоторые авторы считают, что адсорбированные цепи углеводородов ориентированно располагаются вдоль ряда кислородных атомов монтмориллонита, параллельно или под углом 60° перекрещиваясь при этом, что облегчает разрыв цепей и образование разветвленных структур.

Многие авторы отмечают аналогию в поведении алюмосиликатов, $AlCl_3$ и кислотных катализаторов (H_2SO_4, H_3PO_4 и HF). Во всех случаях ускоряемые ими реакции связаны с переносом водорода. Обычно алюмосиликаты и кремнезем рассматриваются, как слабые кислоты, дающие при диссоциации ионы Н. Было установлено, что тщательно очищенные электродиализом гели $Al(OH)_3$ и $Si(OH)_4$ совершенно не электропроводны. Они очень энергично адсорбируют кислоты и щелочи. Значительную ясность в этот вопрос внесло исследование Г Д. Любарского и М. П. Козина [17], которые нашли, что примеси щелочей сильно снижают активность алюмосиликатных катализаторов, обработка же кислотами значительно повышает по-

следнюю. Процессы на таких катализаторах связаны с переносом водорода между молекулами углеводородов, что облегчается Н-ионами кислот, адсорбированных при изготовлении катализатора.

А. В. Фрост [10], проводя аналогию в поведении алюмосиликатов и $AlCl_3$, подчеркивает, что в обоих случаях получающиеся продукты одинаковы, и часто имеет место перераспределение водорода, вследствие чего образуются смолы, содержащие поликонденсированные ароматические углеводороды. По мнению А. В. Фроста, под влиянием силового поля катализатора происходит деформация молекул олефина, и при десорбции получается смесь олефинов, отличающихся лишь положением C=C-связи в цепи. При каталитическом крекинге, как и при всякой каталитической реакции, имеется стадия десорбции продуктов с катализатора. Против такого положения возражает С. Н. Обрядчиков [8], не допускающий десорбции смолистых веществ с катализатора. В результате отсутствия десорбции процесс каталитического крекинга, по данным автора, резко отличается от других контактных реакций.

При каталитическом крекинге, по С. Н. Обрядчикову, сперва происходит адсорбция веществ «с наибольшей физико-химической силой притяжения» (смолы, олефины, высокомолекулярные полициклы и т. д.), которые полностью закрывают поверхность катализатора. В начале процесса могут быть стадии десорбции и вытеснения легких молекул более тяжелыми, особенно содержащими непредельные связи. Парафины не адсорбируются. Далее, в результате крекинга и перераспределения водорода, часть углеводородных молекул, становясь все более и более непредельными, уже не могут вытесняться другими молекулами, поэтому десорбция прекращается. В результате дальнейшей отдачи водорода адсорбированные молекулы образуют на катализаторе кокс.

Весь процесс сводится к тому, что активная поверхность катализатора действует на молекулы не непосредственно, а через адсорбированный слой молекул, которые не крекируются, а дегидрируются, передавая водород молекулам, находящимся в силовом поле катализатора. Первичным актом крекинга является разрыв наиболее слабых связей с образованием радикалов, которые сейчас же насыщаются водородом. Этим каталитический крекинг принципиально, по С. Н. Обрядчикову, отличается от термического крекинга, при котором радикалы распадаются далее до $\dot{C}H_3$ и $\dot{C}_2H_5$; последние проводят затем цепные циклы распада исходных молекул (по Ф. О. Райсу). Зависимость между содержанием Al_2O_3 в алюмосиликатных катализаторах и их активностью была подробно изучена М. В. Тамеле [18]; им установлено, что химически чистая SiO_2 при 500° совершенно не катализирует крекинг углеводородов, изомеризацию или полимеризацию их. Автором проведены опыты по крекингу изопропилбензола на бензол и пропилен при 500° над SiO_2 с разными добавками Al_2O_3. Активность катализатора $A_к$ вычислялась для 1 *г* ка-

тализатора, исходя из экспериментально найденной зависимости между объемной скоростью и глубиной превращения. Величина $A_к$ пропорциональна объемной скорости и скорости реакции, поэтому она и была принята для оценки активностей. Из табл. 28 видно, что даже незначительные добавки Al_2O_3 придают катализатору кислотный характер и активность.

ТАБЛИЦА 28

Al, вес. %	Na, вес. %	Прореагировало изопропилбензола, %	Активность $A_к$
0,001	0,03	2,0	5
0,01	0,01	39,0	35
0,05	—	63,8	57
0,066	0,001	67,3	82
0,11	0,01	87,4	167

В присутствии Na активность алюмосиликатных катализаторов резко снижается. Чистая Al_2O_3 также неактивна. Однако Al_2O_3 оказывает активирующее влияние на SiO_2, что видно из табл. 29.

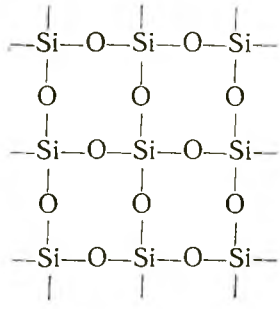
ТАБЛИЦА 29

Al_2O_3, вес. %	Удельная поверхность, $м^2/г$	$A_к$
0,001	737	0
0,064	722	68
0,17	695	121
0,55	695	190
1,08	622	204
1,88	622	223
5,47	545	226

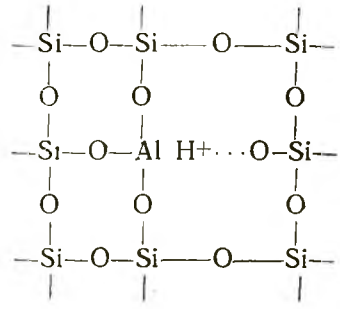
Установлено также, что повышению активности алюмосиликатных катализаторов способствуют Cl-ионы, поэтому некоторые авторы рекомендуют обрабатывать эти катализаторы газообразным HCl. Вообще между действием алюмосиликатов и безводного $AlCl_3$, широко применяемого в различных реакциях Фриделя—Крафтса, существует полная аналогия. Причина каталитической активности алюмосиликатных катализаторов не достаточно понятна, особенно если учесть, что порознь ни SiO_2, ни Al_2O_3 каталитически не активны. Алюмосиликаты являются кислыми катализаторами, содержащими 10—15% Al_2O_3 и 85—90% SiO_2.

В настоящее время принято считать, что носителями активности алюмосиликатов являются соединения $(HAlSiO_4)_x$, способные диссоциировать на ионы xH^+ и $(AlSiO_4)^-_x$. Таким образом, каталитический крекинг является цепной ионной реакцией. Вероятно, $(HAlSiO_4)_x$ активен только на поверхности катализатора, а глубинные слои алюмосиликата являются лишь носителем. Схематически структуру алюмосиликатов можно представить в виде трехмерной решетки из тетраэдрических атомов кремния, связанных через кислород (силоксанные связи). В этой решетке некоторые центральные

атомы Si заменены на атомы Al, что создает нарушения в структуре:



трехмерная решетка силиката



трехмерная решетка алюмосиликата

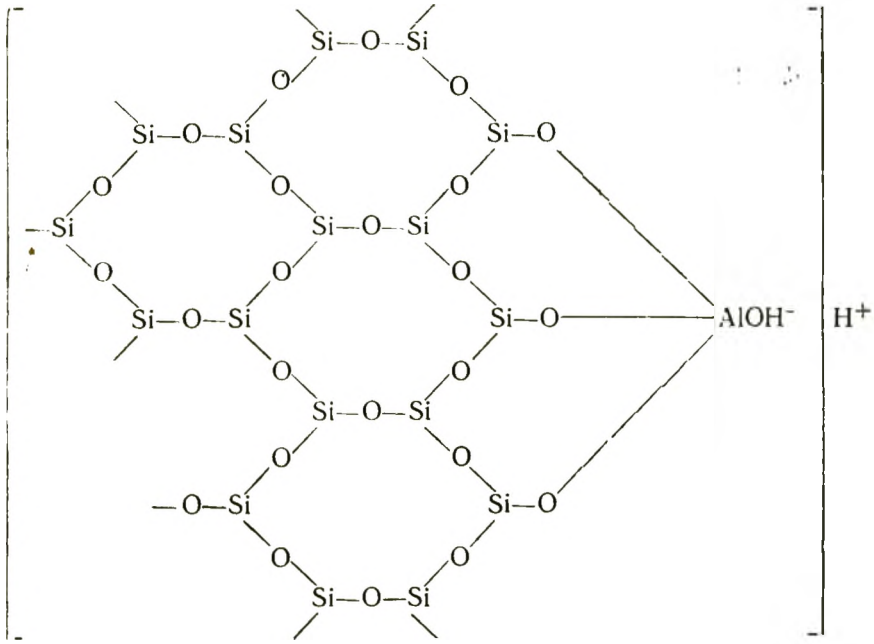
Эта структура объясняет, почему ни SiO_2, ни Al_2O_3 порознь не активны и почему алюмосиликаты обладают кислыми свойствами. Интересные взгляды о роли кислых катализаторов в превращениях углеводородов высказали Ж. Туркевич и Р. Смит [19]. Они считают, что катализатором является кислота с определенным структурным соответствием по отношению к молекуле углеводорода. Это выражается равенством некоторых межатомных расстояний. Расстояние между С—С углеводородной цепи и С—Н смежного углеродного атома должно быть равно расстоянию между двумя атомами катализатора, который может принимать или отдавать атом водорода. Для углеводородов это расстояние равно 3,54 Å (3,54 Å представляет собой сумму расстояний Н—С—С—Н, т. е. 2,5+1,0 Å), для серной и фосфорной кислот—3,45 Å, для $HAlCl_4$—3,46 Å. Кислоты CH_3COOH, CCl_2COOH, HCl этому условию не удовлетворяют, поэтому они и не являются катализаторами крекинга.

Другим необходимым условием для катализатора является обмен атомами водорода между катализатором и углеводородом. Большинство кислотных катализаторов характеризуется расстоянием 2,5 Å между атомами, связанными с водородом. Сюда же относятся и алюмосиликаты. В монтмориллоните расстояния между параллельными рядами тетраэдров Si равно 2,55 Å. В решетке силиката замена атома Si на Al снижает расстояние O—Si—O с 2,64 Å до 2,5 Å.

А. П. Баллод и К. В. Топчиева [20], критикуя взгляды Ж. Туркевича и Р. Смита, считают, что участие водорода катализатора в реакции мало убедительно и что более вероятно перераспределение водорода внутри одной или двух молекул углеводорода при участии катализатора. Они приводят достаточно вероятные схемы механизма крекинга углеводородов в результате взаимодействия их с катализатором. Молекулы расщепляются в результате перераспределения связей.

На рис. 51 показана схема каталитического крекинга *н*-гептана. При адсорбции на двух атомах катализатора, центры которых расположены на расстоянии 2,5 Å, происходит хемосорбция 4-го и 6-го атомов С, вследствие чего связи 5-го атома С с 4-м и 6-м сильно ослабляются. Для образования новых связей при крекинге необходим атом водорода, который от катализатора переходит к 4-му атому С, а от 6-го атома С—к катализатору. В результате такого обмена происходит разрыв молекулы гептана, и с катализатора десорбируются *н*-бутан и пропилен.

Оригинальны взгляды К. Г Миессерова [21] на структуру и причины действия алюмосиликатных катализаторов. Он, как и многие другие исследователи, допускает существование активного гидроксила в алюмосиликатах, но считает, что очень дискуссионным является вопрос о местоположении его. К. Г Миессеров принимает, что активность катализатора проявляется лишь на поверхности, где имеются обменные ионы Al, которые при взаимодействии с водой образуют комплексы с подвижным Н-ионом $H[Al(OH)_4]$. Эти комплексы имеют следующее строение:



Таким образом, поверхность алюмосиликата имеет структуру, на которой обменные центры являются и активными центрами и их в 3 раза меньше, чем общее число кремневых центров.

Из приведенного неполного обзора литературного материала видно, что вопрос структуры и действия алюмосиликатов еще далек от разрешения.

Процессы, протекающие при термическом крекинге, достаточно хорошо объясняются цепным механизмом Райса [13], являясь ауто-

каталитическим, механизм же каталитического крекинга совершенно иной. Его можно представить в виде ионных цепных реакций, протекающих под действием Н-ионов алюмосиликатного катализатора через промежуточное образование ионов карбония, что было предложено Б. Гринсфельдером и Р Смитом [22] и независимо от них Ч. Томасом [23].

Ион карбония имеет лишь секстет электронов и является катионом $:\ddot{C}^+$ При реакциях ион карбония получает недостающую электронную пару от другой органической молекулы и переходит

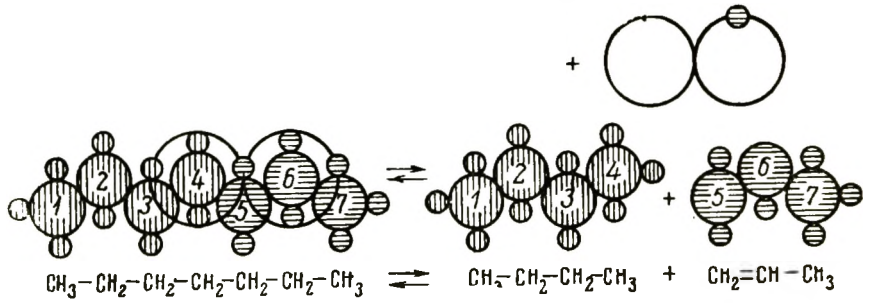


Рис. 51. Крекинг парафинов (или алкилирование парафинов олефинами).

Слева—адсорбция *н*-гептана на двух атомах катализатора. Происходит переход атомов водорода от катализатора к четвертому атому углерода, а от шестого атома углерода к катализатору. Справа—после обмена и образования новых связей десорбировался бутан и пропилен.

в нейтральное состояние (октет), а органическая молекула превращается в новый ион карбония. Ионы карбония легко образуются из олефинов по схеме:

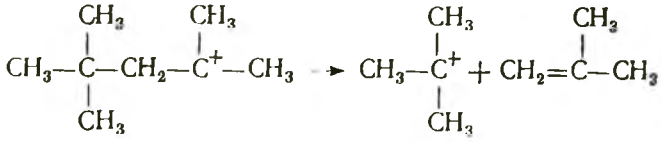
$$:\ddot{C}: \; :\ddot{C}: + H^+ \longrightarrow H:\ddot{C}:\ddot{C}^+:$$

Эти процессы подчиняются так называемому β-правилу: при заимствовании пары электронов внутри той же самой молекулы эта пара (дуплет) всегда отходит от углерода в β-положении. Относительно более устойчивы третичные ионы карбония.

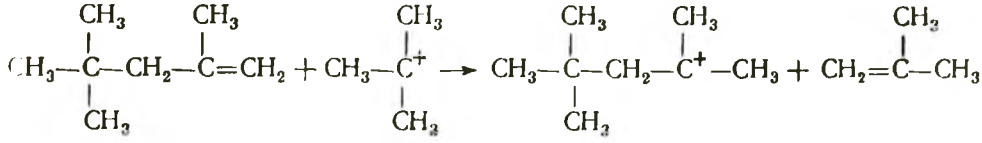
При каталитическом крекинге донором водорода является Н-ион алюмосиликата (условно алюмосиликат обозначается через H^+A^-), который с олефинами начинает цепную ионную реакцию с образованием иона карбония. Например, крекинг диизобутилена можно представить таким образом:

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2 + H^+A^- \longrightarrow CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C^+}}{-}CH_3 + A$$

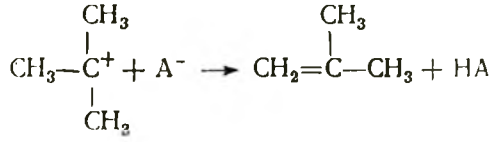
По β-правилу крекинг идет с образованием третичного иона карбония



проводящего цепные реакции далее:



Обрыв цепей происходит при встрече иона карбония с анионом алюмосиликата:



Парафины, в отличие от олефинов, с катализатором ионов карбония дать не могут; этим можно объяснить, почему олефины каталитически крекируются во много раз быстрее, чем парафины. По-видимому, при каталитическом крекинге парафинов сперва идет термическое расщепление их на низший парафин и олефин, после чего последний далее распадается по цепному ионному механизму.

Аналогичным образом можно представить через ионы карбония механизмы каталитического крекинга и других классов углеводородов.

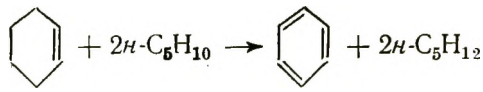
6. Каталитический крекинг углеводородов

Крекинг в присутствии алюмосиликатных катализаторов значительно отличается от термического. Был изучен крекинг индивидуальных парафинов, олефинов, нафтенов и ароматических углеводородов над катализатором $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot ZrO_2$ (86,2 : 4,3 : 9,3) при 400—600° [22].

Парафины в присутствии катализатора подвергаются крекингу значительно быстрее, чем при термическом крекинге, причем особенно легко происходит распад высокомолекулярных углеводородов. Специфичными особенностями каталитического крекинга парафинов, резко отличающими его от термического крекинга, являются: 1) тенденция к расщеплению молекул в нескольких местах, благодаря чему получаются углеводороды с низким молекулярным весом; последние, однако, состоят из трех и более атомов углерода (главным образом, пропан, пропилен, бутан, бутилены), а содержа-

ние метана и этана, преобладающих в газе термического крекинга незначительно; 2) повышенное содержание ароматических углеводородов в жидком конденсате; 3) высокое содержание изопарафинов, что является результатом полимеризации, изомеризации, гидрирования олефинов, которых при термическом крекинге образуется значительно меньше.

Олефины подвергаются каталитическому крекингу легче, чем парафины. Если каталитический распад парафинов примерно в 10 раз быстрее, чем термический, то олефины распадаются каталитически в 1000—10 000 раз быстрее, причем скорость крекинга растает с увеличением молекулярного веса. Механизм распада очень сложен и еще мало изучен, но установлено, что первичные реакции, так же как и для парафинов, идут с образованием осколков из 3—4 атомов углерода. Процесс усложняется тем, что происходит перераспределение водорода, изомеризация и циклизация. Например, *н*-амилен при крекинге образует до 25% пентанов (перераспределение водорода). Такое насыщение водородом особенно заметно, если циклоолефин является его донором:



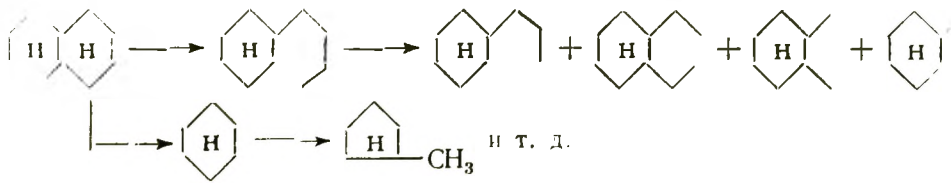
$$+ 2н\text{-}C_5H_{10} \rightarrow + 2н\text{-}C_5H_{12}$$

Реакции изомеризации протекают достаточно легко. Непрореагировавшие олефины при фракционировании отгоняются при более низкой температуре, что указывает на превращение их в разветвленные изомеры, которые при крекинге подвергаются гидрированию. Этим и объясняется образование изопарафинов. Одновременно получаются значительные количества ароматических углеводородов (характерное отличие от термического крекинга) и высокомолекулярных соединений.

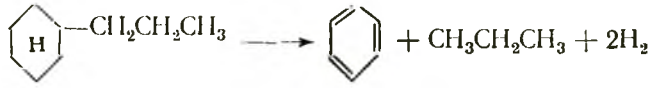
Нафтены при 500° подвергаются каталитическому крекингу примерно в 500—4000 раз быстрее, чем термическому, и скорость крекинга зависит от молекулярного веса, но не от строения нафтена. Так, например, циклогексан подвергается крекингу на 7%, а алкилированные пергидрофенантрены (абиетаны)—на 80%. Крекинг идет очень глубоко, причем распадаются и кольца и боковые алкильные цепи. По общему правилу образуются C_3- и C_4-содержащие осколки. Жидкие конденсаты имеют исключительно сложный состав, так как разрывы колец в различных местах, дегидрирование, обрывы цепей, изомеризация, полимеризация, перераспределение водорода и т. д. приводят к глубоким изменениям углеродного скелета.

Наличие кратных связей повышает скорость реакций; так, циклогексан изомеризуется в метилциклопентан на 8%, тогда как циклогексен—на 30%. Присутствие боковых углеводородных цепей силь-

но ускоряет каталитический крекинг, причем при распаде образуется много олефинов, газа и угля. Особенно много углеводородов ароматического ряда образуется при крекинге и дегидрировании конденсированных циклоалканов, расщепляющихся по всем возможным направлениям, как, например, в случае декалина:



Характерно отметить, что при крекинге нафтенов образование ароматических углеводородов связано и с образованием предельных алифатических соединений, что является результатом сопряженного дегидрогидрирования:



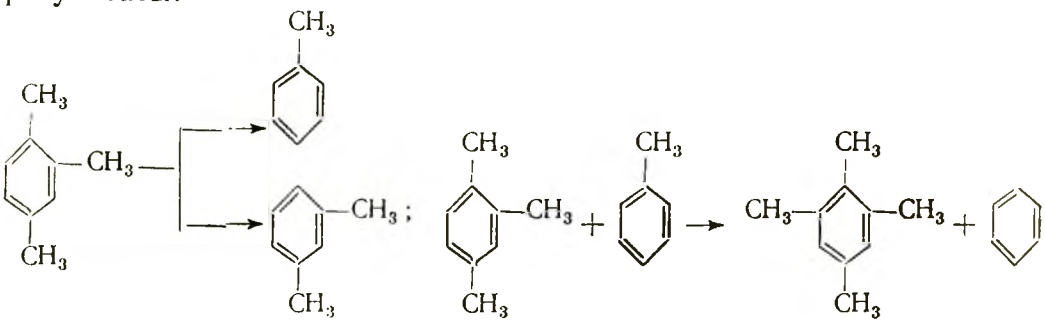
Гомологи бензола при 500° подвергаются крекингу тем легче, чем разветвленнее боковая цепь:

	Разложение, %
$C_6H_5CH_3$	1
$C_6H_5CH_2CH_3$	11
н-$C_6H_5C_3H_7$	43,5
изо-$C_6H_5C_3H_7$	83,5
перв-н-$C_6H_5C_4H_9$	13,9
втор-$C_6H_5C_4H_9$	49,2
трет-$C_6H_5C_4H_9$	80,4

В результате разложения моноалкилированных бензолов образуется бензол, а также газообразные C_3- и C_4-содержащие углеводороды.

Полиалкилированные бензолы менее активны, чем изомерные им моноалкилзамещенные, но по общему правилу легкость крекинга их растет с повышением молекулярного веса: толуол при 500° подвергается крекингу на 1%, мезитилен в тех же условиях—на 20%; и в этом случае осколки боковых цепей превращаются в C_3- и C_4-содержащие соединения. Особенностью полиалкилированных бензолов является изомеризация и перераспределение алкильных радикалов (подвижность алкильных групп, как и при реакциях с $AlCl_3$,

см. ниже). Так, например, крекинг псевдокумола дает следующие результаты:



Из *м*-ксилола в этих же условиях было получено 20% $C_6H_5CH_3$ и 16% C_9-содержащих ароматических углеводородов. Неразложенный остаток представлял собой смесь трех изомеров: 25,3% *о*-, 47,3% *м*- и 27,4% *п*-ксилола.

Как уже указывалось (стр. 306), при термическом крекинге углеводороды по их термической стабильности могут быть расположены в ряд, в котором наименее прочны парафины и наиболее устойчивы конденсированные ароматические углеводороды. При сравнении скоростей обоих типов крекинга оказывается, что применение катализаторов заметно изменяет этот ряд и при каталитическом крекинге порядок расположения углеводородов по их стабильности следующий:

олефины < ароматические углеводороды с тремя и бо́льшим числом заместителей < < нафтены < полиметилированные ароматические углеводороды < парафины < < конденсированные ароматические углеводороды

Изменение в ряду стабильности объясняет, почему термический и каталитический крекинг нефти протекает совершенно различно.

Нафтены (C_{10}—C_{18}) подвергаются каталитическому крекингу в 2—3 раза быстрее, чем парафины. Поэтому нафтенистые нефти для каталитического крекинга предпочтительнее парафинистых.

Относительные скорости каталитического крекинга во всех случаях выше скоростей термического крекинга. При 500° каталитическому крекингу подвергаются быстрее:

парафины в 6—60 раз;

нафтены в 1000 раз;

олефины более чем в 100—10 000 раз;

ароматические углеводороды более чем в 10 000 раз.

Газ после каталитического крекинга весьма постоянен по составу; он всегда содержит в значительных количествах водород и углеводороды C_3 и C_4.

Последних обычно в 2—3 раза больше, чем при термическом крекинге, но водорода меньше, так как он идет на гидрирование изомеризованных молекул. Коксообразование велико, если присут-

ствуют циклоолефины, диолефины и ненасыщенные жирно-ароматические углеводороды, например стирол.

В заключение следует отметить самые существенные особенности каталитического крекинга: 1) избирательное проведение процесса с малым количеством C_1- и C_2-содержащих осколков; 2) ясно выраженную изомеризацию углеродного скелета и кратных связей в молекулах олефинов; 3) значительное насыщение C=C-связей (особенно у изомеризованных олефинов с большим молекулярным весом); 4) большое количество ароматических и изопарафиновых углеводородов; 5) относительно бо́льшее (чем при термическом крекинге) коксообразование; 6) значительные выходы бензина (до 85%) с высоким октановым числом (84 и выше).

В табл. 30 сопоставлены данные по продуктам термического и каталитического крекинга [24].

ТАБЛИЦА 30

Углеводород	Термический крекинг	Каталитический крекинг
Парафины (*н*-гексадекан)	Главный продукт—парафины C_2 с большой примесью C_1 и C_3, много нормальных олефинов от C_3 до C_5. Мало алифатических углеводородов изостроения	Главный продукт—парафины от C_3 до C_6, мало нормальных олефинов выше C_4; алифатические углеводороды, главным образом изостроения
Нормальные олефины	Кратная связь перемещается медленно; скелетная изомеризация происходит в малой степени	Кратная связь перемещается быстро; скелетная изомеризация происходит в значительной степени
Изоолефины	Перераспределение водорода идет медленно и не избирательно для третичных изоолефинов. Крекируются примерно с такой же скоростью, как парафины	Перераспределение водорода—избирательно для третичных изоолефинов Крекируются со значительно большей скоростью, чем соответствующие парафины
Нафтены	Крекируются с меньшей скоростью, чем парафины	Крекируются быстрее или с той же скоростью, что и нормальные парафины с соответствующим числом атомов C
Алкилароматические углеводороды (с C_1—C_2)	Крекируется боковая алкильная цепь	Крекируется боковая алкильная цепь непосредственно у кольца
Алкилароматические углеводороды (с C_3 и более длинными цепями)	Крекируются с меньшей скоростью, чем парафины	Крекируются с бо́льшей скоростью, чем парафины
Парафины	При 500° образуют мало ароматических углеводородов	При 500° образуют большие количества ароматических углеводородов

7. Крекинг с хлористым алюминием

Исследования влияния галогенидов алюминия на разложение углеводородов были проведены русским химиком Г Г Густавсоном (1877 г.) [25], а превращение нефти под действием хлористого алюминия в газ, легкие и тяжелые масла было осуществлено Ш. Фриделем и Дж. Крафтсом (1877 г.). Однако потребовалось более 30 лет, прежде чем замечательное крекирующее действие хлористого алюминия было оценено и использовано в производстве.

Действие этого катализатора чрезвычайно многообразно и порой неожиданно. Он вызывает разложение, полимеризацию, изомеризацию, перераспределение водорода, миграцию радикалов и другие реакции. Крекинг углеводородов с хлористым алюминием при небольшом нагревании приводит обычно к образованию двух слоев: верхнего, состоящего из углеводородов, и нижнего, $AlCl_3$-углеводородного комплекса, который после разложения водой образует сильно ненасыщенные углеводороды, тогда как в верхнем слое последние отсутствуют.

Исследование индивидуальных парафиновых углеводородов по отношению к $AlCl_3$ показало, что $AlCl_3$ при нагревании образует низко- и высококипящие углеводороды. Нарастание нормальной цепи облегчает крекинг из-за более низкой температуры реакции. Метан при 500° стоек по отношению к $AlCl_3$, этан подвергается крекингу уже при 320° а бутан и высшие парафины—при 150—200° Присутствие HCl и следов воды (до 1%) способствует ускорению реакции; поэтому иногда прибегают к частичному разложению $AlCl_3$ добавкой воды. Полное исключение воды или хлористого водорода из системы настолько тормозит реакцию, что она начинается лишь при 200° и выше, когда в результате взаимодействия $AlCl_3$ с углеводородами происходит образование HCl. Изопарафины легче реагируют с хлористым алюминием: изогексан подвергается крекингу уже при комнатной температуре. Несмотря на это, для достижения нужной скорости крекинг с хлористым алюминием ведут вообще при 150—200° Реакция протекает исключительно сложно. Так, в результате крекинга *н*-гептана с $AlCl_3$ при 100° было получено 64,6% *н*-пентана и ниже кипящих продуктов и 24,4% различных продуктов изомеризации и полимеризации. В этих продуктах установлено присутствие 2-метилпентана, 3-метилпентана, *н*-гексана, 2,4-диметилпентана, 2,2,3-триметилбутана, 3,3-диметилпентана, 2-метилгексана и 3-метилгексана. Это служит доказательством сильно изомеризующего действия $AlCl_3$.

Олефины, образующиеся в результате крекинга с $AlCl_3$, в конечных продуктах не присутствуют, так как они полимеризуются в масла, а возможно и алкилируются низшими парафинами. Механизм разложения парафинов с $AlCl_3$ до сих пор еще не ясен; он, видимо, близок к механизму каталитического, а не термического крекинга. Это следует из того, что C_1- и C_2-содержащих осколков полу-

чается мало, но бутан образуется в значительных количествах. Было установлено, что гексадекан $C_{16}H_{34}$ при крекинге под действием $AlCl_3$ образует 3 молекулы C_4H_{10}. Эти результаты показывают, что *н*-бутан всегда получается при распаде парафинов.

На основании большого числа исследований было установлено, что $AlCl_3$ при крекинге парафинов вызывает четыре основных типа реакции:

1) крекинг с распадом на низший парафин и олефин:

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_{n-x}H_{2(n-x)+2} + C_xH_{2x}$$

2) алкилирование:

$$C_{n-x}H_{2(n-x)+2} + C_xH_{2x} \longrightarrow C_nH_{2n+2}$$

3) изомеризацию—перестройку углеродного скелета исходной молекулы в результате крекинга и алкилирования:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + CH_2{=}CH_2$$
$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow (CH_3)_3CH$$
$$(CH_3)_3CH + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow (CH_3)_3CCH_2CH_3$$

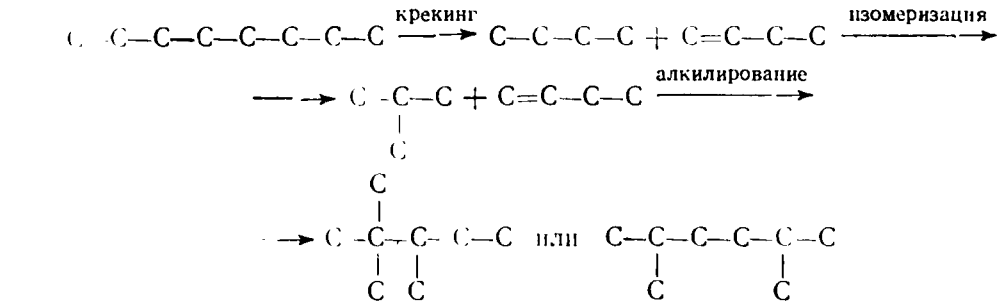
4) полимеризацию.

Процесс распада углеводородов под действием $AlCl_3$, протекающий с изомеризацией, принято называть *деструктивным алкилированием*.

Установлено, что при крекинге керосина происходят следующие реакции: 1) алкилирование парафинов олефинами, 2) алкилирование циклических углеводородов олефинами, 3) деструктивное алкилирование, 4) изомеризация, 5) внутри- и межмолекулярные дегидрирования, 6) сопряженные гидрирования.

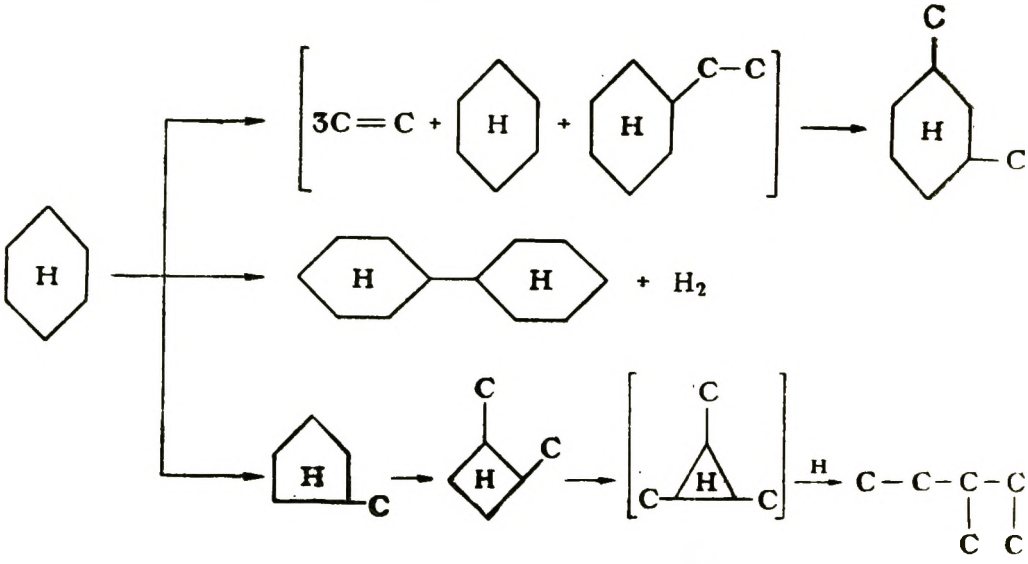
Подробный анализ полученных продуктов и сопоставление с работами ряда авторов позволили сделать заключение о механизме процесса.

Каждый парафиновый углеводород при крекинге в присутствии $AlCl_3$ образует ненасыщенные осколки, которые затем насыщаются путем алкилирования, межмолекулярного дегидрирования и сопряженных алкилирований. Поведение отдельных классов углеводородов можно представить следующими схемами:



Таким образом, образующийся при крекинге бутан изомеризуется и, реагируя с олефином, превращается в изомеризованный исходный углеводород.

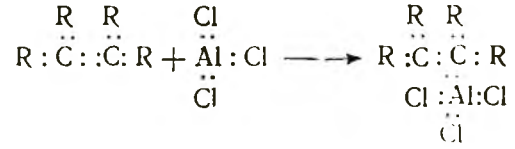
Циклопарафины при каталитическом крекинге образуют смесь углеводородов по примерной схеме:



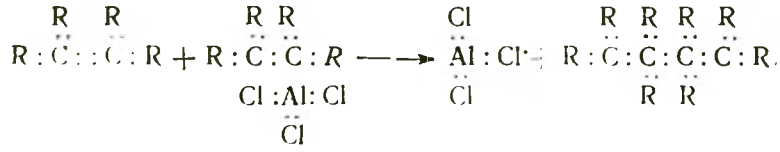
Ароматические углеводороды наиболее стойки, но и они частично распадаются по приведенным направлениям.

Отсутствие олефинов в конечном продукте крекинга объясняется исключительной легкостью взаимодействия их с хлористым алюминием. Это можно иллюстрировать простым опытом: если растворить немного олефина в инертном растворителе и взболтать с $AlCl_3$, то весь олефин количественно прореагирует с хлористым алюминием с образованием нерастворимого осадка и выделением чистого растворителя. Олефины под влиянием $AlCl_3$ полимеризуются, но последний действует «как обоюдоострый меч», так как способствует крекингу полимеров; в результате получаются лишь насыщенные углеводороды и значительное количество бутана. Г Г Густавсон считал, что олефины образуют с галогенопроизводными алюминия комплекс, например $C_4H_8 \cdot AlCl_3$, в виде красного масла. Установлено, что такие комплексы действительно образуются, но они могут иметь и более сложное строение, например $nC_4H_8 \cdot AlCl_3$, где $n = 1 \div 8$.

Легкость взаимодействия олефинов с хлористым алюминием становится еще более понятной, если учесть их ненасыщенность. Олефин обладает неподеленной электронной парой, $AlCl_3$—электронным секстетом; поэтому комплекс Густавсона в электронной интерпретации образуется следующим образом:



Молекула комплекса активирована, так как один из атомов С в нем ненасыщен (электронный секстет). Это облегчает дальнейшую полимеризацию:



Постоянное присутствие в таких полимерах электронных секстетов ведет к дальнейшей полимеризации и быстрому нарастанию молекулярного веса молекул. В результате этих превращений олефины совершенно исчезают. Скорость полимеризации стимулируется присутствием хлористого водорода, действующего каталитически:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3CH_2Cl$$

$$CH_3CH_2Cl + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HCl$$

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + CH_3CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 + HCl$$

Образующиеся углеводороды подвергаются затем крекингу, изомеризации и другим реакциям.

Одними из первых практическое осуществление крекинга в присутствии $AlCl_3$ начали проводить Н. Д. Зелинский с сотрудниками. Были проведены [26] чрезвычайно интересные исследования по крекингу отечественных керосинов и нефтей в бензины с помощью $AlCl_3$. Подвергая крекингу различные масла (вазелиновое, машинное), керосины, парафины, церезины и т. п. из различных месторождений, Н. Д. Зелинский установил, что при 100—200° из них получается 40—70% бензина, состоящего из парафиновых углеводородов и нафтенов с примесью ароматических углеводородов. Ему удалось доказать, что при этом процессе получаются бензины, имеющие высокое октановое число.

Крекинг с хлористым алюминием осуществлен в производственном масштабе. Крекируемое сырье нагревают с 5—10% $AlCl_3$ при 260—280° в результате чего образуется до 70% бензина; при этом до 20% сырья превращается в кокс, 10%—в газ, что является недостатком процесса. Характерная особенность такого бензина—полное отсутствие в нем олефинов. Он состоит лишь из парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов. Например, из сураханской нефти при крекинге с $AlCl_3$ было получено 78% бензина с содержанием главным образом нафтенов и парафинов с примесью ароматических углеводородов. Такой бензин перегоняется полностью до 170°, имеет октановое число 77—80 и выше и хорошо воспримчив к ТЭС. Однако ряд неудобств и трудностей, связанных с примене-

нием самого $AlCl_3$ в производственных масштабах, препятствовали широкому развитию этого процесса.

Многочисленные работы различных исследователей показывают, что галогенопроизводные других металлов также способны каталитически проводить реакции, уступая, однако, в активности $AlCl_3$.

Изучение галогенидов различных металлов в качестве катализаторов для реакций Фриделя—Крафтса и кинетики этих реакций было проведено Б. Н. Меншуткиным [27]. Он нашел, что из ряда $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $SbCl_3$, $ZnCl_2$ и $ZnBr_2$ наиболее активны галогениды алюминия.

По активности для реакций этого типа различные галогениды могут быть расположены в следующий ряд:

$$AlCl_3 > FeCl_3 > ZnCl_2 > SnCl_4 > TiCl_4 \text{ или } ZrCl_4$$

Чрезвычайно активным крекирующим, изомеризующим и полимеризующим катализатором оказался фтористый водород, находящий все более широкое применение.

8. Теории каталитического происхождения нефтей

В заключение этого раздела необходимо отметить роль катализа в генезисе нефтей. Интересные работы провели Н. Д. Зелинский с сотрудниками по выяснению механизма образования нефтей [28]. Ими было установлено, что самые разнообразные органические соединения в результате обработки их $AlCl_3$ превращаются в углеводородные смеси, аналогичные по составу природной нефти. Состав «искусственной нефти» зависит от исходного вещества. Холестерин давал масло, богатое содержанием углеводородов с шестичленными циклами. Предельные жирные карбоновые кислоты—пальмитиновая и стеариновая—образовали много твердых парафинов; непредельная олеиновая кислота, наоборот, превратилась в очень сложную жидкую смесь предельных и непредельных, линейных и циклических углеводородов. Природные каучуки дали смесь парафиновых и циклогексановых углеводородов, пчелиный воск—жидкие и твердые алифатические углеводороды, канифоль—смесь углеводородов с преобладанием ароматических. Эти исследования подтверждают правильность теории органического образования нефти.

В ряде работ А. В. Фрост с сотрудниками [29] показали, что различные алюмосиликаты и глины при нагревании действуют на органические соединения так же, как и хлористый алюминий, но менее энергично. Например, при 200° и ниже алюмосиликаты катализируют дегидратации спиртов, полимеризации, изомеризации, алкилирование, диспропорционирование водорода, декарбоксилирование кислот. Касторовое масло, олеиновая кислота и другие вещества дают нефтеобразные масла. Высокомолекулярные органические соединения при нагревании с алюмосиликатами образуют

сложные углеводородные смеси. Клетчатка с глиной и щелочами при 200° образует смесь из углеводородов, спиртов и кетонов, а при 200° и 100 *ат* превращается в смесь парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов.

Для таких процессов пригодны природные глины—каолины, монтмориллонитовые глины, а также богатые кремнекислотой бокситы и богатые глиноземом кизельгуры (после кислотной активации). Все эти соединения являются природными катализаторами, очень распространенными в литосфере, особенно монтмориллонит. А. В. Фрост на основании этого сделал вывод, что в природных условиях остатки погибших животных и растений смешиваются с глиной, разлагаются и подвергаются брожению. Под кровлей глинистых осадков в результате экзотермических бактериальных процессов разогрев может достигать 100—150° кровля создает достаточное давление, т. е. имеются все условия, необходимые для каталитического нефтеобразования. Меньшая активность глин, по сравнению с $AlCl_3$, заменяется фактором времени. В случае больших скоплений органических остатков таким путем каталитически образуются нефтяные месторождения.

В настоящее время широко распространена и пользуется общим вниманием *сапропелевая теория* образования нефти. Согласно этой теории, сапропель—органическое сложное вещество, образованное из остатков микроорганизмов,—отлагается в водных бассейнах и постепенно, под влиянием физико-химических и биохимических факторов, подвергается анаэробному окислению, декарбоксилированию, дегидрированию с образованием CO_2 и H_2O, благодаря чему возрастает процентное содержание водорода и углерода. В результате таких медленных превращений образуется *кероген*—твердое сложное органическое вещество, которое может дать нефть. Таким образом, кероген является веществом, переходным между сапропелями и нефтями.

А. Ф. Добрянский [30] предложил новую и очень оригинальную теорию образования и превращения нефти в природе. Различие в составе сапропелей ничтожно по сравнению с разнообразием нефтей; поэтому А. Ф. Добрянский считает, что это разнообразие зависит не от различия в источниках происхождения нефтей, как предполагали все прежние исследователи, а от условий превращения «первичной нефти» с единым составом и физико-химическими свойствами. Эта «первичная нефть» под влиянием температуры, каталитических воздействий, геологической и геохимической обстановки подвергается дальнейшим превращениям, в результате чего и образуются различные нефти. Эти превращения необратимы и сводятся к перераспределению водорода и энергии под каталитическим влиянием природных алюмосиликатов, глин и подобных минералов при участии энергии земных недр.

При постепенных превращениях нефтей сложные полициклические соединения первичной нефти постепенно переходят в нафте-

ны, ароматические и парафиновые углеводороды. Источником водорода при реакциях его диспропорционирования является дегидрирование нафтенов, полинафтенов и аналогичных соединений. Само диспропорционирование происходит путем сложных реакций необратимого катализа, сопряженного гидрирования и т. д. Конечным этапом таких каталитических превращений нефтей является метан и углерод в его разнообразных модификациях, а также высокоуглеродистые минералы.

Таким образом, динамика превращений нефти сводится к образованию предельно богатых водородом парафинов и предельно бедных им углеродистых минералов. Состав нефти определяет ее возраст: наиболее древними нефтями являются парафинистые с сопутствующими им месторождениями метана. Практическими индикаторами превращений нефти являются: повышенное содержание легких фракций бензинов, состоящих из парафинов с нормальной цепью, пониженное содержание кислородных и азотистых соединений. Экспериментально показано, что превращения углеводородов, происходящие в природе в течение длительных эпох, и связанные с ними реакции диспропорционирования водорода осуществляются в лабораторных условиях под действием хлористого алюминия или алюмосиликатных катализаторов, что делает теорию Добрянского вполне вероятной и правдоподобной.

По теории Добрянского состав нефти не считается чем-то неизменным, как принималось исследователями ранее, но учитывается постоянная изменяемость, непрерывное превращение нефти в природе. Кроме того, нефть не рассматривается оторванно от условий образования и залегания, по возможности учитывается и окружающая ее природная обстановка, что позволяет подойти к разрешению задачи гораздо глубже и дать новую основу для классификации нефтей.

* * *

В заключение следует указать, что крекинг над алюмосиликатными катализаторами является первым по значимости из всех каталитических процессов в органической химии. По данным Р Хенсфорда [31], в США в 1945 г. получали около 30 млн. *т* каталитического бензина. В дальнейшем каталитический крекинг (усовершенствование термофорного и флюидного процессов и возможное создание новых типов и вариантов) будет все более развиваться.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Литературное наследство, т. 1, 1938, стр. 25.

2. А. А. Летний, Известия СПб. практического технологического института, вып. 4, 79 (1878); ЖРФХО, **10** 237 (1878); Вег., **11**, 1210 (1878); В. В. Данилевский. Русская техника, Лениздат, 1947, стр. 238.

3. В. М. Рагозин, Записки Русского технического общества, **2**, 190 (1890).

4. В. Г Шухов, С. Гаврилов, Привилегия № 12926 (1891); Сб Из истории отечественной техники под ред. В. В. Данилевского, Лениздат, 1950, стр. 243.

5. Н. Д. Зелинский, Б. А. Щербак, ЖРФХО, **47**, 1807 (1915).
6. Л. Г. Гурвич, ЖРФХО, **47**, 823 (1915).
7. A. Sacchanen, Convertion of petroleum, N. Y., 1940.
8. С. Н. Обрядчиков, Механизм и химизм каталитического крекинга, Гостоптехиздат, 1946.
9. П. П. Борисов, М. В. Гавердовская, Нефт. хоз., № 10 (1937).
10. Д. М. Рудковский, Е. К. Серебрякова, А. В. Фрост, ДАН СССР, **13**, 329 (1936); ЖОХ, **7**, 122 (1937).
11. А. В. Фрост, ЖФХ, **14**, 1313 (1940).
12. Я. М. Паушкин, ЖОХ, **6**, 1132 (1936).
13. Ф. О. Райс, К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, Химтеорет, 1937.
14. В. И. Вернадский, Очерки геохимии, Гостоптехиздат, 1934.
15. Б. А. Казанский, М. М. Розенгарт, ЖОХ, **13**, 304 (1943).
16. К. В. Топчиева, М. Г. Панченков, Вестник МГУ, **11**, 133 (1948).
17. Г. Д. Любарский, М. П. Козин, Проблемы кинетики и катализа, **VI**, 279 (1949).
18. М. В. Тамеле, Химия и химическая технология, **3**, 9, 124 (1952).
19. J. Turkewitch, R. Smith, J. Chem. Phys., **16**, 467 (1948).
20. А. П. Баллод, К. В. Топчиева, Усп. хим., **XX**, 161 (1951).
21. К. Г. Миессеров, Усп. хим., **XXII**, 279 (1953).
22. B. Greensfelder, R. Smith, J. Chem. Phys., **37**, 514 (1945).
23. Ch. Thomas, Ind. Eng. Chem., **41**, 2564 (1949).
24. А. Облад, Т. Милликен, Г. Миллс, Сб. Катализ в органической химии, ИЛ, 1953, стр. 234.
25. Г. Г. Густавсон, ЖРФХО, **16**, 244 (1884).
26. Н. Д. Зелинский, Технико-экономический вестник, **2**, 2, 193 (1922); Б. А. Казанский, А. Н. Несмеянов, А. Ф. Платэ, Усп. хим., **XX**, 18 (1951).
27. Б. Н. Меншуткин, Известия Политехнического института, **22**, 443 (1914).
28. Н. Д. Зелинский, Избранные труды, т. I, Изд. АН СССР, 1940, стр. 611.
29. А. В. Фрост и др., Усп. хим., **XIV**, 501 (1945); ДАН СССР, **37**, 255 (1942).
30. А. Ф. Добрянский, Геохимия нефти, Гостоптехиздат, 1948.
31. R. Hansford, C. Myers, A. Sacchanen, Ind. Eng. Chem., **37**, 671 (1945).

ГЛАВА VI

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

Способность водорода присоединяться по месту кратных углеродных связей известна уже давно. Еще в середине XIX в. М. Фарадей, проведя реакцию взаимодействия водорода с этиленом над платиной, осуществил превращение этилена в этан. Однако долгое время разрозненные наблюдения отдельных авторов казались лишенными интереса. Лишь после того, как было открыто замечательное свойство некоторых восстановленных металлов, например никеля, кобальта, меди [1], способствовать гидрированию, т. е. насыщению водородом алифатических и ароматических кратных связей, каталитическое гидрирование начало быстро развиваться. В настоящее время им широко пользуются в исследовательской работе для изучения числа и характера насыщенных связей, определения строения неизвестных соединений, например природных веществ. Внедрение гидрирования в технику явилось стимулом для грандиозного развития процессов деструктивного гидрирования, синтезов из окислов углерода, облагораживания топлива и многочисленных реакций восстановления.

Огромное разнообразие каталитических реакций с водородом классифицируют следующим образом.

А. Каталитическое гидрирование или присоединение водорода по месту кратных связей (C=C, C≡C, C=C—C=C, C—C-ароматических, N=N, N=C, C≡N и т. д.). Изменяя количество водорода или условия реакции, можно получать частично или полностью насыщенные водородом соединения.

Б. Каталитическое восстановление—присоединение водорода к кислородсодержащим группам без вытеснения кислорода (восстановление без выделения воды) или с вытеснением кислорода (восстановление с выделением воды). Сюда относится восстановление альдегидов, кетонов, карбоксильной группы в спиртовую и метильную, а также NO_2, NO или NHOH в NH_2 и т. д.

В. Деструктивное гидрирование (гидрогенолиз)—крекинг в присутствии водорода, причем получающиеся осколки молекул присоединяют водород, образуя насыщенные соединения меньшего молекулярного веса.

А. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

Присоединение водорода по месту двойных и тройных связей возможно лишь в присутствии некоторых металлов или окислов, которые активируют его или переводят в атомарное состояние,— в молекулярном состоянии водород неактивен. Глубина и направление гидрирования зависят от характера катализатора, метода приготовления его и условий проведения процесса. В зависимости от этого можно из одного и того же вещества получать продукты различной степени насыщения (*избирательное гидрирование*).

1. Катализаторы

Катализаторы для гидрирования можно распределить на две группы: 1) металлы и 2) окислы. К первой группе относятся в первую очередь мелкодиспергированные металлы VIII группы периодической системы—Ni, Co, Pt, Pd и другие элементы платиновой группы, а также Cu. Из катализаторов для гидрирования наиболее часто применяют Ni, который иногда более активен, чем Pt или Pd (Ni Ренея). Для получения катализаторов пользуются методами, описанными выше (стр. 50): обжигом нитратов или солей органических карбоновых кислот, осаждением щелочами из растворов солей, обработкой сплавов, получением в коллоидном состоянии.

Окислы, полученные осаждением или обжигом, восстанавливают до металла водородом в реакционной трубке или в реакторах, причем температуру варьируют для разных металлов: обычно никель из окиси получают при 350° но в некоторых случаях восстановление ведут и при 450° кобальт—при 400° железо—при 350—400°, медь—при 180—250° и т. д. Температуры восстановления выше оптимальных оказывают отрицательное действие, так как поверхность катализаторов оплавляется, и активность соответственно падает.

Применение катализаторов на носителях повышает их устойчивость и сопротивляемость контактным ядам. Носителями для катализаторов являются: активированный уголь, асбест, пемза, кизельгур, каолин, шамот и т. д. Катализаторы платиновой группы осаждают часто на активированный уголь, асбест, окись магния, сульфат бария.

Получение никелевого катализатора [2]. 58 *г* $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в 80 *мл* дистиллированной воды и растирают в ступке в течение 1 часа с 50 *г* кизельгура (обработанного азотной кислотой), пока смесь не станет гомогенной и не будет иметь консистенции пасты. Затем смесь медленно добавляют к раствору 34 *г* $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ в 200 *мл* воды, осадок отсасывают, дважды промы-

вают водой порциями по 100 *мл* и сушат при 110°. Перед применением катализатор восстанавливают в течение 1 часа при 450° в токе водорода (10—15 *мл/мин*).

Получение никеля по Ренею. Имеется несколько вариантов получения этого катализатора. По данным Р. Поля и Г Хилли [3] расплавляют 400 *г* алюминия и нагревают до 1400°, после чего постепенно прибавляют 300 *г* никеля в виде кубиков. При этом температура повышается до 1500°

После охлаждения сплав измельчают в тонкий порошок и выщелачивают алюминий. Для этого 215 *г* сплава в виде тонкого порошка вносят небольшими порциями в 1 *л* 25% раствора NaOH при наружном охлаждении. В результате повышения температуры и выделения водорода в процессе реакции происходит вспенивание и разбрасывание жидкости. После внесения всего сплава смесь нагревают до 90—100° и поддерживают эту температуру до полного выделения водорода. Затем осадок декантируют и несколько раз промывают водой до полной нейтральной реакции промывных вод на фенолфталеин. Катализатор хранят небольшими порциями под спиртом в налитых доверху склянках.

По другому варианту [4] 300 *г* тонкорастертого сплава никеля с алюминием (1 : 1) медленно добавляют в течение 2—3 час. при охлаждении льдом к находящемуся в большом стакане раствору 300 *г* NaOH в 1,2 *л* воды. Полученную смесь выдерживают 4 часа, периодически размешивая, затем добавляют 400 *мл* 19% раствора NaOH и нагревают 3 часа при 115—120° до полного прекращения выделения водорода. После этого разбавляют водой до 3 *л*, сливают раствор с осадка, шесть раз декантируют водой, затем переносят осадок на фильтр и промывают его до нейтральной реакции на лакмус. В заключение трижды промывают 95% спиртом и хранят под ним в склянках с притертыми пробками. Недавно появилось сообщение об очень активном катализаторе—*бориде никеля* [5].

Борид никеля отличается тем, что он не магнитен, не пирофорен, очень долгое время сохраняет активность и хорошо активируется 2% добавками Cr, Mo и других металлов.

Получение борида никеля. 27 *мл* 10% водного раствора борида натрия приливают в течение 20 мин. при размешивании к 121 *мл* 5% водного раствора хлорида никеля (эквивалентно 1,5 *г* металлического Ni). При этом выделяется водород, появляется обильный черный осадок, причем температура может подняться до 40° После полного осаждения никель отфильтровывают, промывают водой без доступа воздуха и хранят в абсолютном спирте. Катализатор не пирофорен, но хранение под спиртом необходимо потому, что на воздухе катализатор быстро дезактивируется.

Очень активный никелевый катализатор получается при разложении формиата никеля:

$$(HCOO)_2Ni \longrightarrow Ni + H_2O + CO + CO_2$$

Разработана рецептура получения очень активных форм никеля, исходя из формиата. Так, например [6], при разложении формиата никеля в парафиновом масле при 245—255° в течение 4 час., после экстракции спиртом и петролейным эфиром, получается непирофорный никель, более активный, чем никель Ренея, и очень стабильный. Есть указание, что с этим катализатором лучше работать в кислой среде, так как в щелочной среде активность его низка.

Каталитические реакции с боридом никеля ведутся также в спирте (1,5 *г* катализатора в 20 *мл* абсолютного спирта). Добавки активаторов или 0,5 *мл* 40% раствора NaOH сильно активируют этот катализатор, придавая ему активность, бо́льшую, чем у никеля Ренея.

Катализаторы платиновой группы применяют в виде металлов или окислов. Очень активны и наиболее часто применимы PtO_2 и PdO_2.

Получение платиновой черни [7]. 80 *мл* раствора H_2PtCl_6, содержащего 20 *г* платины и небольшой избыток HCl, смешивают с 150 *мл* 33% формалина, охлаждают до —10° и по каплям при размешивании вводят 420 *г* 50% KOH при температуре не выше 6° Выпавшую платиновую чернь после получасового нагревания с размешиванием при 55—60° промывают декантацией водой до исчезновения реакции на Cl-ионы, переносят на фильтр, заботясь о том, чтобы осадок был покрыт водой, затем отсасывают, быстро отжимают между листами фильтровальной бумаги и сохраняют в вакуум-эксикаторе. Препарат следует хранить в атмосфере углекислого газа. Перед гидрированием необходима активация катализатора воздухом или кислородом.

Получение двуокиси платины по В. Адамсу [8]. К раствору H_2PtCl_6, содержащему 0,9 *г* Pt в 5 *мл* воды, добавляют 20 *г* $NaNO_3$, смесь осторожно нагревают при размешивании до удаления воды, затем повышают температуру до плавления смеси, после чего в течение 5—15 мин. нагревают при 300—320° до прекращения выделения бурых окислов азота. Полученный коричневый осадок промывают на фильтре до полного отсутствия ионов Cl' в фильтрате.

Получение коллоидальной платины по К. Паалю [10]. 1 *г* лизальбиновокислого натрия растворяют в 30 *мл* воды, нейтрализуют раствором NaOH, добавляют 2 *г* H_2PtCl_6, растворенной в небольшом количестве воды, после чего прибавляют гидразингидрат в количестве, несколько большем теоретического. После прекращения выделения пены оставляют на 5 час. отстояться, затем очищают диализом, досуха выпаривают на водяной бане и сушат в эксикаторе. Полученные чешуйки медленно растворяются в холодной и легко в горячей воде, к которой прибавлена капля раствора NaOH. Такой препарат содержит 50% Pt и 3,5% Na. Из 0,5 *г* протальбината и 2 *г* H_2PtCl_6 можно получить препарат, содержащий 80% Pt.

Получение коллоидальной платины по А. Скита [11]. Раствор 1 *г* K_2PtCl_6, 1 *г* гуммиарабика и 1 *г* Na_2CO_3 в 100 *г* воды непрерывно

размешивают в течение 5 мин., после чего очищают диализом, концентрируют и выпаривают досуха на водяной бане, затем сушат в вакууме. Полученный препарат растворяют в воде в присутствии следов щелочи, раствор встряхивают в атмосфере водорода до образования коллоидальной платины, которую затем высушивают.

Было найдено, что активации платиновых катализаторов воздухом можно избежать, если добавить к ним $FeCl_2$ (0,5 *мг* на 0,23 *г* Pt).

Получение палладиевой черни [9]. 100—150 *мл* слегка подкисленного раствора $PdCl_2$, содержащего 4,25 *г* Pd, смешивают с 50 *мл* 33% формалина, охлаждают до 10° и в течение 10 мин. добавляют при размешивании 100 *г* 50% KOH при температуре не выше 3°. Затем смесь нагревают 15 мин. при 50°, отчего коричневая жидкость обесцвечивается. Осадок палладиевой черни обрабатывают далее, как при получении платиновой черни.

Можно Pt или Pd получать из их хлоридов прямым действием водорода в нейтральных растворителях, таких, как циклогексан или декалин, с последующей добавкой Na_2CO_3 для нейтрализации HCl. Метод, однако, капризен, и катализаторы получаются не всегда активными.

В последние годы широко вошли в практику так называемые *хромитные катализаторы* общей формулы $MeCr_2O_4$, где Me=Cu, Zn, Mn и т. д. Наиболее часто применяют хромит меди. Последний можно получать различно, даже простым смешением CuO с Cr_2O_3, но наиболее активный катализатор получается при термическом разложении медно-аммонийной соли хромовой кислоты.

Получение хромита меди по Г. Адкинсу [12]. 900 *мл* раствора, содержащего 260 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и 31 *г* $Ba(NO_3)_2$, нагревают до 80° и вливают в 900 *мл* раствора (при 25°), содержащего 151 *г* $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и 225 *мл* 28% раствора аммиака. Образующийся осадок отфильтровывают и отсасывают на воронке Бюхнера, затем осадок снимают с фильтра, сушат в сушильном шкафу (12 час. при 75—80°) и размельчают.

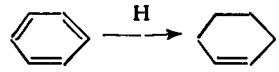
Термическое разложение проводят в три приема в большой фарфоровой чашке диаметром 15 *см* нагреванием на пламени горелки. Во время реакции порошок непрерывно перемешивают шпателем, регулируя нагревание так, чтобы выделение газа не было слишком бурным. Это достигается нагреванием чашки только с одной стороны и ускорением перемешивания. Разложение распространяется по всей массе вещества с постепенным изменением цвета от оранжевого через коричневый в черный. После почернения массы и прекращения выделения газа нагревание прекращают. Все порции порошка соединяют вместе и в течение 30 мин. перемешивают с 600 *мл* разбавленной уксусной кислоты, после этого отфильтровывают, подвергают шестикратному промыванию водой (по 100 *мл*), сушат 12 час. при 125° и размельчают в порошок, который не подвергается действию влаги воздуха. Выход катализатора 170 *г*.

Добавление соли бария, по мнению авторов, повышает устойчивость катализатора к восстановлению в неактивную красную форму и к отравлению сернистыми соединениями. Хромитные катализаторы очень мелко дисперсны и отличаются тонкой избирательностью. Гидрирование и восстановление проводят с ними под повышенными давлениями.

Имеются и другие аналогичные катализаторы [13]. Интерес представляет цинк-хромитный катализатор, который восстанавливает в непредельных кислотах COOH-группу, но не затрагивает кратных C=C-связей.

Катализаторы типа окиси молибдена или вольфрама характерны тем, что рабочая температура их лежит в интервале 400—500° и что они не только не отравляются серой, но последняя даже активирует их. MoS_2 или WS_3 получают чаще всего действием H_2S или CS_2 на сульфиды указанных металлов. Эти катализаторы применяют для гидрирования под давлением серосодержащих нефтей, смол и т. д.

Кроме указанных катализаторов, для целей восстановления применяют иногда Au, Ag, Pb, Sn и Tl. Найдено также, что Cs гидрирует при комнатной температуре этилен в этан и CO из водяного газа в метан. М. С. Платонов с сотрудниками [14] установили, что Re при 250° восстанавливает нитробензол до анилина. Б. А. Казанский [15] нашел, что аммиакат кальция гидрирует бензол до циклогексена по схеме:



Реакции гидрирования сильно экзотермичны, поэтому при проведении их в производственных условиях следует учитывать теплоотвод, чтобы не произошло перегревания катализатора. Наиболее систематические исследования по определению теплот гидрирования провели В. А. Кистяковский с сотрудниками [16]; их данные приведены в табл. 31.

ТАБЛИЦА 3

Соединения	Q, *кал/г-мол*	Соединения	Q, *кал/г-мол*
Этилен	32824	Тетраметилэтилен	26663
Пропилен	30115	Аллен ($+2H_2$)	71280
н-Бутилен	30341	Бутадиен-1,3 ($+2H_2$)	57067
н-Гептилен	30137	Пентадиен-1,4 ($+2H_2$)	60790
Изоамилен	28491	Гексадиен-1,3 ($+2H_2$)	60525
Изогексилен	27997	Циклогексадиен-1,3 ($+2H_2$)	55367
Циклогексен	28592	Бензол ($+3H_2$)	49802
Триметилэтилен	26920		

Примечание. Q выражено в *кал/г-мол* ±10—100 *кал/г-мол* при 82°.

2. Методы гидрирования

Принципиально процесс гидрирования очень прост и заключается чаще всего в пропускании смеси паров вещества с водородом через нагретый катализатор (*гидрирование в паровой фазе*) или в обработке водородом вещества (часто в присутствии растворителя) с суспендированным в нем катализатором (*гидрирование в жидкой фазе*).

Первые систематические исследования по гетерогенному каталитическому гидрированию и восстановлению, а также разработку

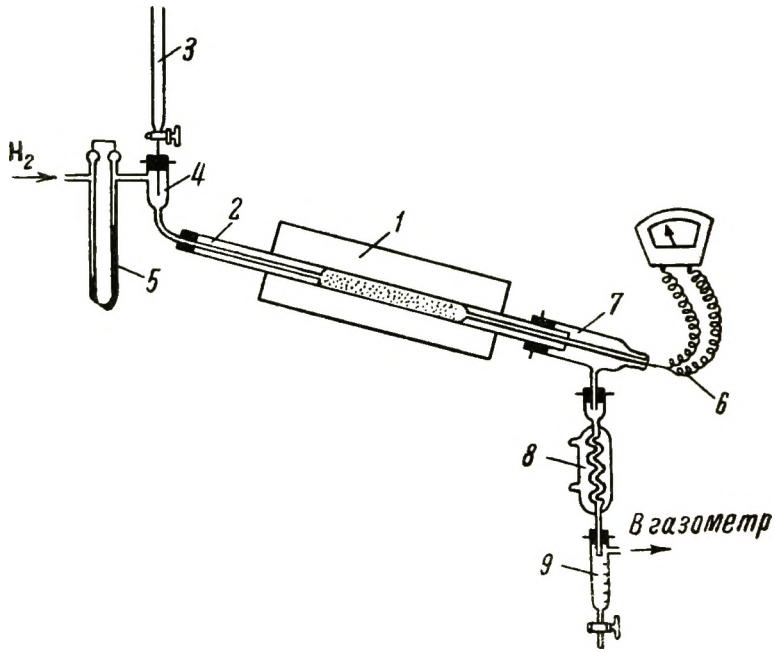


Рис. 52. Установка для гидрирования при нормальном давлении:

1—электрическая печь; *2*—реакционная трубка; *3*—бюретка; *4*, *7*—насадки; *5*—реометр; *6*—термопара; *8*—водяной холодильник; *9*—приемник.

методики процесса провел М. М. Зайцев в 1871—1872 гг. [17]. Все описываемые ниже методы гидрирования при нормальном давлении являются лишь дальнейшим усовершенствованием метода Зайцева.

Необходимыми условиями для успешной работы являются: чистота катализатора, а также реагентов, растворителя и водорода, отсутствие антикатализаторов и соблюдение режима, оптимального для данного катализатора. Гидрирование можно вести при нормальном, повышенном, высоком или пониженном давлении. Для очень малых количеств веществ разработаны методы микрогидрирования.

Гидрирование при нормальном давлении. Лабораторная аппаратура, разработанная для метода Сабатье—Сандерана [18], позволяет часто почти без изменений применять ее и в настоящее время. Схема такой лабораторной установки приведена на рис. 52. В электрическую печь *1*, температура которой регулируется реостатами и терморегулятором (на рисунке не изображены), помещена реакционная трубка *2* с катализатором. Для гидрирования вещество с определенной скоростью подается из бюретки *3* через насадку *4*, куда поступает и водород, измеряемый реометром *5*. Температура регистрируется термопарой *6*, введенной в стеклянном или фарфоровом кармане в зону катализатора. Получаемые продукты реакции через насадку *7* поступают в водяной холодильник *8*, а оттуда— в градуированный приемник *9*. Остаточный водород и газообразные продукты можно собирать в газометр.

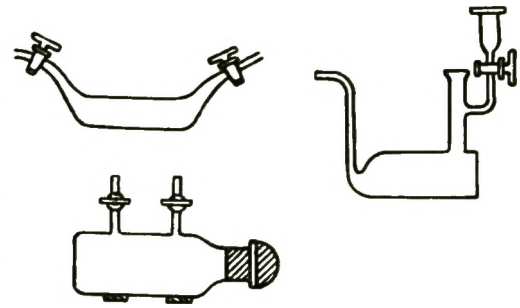


Рис. 53. Сосуды для гидрирования.

Имеется очень много вариантов этого метода. В тех случаях, когда гидрированию подвергают твердое вещество, его растворяют в инертном растворителе или предварительно расплавляют. При описываемом методе гидрирования необходимо, чтобы все вещества были в паровой фазе, так как капельно-жидкие вещества быстро дезактивируют контакты. Аппаратура должна быть абсолютно герметична, что проверяется перед каждым опытом. Попадание в систему воздуха недопустимо, так как восстановленные катализаторы очень легко окисляются и теряют активность. Охлаждение аппарата после опыта и хранение катализатора проводят в атмосфере водорода или азота. Восстановление катализатора перед серией опытов производится в самой реакционной трубке.

С. А. Фокин [19] впервые применил Pt-чернь для гидрирования олеиновой кислоты в стеариновую; этот способ получил затем в работах Р. Вилльштеттера дальнейшее развитие [20]. Гидрирование проводится на холоду или при небольшом нагревании (до 50—70°) в специальных сосудах (рис. 53). Для реакции берут 5—10 *г* вещества, растворенного в спирте, уксусной кислоте или ином растворителе, 0,1—0,2 *г* Pt-черни и при встряхивании через сосуд пропускают ток чистого водорода из бюретки. (Существует много вариантов реакционных сосудов и установок, на которых мы не останавливаемся.)

В качестве катализаторов, кроме Pt-черни, применяют PtO_2, Pt-катализатор на $BaSO_4$, на $CaCO_3$, на активированном угле, Pd-катализатор на угле и т. д.

При гидрировании по методу Вилльштеттера быстро наступает утомление катализатора, который, однако, легко регенерируется

при пропускании через него воздуха (стр. 425). По этому методу хорошо гидрируются двойные связи в алифатических, алициклических и гетероциклических соединениях, боковые кратные связи ароматических соединений. Гидрирование ароматических связей протекает лишь в ледяной уксусной кислоте, причем катализатор надо часто регенерировать.

Для гидрирования ароматических соединений метод Фокина—Вильштеттера применяют редко, но зато его широко используют для гидрирования различных других ненасыщенных соединений. Он дает возможность проводить гидрирование с учетом затраченного водорода (*титрование водородом*) и, в случае наличия нескольких кратных связей, останавливать реакцию на промежуточных стадиях. Этот метод незаменим при точных работах, связанных с исследованием ненасыщенности сложных природных соединений, кинетикой гидрирования в зависимости от строения молекул и характера заместителей и т. д.

К. Пааль и А. Скита [21], независимо друг от друга, применили для гидрирования коллоидную платину или палладий в присутствии защитных коллоидов. В качестве последних К. Пааль использовал смесь растворимых в воде высокомолекулярных лизальбиновой и протальбиновой кислот, получаемых из куриного белка. А. Скита для этой же цели применил растворы природного гуммиарабика (аравийской камеди). Защитные коллоиды препятствуют коагуляции коллоидных катализаторов даже при нагревании или кипячении с ледяной уксусной кислотой. Так как большинство органических соединений в воде не растворимо, разработаны способы приготовления *органозолей* платины или палладия в холестерине, ланолине. Защитными коллоидами могут также служить глютин, желатин или декстрин.

Гидрирование проводят почти так же, как по предыдущему методу. Растворителями служат вода, амилацетат, спирт, уксусная кислота и т. д.; к раствору добавляют коллоидный раствор платины (0,5—1%) или палладия (1—2%), затем пропускают водород при непрерывном встряхивании реакционного сосуда. По этому методу гидрируют те же вещества, что и по методу Фокина, но в отличие от последнего гидрирование можно вести под небольшим давлением (2—3 *ат*), что значительно ускоряет процесс [22]. Однако, несмотря на это, данный метод применяют довольно редко.

Гидрирование под давлением. Процесс присоединения водорода к кратным связям протекает с уменьшением объема, поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье повышенное давление должно действовать благоприятно. Еще в прошлом столетии для некоторых реакций применяли автоклавы (на 5—10 *ат*), в настоящее же время разработана аппаратура для проведения реакций при повышенных и высоких давлениях. Автоклав высокого давления лабораторного типа был впервые разработан В. Н. Ипатьевым («бомба» Ипатьева) [23]. Этот автоклав явился прототипом современных аппаратов высо-

кого давления, и применение его создало новые возможности в проведении химических исследований.

Этот автоклав изготовляют из цельнотянутой стальной трубы, днище которой заваривают, а верхний рант обтачивают в виде кольцевого ножа. Такой же кольцевой нож имеется и у верхней части прибора («головы»). При сборке «голову» сближают с корпусом, помещают между ножами диск с отверстием или широкое кольцо из чистой меди—обтюратор *3*—и в тисках гаечным ключом закручивают болты, продетые в отверстия фланцев *1* и *2* (рис. 54). Кольцевые ножи врезаются в обтюратор, чем создается полная герметичность при высоких давлениях. В «голове» бомбы высверлены каналы для соединения с манометром, баллоном со сжатым газом и для запорного вентиля *4*. После заполнения бомбы водородом (при помощи гибкого медного капилляра) до нужного давления, показываемого манометром, поворотом вентиля *4* перекрывают выходной канал.

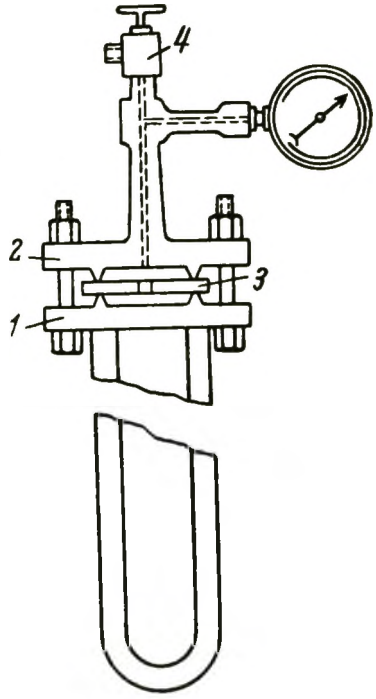


Рис. 54. Автоклав высокого давления:
1, *2*—отверстия фланцев; *3*—обтюратор; *4*—запорный вентиль.

Сперва в автоклав вводят гидрируемое вещество, часто в инертном к водороду растворителе (например, в циклогексане), и катализатор (NiO, CuO, Ni/Al_2O_3, Ni и т. д.) в количестве 5—10% от веса гидрируемого вещества. Затем автоклав для проведения реакции помещают в электрическую печь или термостат, где нагревают до нужной температуры. Скорость реакции регистрируется показаниями манометра. Вначале исходное давление растет почти линейно из-за повышения температуры, затем кривая роста давления становится более пологой, наступает перелом, и давление при установившейся температуре реакции более или менее быстро падает до какого-то нижнего предела, вследствие присоединения водорода к молекулам гидрируемого вещества. Обычно запись давления ведут каждые 5—15 мин. В случае, если для проведения реакции до конца не хватает водорода, его после охлаждения системы вводят дополнительно в автоклав и повторяют операцию.

Автоклавы Ипатьева лабораторного типа изготовляют емкостью от 100 *мл* до 1 *л*; в них проводят реакции под давлением до 250—300 *ат* и при температурах до 450°. Работы при более высоких температурах опасны из-за водородной коррозии, диффузии водорода через стенки и наступающей текучести металла (*крипп*).

Для проведения гидрирования в больших масштабах применяют

вращающиеся на подшипниках автоклавы емкостью до 10 *л*. В тех случаях, когда необходимо внутреннее размешивание, пользуются автоклавами с мешалками, помещенными на сальниках внутри аппарата. Для проведения газовых реакций широко используют циркуляционные аппараты различных конструкций, в которых при помощи специальных циркуляционных насосов заставляют газ многократно проходить через зону с катализатором, а также применяют вращающийся автоклав Бергиуса, автоклавы с мешалками, качающиеся автоклавы и др.

Для проведения газовых реакций, в которых реакционная смесь многократно циркулирует через зону катализатора, были разработаны циркуляционные аппараты системы Ф. Фишера, пригодные для синтезов при падающем и постоянном давлении.

Для синтезов при постоянном давлении в систему включается компрессор или резервуар (бехельтер) со сжатым до 500—1000 *ат* газом, которые и создают нужный постоянный уровень давления. На этих простых принципах, как уже отмечено, конструируются все современные реакторы высоких давлений.

Обычно процессы, протекающие при давлениях до 1000 *ат*, называются *процессами высоких давлений*; процессы же, протекающие при давлениях выше 1000 *ат*, называются условно *процессами сверхвысоких давлений*. Например, полиэтилен (политен) до 1955 г. получали при 2000—3000 *ат*; сейчас этот процесс можно вести в присутствии катализаторов при нормальном (пониженном) давлении — синтез Циглера (стр. 590). Такие процессы, как синтез аммиака, синтез метанола, деструктивное гидрирование углей и тяжелых масел в бензин, проводятся под давлением 300—1000 *ат*.

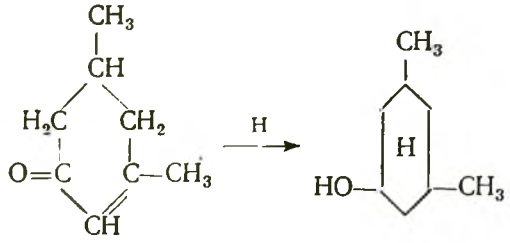
В промышленности широко применяются высокие и сверхвысокие давления, которые позволяют сильно сокращать время реакции и во много раз уменьшать габариты аппаратуры [24].

Гидрирование в отдельных случаях проводят при *средних давлениях*. Эти процессы занимают положение среднее между гидрированием при нормальном и высоком давлениях. Во многих случаях очень удобно и рационально пользоваться давлением 10—50 *ат*. М. Броше [25] впервые применил этот метод для гидрирования нафталина в тетралин, а Г. Шретер [26]—для гидрирования фенола в циклогексанол. Синтез при средних давлениях (5—15 *ат*) применялся в Германии для получения углеводородов из водяного газа над кобальтсодержащими катализаторами.

Гидрирование в вакууме. Иногда гидрирование необходимо вести при пониженных давлениях, так как лишь в условиях малой концентрации реагентов и водорода можно проводить процесс избирательно и при этом останавливаться на таких промежуточных продуктах, которые нельзя получить ни при средних, ни при высоких давлениях.

Этот принцип впервые был применен Н. Д. Зелинским [27], показавшим, что 1,3-диметилциклогексен-3-он-5 при 25—80 *мм* рт. ст.

и 200° над никелевым катализатором превращается в 1,3-диметилциклогексанол-5



В аналогичных условиях изофорон был превращен в смесь дигидроизофорона и дигидроизофорола.

В дальнейшем этот способ был использован В. Гриньяром и Р Эскурру [28] для исследований, посвященных проблеме механизма гидрирования фенола. В специальном цельнометаллическом приборе гидрирование было проведено под давлением от 10 *мм* рт· ст. до 1 *ат*. Катализаторами служили PtO_2, Ni, Cu, Pt-чернь. Удалось показать, что в этих условиях гидрируются енольные формы гидрофенолов (стр. 372), и что ненасыщенные альдегиды гидрируются ступенчато.

Микрогидрирование. Часто требуется определять число кратных связей в малых количествах (менее 1 *г*) природных соединений. В данном случае на помощь исследователям приходят прецизионные методы гидрирования. Их известно несколько, но в принципе они заключаются в точном определении количества водорода, идущего на гидрирование. Катализаторами являются PtO_2 Адкинса или Ni Ренея в количестве 0,01—0,05 *мг*. Точность метода достигает 1—2%.

3. Органический анализ методами гидрирования

По методу Тер-Мейлена [29] навеску вещества в струе чистого водорода подвергают сухой перегонке, при этом получается смесь газообразных продуктов: H_2O, CO, CO_2 и др. Полученная смесь проходит над мелкодиспергированным никелем при 350—400° где CO и CO_2 гидрируются в CH_4 и H_2O. Таким путем определяют количественно углерод и кислород в органических соединениях. Если в веществе содержится азот, то над никелем при 250—300° образуется аммиак, который поглощают титрованной серной кислотой (как при анализе по Кьельдалю). При анализе галоген- или серосодержащих соединений никелевые катализаторы непригодны, так как они быстро дезактивируются. Для определения серы методом гидрирования применяется платинированный асбест (смачивание коротковолокнистого асбеста 5% раствором H_2PtCl_6 с последующей сушкой и прокаливанием). Полученный H_2S поглощается раствором KOH и определяют его иодометрически или колориметрически по окрашиванию плюмбита калия в коричневый цвет. Галогены (X) при анализе гидрированием в токе водорода с аммиаком переходят в NH_4X, который затем вымывают из трубки водой и определяют галоген по Фольгарду.

Каталитические реакции с водородом чрезвычайно разнообразны и многочисленны. В дальнейшем изложении приводятся лишь наиболее характерные случаи гидрирования различных классов органических соединений.

4. Гидрирование алифатических соединений

Гидрирование олефинов. Присоединение водорода к этилену является простейшей реакцией гидрирования, осуществленной М. Фарадеем, а затем П. Вильде [30], показавшими, что над платиновой чернью этилен легко присоединяет водород с образованием этана. Эта реакция протекает также над Ni-катализатором, начиная с 30° но идет быстро при 100—130°; над Cu-катализатором эта реакция протекает при 200—240° над Ni Ренея—при комнатной температуре.

Гомологи этилена гидрируются с различной скоростью в зависимости от их строения.

Подробно вопросы кинетики гидрирования различных олефинов над платиной были изучены С. В. Лебедевым, Г Г Коблянским и А. И. Якубчик [31]. На основании полученных результатов они установили, что быстрее всех гидрируются монозамещенные этиленовые углеводороды $RCH=CH_2$, и что увеличение числа заместителей заметно снижает скорость реакции. Двузамещенные этиленовые углеводороды симметричного строения $R—CH=CH—R$ гидрируются медленнее; труднее вступают в реакцию три- и тетразамещенные этиленовые углеводороды: $R_2C=CH—R$ и $R_2C=CR_2$.

При гидрировании смеси олефинов найдены определенные закономерности. Этиленовые углеводороды одинаковой степени замещенности в смеси гидрируются совместно с одинаковой скоростью и графически дают непрерывные кривые без переломов. В случае смеси этиленовых углеводородов различной степени замещенности компоненты гидрируются раздельно—в первую очередь монозамещенные; кривые реакции дают переломы, соответствующие концу гидрирования одного олефина и началу гидрирования другого. Так же, как обычные олефины, ведут себя производные циклопентена и циклогексена или ароматические производные с ненасыщенными алкильными радикалами.

Закономерности, открытые С. В. Лебедевым с сотрудниками [32] при гидрировании олефинов, позволяют с достаточной точностью определять состав смеси олефинов, получающихся при дегидратации спиртов (стр. 451). Было, например, установлено, что из изоамилового спирта при дегидратации получаются:

$$\underset{\text{I}}{(CH_3)_2CHCH=CH_2};\quad \underset{\text{II}}{CH_3CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2}\quad \text{и}\quad \underset{\text{III}}{(CH_3)_2C=CHCH_3}$$

Кривая гидрирования этой смеси состоит из трех участков с двумя перегибами. Участки соответствуют скоростям гидрирования

(I), (II) и (III) соединений. По расходу водорода установлено, что смесь состоит из 23% (I), 32,5% (II) и 36% (III) соединения.

По падению скоростей гидрирования этиленовые углеводороды можно расположить в следующий ряд:

$$RCH{=}CH_2 > RCH{=}CHR > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CR_2$$

Различие в свойствах этих соединений может быть объяснено экранирующим действием алкильных радикалов.

Результаты работ С. В. Лебедева полностью нашли подтверждение в работах других исследователей, внесших в этот вопрос некоторые дополнения. Так, оказалось, что при гидрировании этиленовых углеводородов одинаковой степени замещенности трудность присоединения водорода возрастает со степенью разветвленности заместителя. В случае изомерных олефинов, различающихся лишь положением двойной связи, наиболее легко гидрируются олефины с C=C-связью в конце цепи, но скорость гидрирования падает с перемещением C=C-связи к середине молекулы.

Рост длины цепи олефинов нормального строения, равным образом как и перемещение C=C-связи внутрь молекулы, сопряжен со снижением скорости гидрирования. Так, например, активный Ni-катализатор на угле насыщали при комнатной температуре различными олефиновыми углеводородами, после чего их в адсорбированном состоянии подвергали гидрированию; при этом были определены периоды существования олефинов на катализаторе, приведенные в табл. 32.

ТАБЛИЦА 32

Олефины	Период, мин.
Этен	78
Пропен	104
Бутен-1	228
Бутен-2 .	485
Метилпропен	1100

Закономерности, найденные С. В. Лебедевым, проявляются и при гидрировании различных классов органических соединений с кратными связями (см. ниже.).

Гидрирование ацетиленовых углеводородов. Присоединение водорода к ацетилену протекает очень легко. В 1874 г. П. Вильде [30], пропуская ацетилен с водородом над платиновой чернью, получил этан. Впоследствии оказалось, что над Ni ацетилен начинает реагировать уже при комнатной температуре, но реакция лучше идет при 150° причем образуются этилен, этан и смола. В зависимости от характера катализатора и условий процесса гидрирование ацетилена можно провести ступенчато:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{H} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H} CH_3{-}CH_3$$

Над Ni Ренея на холоду ацетилен сполна превращается в этан, но над Ni или Pd на кизельгуре, Pd в смеси с Ni, Co или Cu образуется главным образом этилен.

Гидрирование ацетилена в этилен нашло применение для синтеза дихлорэтана, коросила (стр. 610), гликоля и других соединений

При гидрировании ацетилена над медью могут получиться различные продукты. Реакция идет быстро при 150—160°, и при избытке водорода образуются этилен, этан и жидкие продукты.

Совершенно иначе протекает процесс при недостатке водорода ($C_2H_2 : H_2 \approx 0{,}9 : 1$). В этом случае медь реагирует с ацетиленом, образуя очень легкое твердое волокнистое вещество—*купрен*. В результате полного насыщения образуется темно-желтая масса, похожая на войлок и состоящая из тонких волокон. Купрен очень легок и мягок и внешне напоминает трут. Небольшие количества купрена, или вернее—похожего на него вещества, получаются из ацетилена над Ni- или Co-контактами.

Строение купрена до сих пор не установлено. Н. Д. Зелинский [33] считал, что купрен является гексафенилциклогексаном. Однако, вероятнее всего, это вещество представляет собой сложную смесь различных твердых полимеров ацетилена.

Купрен имеет разнообразное применение. Благодаря волокнистой и пористой структуре его используют в качестве абсорбента, например для пропитывания нитроглицерином. Купреновый динамит менее опасен в обращении, чем кизельгуровый, и обладает значительно бо́льшей взрывной силой, так как содержит нитроглицерина в 4 раза больше. Такое же взрывчатое вещество получают при пропитывании купрена жидким кислородом.

Купрен, как и каучук, способен вулканизоваться при нагревании с полухлористой серой, давая *сульфокупрен*—прекрасный материал для термо- и электроизоляции. Следует указать на применение купрена для получения искусственной пробки, линолеума, кислотоупорных футеровок и т. д.

При гидрировании ацетилена над Ni-катализатором под давлением можно получать жидкие полимеры, содержащие значительные количества бензиновой фракции, выкипающей до 110° Однако, вследствие сравнительно высокой стоимости ацетилена, получение бензина таким путем не нашло применения.

Гомологи ацетилена в присутствии катализаторов могут гидрироваться ступенчато в две стадии:

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow{H} RCH{=}CH_2$$

$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow{H} RCH_2{-}CH_3$$

Тройная связь на конце цепи гидрируется очень быстро, внутренние C≡C-связи—медленнее с постоянной скоростью до образования двойной связи, которая гидрируется затем настолько медленно, что на кривой поглощения водорода образуется перелом. Для ацетиленовых производных несимметрического строения (октин-2, 1-метоксиоктин-2, карбоксиалкилоктин-2) снижение скорости гидрирования не так заметно, как для аналогичных соединений симметричного строения.

Гидрирование углеводородов высокой степени ненасыщенности. Диолефины, как и олефины, гидрируются с различной скоростью в зависимости от положения двойных связей и заместителей. С. В. Лебедев и А. И. Якубчик установили, что возможны три случая:

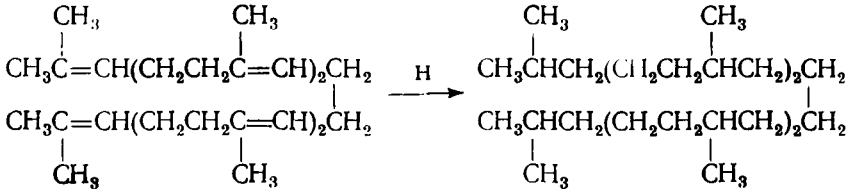
1) присоединение атомов водорода сперва в положение 1,4; так гидрируются тетразамещенные диены, например:

$$R_2C{=}CH{-}CH{=}CR_2 \xrightarrow{H} R_2CH-CH{=}CH-CHR_2 \xrightarrow{H} R_2CHCH_2CH_2CHR_2$$

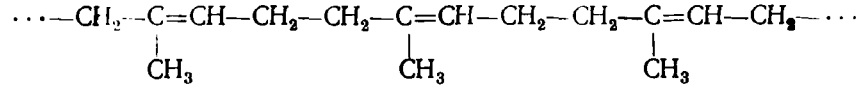
2) присоединение водорода по всем возможным направлениям, как, например, при гидрировании дивинила, изопрена, пиперилена, 2,3-диметилбутадиена-1,3.

3) присоединение сразу всех четырех атомов водорода, т. е. сосуществование как исходных, так и конечных продуктов гидрирования.

Полиены гидрируются легко, присоединяя на каждую кратную связь по молекуле водорода: это является превосходным методом для установления числа C=C-связей. Гидрирование оказало неоценимые услуги при изучении строения многих природных веществ. Так, например, методом гидрирования была установлена степень непредельности сквалена—углеводорода из печени акулы. При гидрировании с Ni-катализатором под давлением к скваленту присоединилось шесть молекул водорода:



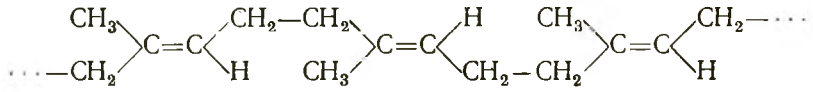
Этим методом удается устанавливать структуру очень сложных соединений и высокомолекулярных полиенов, к которым относится, например, каучук. Было установлено, что молекулы натурального каучука состоят из длинных цепей, содержащих группировки изопрена с непредельными связями:



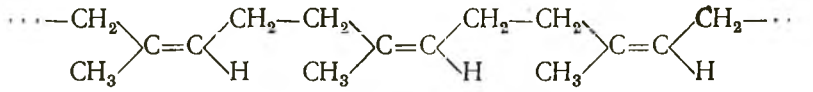
При каталитическом гидрировании можно присоединить водород к C=C-связям молекул каучука и по расходу водорода судить о степени их ненасыщенности. В результате гидрирования была получена бесцветная прозрачная масса—*гидрокаучук*, лишенный эластичности и не обесцвечивающий бромной воды (отсутствие двойных связей). Гидрокаучуки представляют собой смесь полимергомологов с молекулами различной длины и степени сложности.

В настоящее время на основании рентгеноскопических и других данных принято считать, что каучук имеет изогнутые молекулы, чем и объясняются его эластические свойства. Каучук и гуттаперча от-

личаются лишь пространственным расположением полуколец и являются *цис-транс*-изомерами:



гуттаперча (*транс*-изомер)



каучук (*цис*-изомер)

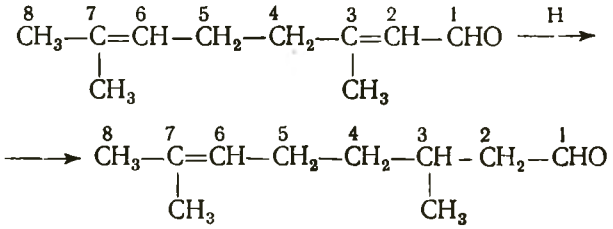
Наличие геометрических стереоизомеров было подтверждено методом гидрирования, так как при гидрировании каучука и гуттаперчи образуются одни и те же продукты—гидрокаучуки. Это объясняется тем, что в результате гидрирования в молекулах обоих веществ утрачивается *цис-транс*-изомерия (вследствие превращения скрученных форм в линейные пропадает эластичность каучука).

Гидрокаучуки имели некоторое применение, например для получения безосколочных стекол («триплекса»), для электроизоляции, для получения смазочных масел, лаков, красок, пропиток и т. п.

Гидрирование непредельных кислородсодержащих соединений. Действие водорода в присутствии катализаторов на непредельные спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, эфиры и тому подобные соединения в зависимости от условий реакции и избирательности катализаторов может привести к различным конечным продуктам. Катализаторами для этих реакций являются Ni, Co, Cu, Pt, Pd, т. е. обычные гидрирующие контакты.

Восстановление лишь этиленовой C=C-связи можно осуществить методом избирательного гидрирования, т. е. подбором соответствующего катализатора и условий реакции. Прекрасные результаты дает применение восстановленной меди при 170° над которой пропускают смесь паров альдегида с водородом в точно стехиометрическом соотношении. Таким путем даже из акролеина можно получить до 70% пропионового альдегида. При гидрировании альдегидов над медью температура не должна превышать 230—240° так как в противном случае происходит образование сложного эфира [35].

Альдегиды с несколькими изолированными двойными связями можно гидрировать ступенчато над Ni-катализатором в вакууме при 190° Таким методом удалось из цитраля получить цитронеллаль:



Присоединение водорода в положение 2,3, а не в положение 6,7 объясняется тем, что связь 2,3, как сопряженная, более реакционноспособна. При гидрировании цитраля над Ni-катализатором при нормальном давлении образуются лишь насыщенные углеводороды.

Непредельные кетоны над Ni или другими катализаторами гладко превращаются в предельные. При избытке водорода и температуре выше 250° над Ni-катализатором происходит дальнейшее восстановление кетонов.

Гидрирование самых разнообразных ацетиленовых спиртов, гликолей, диацетиленовых гликолей и их сложных и простых эфиров изучали Ю. С. Залькинд с сотрудниками [36—39]. Ацетиленовые и диацетиленовые спирты в присутствии платиновой черни или коллоидального палладия гидрируются, присоединяя четыре или восемь атомов водорода и превращаясь в соответствующие предельные спирты. Почти аналогично ведут себя ацетиленовые α-гликоли. Так, например, 1,2,4-трифенилбутин-3-диол-1,2 над коллоидальным палладием гидрируется с постоянной скоростью:

$$C_6H_5CHOHCOHC{\equiv}CC_6H_5 \xrightarrow{+H} C_6H_5CHOHCOHCH_2CH_2C_6H_5$$

Гидрирование ацетиленовых γ-гликолей связано с очень интересной избирательностью.

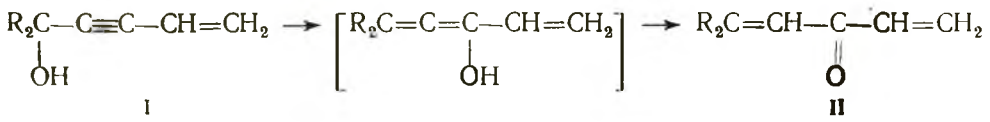
Тетраметилбутиндиол $(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}C(OH)C(CH_3)_2$ с коллоидальным палладием присоединяет только два атома водорода с образованием этиленового гликоля (этот класс соединений был получен Ю. С. Залькиндом впервые), после чего скорость гидрирования резко падает. С платиновой чернью процесс идет гладко до присоединения четырех атомов водорода с образованием предельного гликоля. Было доказано, что все γ-гликоли ацетиленового ряда проявляют такую избирательность, которая зависит только от химической природы металла, но не от природы защитного коллоида, температуры, количества катализатора и т. д. [37].

Аналогично спирты с винилацетиленовыми радикалами [38] над платиновой чернью гладко гидрируются в предельные спирты, а над коллоидальным палладием присоединяются лишь четыре атома водорода, после чего присоединение последних двух атомов идет очень медленно.

На примере тетраметилбутиндиола Ю. С. Залькинд показал, [39], что при гидрировании в присутствии коллоидального палладия после присоединения двух атомов водорода получаются два стереоизомера тетраметилбутендиола. Эти геометрические изомеры тетраметилбутендиола он обозначил как α-форма (малеиноидная) и β-форма (фумароидная). Выделение двух стереоизомерных форм было первым случаем при гидрировании ацетиленовых гликолей.

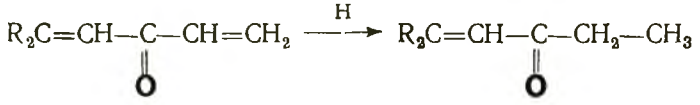
И. Н. Назаров с сотрудниками изучали ступенчатое гидрирова-

ние дивинилкетонов в присутствии Pt, Pd или Ni [40]. Дивинилкетоны (II) получались по методу Назарова изомеризацией винилэтинилкарбинолов (I) под действием солей ртути в метанольных растворах:



I II

Дивинилкетоны, представляющие собой желтые жидкости слезоточивого действия, хорошо гидрируются, присоединяя два атома водорода и переходя в β-замещенные винилкетоны, причем присоединение водорода идет преимущественно по винильной группе $CH=CH_2$:



В результате дальнейшего гидрирования получаются предельные кетоны.

Непредельные карбоновые кислоты жирного ряда присоединяют водород только в присутствии катализатора, чем объясняются неудачи ранних попыток восстановления жидких растительных масел в твердые жиры. Низшие карбоновые кислоты гидрируются в присутствии Ni легко, но с нарастанием углеродной цепи скорость реакции снижается, хотя протекает быстрее, чем у ароматических кислот:

Кислоты	Относительная скорость гидрирования
Кротоновая	1
Олеиновая	0,7

Легче протекает гидрирование эфиров карбоновых кислот, например этилакрилат гидрируется над Ni при 180° Примерно так же гидрируются эфиры высших непредельных жирных и жирно-ароматических (коричная) кислот. С Ni Ренея эфиры кислот гидрируются хорошо при 80° с Ni на кизельгуре—при 125—160° С. А. Фокин над Pt впервые прогидрировал олеиновую кислоту в стеариновую, а затем непредельные двухосновные кислоты—мезаконовую, итаконовую, цитраконовую, малеиновую и фумаровую— в соответствующие предельные кислоты [41].

П. Сабатье и Ж. Сандеран количественно превратили над Ni-катализатором при 190° кротоновую кислоту в масляную, а олеиновую и элаидиновую кислоты—в стеариновую.

Непредельные карбоновые кислоты, так же как углеводороды и другие соединения, гидрируются с различной скоростью и легкостью в зависимости от строения, числа заместителей, условий гидрирования и т. п. Как и в случае олефинов, скорость гидрирова-

ния непредельных кислот тем меньше, чем больше заместителей у углеродов с двойной связью и чем заместители разветвленнее. Так, для коричной и метилкоричных кислот найдена следующая зависимость:

	Поглощено H_2, %
$C_6H_5CH{=}CHCOOH$	65
$C_6H_5(CH_3)C{=}CHCOOH$	32
$C_6H_5CH{=}C(CH_3)COOH$	22
$C_6H_5(CH_3)C{=}C(CH_3)COOH$	18

Из этого сопоставления ясно видно экранирующее действие заместителей. Меньшая скорость гидрирования непредельных кислот по сравнению с олефинами указывает, кроме того, на экранирующее влияние карбоксильной группы и взаимное влияние атомов.

При ступенчатом гидрировании линолевой, линоленовой и других еще более непредельных кислот над Ni-катализатором получается смесь изомерных олеиновых кислот, которые известны под общим названием изоолеиновых кислот. Последние можно получить при ступенчатом гидрировании линолевой кислоты, благодаря насыщению водородом различных двойных связей:

$$\begin{matrix} CH_3(CH_2)_4CH{=}CH \\ | \\ HOOC(CH_2)_7CH{=}CHCH_2 \end{matrix} \xrightarrow{H} \begin{cases} \longrightarrow CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH \\ \longrightarrow CH_3(CH_2)_4CH{=}CH(CH_2)_{10}COOH \end{cases}$$

При дальнейшем гидрировании в обоих случаях образуется стеариновая кислота.

Число изоолеиновых кислот возрастает с увеличением числа двойных связей в исходной молекуле: линоленовая кислота при гидрировании образует три изомерных линолевых кислоты:

$$\begin{matrix} CH_3CH_2CH{=}CH \\ | \\ CH_2CH{=}CHCH_2 \\ | \\ CH{=}CH(CH_2)_7COOH \end{matrix} \xrightarrow{H} \begin{cases} \longrightarrow CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH \\ \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH(CH_2)_4CH{=}CH(CH_2)_7COOH \\ \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_{10}COOH \end{cases}$$

В результате дальнейшего гидрирования полученных линолевых кислот образуются: $\Delta^{9,10}$-, $\Delta^{6,7}$- и $\Delta^{3,4}$-олеиновые и элаидиновая кислоты.

Изомеры непредельных кислот гидрируются в зависимости от геометрической конфигурации с различной скоростью. Как известно, транс-изомеры обладают более симметричной структурой, имеют меньший дипольный момент и значительно меньшую свободную энергию, чем *цис*-изомеры. Бóльшая устойчивость *транс*-форм проявляется и при гидрировании. Они гидрируются значительно медленнее, чем *цис*-формы, и этот способ в некоторых случаях может служить для выявления структуры изомера.

Сложные эфиры непредельных кислот гидрируются довольно быстро в эфиры предельных кислот, причем все указанные выше закономерности в данном случае сохраняются.

Гидрирование жиров и масел. При гидрировании жидкие масла над Ni-катализатором превращаются в твердые масла. Источником твердых пищевых жиров являются главным образом животные организмы.

Как известно, в состав жидких масел и жиров входят глицериды непредельных кислот. В табл. 33 приведены состав и основные характеристики некоторых жидких и твердых жиров.

ТАБЛИЦА 33

Жиры	Глицериды кислот, %						Температура застывания, °С	Иодное число
	пальмитиновой	стеариновой	олеиновой	линолевой	линоленовой	элеостеариновой		
Хлопковое масло	21,0	2,0	33,0	43,5	—	—	32—38	103—111
Кукурузное »	7,5	3,5	46,3	42,0	—	—	18—20	117—130
Соевое »	6,5	4,2	33,6	52,6	2,3	—	20—21	124—133
Тунговое »	4,0	1,5	15,0	—	—	79,5	37—38	160—180
Льняное »	5,0	3,5	5,0	61,5	25,0	—	19—21	170—185
Перилловое »	7,5	—	8,0	38,0	46,5	—	12—17	180—206
Говяжий жир	27—29	24—29	43—44	2—5	—	—	30—38	38—47
Бараний »	26—27	25—30	36—43	3—4	—	—	44—45	31—46
Свиной »	25,0	15,0	50,0	10,0	—	—	24—40	44—46
Коровье масло	12—17,5	1—6	27—47	1—3	—	—	28—30	28—47

Из таблицы видно, что жидкие масла отличаются от твердых низким содержанием предельных кислот, низкой температурой застывания и высоким иодным числом, характеризующим непредельность. В состав жидких масел входят, кроме олеиновой, линолевой и линоленовой кислот, ряд других непредельных кислот.

Например, в рапсовом масле присутствует эруковая кислота $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$; в тунговом—элеостеариновая кислота $CH_3(CH_2)_3CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH_2)_7COOH$; в рыбьих жирах—гадолеиновая $C_{19}H_{37}COOH$; клупанодоновая $C_{21}H_{33}COOH$ и другие кислоты.

При гидрировании глицеридов непредельных кислот в конечном итоге получаются твердые глицериды с иодным числом, равным нулю. Однако до такого предела гидрирование не доводят, а останавливаются на иодных числах 65—75, что отвечает температуре плавления жира $\sim$32—35°

Невозможность проведения процесса в паровой фазе заставила изыскивать пути осуществления его с погруженным в масло диспергированным катализатором. Затруднением являлось восстановление катализатора до металла в самом масле, так как высокотемпературное восстановление водородом недопустимо из-за крекинга и полимеризации масла. Это послужило стимулом для изыскания таких

Ni-катализаторов, которые были бы способны к низкотемпературному восстановлению; так, например, в присутствии хлористого никеля можно восстанавливать при 180° формиата и ацетата никеля — при 180—200° Предлагались также различные никелевые мыла или карбонил никеля, а также никель-медные катализаторы, хорошо восстанавливающиеся при 170—190° Из колоссального числа Ni-катализаторов практическое значение имеет прежде всего карбонат никеля, осажденный на носитель (кизельгур, каолин). Для гидрирования насыщенный водородом катализатор затирают с маслом в совершенно гомогенную массу, которую затем нагревают, пропуская через нее водород, в течение нескольких часов при 240—250° Такой катализатор нашел успешное применение на отечественных заводах.

Очень удобен катализатор, полученный из карбонила никеля: водород с 10—15% окиси углерода пропускают над Ni (при 120—150°) и газ с образовавшимся тетракарбонилом никеля $Ni(CO)_4$ пропускают через масло, нагретое до 200—250° При этой температуре $Ni(CO)_4$ полностью диссоциирует, образуя мелкодиспергированный Ni, остающийся в масле. Благодаря высокой дисперсности для успешного гидрирования масла достаточно 1 вес. ч. Ni на 1000 вес. ч. масла. Часто применяют Ni, полученный разложением формиата никеля в масле:

$$(HCOO)_2Ni \longrightarrow Ni + CO + CO_2 + H_2O$$

Благодаря работам С. А. Фокина в области технологии гидрирования масел с 1909 г. начали работать заводы в Казани и в Нижнем Новгороде (ныне г. Горький), где сначала применяли Pt, а затем разработанный С. А. Фокиным Ni-катализатор. К 1914 г. оба завода выпускали уже более 5500 *т* саломаса в год. Быстрому развитию промышленности гидрирования жиров в России и за рубежом много способствовали работы М. В. Вильбушевича, создавшего заводские реакторы и прочее оборудование, а также разработавшего активные и дешевые Ni-катализаторы, например применяемый и сейчас NiCu-контакт [41].

В Советском Союзе значительное применение имеет катализатор Бага, Егупова и Волокитина [42], представляющий собой кусочки сплава Ni—Al, протравленные щелочью, благодаря чему на поверхности создается бархатистая губка никеля. Этот катализатор удобен тем, что он очень легко регенерируется путем дополнительных щелочных обработок, создающих на его поверхности новые губки никеля. За рубежом широко рекламировались так называемые «фораминатные» контакты с поверхностью, протравленной различными реагентами. Применяются также никелевые ленты или стружки, подвергнутые сперва анодному окислению, а затем восстановленные водородом.

Гидрированные и лишенные запаха жиры применяются как пищевые под различными названиями: маргарин, салолин, саломас,

хлопкожир, маргогусалин и т. д. Специальными исследованиями доказана полная пригодность их для питания и физиологическая безвредность. Они обладают высокой калорийностью, прекрасно усваиваются организмом, отсутствие же в этих жирах витаминов в последнее время восполняется искусственной витаминизацией.

Гидрирование непредельных азотсодержащих соединений. В 1863 г. Г Дебус [43] впервые получил метиламин пропусканием синильной кислоты с водородом над платиновой чернью при 100° Гидрирование органических соединений, содержащих группы C≡N, N=C, N=N, N=CH и т. д., представляет значительный теоретический и практический интерес.

В элементарном курсе органической химии указывается, что нитрилы в результате гидрирования превращаются в первичные, а изонитрилы—во вторичные амины:

$$RC{\equiv}N \xrightarrow{H} RCH_2NH_2$$

$$RN{=}C \xrightarrow{H} RNHCH_3$$

На самом деле реакция протекает гораздо сложнее. При гидрировании алифатических нитрилов над Ni при 200—250° в качестве главного продукта всегда получаются вторичные амины. Так, например, из ацетонитрила было получено: 60% диэтиламина, 20% этиламина и 20% триэтиламина. Первоначально считали, что реакции протекают по следующей схеме:

$$2CH_3C{\equiv}N \xrightarrow{H} 2CH_3CH_2NH_2$$

$$2CH_3CH_2NH_2 \longrightarrow (CH_3CH_2)_2NH + NH_3$$

$$(CH_3CH_2)_2NH + CH_3CH_2NH_2 \longrightarrow (CH_3CH_2)_3N + NH_3$$

Однако новые исследования показали, что реакции идут по другой схеме—через промежуточное образование альдиминов:

$$\text{а)}\ CH_3C{\equiv}N \xrightarrow{H} CH_3CH{=}NH$$

$$CH_3CH{=}NH \xrightarrow{H} CH_3CH_2NH_2$$

$$\text{б)}\ CH_3CH_2NH_2 + CH_3CH{=}NH \longrightarrow CH_3CH_2N{=}CHCH_3 + NH_3$$

$$CH_3CH_2N{=}CHCH_3 \xrightarrow{H} CH_3CH_2NHCH_2CH_3$$

$$\text{в)}\ (CH_3CH_2)_2NH + CH_3CH{=}NH \longrightarrow (CH_3CH_2)_2NCH\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}$$

$$(CH_3CH_2)_2NCH\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix} \xrightarrow{H} (CH_3CH_2)_3N + NH_3$$

С наибольшей легкостью протекают реакции (а) и (б). Преимущественное образование вторичных аминов объясняется склонностью первичных аминов к конденсации с альдиминами. Направление реакции гидрирования нитрилов зависит от катализатора и условий. Применение Ni Ренея способствует преимущественному образованию первичных аминов. Так, например, ацетонитрил и бензилцианид с Ni Ренея при комнатной температуре гидрировались количественно лишь до стадии этиламина и фенилэтиламина. Другие нитрилы образуют первичные амины с примесями 10—25% вторичных аминов. Повышение температуры реакции способствует увеличению выхода вторичных аминов. Гидрированию нитрилов только в первичные амины способствует присутствие аммиака.

Изонитрилы при гидрировании дают вторичные амины с примесью третичных.

Различные другие алифатические азотсодержащие соединения, содержащие группы N=N, N=O, N=CH и т. д., могут легко гидрироваться водородом в присутствии катализаторов. Так, например, альдоксимы, кетоксимы, гидразоны, фенилгидразоны, азины, семикарбазоны легко образуют соответствующие амины. В зависимости от числа и строения радикалов, гидрирование, как и при замещенных олефинах, происходит с различной скоростью.

До последнего времени альдимины являлись гипотетическими соединениями. Однако реальность их существования была доказана; недавно был разработан простой и удобный метод получения их путем размешивания при охлаждении льдом эквивалентных количеств первичных аминов с альдегидами в присутствии твердого КОН (выход 60—83%):

$$RNH_2 + R'CHO \longrightarrow R'CHOHNHR \longrightarrow RCH{=}NR' + H_2O$$

Альдимины легко и количественно гидрируются над Ni Ренея или PtO_2-катализатором во вторичные амины, что является удобным методом получения последних.

5. Гидрирование изоциклических соединений

Гидрирование ароматических углеводородов. Бензольные кольца присоединяют водород значительно труднее, чем непредельные алифатические соединения. Причина этого—характер строения бензола и его гомологов (отсутствие явных двойных связей). При нормальном давлении над Ni-катализатором бензол гидрируется на 80—90% в циклогексан при 200—220°; а его гомологи—при 170—210° Количественное превращение бензола в циклогексан протекает над Ni-катализатором при 150—200° лишь под давлением.

Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк [44] установили, что все металлы платиновой группы пригодны для парофазного гидрирования бензола, но особенно Pd и Os на асбесте при 150—175° и нормальном давлении.

При гидрировании ароматических углеводородов необходимо, чтобы температура реакций была не выше оптимальной, так как иначе выходы циклогексана снижаются из-за ускорения обратной реакции дегидрирования:

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftarrows C_6H_{12}$$

Н. Д. Зелинский с сотрудниками [45] изучили равновесие стехиометрической смеси бензол—циклогексан над платиной при нормальном давлении, применив уравнение Нернста:

$$\lg K_p = -\frac{Q}{4{,}57\,T} + 3\,(1{,}75 \lg T) + 3 \cdot 1{,}6$$

где Q=51,6 *ккал* (по В. А. Кистяковскому 49,8 *ккал*).

Значения % конверсии для бензола приведены в табл. 34.

ТАБЛИЦА 34

Температура, °С	% конверсии C_6H_6 в C_6H_{12}	
	наблюденный	вычисленный
264	53,2	63,0
281	30,0	31,0
300	16,0	14,0
310	9,6	7,6
332	2,2	1,4
407	1,7	0,1

Более новые данные А. В. Фроста [46] о содержании бензола в равновесных смесях бензол—циклогексан при разных парциальных давлениях водорода приведены в табл. 35.

ТАБЛИЦА 35

Температура, °С	K_p	Содержание (в %) C_6H_6 в равновесной смеси C_6H_6—C_6H_{12} при парциальном давлении водорода:					
		1 *am*	10 *am*	50 *am*	100 *am*	200 *am*	500 *am*
200	3,37	7,15	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$
250	1,13	6,94	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$
300	—0,75	85,00	0,56	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
350	—2,34	99,54	18,00	0,18	0,022	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
400	—3,70	99,98	83,30	3,86	0,50	0,063	$4 \cdot 10^{-3}$
425	—4,29	99,99	95,20	13,50	1,92	0,24	0,016
450	—4,88	100,00	98,09	37,80	7,07	0,95	0,061
500	—5,91	100,00	100,00	86,70	44,80	9,20	0,65
550	—6,82	100,00	100,00	98,15	86,90	45,30	5,02
600	—7,63	100,00	100,00	99,70	97,70	84,20	15,30
650	—8,35	100,00	100,00	100,00	99,90	96,54	64,20
700	—9,00	100,00	100,00	100,00	99,79	99,20	88,90
750	—9,58	100,00	100,00	100,00	99,97	99,70	96,80

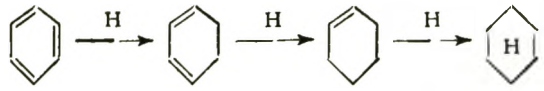
Из таблицы видно, что с повышением температуры при одинаковых давлениях равновесие смеси быстро смещается в сторону увели-

чения бензола; с повышением давления, наоборот, равновесие смещается в сторону увеличения циклогексана.

Повышение температуры гидрирования над Ni выше 260° сопряжено с крекингом циклогексана и образованием метана, количества которого максимальны (71%) при 290°:

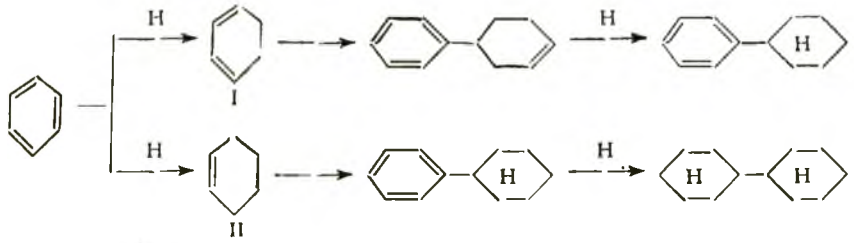
$$C_6H_{12} \longrightarrow 3CH_4 + 3C$$

В отличие от алифатических непредельных соединений, которые можно гидрировать ступенчато и изолировать продукты промежуточных стадий, ароматические соединения над обычными гидрирующими катализаторами сразу присоединяют 6 атомов водорода. Никаких промежуточных соединений изолировать не удавалось. Например, бензол сразу превращается в циклогексан. Даже в том случае, если гидрирование не доводят до конца, получающаяся смесь все равно состоит лишь из бензола и циклогексана. Однако было доказано, что действительно бензол гидрируется в три стадии с образованием 1,2-дигидробензола или 1,4-дигидробензола:



При действии натрия в жидком аммиаке бензол гидрируется в 1,4-дигидробензол [47].

При гидрировании бензола над катализатором из 97% Ni и 3% Cr с добавкой 50% P_2O_5 в конечных продактах, кроме циклогексана, были обнаружены дициклогексил и фенилциклогексан. Появление этих углеводородов объясняется тем, что в первую очередь имеет место гидрирование бензола в циклогексадиен (I) и циклогексен (II); последние под действием катализатора конденсируются с бензолом по схеме:



Прямым доказательством ступенчатого гидрирования бензола является и работа Б. А. Казанского [15], который нашел, что аммиакат кальция гидрирует бензол до циклогексена (стр. 343).

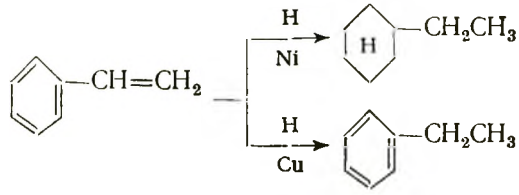
Гидрирование бензола (и его гомологов) успешно протекает, если углеводороды совершенно очищены от тиофена (который всегда имеется в техническом бензоле и является сильным антикатализатором), дезактивирующим не только никелевые, но и другие контакты. Из рекомендуемых методов очистки от тиофена наиболее простым является 10-минутное взбалтывание бензола с 3—5% Ni Ренея, который обладает замечательной способностью удалять атомы серы из всех сернистых соединений (стр. 383).

Большая трудность гидрирования бензольного кольца является доказательством повышенной стабильности его. Присоединение водорода к любой олефиновой связи экзотермично, гидрирование же бензола в 1,2-дигидробензол эндотермично. Далее дигидробензол с сопряженными двойными связями гидрируется легко и экзотермически:

$$C_6H_6 + H_2 \longrightarrow C_6H_8 - 5{,}7 \text{ ккал}$$
$$C_6H_8 + H_2 \longrightarrow C_6H_{10} + 26{,}8 \text{ ккал}$$
$$C_6H_{10} + H_2 \longrightarrow C_6H_{12} + 28{,}6 \text{ ккал}$$
$$C_6H_6 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12} + 49{,}7 \text{ ккал}$$

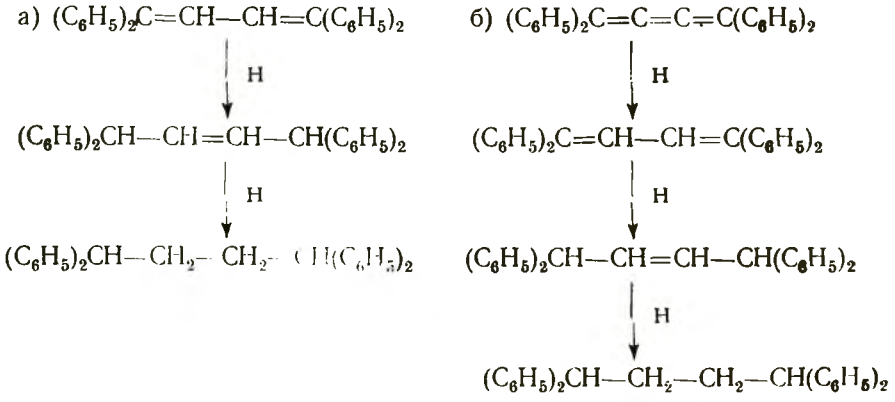
Гомологи бензола гидрируются несколько труднее, чем бензол. В случае длинных боковых цепей наблюдается образование продуктов гидрирования с укороченными боковыми цепями, вследствие частичного крекинга. Так, например, при гидрировании бутилбензола, кроме бутилциклогексана, образуются в небольших количествах пропил-, этил- и метилциклогексан.

Гомологи бензола с непредельными боковыми цепями в зависимости от катализатора и условий гидрируются различно: активный Ni-катализатор гидрирует и боковую цепь и кольцо, Cu-катализатор гидрирует лишь боковую цепь. Таким образом, из стирола можно получить как этилциклогексан, так и этилбензол:



Гидрирование фенилацетилена над PtO_2 можно остановить на стадии образования стирола, над Cu—этилбензола, над Ni—этилциклогексана.

Ароматические углеводороды типа кумуленов или полиенов при гидрировании подчиняются правилу сопряжения. Тетрафенилбутадиен-1,3 (а) и тетрафенилбутатриен (б) постадийно образуют следующие углеводороды:



В обоих случаях конечным продуктом является *симм*-тетрафенилбутан.

Гидрирование углеводородов с конденсированными кольцами. В отличие от бензольных углеводородов, ароматические углеводороды с конденсированными кольцами сравнительно легко гидрируются ступенчато.

Стадии ступенчатого гидрирования нафталина очень специфичны. Сперва образуется α,α-дигидронафталин (I) с выделением 4,5 *ккал*, изомеризующийся в более устойчивый α,β-изомер (II) с выделением 4,9 *ккал*. Последний легко гидрируется в тетрагидронафталин (*тетралин*) (III). Общая схема реакции:



I II III

Можно было бы предположить, что присоединение четырех атомов водорода может пройти и в оба кольца с образованием тетрагидронафталинов строения:



IV V

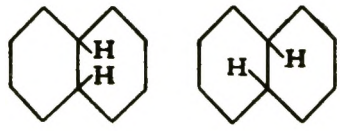
Однако по такому пути гидрирование не идет, так как структура (III), сохраняющая одно ароматическое кольцо неизмененным, термодинамически всегда более устойчива, чем структуры (IV) и (V). Поэтому основным принципом при гидрировании ароматических конденсированных систем является последовательность насыщения бензольных колец водородом. До полного насыщения одного из бензольных колец присоединение водорода в другие не происходит.

При дальнейшем гидрировании тетрагидронафталина присоединяются еще шесть атомов водорода и образуется пергидро- или декагидронафталин (*декалин*):



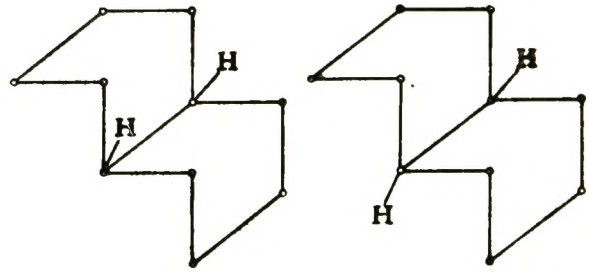
При гидрировании нафталина избытком водорода в зависимости от температуры устанавливается равновесие между тетралином и декалином. Последний устойчив при более низких температурах: если гидрирование нафталина над Ni- или NiO-катализатором вести при 200° образуется преимущественно декалин; при повышении температуры равновесие смещается в сторону образования тетралина.

Декагидронафталин существует в виде *цис-* и *транс*-изомеров, отличающихся положением атомов водорода у 9, 10 атомов углерода:



цис - изомер *транс*-изомер

или



цис - изомер *транс* - изомер

Было установлено, что *цис*-изомер образуется при гидрировании нафталина над Pt-катализатором при 60—80° а *транс*-изомер—над Ni-катализатором при 160° Оба изомера имеют следующие константы:

	Температура кипения, °С	d_4^{20}	n_D^{20}
цис - Декалин	196,7	0,8963	1,4810
транс - Декалин	187,3	0,8699	1,4692

Технический декагидронафталин представляет собой смесь обеих форм и потому кипит в значительном температурном интервале.

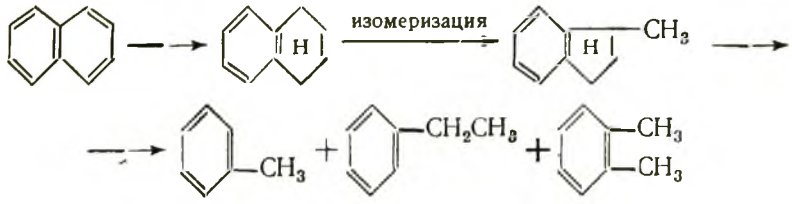
В промышленности тетрагидронафталин и декагидронафталин, известные чаще под названиями тетралин и декалин, получаются гидрированием очищенного нафталина соответственно при 200 и 220° и при 15 и 20 *ат*.

Для гидрирования нафталина в тетралин или декалин очень удобен метод Шретера [48]. По этому методу 512 *г* (4 *г-мол*) очищенного от сернистых соединений нафталина загружают в автоклав с 15—20 *г* NiO или $NiCO_3$, поднимают давление водорода до 12—15 *ат* и, размешивая, смесь нагревают при 180—200° Давление сперва поднимается, а затем быстро падает на 1 *ат* в течение 45—60 сек. При понижении давления до 5—8 *ат* снова поднимают его добавкой водорода до 12—15 *ат*, пока не присоединится 178 *л* водорода. После образования тетралина падение давления до 1 *ат* происходит в течение лишь 1 мин. Гидрирование продолжают до полного прекращения поглощения водорода. Тетралин или декалин легко разгоняются.

Тетралин и декалин находят обширное применение. Они являются прекрасными и совершенно безвредными растворителями для природных и синтетических смол. Тетралиновые и декалиновые лаки обладают высокой кроющей способностью и широко распространены в авиа- и автопромышленности. Благодаря высокой теплотворной способности (Q=9720 *кал*), тетралин в Германии применяли для изготовления заменителей бензина, для чего его смешивали с бензолом или спиртом. Смеси хлористого винила с тетралином (3 : 2) после

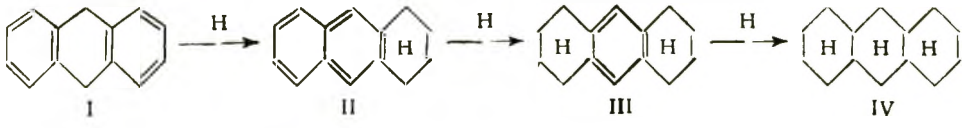
полимеризации образуют твердую пластичную массу, служащую основой для различных лаков. Декалин, как пергидропродукт, совершенно стоек к окислению, и из него получают наилучшие стабильные лаки. Кроме того, декалин в больших количествах применяют для переработки старой бумаги, так как он хорошо растворяет типографскую краску.

Во время второй мировой войны в качестве добавок к бензину применяли смесь толуол—этилбензол—ксилол, которая получалась деструктивным гидрированием нафталина по схеме:

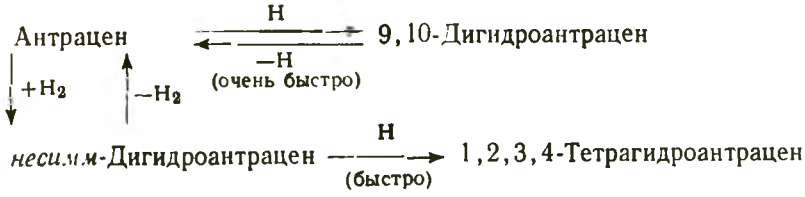


Гидрирование многокольчатых ароматических углеводородов протекает по общему правилу: вначале насыщается водородом одно из колец, затем последовательно остальные.

Гидрирование антрацена и фенантрена при нормальном или повышенном давлении изучалось многими авторами. В различных условиях под действием катализаторов гидрирование этих соединений протекает избирательно и всегда ступенчато. В случае антрацена сперва образуется 9,10-дигидроантрацен с насыщением γ-углеродных атомов в среднем кольце (I), затем получаются последовательно тетрацен (II), октацен (III) и, наконец, пергидроантрацен (IV):



Тетрацен, по данным К. Фриса и К. Шиллинга [49], непосредственно из 9,10-дигидроантрацена не образуется; он получается из изомера дигидроантрацена по следующей схеме:

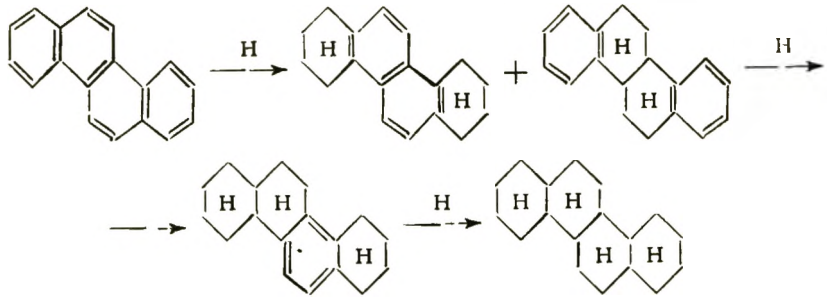


Аналогичным образом гидрируется фенантрен.

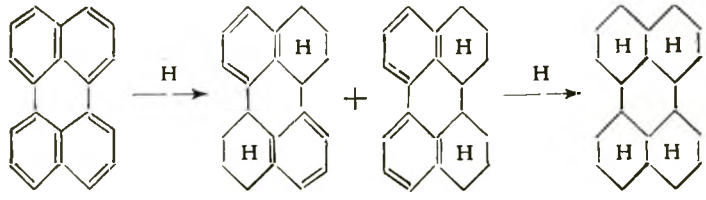
Гидрирование протекает таким образом, что на каждой стадии энергия молекулы оказывается минимальной [50].

По такому же принципу проходит гидрирование более сложных систем. При гидрировании хризена под давлением сперва последо-

вательно насыщаются крайние или средние кольца, после чего гидрируются и остальные:

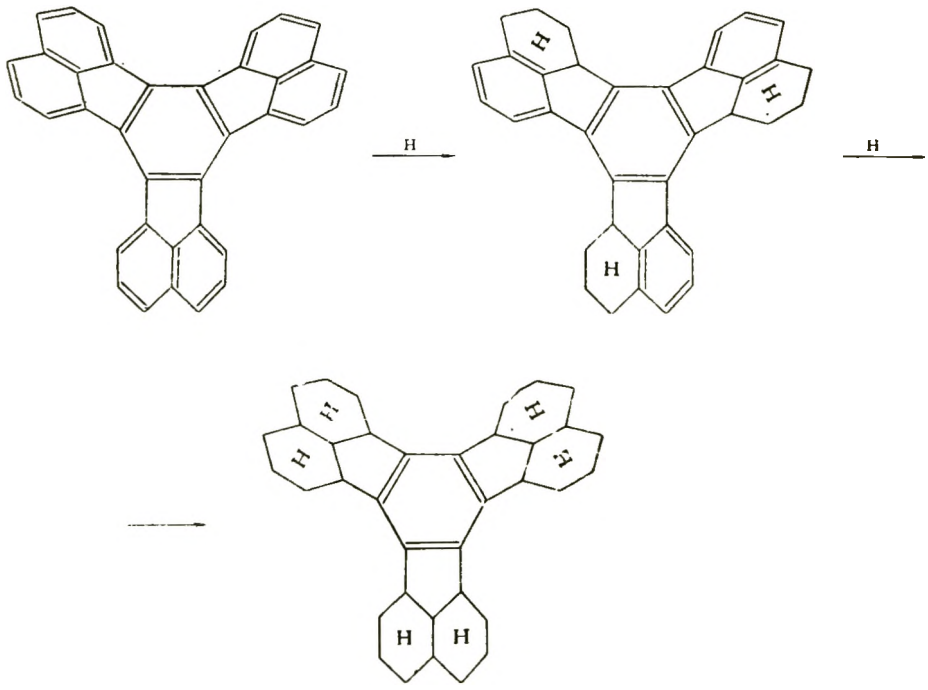


Этот принцип проявляется и при гидрировании перилена:



При гидрировании перилена, наряду с *диагональной формой* октагидропроизводного, образуется и *вицинальная форма*. Этот вопрос еще до конца не выяснен, но преобладает тенденция к гидрированию диагонально расположенных колец.

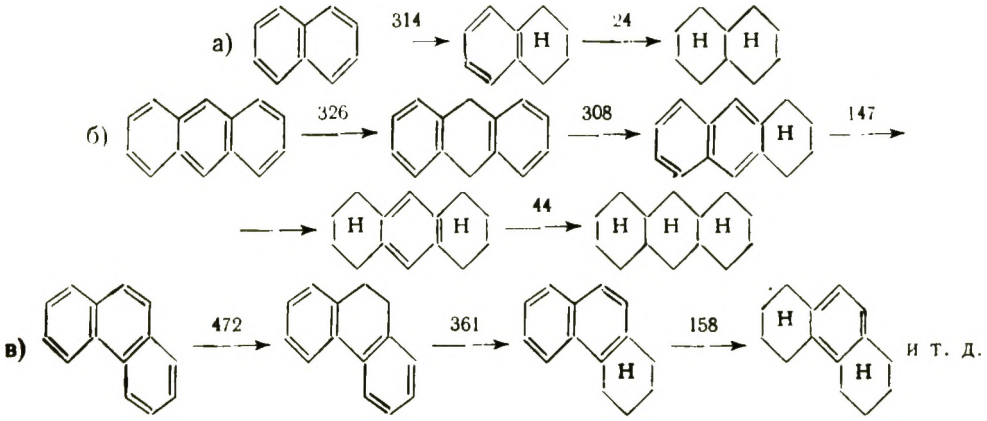
Декациклен постадийно гидрируется следующим образом:



Получаемые в конечном итоге пергидроуглеводороды представляют собой бесцветные, по большей части маслообразные жидкости, отличающиеся химической инертностью. Они не реагируют с концентрированными азотной и серной кислотами, концентрированными щелочами и не окисляются хромовым ангидридом или перманганатом калия.

Закономерности процесса гидрирования. В случае алифатических непредельных соединений скорость гидрирования снижается с увеличением числа заместителей у кратной C=C-связи и с перемещением двойной связи внутрь цепи. Вообще со степенью насыщенности молекул водородом скорость гидрирования закономерно падает.

А. В. Лозовой и М. К. Дьякова [51] установили, что скорость гидрирования ароматических углеводородов заметно снижается по мере приближения к насыщению. Если принять скорость гидрирования бензола в циклогексан за 100, то относительное падение скоростей при гидрировании нафталина (а), антрацена (б) и фенантрена (в) выразится следующими величинами:



При гидрировании ароматических углеводородов закономерно снижаются плотности, температуры кипения и плавления, т. е. возрастает летучесть (табл. 36).

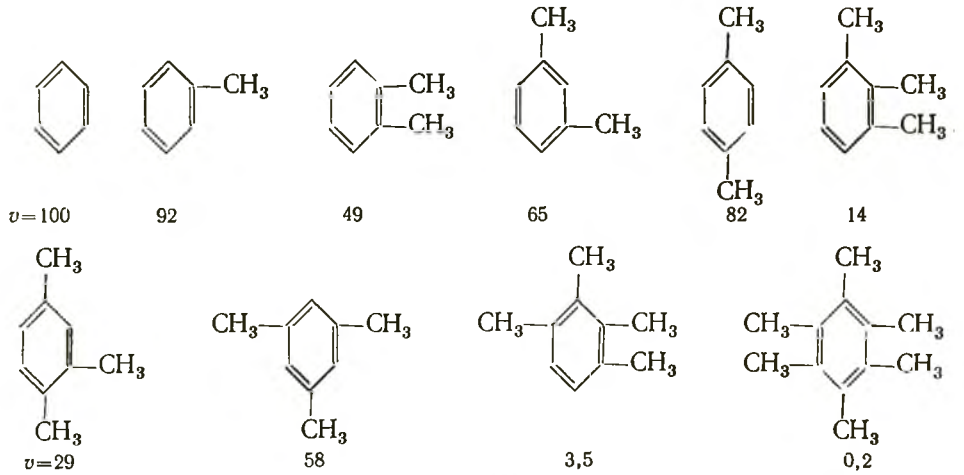
ТАБЛИЦА 36

Ароматические углеводороды	d_4^{20}	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
I. Гидрирование нафталина			
Нафталин	0,975[85]	218	80,3
1,2-Дигидронафталин	0,997	89 (при 24 *мм*)	—8
1,4-Дигидронафталин	0,997[12]	211—212	25—28
Тетралин	0,970	207	—35,8
Гексагидронафталин	0,934[23]	199—200	—
цис-Октагидронафталин	0,909[13]	190	—
цис-Декалин	0,896	197	—43
транс-Декалин	0,870	187	—30

Продолжение табл. 36

Ароматические углеводороды	d_4^{20}	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
II. Гидрирование фенантрена			
Фенантрен	1,179[25]	340	100
Дигидрофенантрен	—	312—314	94—95
Тетрагидрофенантрен	1,067	300—304	0
Гексагидрофенантрен	1,050	305—307	—3
Октагидрофенантрен	1,006	280—285	—11
Декагидрофенантрен	0,993	274—275	—18
Додекагидрофенантрен	0,964	268—269	—
Тетрадекагидрофенантрен	0,933	260—261	—

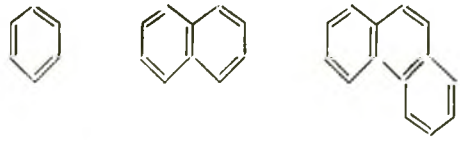
Скорость гидрирования различных ароматических углеводородов зависит также от их строения, числа, характера и положения заместителей. Для выяснения таких зависимостей изучались реакции гидрирования различных гомологов бензола в строго идентичных условиях. А. В. Лозовой и М. К. Дьякова [51] исследовали процесс под давлением в присутствии катализатора Зелинского ($Ni \cdot Al_2O_3$), другие авторы [52]—над PtO_2-катализатором при нормальном давлении. Сравнение скоростей гидрирования бензола и его метилированных производных доказало, что скорость реакции v уменьшается с увеличением числа метильных групп и их взаимного расположения в кольце, что видно из следующей схемы:



При адсорбции молекул ароматического углеводорода катализатором атомы водорода и CH_3-группы лежат не в одной плоскости с кольцом, образуя как бы слой, через который водород проникает с трудом, причем трудность проникновения возрастает с увеличением числа заместителей. Правильность этого положения подтверждается тем, что однозамещенные ароматические углеводороды с различными алкильными радикалами гидрируются примерно с одинаковой скоростью: метилэтил-, *н*-пропил-, *н*-бутил-,

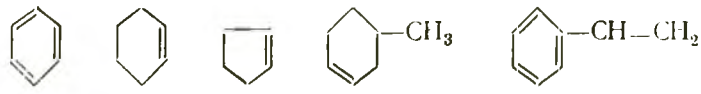
н-амил- и *н*-гексилбензолы имеют относительные скорости 50, 43, 45, 44, 41 и 40. Разветвление цепей в приведенных соединениях неизменно сопряжено со снижением скорости гидрирования.

Конденсированные системы гидрируются в первой стадии тем легче, чем больше они содержат колец:



$v=100$ 314 472

Наличие кратных связей внутри или вне кольца резко повышает скорость гидрирования:

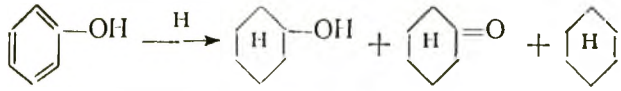


$v=100$ 15000 35000 13500 90000

Эти далеко не полные закономерности чрезвычайно важны для кинетики реакции гидрирования.

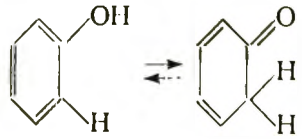
6. Гидрирование кислородсодержащих ароматических соединений

В ароматических кислородсодержащих соединениях—фенолах, кетонах, кислотах и т. п.—под действием водорода могут быть насыщены непредельные связи как в боковых цепях, так и в кольце, таким образом они превращаются в производные циклогексана. Например, при гидрировании фенола над Ni-катализатором был получен циклогексанол с примесью циклогексанона и циклогексана:



Реакция не проходила до конца, и фенол в количестве 5—6% оставался неизмененным, количественно гидрируясь лишь при вторичном пропуске. Соотношение между количествами циклогексанола и циклогексанона зависит от температуры. Было установлено, что при 140—150° образуется циклогексанол; с повышением же температуры появляются все возрастающие количества циклогексанона. Образование последнего казалось непонятным, и некоторыми исследователями были предложены различные теоретические соображения.

В. Н. Ипатьев [53] считал, что фенол в условиях гидрирования существует в виде равновесных таутомерных форм

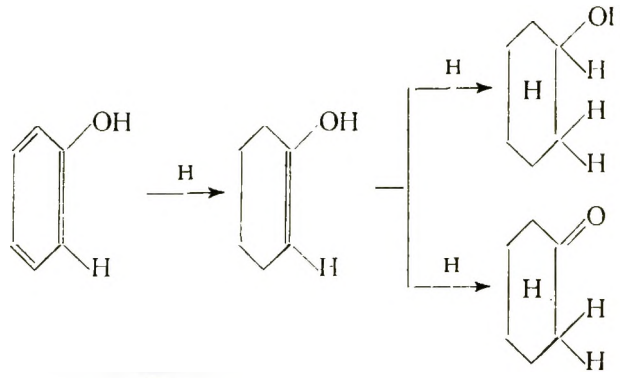


обосновывая это тем, что при высокой температуре фенол при гидрировании образует бензол с выделением воды (над окисью никеля или под влиянием стальных стенок автоклава). Равновесие смещается в зависимости от температуры: при более высоких температурах образуется преимущественно кето-форма, это гидрирование ведет к образованию циклогексанона; при более низких температурах равновесие смещается в сторону енольной формы, поэтому образуется главным образом циклогексанол.

Разрешением этого интересного вопроса явилось использование метода гидрирования фенола в вакууме (15—20 *мм* рт. ст.) [28]. При 150° в растворе циклогексана был получен только циклогексанон в енольной форме (90%), количество которого быстро уменьшалось во времени:

Через	12	час.	78%	енольной	формы
»	76		58%	»	»
»	60	»	38%	»	»
»	90	»	12%	»	»

На основании этого был сделан вывод, что фенол сперва превращается в тетрагидрофенол, т. е. енольную форму циклогексанона; последняя гидрируется далее в циклогексанол или частично стабилизуется в виде кето-формы, особенно при повышении температуры:



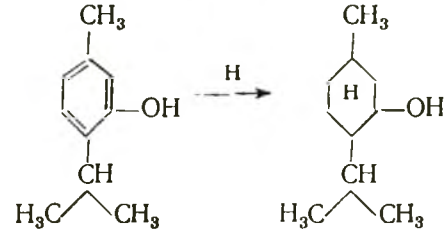
Повышение температуры способствует стабилизации кето-формы, т. е. циклогексанона. Аналогичные результаты были получены при гидрировании *п*-крезола и карвакрола. Для получения только циклогексанола фенол гидрируют над NiCu-катализатором при 150° и 15—20 *ат*.

Циклогексанол представляет собой жидкость приятного запаха с т. кип. 160° и обладает свойствами вторичных спиртов. В технике он известен под названием *гексалин* и имеет весьма разнообразное применение. Он образует гексалиновые мыла с большой эмульгирующей способностью и в текстильной промышленности является пенообразователем и детергентом. На основе гексалина получают разнообразные препараты для чистки тканей (вывода пятен), для растворения смол, получения качественных лаков и т. д. Гексалин-

ацетат является заменителем амилацетата при растворении различных эфиров целлюлозы и смол. Циклогексанол применяется при производстве найлона.

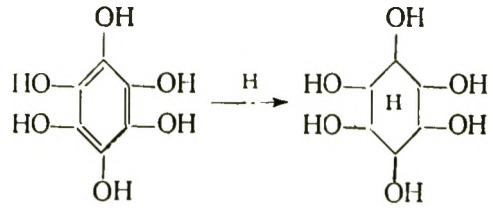
Гидрированные крезолы, или метилгексалины, имеют аналогичное, но менее широкое применение. Гомологи фенола с более длинными боковыми цепями гидрируются с образованием алкилциклогексанолов, которые применяются как растворители или пластификаторы. Установлено, однако, что орто-замещенные фенолы гидрируются очень трудно. Например, *о*-диэтил- или дипропилфенолы над Ni Ренея не гидрируются даже при 300° и 100—300 *ат*. Это затруднение было, однако, обойдено добавками 40% водного раствора NaOH, что повысило выходы гидрированных алкилфенолов до 70—90%. Было замечено, что такой же эффект дают небольшие добавки Na или твердого NaOH. Образующиеся феноляты являются прекрасными активаторами для гидрирования фенолов над Ni Ренея. Добавка к фенолу 0,4% (мол.) фенолята натрия способствует количественному превращению его через 35 мин. в циклогексанол. Отмечено также, что, наоборот, добавки органических оснований (анилина, пиперидина) сильно тормозят реакцию. Скорость гидрирования зависит от положения заместителей: медленнее всего гидрируются ортозамещенные фенолы (*п*-крезол—334; *м*-крезол—144; *о*-крезол—100). Аналогичные закономерности дают и другие алкилфенолы.

Техническое значение имеет гидрирование тимола, который превращается в рацемический ментол:

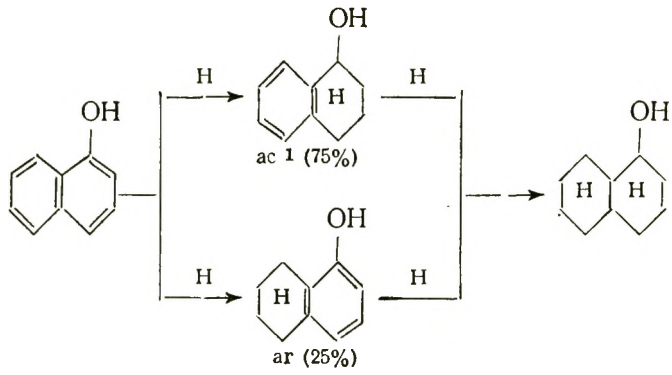


Этот процесс осуществляется гидрированием тимола с добавкой 10% NaOH над $CuCrO_4$-катализатором под давлением при 150—190°.

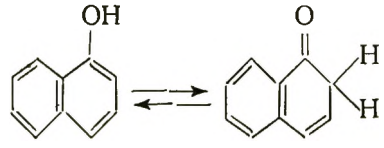
Двух- и трехатомные фенолы при 120—130° над Ni-катализатором образуют соответствующие циклогександиолы и циклогексантриолы, но температура выше 200° способствует отщеплению гидроксилов и образованию циклогексенолов. Путем гидрирования можно даже гексаоксибензол превратить в инозит:



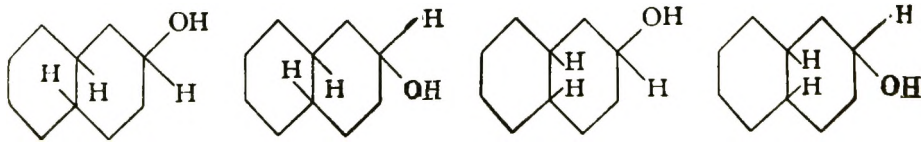
Нафтолы гидрируются примерно в таких же условиях, как и фенолы, но в данном случае наблюдаются более сложные закономерности, вследствие наличия двух колец:



Установлено, что при гидрировании нафтолов над Ni в первую очередь насыщается кольцо с гидроксильной группой. Это объясняется тем, что наличие гидроксильной группы в бензольном кольце значительно облегчает протекание реакций:



Образование кратных сопряженных связей в кольце с заместителем определяет главное направление реакции. При гидрировании α- или β-нафтолов наблюдается заметное различие в скорости: β-нафтол гидрируется несколько труднее и при более высоких температурах. Получающиеся α- или β-декагидронафтолы (декалолы) существуют в виде четырех стереоизомерных форм каждый; например, для β-декалола:



транс-формы *цис*-формы

Л. Пальфрей [54] нашел, однако, что при гидрировании над Ni Ренея α- и β-нафтолы дают ас-тетралолы, причем в случае β-нафтола выход последнего—количественный, в случае же α-нафтола ас-тетралол получается с меньшим выходом, так как более 30% его превращается в тетралин.

---

[1] ас—соединения с заместителем в алициклическом кольце; ar—соединения с заместителем в ароматическом кольце.

Аналогичным образом протекает гидрирование оксиантраценов, оксифенантренов и других ароматических углеводородов с гидроксильными группами.

Ароматические альдегиды, кетоны и спирты прямым гидрированием в производные циклогексана с сохранением функциональной группы перевести нельзя, так как в первую очередь восстанавливаются функциональные группы:

$$C_6H_5CHO \xrightarrow{H} C_6H_5CH_3$$

$$C_6H_5COC_6H_5 \xrightarrow{H} C_6H_5CH_2C_6H_5$$

$$C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{H} C_6H_5CH_3$$

Для гидрирования ароматического кольца необходимо защищать карбонильную группу. Это достигается, например, превращением альдегидов в шиффовы основания, которые затем гидрируют и расщепляют по схеме:

$$C_6H_5CHO + H_2NC_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5CH{=}NC_6H_5$$

$$C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \xrightarrow{H} C_6H_{11}CH_2NHC_6H_{11}$$

$$C_6H_{11}CH_2NHC_6H_{11} \xrightarrow[-H_2O]{O} C_6H_{11}CH{=}NC_6H_{11}$$

$$C_6H_{11}CH{=}NC_6H_{11} \xrightarrow{H_2O} C_6H_{11}CHO + C_6H_{11}NH_2$$

Чтобы защитить карбонильную группу, можно применять метод превращения альдегида в ацеталь с последующим гидрированием:

$$C_6H_5CHO + 2C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_5CH(OC_2H_5)_2$$

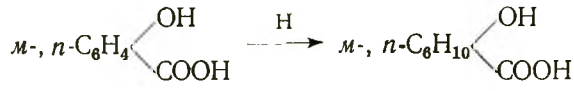
$$C_6H_5CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{H} C_6H_{11}CH(OC_2H_5)_2$$

$$C_6H_{11}CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_{11}CHO + 2C_2H_5OH$$

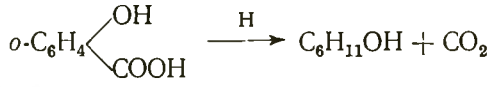
Этими же методами можно получать и замещенные циклогексилальдегиды.

Первоначальные попытки гидрирования бензольного кольца в ароматических кислотах оказались неудачными. Однако было показано, что сложные эфиры гидрируются над Ni-катализатором при 160—165° превращаясь в соответствующие эфиры циклогексанкарбоновых кислот. Хорошие результаты получаются, если гидрировать соли ароматических кислот под давлением с NiO-катализатором.

Изомерные фталевые кислоты гладко переходят при гидрировании в гексагидрофталевые кислоты, но оксикислоты гидрируются значительно труднее [55]; при этом *м*- и *п*-изомеры образуют нормальные продукты гидрирования



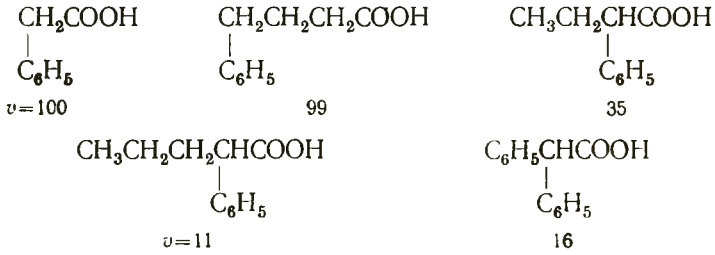
а *о*-изомеры декарбоксилируются, превращаясь в циклогексанол:



Такие же закономерности наблюдаются и при гидрировании изомерных оксинафтойных кислот.

Гидрирование фенилзамещенных жирно-ароматических карбоновых кислот с различной длиной и строением цепи протекает не с одинаковой скоростью. Отмечено, что кислоты с C_6H_5-группой в ω-положении гидрируются примерно с одинаковой скоростью независимо от длины цепи. Это объясняется тем, что молекулы адсорбируются на катализаторе своими C_6H_5-группами, а боковые цепи с COOH-группой ориентируются над поверхностью катализатора.

Введение C_6H_5-групп в иные положения заметно снижает скорость гидрирования, так как в этих случаях при адсорбции C_6H_5-группы катализатором остальная часть молекулы действует экранирующе, затрудняя доступ водорода, что видно из следующих примеров:



Такие закономерности наблюдаются при гидрировании значительного числа кислот.

7. Гидрирование азотсодержащих ароматических соединений

Ароматические амины при гидрировании превращаются в соответствующие циклогексиламины с образованием продуктов вторичных реакций. Анилин над Ni-катализатором при 190° образует смесь циклогексиламина с дициклогексиламином и циклогексиланили-

ном, а также небольшие количества бензола, циклогексана и дифениламина по схеме:

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{H} C_6H_{11}NH_2$$

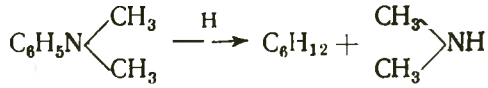
$$2C_6H_5NH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2NH + NH_3$$

$$(C_6H_5)_2NH \xrightarrow{H} (C_6H_{11})_2NH$$

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_{11}NH_2 \longrightarrow C_6H_5NHC_6H_{11} + NH_3$$

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[-NH_3]{H} C_6H_6 \xrightarrow{H} C_6H_{12}$$

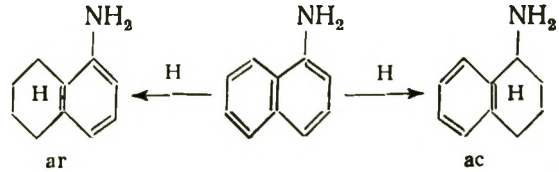
Замещенные анилины типа C_6H_5NHR и $C_6H_5NR_2$ дают с хорошими выходами соответствующие производные циклогексана с небольшим количеством алифатических аминов вследствие побочных реакций гидрирования, например:



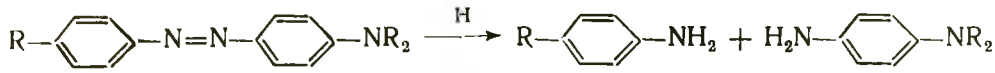
Никелевые катализаторы при нормальном давлении быстро дезактивируются, поэтому реакции гидрирования ароматических аминов лучше вести с NiO-катализатором под давлением или над Pt-катализатором по Фокину—Вилльштеттеру

Гомологи анилина—толуидины, ксилидины и т. д.—гидрируются труднее и с образованием большого числа побочных продуктов.

Нафтиламины, как и нафтолы, при гидрировании образуют ас- или аг-тетрагидронафтиламины, причем первые преобладают:



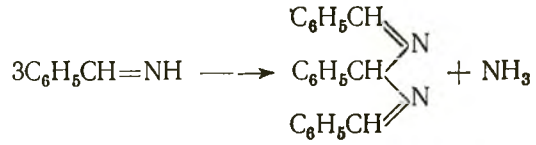
Гидрирование азокси-. азо- и гидразосоединений с расщеплением молекул по N=N-связи часто применяется как аналитический метод для определения структур различных азокрасителей, так как при гидрировании образуются два амина:



Гидрирование ароматических нитрилов протекает аналогично гидрированию алифатических. При гидрировании бензонитрила над Ni-катализатором при 170° и 10—13 *мм* рт. ст. был получен бензальимин [28]

$$C_6H_5C{\equiv}N \xrightarrow{H} C_6H_5CH{=}NH$$

который на воздухе быстро теряет NH_3 и переходит в гидробензамид

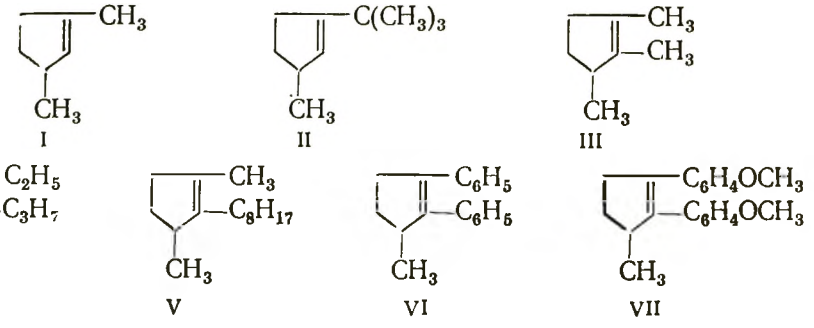


а при дальнейшем гидрировании образует бензиламин. Аналогичные продукты получаются при гидрировании бензилнитрила $C_6H_5CH_2CN$.

8. Гидрирование алициклических соединений и терпенов

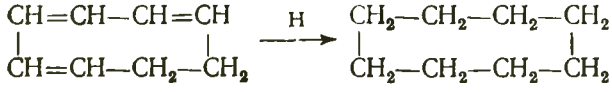
При гидрировании ненасыщенных трех-, четырех- и пятичленных алициклических углеводородов и их производных легко происходит полное насыщение циклов. Циклобутен, циклопентен, циклопентадиен и их производные над Pt или Ni превращаются в соответствующие предельные соединения. Однако эти реакции надо проводить осторожно, так как перечисленные циклы, особенно трех- и четырехчленные, подвергаются гидрогенолизу в соответствующие парафины (стр. 415). Действительно, циклопентадиен и циклопентен гидрируются над Pt уже при 125° И. Н. Назаров [56] путем циклизации диенинов (стр. 521, 753) открыл новый способ получения разнообразных замещенных циклопентенонов. При гидрировании последних были отмечены некоторые закономерности.

Скорость гидрирования зависит от числа и характера заместителей. Двузамещенные циклопентены с одним заместителем при двойной связи (I и II) гидрируются в спиртовом растворе с Pt очень легко, тризамещенные с двумя заместителями у двойной связи (III)—гораздо труднее. Дальнейшее замедление реакции гидрирования прогрессивно растет с увеличением веса заместителей (пространственные затруднения). В случаях наличия в цикле при двойной связи таких углеводородных радикалов, как этил и пропил (IV), метил и *н*-октил (V), два фенила (VI) или два метоксифенила (VII), гидрирование над платиной совершенно не идет:

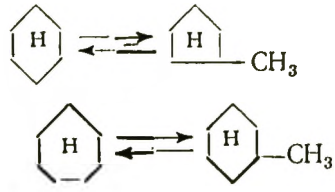


Эти закономерности вполне согласуются с результатами, полученными С. В. Лебедевым при гидрировании олефинов (стр. 350).

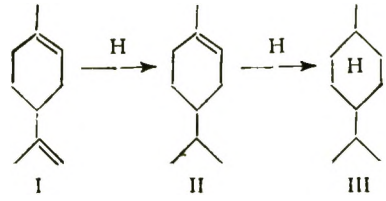
Шестичленные циклы с двойными связями (ароматические соединения, ненасыщенные алициклические), как уже отмечалось, над Ni-катализатором можно превратить в производные циклогексана. Ненасыщенные семи- или восьмичленные кольца каталитически присоединяют водород, гидрируясь в циклогептан или циклооктан. Так, например, циклооктатриен легко превращается в циклооктан:



При высоких температурах часто наблюдается изомеризация многочленных циклов в более стабильные пяти- и шестичленные:



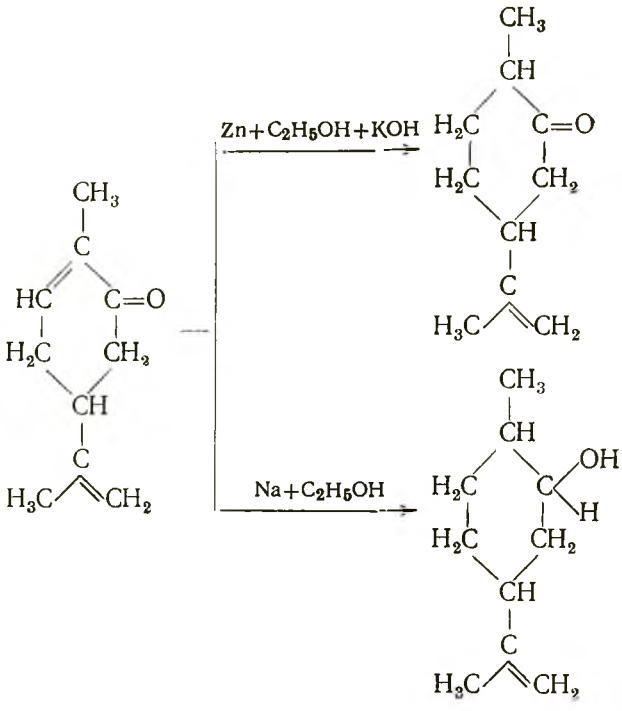
Моноциклические терпены в присутствии различных катализаторов легко гидрируются в соответствующие насыщенные соединения, что можно осуществить постадийно. Например, лимонен (I) сперва образует дигидролимонен (II), а затем с заметно меньшей скоростью—ментан (III):



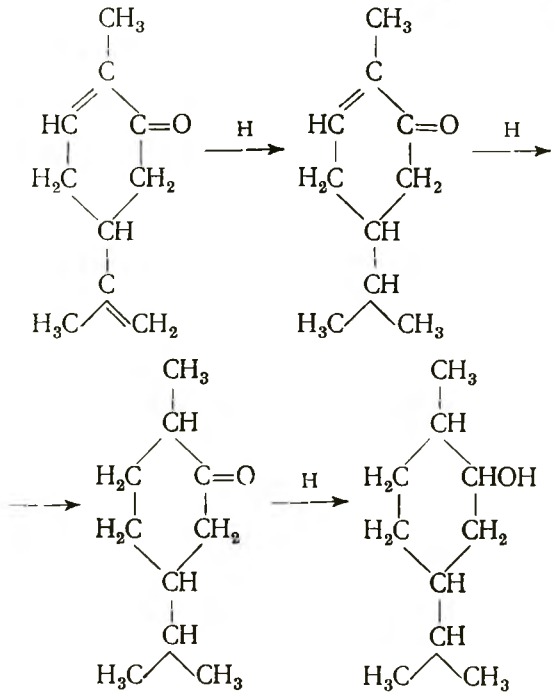
Реакцию гидрирования можно вести строго избирательно: над Cu-катализатором образуется лишь дигидролимонен (II), над Ni-катализатором при нормальном или повышенном давлении—ментан (III). Методом такого избирательного присоединения водорода очень удобно пользоваться для определения положения двойных связей в молекуле, что, например, было применено при изучении строения карвона (а):

По новым данным гидрирование любых моноциклических терпенов и их производных может быть успешно проведено над катализаторами из кислот молибдена, ванадия, фосфора или вольфрама. Хорошие результаты дает и применение Pt или PtO_2. В последнем случае карвон гидрируется по схеме (б).

а)



б)



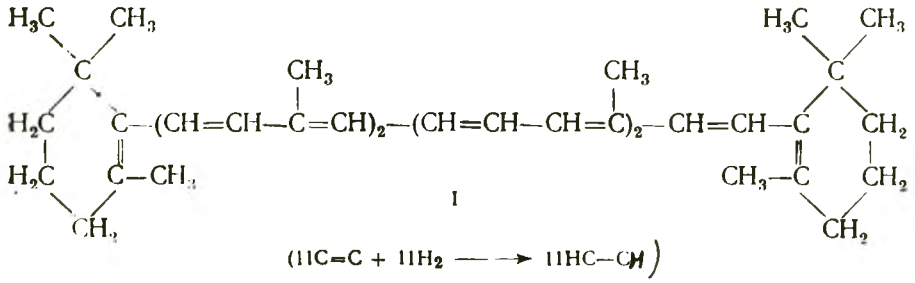
Комбинируя различные методы гидрирования и катализаторы, можно получить любые промежуточные продукты реакции.

Аналогично можно гидрировать бициклические терпены над Cu, Pt, Pd или иными катализаторами, получая насыщенные про-

изводные туйана, карана, пинана, камфана и т. д. Метод гидрирования оказался весьма полезным при изучении природы и строения ди- и политерпенов.

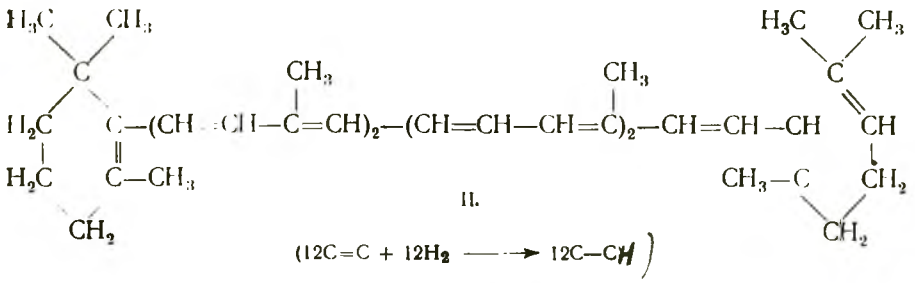
Метод гидрирования был применен для изучения строения каротиноидов—соединений с многократными сопряженными связями.

Каротин листьев, травы, моркови и различных частей других растений, как показал хроматографический анализ, состоит из смеси α-, β- и γ-каротина. Каталитическим гидрированием было установлено, что β-каротин (I) присоединяет $11H_2$, а γ-каротин—$12H_2$ (II). Сопоставлением этих результатов с данными, полученными при озонировании и окислении, были расшифрованы структуры этих соединений:



I

$(11C{=}C + 11H_2 \longrightarrow 11HC{-}CH)$



II.

$(12C{=}C + 12H_2 \longrightarrow 12C{-}CH)$

Таким образом, γ-каротин отличается от β-каротина наличием лишней двойной связи (в незамкнутой в кольцо правой части формулы).

9. Гидрирование гетероциклических соединений

Гидрирование пятичленных гетероциклических соединений. Простейшими гетероциклическими соединениями являются пиррол (I), тиофен (II) и фуран (III):

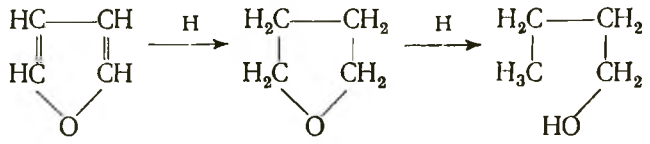


I II III

По своим свойствам и реакциям эти вещества близки к ароматическим углеводородам (особенно тиофен) и могут, присоединяя во-

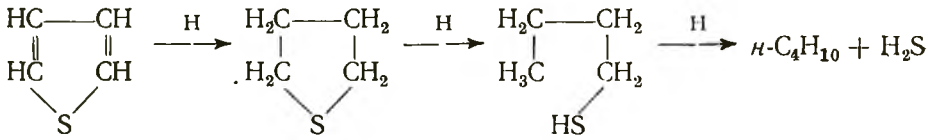
дород, превращаться в ди- и тетрагидропроизводные или, при избытке водорода, размыкать цикл (см. Избирательное гидрирование, стр. 392).

При гидрировании фурана над Ni-катализатором получается 20—30% тетрагидрофурана и небольшое количество бутанола-1:



Гомологи фурана с ненасыщенными боковыми цепями гидрируются аналогично соответствующим ароматическим соединениям: над Ni Ренея при комнатной температуре гидрируются лишь C=C-связи, при 90—110° и 25 *ат*—боковые цепи и кольцо.

Тиофен и его гомологи с обычными Ni-, Pt- или Pd-катализаторами не могут быть прогидрированы, так как являются активными контактными ядами. В присутствии же стойких к отравлению катализаторов, таких, как MoS_2, тиофен гидрируется в тетрагидротиофен, но при этом значительно расщепляется на бутилмеркаптан, бутан и сероводород (Б. Л. Молдавский, 1934 г.):



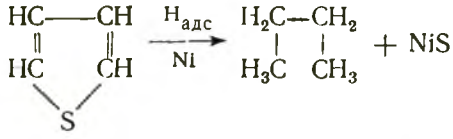
Тиофен удалось также перевести в тетрагидротиофен гидрированием над Pd-катализатором, но под давлением.

Расщепление тиофена и его гомологов (тиотоленов и тиоксенов) имеет большое техническое значение для очистки моторного топлива от сернистых соединений (обессеривание бензина). Для этих целей бензин обрабатывают при 350—400° и 100—200 *ат* водородом в присутствии MoS_2, MoS_3, CoS, CoS/Al_2O_3 и т. д. (лучше всего, вероятно, действует MoS_2). В результате такой обработки серосодержащие компоненты бензина расщепляются, а ненасыщенные соединения переходят в насыщенные, поэтому конечный продукт является стабильным при хранении и лишенным сернистых соединений. Присутствие последних в бензине очень нежелательно, так как они делают его невосприимчивым к ТЭС, дают сильные нагары и корродируют стенки цилиндров мотора. После очистки гидрированием содержание серы в буроугольном бензине снижается с 3,5—3,8% до 0,2%. В сланцевых бензинах с высоким исходным содержанием серы (10,6%) после стабилизации гидрированием и очистки от серы над 10% MoS_2 при 350° и 80—90 *ат* давления водорода содержание серы снижается до нуля (С. С. Наметкин, 1940 г.).

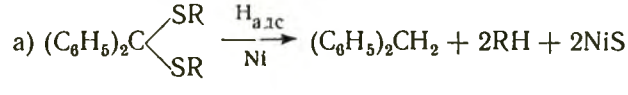
Обычно в результате стабилизации гидрированием и очистки от серы бензин становится более летучим, почти лишенным серы и оле-

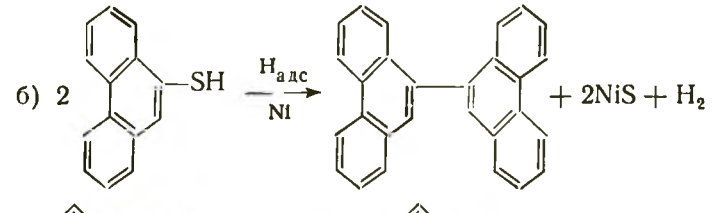
финов, но зато содержит значительно больше нафтенов, ароматических углеводородов и парафинов (преимущественно изостроения); таким образом, качество бензина значительно улучшается.

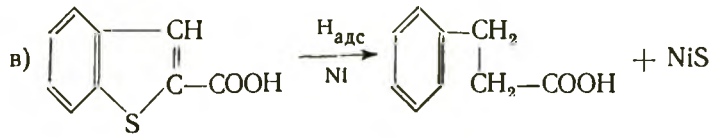
Ni Ренея очень удобен для очистки бензольных углеводородов от тиофена и его гомологов при помощи встряхивания при комнатной температуре. Этот катализатор путем деструктивного гидрирования за счет адсорбированного им водорода разрушает тиофеновые циклы с выделением парафинового углеводорода и сульфида никеля по схеме:

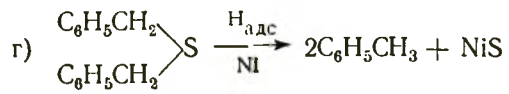


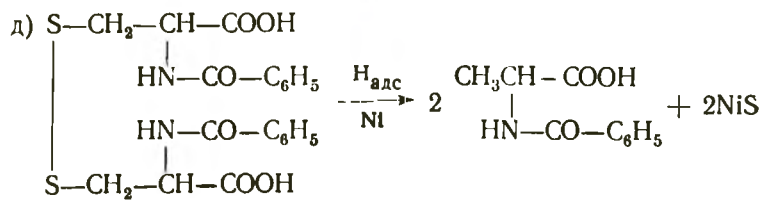
Дж. Обри [57] заметил, что Ni Ренея обладает способностью удалять атом серы из неорганических соединений, но он считал эту реакцию некаталитической. Затем Ж. Бужо с сотрудниками [58], Р. Мозинго с сотрудниками [59] и другие исследователи отметили, что этот катализатор способен «вырывать атомы серы из самых разнообразных органических соединений». При нагревании сульфидов, дисульфидов, сульфонов, сульфокислот и т. д. с Ni Ренея в спиртовом растворе связь C—S разрывается с образованием новых соединений без удвоения или с удвоением радикалов и NiS, что видно из следующих примеров:



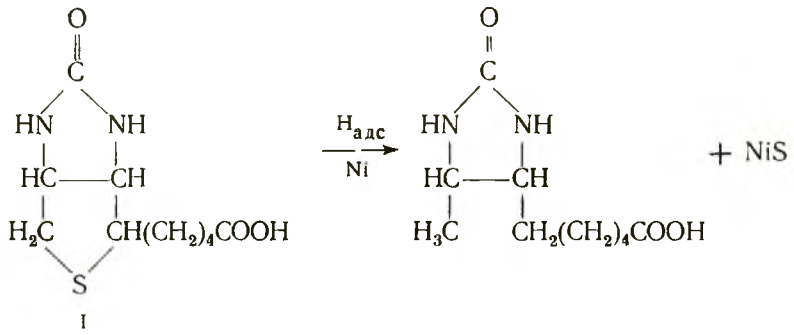








Этот способ в настоящее время применяется для установления строения сложных соединений, содержащих серу. Так, например, С. Гаррис, Р Мозинго и др. [60] применили обессеривание со скелетным никелевым катализатором для установления структуры биотина (I) и его производных:

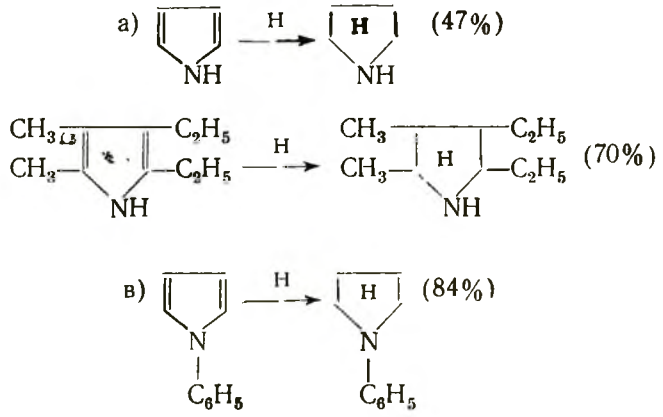


Таким же путем изучают структуры различных природных соединений, содержащих серу.

Пиррол над никелем Ренея при 190° и нормальном давлении гидрируется с образованием лишь 25% пирролидина, но над платиной или под давлением выход пирролидина возрастает:

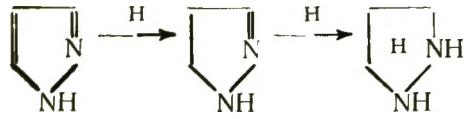


Дальнейшие исследования подтвердили, что пиррол и его алкилпроизводные (кроме N-замещенных) гидрируются трудно (с выходом не более 47% пирролидина). Введение заместителей, особенно к азоту, заметно облегчает реакцию гидрирования



Однако введение кислородсодержащих группировок (например, COOR) снижает скорость гидрирования почти до нуля. Причины влияния характера заместителей, еще неизвестны.

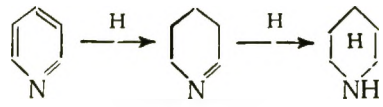
Аналогично пирролу пиразол при гидрировании ступенчато превращается в пиразолин (I) и пиразолидин (II):



I II

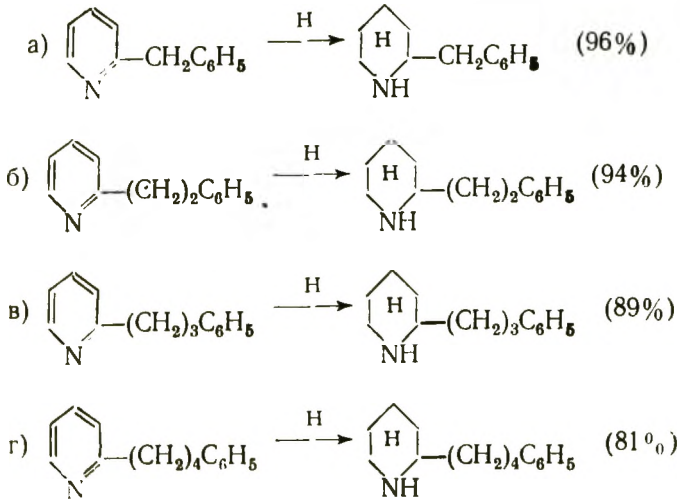
По неизвестным причинам изомерный пиразолу имидазол не способен гидрироваться.

Гидрирование шестичленных гетероциклических соединений. Шестичленные гетероциклические соединения, как и ароматические соединения, гидрируются над Ni, но при этом реакцию можно остановить на стадии получения продуктов неполного насыщения. При гидрировании пиридина над Pt, Pd, Ir или Os (на асбесте) под давлением [61] образуется тетрагидропиридин (I), но над Ni происходит исчерпывающее гидрирование в гексагидропиридин (пиперидин) (II):

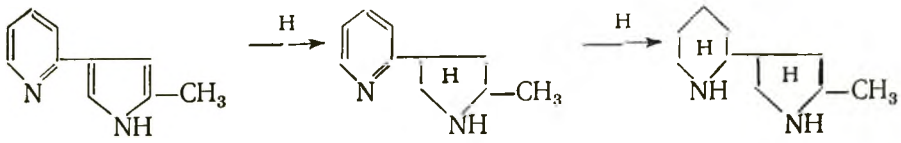


I II

Введение заместителей в молекулу пиридина облегчает гидрирование его над Ni Ренея. Сам пиридин гидрируется при 200° лишь на 83%, производное с метильной группой, например α-пиколин, дает те же результаты, но введение $(CH_2)_nC_6H_5$-групп облегчает гидрирование. Выходы максимальны для α-бензилпиридина, но увеличение длины боковой цепи с C_6H_5-группой в ω-положении требует более высоких температур гидрирования, причем выходы снижаются:

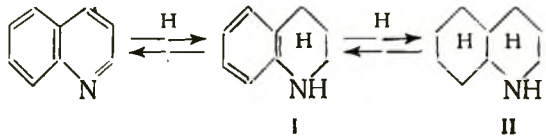


Вообще пиридиновые кольца гидрируются труднее, чем пиррольные, что видно из гидрирования пиридилпирролов и их производных, в которых сперва восстанавливаются пиррольные, а затем уже пиридиновые кольца:



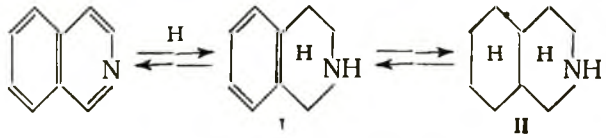
Заместители играют решающую роль в скорости гидрирования пиррольного кольца в этих соединениях. Так, например, введение CH_3CO- или C_2H_5COO-групп снижает скорость гидрирования до нуля, в то время как CH_3-группы, видимо, не оказывают такого влияния.

Гидрирование гетероциклических соединений с конденсированными кольцами. Хинолин над Ni-катализатором при 130—140° образует довольно легко тетра- (I) и декагидрохинолин (II). Как и в случае гидрирования нафталина или нафтолов, между тетра- и декагидрохинолинами устанавливается динамическое равновесие. Следует отметить, что при гидрировании хинолина водород прежде всего вступает в пиридиновое кольцо:



I II

Так же ведет себя и изохинолин: в присутствии Pt-черни он образует тетрагидроизохинолин (I), но с увеличенным количеством водорода и катализатора получается и декагидроизохинолин (II):



I II

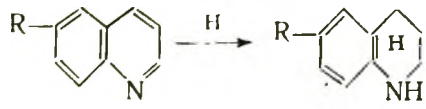
Декагидрохинолин и декагидроизохинолин, как декалины и декалолы, существуют в виде двух стереоизомеров каждый:



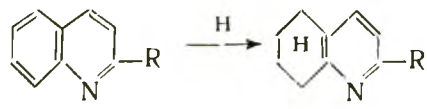
цис-изомер *транс*-изомер

При восстановлении гомологов хинолина или его производных водород в присутствии Ni может гидрировать пиридиновое или бензольное кольцо, причем установлены следующие закономерности [62]:

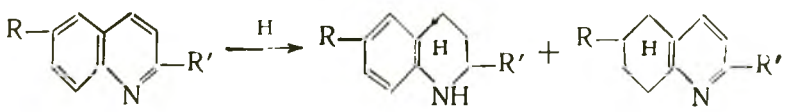
1) если заместитель находится в бензольном кольце, то сначала гидрируется пиридиновое кольцо:



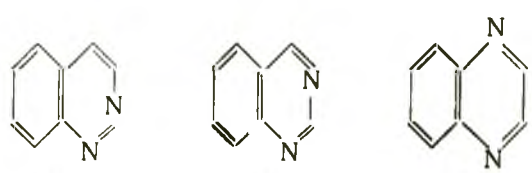
2) если заместитель находится в пиридиновом кольце, то сперва гидрируется бензольное кольцо:



3) если оба кольца содержат заместители, то получается смесь двух тетрагидроизомеров:

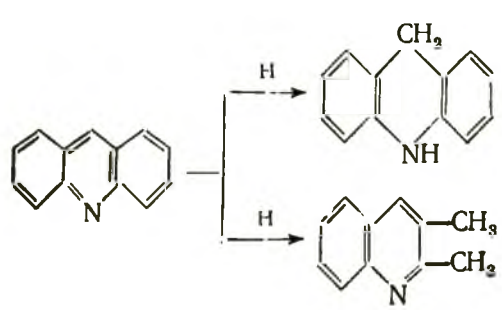


Такие же закономерности установлены и при гидрировании цинхинолина (I), хиназолина (II) и хиноксалина (III):

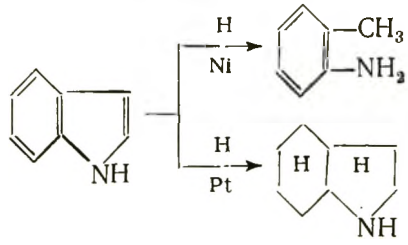


I II III

Характерным примером гидрирования азотсодержащего гетероциклического соединения из трех конденсированных шестичленных колец является акридин, который довольно гладко можно восстановить в дигидроакридин; при этом водород присоединяется по мезо-связи. При более глубоком гидрировании, протекающем с трудом, разрывается одно из бензольных колец и образуется 2,3-диметилхинолин:

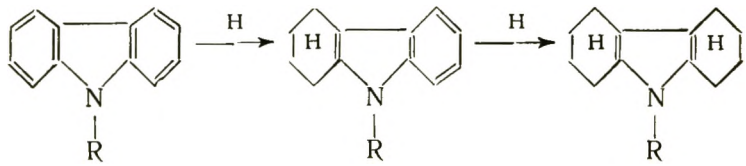


Гетероциклические соединения, состоящие из конденсированных пяти- и шестичленных циклов, гидрируются трудно и не всегда до конца. Например, индол над Pt превращается в октагидроиндол, но над Ni реакция идет с расщеплением пятичленного кольца и образованием *о*-толуидина:



Свойством индола и его производных расщепляться при гидрировании можно пользоваться для определения строения этих соединений.

Карбазол гидрируется с большим трудом. Гидрирование облегчается, если брать N-замещенные карбазолы, но и в этом случае хорошо образуются лишь тетра- и октагидропродукты:



Гидрирование имеет значительное применение и при изучении различных сложных природных соединений типа алкалоидов.

10. Избирательное и конкурирующее гидрирование

Избирательное влияние катализаторов наиболее часто встречается при гидрировании, и направление реакции может резко изменяться в зависимости от катализатора и условий процесса. Хотя этот сложный вопрос окончательно еще не изучен, но все же достигнуты значительные успехи, основанные на большом фактическом материале. Реакции этого типа можно разбить на две группы: *избирательное гидрирование* и *конкурирующее гидрирование*. Первое обусловлено главным образом избирательным действием катализатора; второе представляет собой распределение водорода между молекулами различных веществ в зависимости от катализатора и условий процесса.

Резкой грани между обеими группами реакций провести нельзя, так как при любом гидрировании могут получиться промежуточные соединения различной степени насыщенности водородом, конкурирующие в процессе дальнейшего насыщения им.

Избирательность гидрирования зависит от многих переменных: от выбора и способа приготовления катализатора, от температуры, от строения гидрируемого вещества, от природы растворителя и т. д. Примеров избирательного гидрирования можно привести много. Б. А. Казанский и А. Л. Либерман установили [63], что ксилолы над Os- или Ni-катализаторами образуют соответственно *цис-* и *транс*-изомеры *о*-диметилциклогексана. Аналогично нафталин над Os гидрируется лишь в *цис*-декалин [64].

Избирательное гидрирование вначале объясняли природой катализатора. Считалось, что Ni гидрирует и кольцо и боковую цепь, а Cu лишь боковую цепь и что она вообще неспособна гидрировать кольцо. Однако было найдено, что кольцо может быть гидрировано и Cu, если добавить к ней Al_2O_3 и вести процесс под давлением. Избирательное действие Al_2O_3-катализатора проявляется при варьировании температурных условий процесса

$$RCOC_6H_5 \xrightarrow{H} \begin{cases} \xrightarrow[115\ am]{115^\circ} RCHOHC_6H_5 \\ \xrightarrow[115\ am]{140-180^\circ} RCH_2C_6H_5 \end{cases}$$

причем выход продуктов почти количественный.

Избирательность реакции под влиянием температуры проявляется у карбонильных соединений [65]:

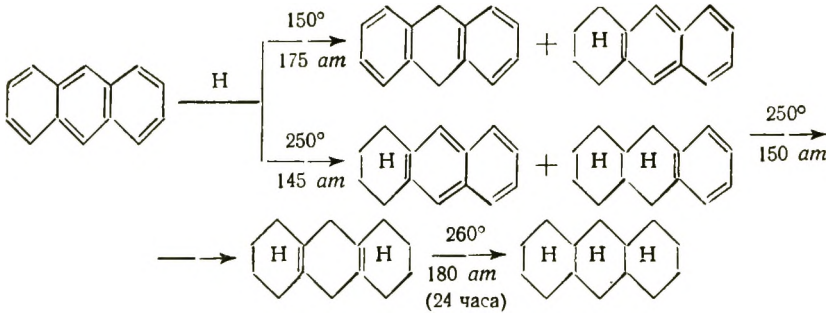
$$RCHO \xrightarrow[Cu]{H} \begin{cases} \xrightarrow{180-200^\circ} RCH_2OH \\ \xrightarrow{275^\circ} RCOOCH_2R^1 \text{ (до 60—70\%)} \end{cases}$$

Сильно выраженными избирательными свойствами обладают скелетные катализаторы для различных видов гидрирования. Так, например, З. Зафириадис [66] установил, что 1-фенилбутадиенил-1,3-гексилкетон в этилацетатном растворе при гидрировании над Ni Ренея при 100 *am* в течение 3 час. в зависимости от температуры дает различные конечные продукты: при 40° гидрируются лишь двойные C=C-связи (а), при 130° протекает гидрирование C=C-связей и восстановление карбонильной группы во вторично-спиртовую группу (б), при 260° происходит гидрирование и бензольного кольца(в):

$$C_6H_5CH{=}CHCH{=}CHCOC_6H_{13} \begin{cases} \xrightarrow{40^\circ} C_6H_5(CH_2)_4COC_6H_{13} & \text{(а)} \\ \xrightarrow{130^\circ} C_6H_5(CH_2)_4CHOHC_6H_{13} & \text{(б)} \\ \xrightarrow{260^\circ} C_6H_{13}(CH_2)_4CHOHC_6H_{13} & \text{(в)} \end{cases}$$

[1] Подробнее см. гл. IV, стр. 288

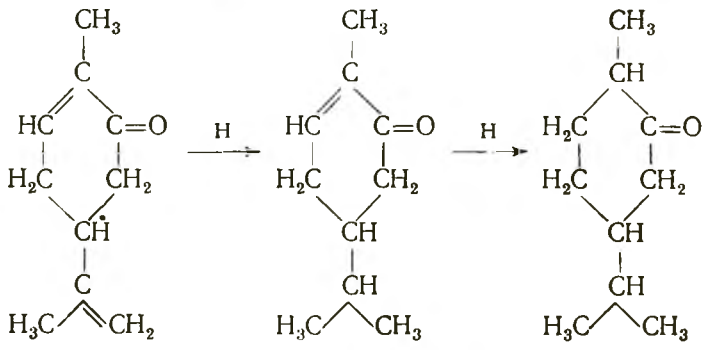
Как уже указывалось, избирательность реакции особенно проявляется при гидрировании олефинов, диенов, непредельных кислот и т. д. Ароматические многокольчатые соединения, в зависимости от условий и катализатора, могут гидрироваться различно. Так, например, антрацен с CoO-катализатором в различных условиях дает следующие продукты:



Над Ni при 15 *am* и 180—200° образуется октагидроантрацен (за 1,5 часа), что указывает на большую гидрирующую способность Ni по сравнению с Cu. Над Ni-катализатором при 125 *am* и 260° антрацен гидрируется трехступенчато в тетра-, дека- и пергидроантрацен.

Избирательность гидрирования особо отчетливо проявляется в случае соединений с несколькими неравноценными по положению кратными связями, что играет важную роль в химии душистых веществ, когда надо решать такие вопросы, как гидрирование лишь одной непредельной связи (например, получение непредельных спиртов из непредельных альдегидов).

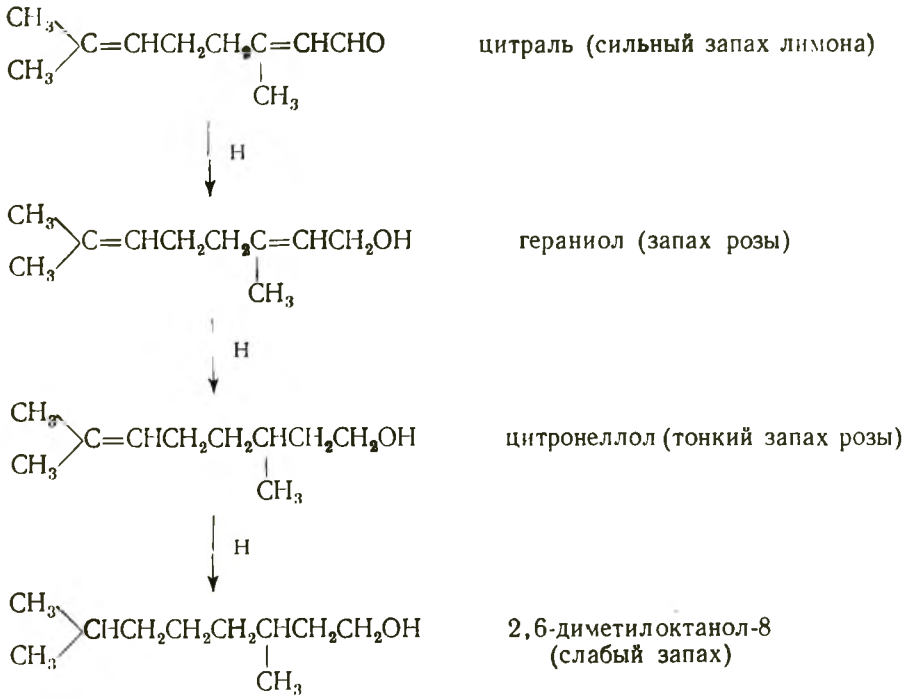
В таких случаях решающее значение имеют выбор катализатора и носителя, концентрация катализатора, растворителя, время, давление и другие факторы. Так, например, при гидрировании карвона над Pd-чернью было показано, что сперва гидрируется олефиновая C=C-связь в боковой цепи, а затем уже связь в кольце:



Гидрирование в гераниоле кратной связи в положении 2,3 надо вести при 3 *am* и 90° над Ni на кизельгуре. Фенилакролеин полностью превращается в фенилпропионовый альдегид в растворе эфира с Ni

Ренея, а над Pt при обычной температуре—в фенилаллиловый спирт и т. д.

Необходимость точного подбора условий гидрирования обусловливается и тем, что для душистых веществ требуется чистота продуктов, так как смеси имеют искаженные запахи. Кроме того, при гидрировании запах слабеет со степенью насыщения, что видно из следующего примера:

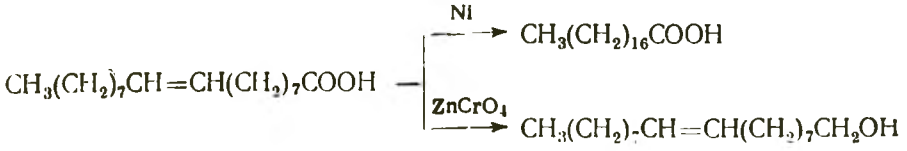


Из-за своего нежного и чистого запаха цитронеллол в парфюмерии более ценится, чем гераниол. На оттенки запаха большое влияние оказывает положение двойной связи и стереоизомерия. Так, например, изомерный гераниолу нерол имеет более нежный запах.

Избирательность была установлена и при гидрировании глицеридов непредельных карбоновых кислот или самих кислот.

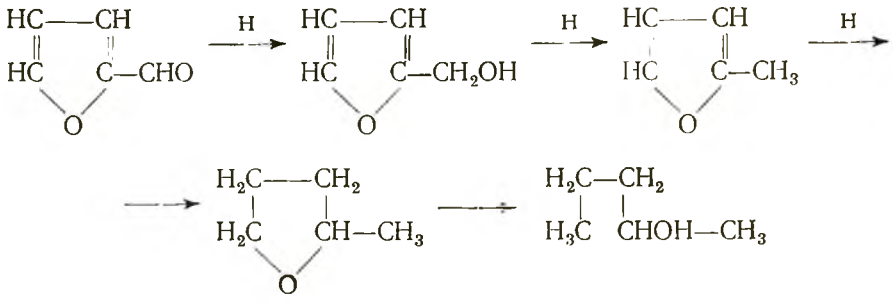
При гидрировании растительных масел большую роль играет положение двойных связей в молекуле: скорость реакции тем меньше, чем дальше находится C=C-связь от карбоксильной группы Двойные связи между 9 и 10 и 13 и 14 атомами углерода гидрируются легче, чем между 15 и 16 атомами.

Столь же характерны реакции гидрирования непредельных кислот, например:

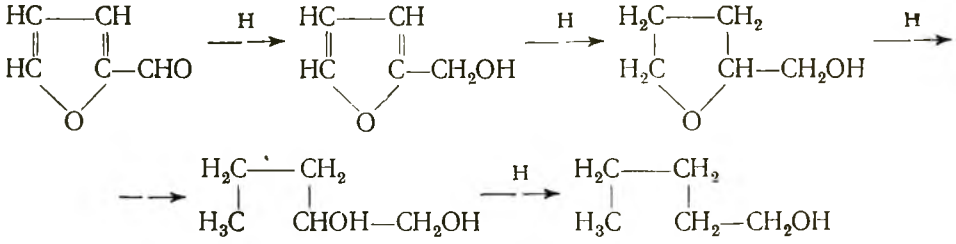


Очевидно, что при гидрировании над Ni молекулы непредельных кислот адсорбируются C=C-связью, над $ZnCrO_4$—группой COOH. Превосходным примером избирательного действия катализаторов является гидрирование фурфурола. Над Ni-катализатором при 170° фурфурол через α-метилтетрагидрофуран образует пентанол-2 (а), над PtO_2-катализатором при 40—50° (б)—тетрагидрофуриловый спирт, пентандиол-1,2 и пентанол-1; над Ni Ренея (в) при 60—70°—фуриловый спирт, а при 80—90°—тетрагидрофуриловый спирт:

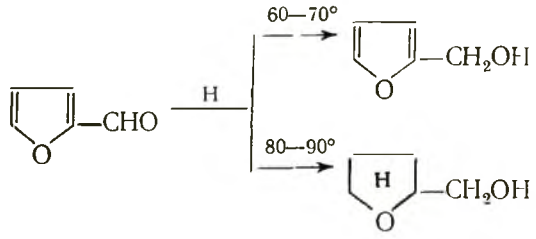
а) над Ni-катализатором (170°)



б) над PtO_2-катализатором (40—50°)



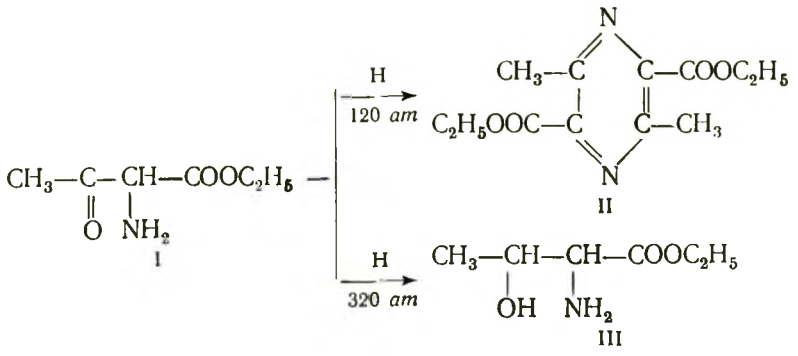
в) над Ni Ренея (60—90°)



Наиболее удачным объяснением избирательности при каталитических реакциях является предположение, что действие гидрирующих катализаторов зависит от того, как адсорбируется молекула вещества поверхностью катализатора, т. е. от предварительного образования комплекса с катализатором, а также от способности катализатора адсорбировать водород. Концентрация водорода в адсорбированном слое и определяет глубину гидрирования. Известно, что Pt и Pd очень хорошо адсорбируют водород уже при нормальном давлении; поэтому они активны и при нормальных условиях

и при повышенных давлениях. Это же относится к Ni Ренея, который обычно содержит столь большие количества адсорбированного водорода, что может проводить гидрирование без подачи водорода извне. Обычный восстановленный Ni обладает меньшей адсорбционной способностью, поэтому он более активен при повышенных давлениях, когда концентрация водорода в поверхностном слое повышается. Обыкновенные Cu-катализаторы адсорбируют водород еще меньше, но добавки Al_2O_3 повышают величину адсорбции, поэтому $Cu \cdot Al_2O_3$-катализаторы также способны гидрировать ароматические кольца лишь под давлением. Смешанные катализаторы из окислов, т. е. типа метанольных, например $CuO \cdot Cr_2O_3$, $ZnO \cdot Cr_2O_3$, по той же причине становятся активными лишь при 50—300 *ат*.

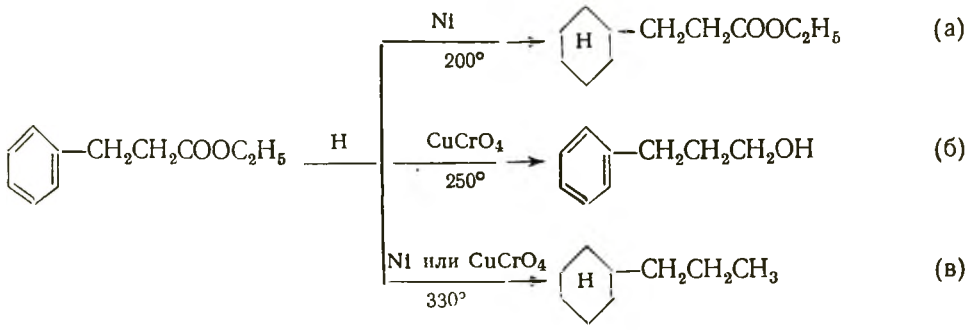
Таким образом, для проведения гидрирования катализатор должен хемосорбировать значительные количества водорода. Хорошие катализаторы адсорбируют и активируют водород и гидрируемые вещества, поддерживая их в нужных соотношениях, а также легко десорбируют продукты реакции. Правильность таких выводов подтверждается экспериментально, так как часто соотношение получаемых продуктов зависит от давления. Например, эфир α-аминоацетоуксусной кислоты (I) при 80° и 120 *ат* дает исключительно производное пиразина (II), а при 320 *ат*—главным образом этиловый эфир α-амино-β-оксимасляной кислоты (III):



Следовательно, при больших давлениях повышенная концентрация водорода в адсорбированном слое препятствует образованию пиразиновой группировки и благоприятствует лишь восстановлению в этиловый эфир α-амино-β-оксимасляной кислоты (III).

Избирательность гидрирования проявляется также в специфичности действия катализаторов в зависимости от строения реагирующих молекул. Известно, что Ni более активен по отношению к C=C-связи, чем к C=O-связи, а $CuCrO_4$ —наоборот. Причина избирательности заключается, вероятно, в способности этих катализаторов адсорбировать молекулы реагента ориентированно; благодаря этому различные части этих молекул деформируются и адсорбируются активными местами катализатора. С повышением температуры эта специфичность стирается. Прекрасным примером такой избиратель-

ности катализаторов является восстановление этил-β-фенилпропионата над Ni- или $CuCrO_4$-катализатором при различных температурах. Над Ni при 200° образуется исключительно этил-β-циклогексилпропионат (а), над $CuCrO_4$ при 250°—β-фенилпропиловый спирт (б). Наконец, при 330° над обоими катализаторами получается лишь циклогексилпропан (в):



Процессы конкурирующего гидрирования связаны со скоростью распределения водорода между двумя или бо́льшим числом реагирующих соединений.

Эта область изучена еще недостаточно, так как вопрос усложняется тем, что скорость гидрирования в смеси обычно иная, чем при раздельном проведении процесса. Конкурирующее гидрирование имеет важное значение в случае многокомпонентных систем: гидрирование жиров, деструктивное гидрирование смесей углеводородов и т. д. Возможно также, что многие индивидуальные вещества, гидрирующиеся ступенчато, образуют смеси промежуточных соединений, а эти последние, в свою очередь, насыщаются далее водородом с различной скоростью.

Исследование относительной скорости гидрирования смеси двух ароматических соединений провели В. В. Ипатьев, М. И. Левина и А. М. Карлблом [67]. По их данным, если на катализаторе могут протекать две конкурирующие реакции, для которых один из компонентов (водород) является общим, то последовательность обеих реакций определяется величиной свободной энергии ΔF каждой реакции в отдельности. Если их свободные энергии одинаковы, то реакции протекают с равной скоростью. В смеси предпочтительнее будет протекать та реакция, свободная энергия которой больше. В результате этого концентрация компонента, гидрирующегося в первую очередь, постепенно убывает, и свободные энергии обеих реакций уравновешиваются, вследствие чего протекают оба процесса гидрирования.

Если имеют место две конкурирующие реакции

$$A + nH_2 \rightarrow AH$$
$$B + mH_2 \rightarrow BH$$

то значения свободных энергий этих реакций соответственно характеризуются следующими уравнениями:

$$\Delta F_1 = \Delta F_1^\circ + RT \ln \frac{[A]\cdot[H_2]^n}{[AH]}$$

$$\Delta F_2 = \Delta F_2^\circ + RT \ln \frac{[B]\cdot[H_2]^m}{[BH]}$$

При наступлении момента равенства свободных энергий, т. е. при $\Delta F_1 = \Delta F_2$:

$$\Delta F_1^\circ + RT \ln \frac{[A]\cdot[H_2]^n}{[AH]} = \Delta F_2^\circ + RT \ln \frac{[B]\cdot[H_2]^m}{[BH]}$$

или

$$\Delta F_1^\circ - \Delta F_2^\circ = -RT \ln \frac{[A]\cdot[H_2]^n\cdot[BH]}{[B]\cdot[H_2]^m\cdot[AH]}$$

В случае равенства $n=m$, т. е. присоединения равных количеств H_2, выражение упрощается:

$$\Delta F_1^\circ - \Delta F_2^\circ = -RT \frac{[A]\cdot[BH]}{[B]\cdot[AH]}$$

Величину $\frac{[A]\cdot[BH]}{[B]\cdot[AH]}$ В. В. Ипатьев назвал константой гидрирования K, которая не зависит от давления водорода и от глубины процесса.

Конкурирующее гидрирование бинарных смесей ароматических углеводородов (бензол с толуолом, *м*-ксилолом, этилбензолом, мезитиленом или изопропилбензолом) в различных условиях над Ni-, Pd- или MoS_2-катализаторами показало, что константа скорости реакции гидрирования

$$K = \frac{\text{ароматический углеводород}}{\text{алициклический углеводород}}$$

падает с увеличением длины алкильной цепи и особенно разветвленности, так как бензол гидрируется быстрее, чем любой второй компонент смеси. Гидрирование тройной смеси бензол—толуол—изопропилбензол показало ту же закономерность: бензол гидрируется наиболее быстро, изопропилбензол—наиболее медленно. Это подтверждает влияние пространственных факторов, неоднократно отмеченных различными авторами.

Исследование смеси олефинов с ароматическими углеводородами по конкурирующему гидрированию в различных условиях в присутствии Ni показало, что в смесях амилен—бензол, амилен—толуол, амилен—ксилол (1 : 1) олефин гидрируется полностью, ароматические же углеводороды на 4—7%. Экспериментальные данные В. В. Ипатьева, М. И. Левиной и А. М. Карлблом подтверждают эти

закономерности. В тех же условиях чистый бензол гидрируется на 73%, толуол—на 3%, ксилол—на 4%.

При гидрировании смеси бензола с амиленом, который имеет меньшую величину энергии активации, скорость гидрирования бензола значительно падает (на 27% вместо 73% в 50%-ной смеси).

Смеси диизобутилена с бензолом или толуолом дали не менее интересные результаты. Для полного гидрирования диизобутилена требуется 6 час. при 40°; в присутствии же бензола на гидрирование затрачивается 6 час. при 50° и еще дополнительно 6 час. при 40°; причем бензол остается неизмененным. Аналогичные результаты получены и с толуолом. Ароматические углеводороды, видимо, сами не гидрируясь, оказывают замедляющее действие на гидрирование диизобутилена. Те же опыты, проведенные при нормальном давлении и 115—175° с диизобутиленом и толуолом, показали, что диизобутилен на 100% превращается в изооктан, тогда как гексагидротолуола обнаружено лишь 1—2%. Олефины в смеси с ароматическими углеводородами гидрируются во много раз быстрее последних.

Не менее интересные закономерности наблюдаются при гидрировании α-пинена и бинарных смесей его с разными органическими соединениями над Pt. Чистый α-пинен гидрируется быстрее, чем коричная кислота, но в смеси α-пинен—коричная кислота последняя гидрируется быстрее. Пинен и октен гидрируются примерно с одинаковой скоростью, но в смеси октен гидрируется в первую очередь. Аллиловый спирт гидрируется в 7 раз медленнее пинена, однако в смеси с пиненом аллиловый спирт гидрируется раньше пинена.

Б. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

В процессах восстановления действие водорода направляется на кислородсодержащие группы. Как уже указано, все относящиеся сюда реакции можно подразделить следующим образом: 1) восстановление без выделения воды и 2) восстановление с выделением воды.

1. Восстановление без выделения воды

Без выделения воды происходит восстановление карбонильных групп до образования первичных или вторичных спиртов или, в случае оксиальдегидов или оксикетонов, до соответствующих многоатомных спиртов и т. п.

Восстановление альдегидов и кетонов. Алифатические альдегиды и кетоны могут быть восстановлены в спирты некаталитическими методами, например цинком с уксусной кислотой, но эти реакции можно проводить каталитически в присутствии Ni, Pt-черни, коллоидальной Pt или Pd и др. Непредельные альдегиды в тех же условиях образуют предельные альдегиды и спирты. Однако можно провести восстановление, не затрагивая двойной

C=C-связи. Так, для получения непредельных спиртов пользуются Pt, ослабленной действием солей Fe:

$$CH_2{=}CHCHO \xrightarrow{H} CH_2{=}CHCH_2OH$$

Для восстановления альдегидов или кетонов в спирты лучше применять Cu-катализаторы при 180—220° так как Ni-контакты часто вызывают восстановление до углеводородов. С Cu-контактами нельзя вести восстановление выше 220° так как системы альдегид—водород при этом образуют сложные эфиры [35].

М. Делепин и А. Горо [68] нашли, что восстановление карбонилсодержащих соединений над Ni протекает быстро, но с различной скоростью, в зависимости от строения. По данным авторов, альдегиды восстанавливаются быстрее кетонов, последние восстанавливаются тем медленнее, чем разветвленнее углеродные цепи, связанные с CO-группой. Отмечено, что реакция ускоряется в 3—4 раза (иногда до 10 раз) после активирования катализатора небольшими количествами щелочи. Скорость реакции становится еще более заметной, если сначала активировать Ni добавлением Pt или Pd, а затем щелочью.

При нормальном давлении количественное превращение альдегидов или кетонов в соответствующие спирты обычно не удается, но применение повышенных давлений значительно увеличивает выходы. С количественным выходом получаются спирты над хромитом меди при 125—150° и 100 *am*. Так, например, 100 *г* ацетона при 150° и 100—150 *am* с 1 *г* хромита меди через 10 мин. количественно превращается в изопропиловый спирт, фурфурол в тех же условиях с 1,5% хромита меди—в фуриловый спирт, камфора через 1 час—в изоборнеол и т. д.

Восстановление карбонилсодержащих соединений с Ni Ренея ускоряется в 3—4 раза (иногда до 10 раз), если добавить щелочи или до этого активировать Ni Ренея добавлением Pt или Pd. Альдегиды с Ni Ренея восстанавливаются примерно с одинаковой скоростью, кетоны же—с разной скоростью, в зависимости от строения. Например, кетоны нормального строения восстанавливаются тем быстрее и легче, чем ближе CO-группа к концу молекулы.

Механизм реакции восстановления C=O-группы изучался с помощью дейтерия на Ni- и Pt-катализаторе. Было установлено, что при низких температурах присоединение идет по карбонильной группе (а), при более высоких—предварительно происходит енолизация (б):

а) $CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \xrightarrow{D} CH_3{-}\underset{\underset{OD}{|}}{CD}{-}CH_3$

б) $CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \rightleftharpoons CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow{D} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CD}{-}CH_2D$

При восстановлении над Ni Ренея повышение температуры до 150—200° сопряжено обычно с гидрогенолизом образующихся спиртов в соответствующие углеводороды:

$$RCH_2OH \xrightarrow{H} RH + CH_4 + H_2O$$

$$RCHOHR' \xrightarrow{H} RCH_3 + R'H + H_2O$$

Ароматические альдегиды при восстановлении над Cu образуют смеси спиртов с соответствующими углеводородами:

$$C_6H_5CHO \xrightarrow{H} \begin{cases} \rightarrow C_6H_5CH_2OH \\ \rightarrow C_6H_5CH_3 + H_2O \end{cases}$$

Часто эти реакции сопряжены с образованием высококипящих продуктов последующих конденсаций, механизм которых невыяснен.

Для получения спиртов из ароматических альдегидов часто применяют ослабленные катализаторы или благоприятствующее отравление [6, 9]. Для этого к Pt-катализатору добавляют небольшое количество хинолина; последний тормозит глубокое восстановление альдегида в углеводород, благодаря чему выходы спиртов достигают 75%.

Очень интересный метод каталитического восстановления бензальдегида в бензиловый спирт представляет нагревание первого с муравьиной кислотой при 200° под давлением в присутствии Cu на кизельгуре:

$$C_6H_5CHO + HCOOH \rightarrow C_6H_5CH_2OH + CO_2$$

В данной реакции муравьиная кислота является донором водорода. Этот же способ пригоден для восстановления нитросоединений.

Хорошим катализатором для восстановления альдегидов, как отмечено выше, является Ni Ренея с добавками (NaOH). Вероятно, протекающая реакция близка к реакции Тищенко—Канницаро, так как одновременно со спиртом образуются и некоторые количества кислоты.

Кетоны над Ni Ренея при низких температурах могут быть восстановлены лишь до вторичных спиртов; нагревание же способствует дальнейшему восстановлению до углеводородов.

Полиоксиальдегиды и полиоксикетоны легко превращаются в многоатомные спирты. Каталитически это было впервые осуществлено под давлением, причем водно-спиртовые растворы глюкозы, фруктозы и галактозы над Pt- или P*d*-катализаторами при 100 *am* и 100° восстанавливаются в соответствующие гекситы. Этот способ представляет практический интерес, так как таким путем получают *d*-сорбит при синтезе витамина C и *d*-маннит для превращения в гексанитроманнит—сильное взрывчатое вещество.

Гидрирование при более высоких температурах приводит к гидрогенолизу (стр. 414).

Диальдегиды и дикетоны при восстановлении с Ni Ренея при 100 *ат* и 100—125° образуют соответствующие гликоли.

2. Восстановление с выделением воды, азота, аммиака, хлористого водорода

Превращение карбонильной группы в спиртовую, протекающее без выделения воды, является неполным восстановлением, так как реакцию можно провести дальше с выделением воды:

$$RCHO \xrightarrow{H} RCH_2OH \xrightarrow{H} RCH_3 + H_2O$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO \xrightarrow{H} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CHOH \xrightarrow{H} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + H_2O$$

Реакция Клеменсена. Для превращения альдегидов или кетонов в соответствующие углеводороды очень удобна реакция Клеменсена [70]—восстановление амальгамированным цинком и соляной кислотой по схемам:

$$RCHO + 2H_2 \xrightarrow[HCl]{Zn(Hg)_x} RCH_3 + H_2O$$

$$RCOR' + 2H_2 \xrightarrow[HCl]{Zn(Hg)_x} RCH_2R' + H_2O$$

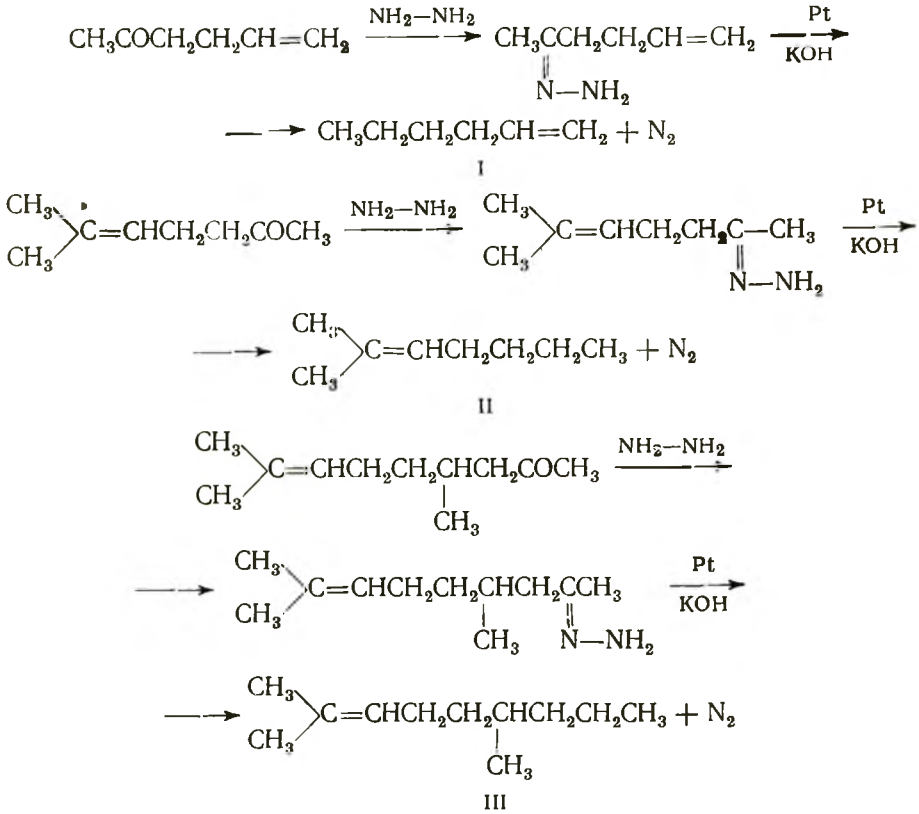
Эта реакция протекает особенно легко с ароматическими и жирно-ароматическими карбонилсодержащими соединениями. Для проведения восстановления 100 *г* металлического Zn амальгамируют в течение 5 мин. раствором 5—10 *г* $HgCl_2$ в 100—150 *мл* воды с 5 *мл* конц. HCl, после чего сливают водный раствор, приливают 75 *мл* воды, 100 *мл* конц. HCl и 40—50 *г* восстанавливаемого вещества и нагревают реакционную смесь несколько часов с обратным холодильником при кипении. Иногда применяют и механическое размешивание.

Реакция Кижнера. Н. М. Кижнер [71] разработал простой метод превращения альдегидов или кетонов в соответствующие углеводороды путем разложения их гидразонов щелочью в присутствии платинированной глины. Тщательно высушенные гидразоны смешивают с растертым КОН и катализатором, после чего перегоняют при 220—240° из колбочки с дефлегматором и холодильником. Выход углеводородов достигает 80%. Общая схема реакции:

$$RCHO \xrightarrow{NH_2-NH_2} RCH{=}N{-}NH_2 \xrightarrow[KOH]{Pt} RCH_3 + N_2$$

$$RCOR' \xrightarrow{NH_2-NH_2} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}NH_2 \xrightarrow[KOH]{Pt} RCH_2R' + N_2$$

Метод Кижнера применим и для получения непредельных углеводородов, так как при разложении гидразонов непредельных альдегидов и кетонов происходит восстановление CO-группы без насыщения двойной C=C-связи. Так, например, гидразон аллилацетона был превращен в гексен-1 (I) (выход 50%), гидразон 2,6-диметилгептен-2-он-5 —в 2-метилгептен-2 (II), гидразон цитронеллаля—в 2,6-диметил-октен-2 (III):

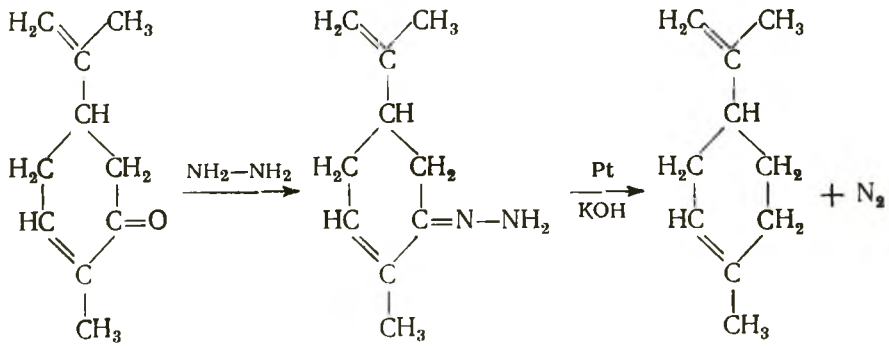


I

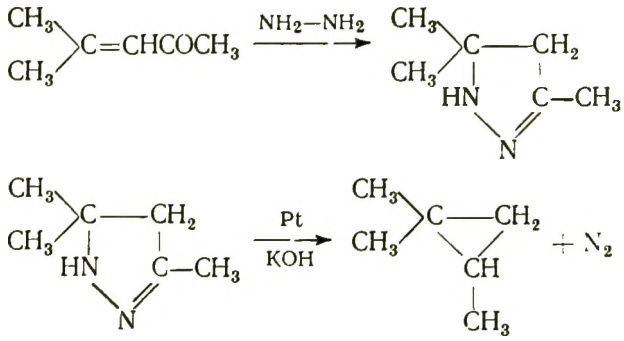
II

III

Метод Кижнера незаменим при исследовании кетоспиртов, кетокислот, кетонов терпенового ряда и т. д. Так, например, карвон можно легко превратить в лимонен:



α,β-Ненасыщенные альдегиды и кетоны при действии гидразина образуют пиразолины, которые затем разложением по Н. М. Кижнеру почти количественно превращаются в производные циклопропана:



Восстановление спиртов и фенолов в углеводороды. Восстановление алифатических спиртов в углеводороды протекает гораздо труднее, чем восстановление карбонилсодержащих соединений. Раньше пользовались нагреванием с избытком иодистоводородной кислоты, действием амальгам и т. п., теперь эти процессы очень гладко проводят, применяя Ni Ренея. В противоположность алифатическим, ароматические спирты восстанавливаются над Ni в углеводороды исключительно легко: бензиловый спирт образует количественно толуол, фенилэтиловый—этилбензол и т. д. При избытке водорода происходит гидрирование бензольного кольца с превращением в производные циклогексана.

Восстановление фенолов протекает трудно. Над Ni при 150—180° они гидрируются в соответствующие производные циклогексана, и лишь при 250—300° протекает превращение фенолов в ароматические углеводороды. Процесс «*обесфенолирования*» имеет большое техническое значение в химии топлива. Многие продукты деструктивного гидрирования углей, смол и т. д. содержат до 50% фенолов; в качестве топлива эти продукты непригодны, так как фенолы сильно корродируют моторы. Для превращения фенольных компонентов в углеводороды восстанавливают различные фракции смол под давлением 100—200 *ат* и при температуре 180—200° над CoS-катализатором или при 80 *ат* и 450—480° над такими стойкими катализаторами, как MoS_2, WS_3 и др. Хорошие результаты дает также применение катализаторов из Al_2O_3.

Восстановление карбоновых кислот в альдегиды. Г. Лимприхт [72] и независимо от него Р. Пириа [73] при сухой перегонке кальциевых солей муравьиной и уксусной кислот получили впервые ацетальдегид в смеси с ацетоном.

Впоследствии Ж. Сандеран [74] и М. Мэйл [75] эту реакцию осуществили с применением муравьиной и иных карбоновых кислот для получения разнообразных альдегидов и кетонов над окислами металлов, из которых наиболее активным оказалась ThO_2. В послед-

нее время предложен общий метод получения альдегидов из смесей муравьиной и одноосновных карбоновых кислот при нагревании 250—260°) в течение 5 час. в автоклаве в присутствии ThO_2. По-видимому, процесс идет в две стадии:

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

$$RCOOH + CO \longrightarrow RCHO + CO_2$$

Таким путем с хорошим выходом получают альдегиды из высокомолекулярных кислот—каприновой, лауриновой, тридекановой и др.

Прямое образование альдегидов восстановлением карбоновых кислот по реакции

$$RCOOH \xrightarrow{H} RCHO + H_2O$$

практически не удалось осуществить. Наилучшим способом превращения кислот в альдегиды является восстановление хлорангидридов по реакции:

$$RCOCl \xrightarrow{H} RCHO + HCl$$

Эта реакция была впервые осуществлена над Pd-катализатором М. М. Зайцевым в 1872 г [17], а затем применена Н. Д. Зелинским для Pd, нанесенного на Zn [76]. Таким образом каталитическое восстановление хлорангидридов кислот было известно с конца прошлого века. К. Розенмунд и Ф Цейтше [69] значительно усовершенствовали его, сделав пригодным для любых хлорангидридов.

В случае алифатических хлорангидридов реакция над Pt может идти в двух направлениях:

$$RCOCl \xrightarrow{H} \begin{cases} \longrightarrow RCHO + HCl \\ \longrightarrow RCH_2OH + HCl \end{cases}$$

В случае же хлорангидридов ароматических кислот образуются лишь соответствующие углеводороды. Однако добавки 5% хинолина с небольшим количеством серы, т. е. подтравливание катализатора (*благоприятствующее отравление*), позволяет останавливаться на промежуточной стадии восстановления до альдегидов. Таким путем по К. Розенмунду и Ф. Цейтше получают выходы ароматических альдегидов до 90—95%. Прекрасные результаты этот метод дает и для получения диальдегидов из полных хлорангидридов двухосновных кислот.

Восстановление кислот в спирты. До недавнего времени все попытки прямого восстановления кислот до спиртов

$$RCOOH \longrightarrow RCH_2OH + H_2O$$

ставались безуспешными. По Л. Буво и Ж. Бланку [77], для получения спиртов пользуются восстановлением сложных эфиров натрием

в абсолютном спирте, т. е. без катализаторов. Эфиры всех кислот, кроме муравьиной, дают при этом хорошие выходы соответствующих первичных спиртов. Впоследствии были разработаны удобные каталитические способы. В. Шраут с сотрудниками [78] нашли, что эфиры карбоновых кислот при 200 *ат* и 300—400° в присутствии смешанных окисных катализаторов (типа метанольных) из CuO и Cr_2O_3, в зависимости от условий, могут давать высокие выходы соответствующих спиртов или углеводородов (в результате более глубоко идущего восстановления $—CH_2OH$ до $—CH_3$).

К этим катализаторам близки медно- или цинкхромитные катализаторы Адкинса [79], Лазье и Арнольда [80], которые при 200—300 *ат* и 250° гладко восстанавливают сложные эфиры одно- и двухосновных карбоновых кислот до соответствующих спиртов или гликолей. В этих условиях над меднохромитным контактом были получены из сложных эфиров выходы спиртов, приведенные в табл. 37.

Аналогично ведет себя и медно-цинкхромитный катализатор при 325°, но дает несколько меньшие выходы.

Несмотря на широкое применение восстановления сложных эфиров над катализаторами под давлением, О. Шмидт [81] рекомендует проводить такие реакции и при нормальном давлении—при условии высокоактивных катализаторов, получение которых описано у К. Вейганда [89]. Таким путем, например, из этилолеата образуется 80—90% октадеценового (олеилового) спирта.

ТАБЛИЦА 37

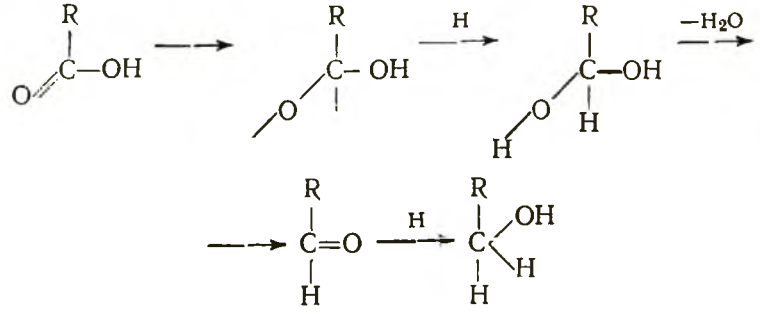
Сложные этиловые эфиры карбоновых кислот	Количество эфира, г	Время, часы	Катализатор, г	Спирты	Выход, %
Адипиновой	500	9	20	Гександиол-1,6	95
Валериановой	35	5	5	Пентанол-1	94
Глутаровой	38	1,8	7	Пентандиол-1,5	95
Каприловой	42	6	6	Октанол-1	94
Коричной	75	3	6	3-Фенилпропанол-1	93
Лауриновой	228	4	16	Додеканол-1	97
α-Метилмасляной	15	1,8	8	2-Метилбутанол-1	97
Метилянтарной	110	0,7	16	2-Метилбутандиол-1,4	72
Миристиновой	64	2	5	Тетрадеканол-1	98
Молочной	30	3,5	5	Пропандиол-1,2	90
Стеариновой	130	3	7	Октадеканол-1	95
Триметилуксусной	260	8	20	*трет*-Бутилкарбинол	88

Избирательность действия хромитных катализаторов, активных лишь при повышенных давлениях, проявляется в том, что они восстанавливают COOH-группу в CH_2OH, не затрагивая непредельных C=C-связей. Для непредельных сложных эфиров вместо медьхромитного катализатора рекомендуется брать цинкхромитный. Г Адкинс [83] из бутилолеата и бутилэруката получал олеиловый и эруковый спирты соответственно (выходы 65—68%). Есть указания, что эфиры линолевой и линоленовой кислот дают соответствующие непредельные спирты C_{18}.

Аналогично можно проводить восстановление эфиров двухосновных карбоновых кислот в соответствующие гликоли. Например, диэтиловый эфир адипиновой кислоты с $ZnCrO_4$ при 250° и 350—400 *am* превращается в гександиол-1,6.

В последнее время значительное применение получил новый некаталитический метод восстановления с помощью литийалюминийгидрида $LiAlH_4$. При нормальном давлении и в исключительно мягких условиях по Р. Нистрому и В. Брауну [84] восстанавливаются в спирты не только эфиры карбоновых кислот, но и сами карбоновые кислоты. Для таких реакций применяется аппаратура, аналогичная аппаратуре гриньяровских синтезов. В эфирный раствор $LiAlH_4$ по каплям приливается эфирный раствор восстанавливаемого соединения. Реакцию удобно также вести в аппарате Сокслета. В этих условиях непредельные C=C-связи не гидрируются. Выходы предельных или непредельных спиртов составляют 90—95%.

Пригодность окисных катализаторов для восстановления кислот в спирты объясняется избирательной адсорбцией. Окислы обладают склонностью к адсорбции окиси углерода или карбонильной группы, при этом связь C=O разрыхляется и становится способной к реакции с водородом:



А. А. Баг и Т Н. Егупов [85] вместо дорогостоящих осажденных CuCr-катализаторов применили сплав Cu—Al (34% Cu и 66% Al), кусочки которого поверхностно выщелачивали разбавленным раствором NaOH. С таким катализатором восстановление кислот в спирты под давлением протекает на 85—98%.

Восстановление различных высших жирных кислот или их эфиров в одноатомные спирты в настоящее время проводится в завод-

ском масштабе, так как эти спирты применяются для получения различных моющих средств, пенообразователей, эмульгаторов, увлажнителей, флотореагентов и т. п. Вещества, обладающие такими свойствами, носят название *поверхностно-активных* и имеют большое техническое применение в текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности. Благодаря наличию гидрофильных групп ($-SO_3H$, $-COOH$, $-CH_2OH$, $-NH_2$ и др.) поверхностно-активные вещества ориентируются на поверхности воды, снижая ее поверхностное натяжение.

Получаемые при восстановлении высших жирных кислот спирты употребляют главным образом для получения *сульфатов*, т. е. солей соответствующих алкилсерных кислот, заменяющих в ряде случаев обычные мыла. В этом отношении интересны высокомолекулярные спирты, полученные восстановлением кислот, образованных при окислении парафинов и нефтяных остатков.

Спирты превращают в сульфаты различными методами: нагреванием с серной кислотой и уксусным ангидридом при 100° взаимодействием с хлорсульфоновой или серной кислотой, после чего полученный продукт обрабатывают щелочью.

Общая схема получения сульфатов:

$$RCH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} RCH_2OSO_2OH \xrightarrow{NaOH} RCH_2OSO_2ONa + H_2O$$

Из сульфатов наиболее широкое применение имеют: натрийлаурилсульфат $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_2ONa$, натрийоктадецилсульфат $CH_3(CH_2)_{16}CH_2OSO_2ONa$.

Сульфаты обладают рядом преимуществ перед обычными мылами: они полностью растворимы в щелочной, кислой, жесткой или морской воде, не гидролизуются и не образуют хлопьев, не имеют неприятного мыльного запаха, обладают стерилизующими и дезинфицирующими свойствами.

Восстановление амидов кислот. Амиды кислот при восстановлении над Ni при 250° превращаются в соответствующие первичные амины с небольшой примесью вторичных аминов:

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow{H} CH_3CH_2NH_2 + H_2O$$

Было установлено, что восстановление амидов в спиртовых растворах при 250° и 200 *ат* с меднохромитными катализаторами протекает по другому направлению с образованием соответствующих спиртов:

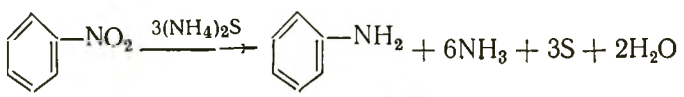
$$RCONH_2 + C_2H_5OH \xrightarrow{H} RCOOC_2H_5 + NH_3$$

$$RCOOC_2H_5 \xrightarrow{H_2O} RCH_2OH + C_2H_5OH$$

При проведении этой же реакции в растворе диоксана образуются соответствующие амины.

Большое техническое значение имеют высшие амины в качестве поверхностно-активных веществ, инсектицидов, детергентов и т. п.

Восстановление нитросоединений. До недавнего времени восстановление нитросоединений применяли исключительно для превращения ароматических нитросоединений в амины. Прежде всего следует отметить реакцию, открытую Н. Н. Зининым, который в 1842 г. впервые осуществил восстановление нитробензола и α-нитронафталина с помощью сульфида аммония. При этом были получены вещества, названные Н. Н. Зининым *бензидам* и *нафталидам*. Оказалось, что бензидам есть не что иное, как анилин, который Ю. Ф. Фрицше [86] в 1840 г. выделил из продуктов щелочного плавления индиго. Нафталидам Н. Н. Зинина представляет собой α-нафтиламин. Таким образом, реакция Зинина [87] протекает по схеме:



$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \xrightarrow{3(NH_4)_2S} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 6NH_3 + 3S + 2H_2O$$

Н. Н. Зинин распространил свой метод и на получение других аминопроизводных ароматического ряда и проложил таким образом путь техническому получению анилина и других ароматических аминов для анилинокрасочной промышленности. Несмотря на существование различных методов получения ароматических аминов из нитросоединений, метод Н. Н. Зинина—восстановление сульфидом—до сих пор в некоторых случаях не потерял своего практического значения.

М. М. Зайцев [17] впервые в 1872 г. в паровой фазе над губчатой Pt или Pd провел восстановление ряда органических азотсодержащих соединений. Им был получен анилин, гидразобензол из нитробензола, аминофенол из нитрофенола, метиламин из нитрометана.

В начале XX в. был проведен ряд исследований по изучению восстанавливающего действия никеля. Наиболее интересным оказалось восстановление алифатических нитросоединений, которые над Ni-катализатором при 180° количественно превращаются в соответствующие первичные амины:

$$RNO_2 \xrightarrow{H} RNH_2 + 2H_2O$$

Однако при повышении температуры (до 300°) происходит расщепление первичного амина с образованием углеводорода, аммиака, а также вторичных и третичных аминов:

$$CH_3NH_2 \xrightarrow{H} CH_4 + NH_3$$

$$2CH_3NH_2 \longrightarrow (CH_3)_2NH + NH_3$$

$$(CH_3)_2NH + CH_3NH_2 \longrightarrow (CH_3)_3N + NH_3$$

Изомерные нитросоединениям азотистые эфиры над Ni-катализатором очень легко восстанавливаются по следующей схеме:

$$RONO \xrightarrow{H} ROH + NH_3 + H_2O$$

Азотистые эфиры при повышении температуры легко изомеризуются в нитросоединения, например при 180—220° они восстанавливаются в смесь аминов, с преобладанием вторичных.

Восстановлению алифатических нитросоединений в последнее время уделяют много внимания, особенно после того, как их стали получать (с 1940 г.) некаталитически в больших количествах, подвергая газообразные парафины нитрованию окислами азота при 400—450° При этом образуется смесь только мононитросоединений, которые подвергают фракционированию. Процесс этот представляет по существу дальнейшее развитие реакции Коновалова.

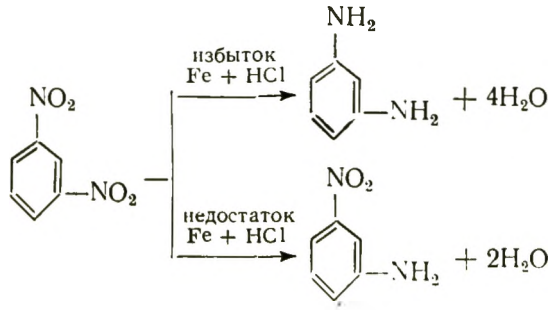
Через алифатические нитросоединения открылась возможность для получения разнообразных, ранее вообще неизвестных или труднодоступных веществ, например нитроспиртов, нитрогликолей и т. п. Алифатические нитросоединения и их различные производные хорошо гидрируются над Ni Ренея, образуя при этом соответствующие амины или другие соединения с NH_2-группой.

Обычная реакция восстановления нитробензола в анилин в присутствии железа в соляной кислоте является чисто каталитической [88], что доказывается потреблением в 40 раз меньшего количества HCl, чем требуется стехиометрически. Хлористое железо, образующееся в качестве промежуточного соединения, является переносчиком водорода и регенерирует соляную кислоту Весь процесс идет по следующим стадиям:

$$3Fe + 6HCl \longrightarrow 3FeCl_2 + 3H_2$$
$$3FeCl_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Fe(OH)_2 + 6HCl$$
$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$
$$\overline{C_6H_5NO_2 + 3Fe + 4H_2O \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 3Fe(OH)_2}$$

Соляная кислота, являясь катализатором, в суммарном уравнении не фигурирует.

Аналогично восстанавливаются и другие ароматические нитросоединения. В случае динитросоединений при недостатке железа и соляной кислоты можно остановить реакцию на восстановлении лишь одной NO_2-группы:



Для ступенчатого восстановления динитросоединений успешно применяется уже упомянутый способ Зинина. Во многих случаях

этот способ является лучшим, так как применение сульфида аммония или натрия позволяет восстановить лишь одну нитрогруппу.

Восстановление ароматических нитросоединений в амины можно проводить над Ni-катализатором. Например, нитробензол при 200° образует анилин и некоторое количество циклогексиламина, но при повышении температуры до 250° наблюдается выделение аммиака:

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{H} C_6H_6 + NH_3$$

Слишком большая активность Ni-катализатора препятствует получению высоких выходов анилина, поэтому были предложены другие катализаторы, например Ni, ослабленный добавкой тиофена, Fe, Zn, Co, Ag, Au, Cu, Pt, Pd и др. Лучшим катализатором из них является Cu, которая при 300—350° восстанавливает только NO_2-группу, не затрагивая ароматического кольца (выход анилина 98%). Многие исследователи для этой же цели предлагают смешанные медные катализаторы, например $CuCrO_4$, сплав из 30% Cu с 70% Al, Cu, активированную добавками MgO, Al_2O_3, Fe, Ag, Zn и др.

Другие катализаторы позволяют избирательно останавливаться на продуктах промежуточного восстановления нитробензола; так, например, восстановленный Bi в зависимости от температуры образует смеси различного состава из азобензола и анилина:

Температура, °С	Азобензол, %	Анилин, %
230	92	4,4
240	89,2	9,1
300	29,5	65,2

Процесс протекает, по-видимому, по схеме:

$$2C_6H_5NO_2 \xrightarrow{H} C_6H_5N{=}NC_6H_5 \xrightarrow{H} 2C_6H_5NH_2$$

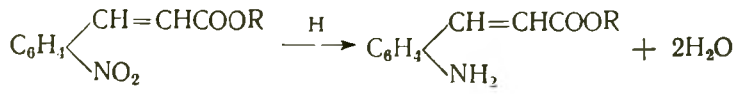
Отмечено, что при восстановлении нитробензола над металлическим Pb образуется смесь из 54% анилина и 44% азокси-, азо- и гидразобензола.

Реакции гетерогенного восстановления ароматических нитросоединений имеют большое практическое значение, так как этот метод очень прост и экономичен. Однако он не нашел еще широкого применения, вероятно, из-за недостаточной стабильности предложенных катализаторов и большой чувствительности их к отравлению.

Аналогичными методами восстановления нитросоединений можно получать и замещенные анилины, нафтиламины и др.

Для скелетных катализаторов типа Ni Ренея было установлено, что они активно восстанавливают ароматические нитросоединения до аминов, но не затрагивают алифатических непредельных боковых

цепей, что является интересным примером избирательного восстановления. Э. Блоут и Д. Сильвермэн [89] указывают, что при температуре 20—30° и давлении водорода 2—3 *ат* в присутствии скелетного никеля изомерные нитрокоричные кислоты и их эфиры гладко восстанавливаются в соответствующие аминокоричные производные. Олефиновая C=C-связь в боковой цепи совершенно не затрагивается:



Кинетику восстановления различных нитросоединений в зависимости от их строения начали изучать лишь в последнее время. В табл. 38 [90] приведены константы скоростей каталитического восстановления (являющегося бимолекулярной реакцией) над медным катализатором различных ароматических нитросоединений.

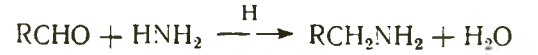
ТАБЛИЦА 38

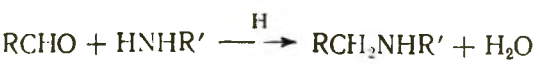
Нитросоединения	$K \cdot 10^{-3}$	Нитросоединения	$K \cdot 10^{-3}$
о-Нитроанилин	0,390	Нитробензол	4,14
п-Нитрофенол	0,707	*о*-Динитробензол	4,45
п-Нитроанилин	0,814	*п*-Нитробензилхлорид	6,56
п-Нитроанизол	1,147	*о*-Нитробензойная кислота	8,22
п-Нитрофенетол	1,235	*м*-Нитробензойная кислота.	10,3
п-Нитротолуол	3,01	*п*-Нитробензойная кислота	19,7
м-Нитротолуол	3,81	*п*-Хлорнитробензойная кислота	11,8
о-Нитротолуол	4,13		

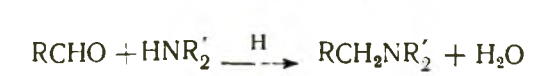
Скорость восстановления пара-замещенных ароматических соединений снижается по ряду:

$$COOH > Cl > CH_2Cl > H > CH_3 > OC_2H_5 > OCH_3 > NH_2 > OH$$

Бо́льшой интерес для препаративной органической химии представляет восстановление карбонилсодержащих соединений в присутствии аммиака, первичных или вторичных аминов, что приводит к образованию соответствующих первичных, вторичных или третичных аминов (по Г. Миньонаку [91]):







Эта реакция, проводимая над Ni или ThO_2, требует температур до 390° что сопряжено с кротонизацией исходных альдегидов. Образование первичных аминов из альдегидов протекает гладко над Ni Ренея при 40—100° с выходами до 70% [92]. Аналогично можно проводить аминирование кетонов. Так, например, метилэтилкетон с аммиаком над Ni Ренея при 60—100° образует 80% 2-аминобутана

$$CH_3COCH_2CH_3 + NH_3 \xrightarrow{H} CH_3CHCH_2CH_3 + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH_2$$

Аналогично аминируются ароматические альдегиды и кетоны.

Эти реакции, достаточно широко применяемые сейчас, можно выразить общей схемой:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO + R''NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}NR'' + H_2O$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}NR'' \xrightarrow{H} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CHNHR''$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO + R'''NHR'' \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C(OH)N\!<\!\begin{matrix} R'' \\ R''' \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C(OH)N\!<\!\begin{matrix} R'' \\ R''' \end{matrix} \xrightarrow{H} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CHN\!<\!\begin{matrix} R'' \\ R''' \end{matrix} + H_2O$$

где R—любой органический радикал или атом водорода.

Условия реакции подбирают таким образом, чтобы с аммиаком получать лишь первичные амины, а с первичными—лишь вторичные амины. Лучшими катализаторами являются скелетный никель, катализатор Адамса (PtO_2), часто с добавками ацетата натрия.

Для реакции Миньонака можно брать не только аммиак или амины, но и другие аминопроизводные. Так, например, В. Эмерсон и П. Уолтерс [93] из метилэтилкетона и этаноламина получили с выходом 86% *втор*-бутиламиноэтанол:

$$CH_3COCH_2CH_3 + H_2NCH_2CH_2OH \xrightarrow[\substack{\text{Ni скелетный,}\\ 150°,\ 75—150\ am}]{H} CH_3CH_2CHNHCH_2CH_2OH + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

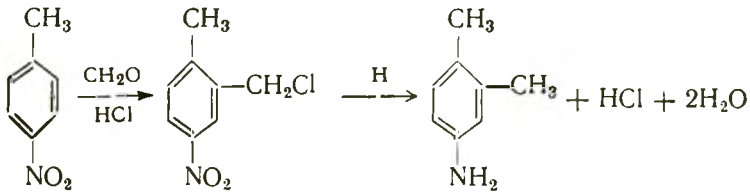
Дальнейшим расширением этой области реакций является разработанный В. Эмерсоном с сотрудниками [94] метод сопряженного восстановления смеси ароматических нитро- или азосоединений с альдегидами. Реакции проводят в спиртовом растворе со скелетным никелем и добавкой ацетата натрия под давлением водорода. Про-

текание реакций видно из следующих примеров, взятых из работ указанных авторов:

$$C_6H_5NO_2 + CH_3(CH_2)_2CHO \xrightarrow{H} \underset{\text{выход 94—96\%}}{C_6H_5NH(CH_2)_3CH_3} + 3H_2O$$

$$C_6H_5N{=}NC_6H_5 + 2CH_3(CH_2)_3CHO \xrightarrow{H} \underset{\text{выход 70\%}}{2C_6H_5NH(CH_2)_4CH_3} + H_2O$$

Характерным примером технического применения каталитического восстановления нитрогруппы является получение ксилидина из *п*-нитротолуола. Для этой цели последний подвергают хлорформилированию, после чего полученное $ClCH_2$-производное каталитически восстанавливают до ксилидина над никельмедным контактом:



В настоящее время ксилидин применяется как антидетонатор для авиабензинов.

В. ДЕСТРУКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

1. Общие сведения

При гидрировании водород, присоединяясь к молекулам органических соединений, часто может вызывать расщепление их на насыщенные молекулы с меньшим весом. Такие реакции называют реакциями *деструктивного гидрирования*, или *гидрогенолизом*. Особо важное значение они имеют при получении жидкого топлива.

Деструктивное гидрирование представляет собой сложную систему последовательно идущих реакций крекинга и восстановления. При крекинге образуются ненасыщенные осколки молекул, которые присоединяют затем водород с образованием насыщенных соединений меньшего молекулярного веса. Чаще всего эти процессы ведут при высоких температурах и давлениях, но иногда сравнительно мало стойкие к водороду молекулы подвергаются деструктивному гидрированию и при нормальном давлении, но при температурах более высоких, чем для обычного гидрирования.

Сравнивая механизм деструктивного гидрирования с термическим крекингом, мы должны исключить из первого вторичные реакции полимеризации, сополимеризации и дегидрирования, так как образующиеся осколки сейчас же насыщаются водородом. Повышение молекулярного веса гомологов бензола, числа и величины алкильных цепей способствует термической нестойкости молекул и облегчает деструктивное гидрирование ароматических соединений.

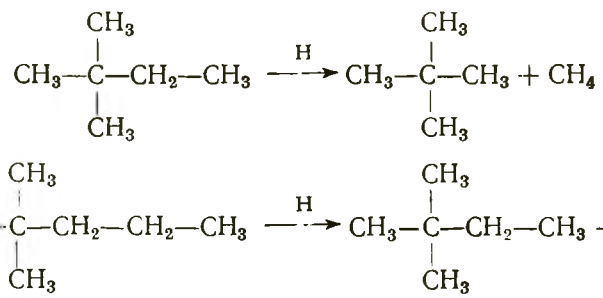
Так, например, толуол количественно гидрируется в метилциклогексан, но уже этилбензол подвергается частичному гидрогенолизу.

Пропилбензол образует смесь из $C_6H_{11}C_3H_7$ (85%), $C_6H_{11}C_2H_5$ (10%) и $C_6H_{11}CH_3$ (5%) с выделением соответствующих количеств C_2H_6 и CH_4. Чем длиннее боковые алкильные цепи, тем более снижается выход главного продукта реакции.

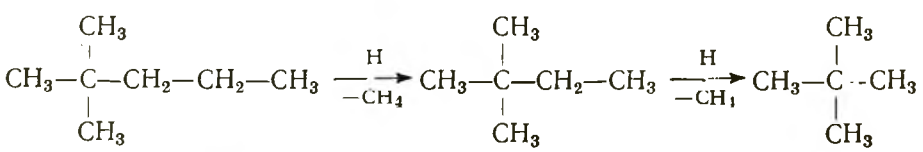
Метод деструктивного гидрирования может служить критерием относительной стабильности различных соединений.

2. Деметилирование предельных углеводородов

Предельные углеводороды изостроения при пропускании над Ni-катализатором на каолине при 240—260° и несколько повышенных давлениях водорода подвергаются деструктивному гидрированию с отщеплением метильной группы [95], поэтому процесс назван *избирательным деметилированием*. Избирательность заключается в том, что легче всего CH_3-группа отщепляется от вторичного атома углерода, значительно труднее—от третичного и совершенно не отщепляется от четвертичного:

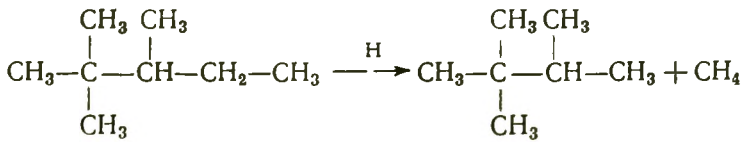


Реакция деметилирования может ступенчато идти и дальше, пока не встретится четвертичный углеродный атом, но подбором соответствующих условий реакцию можно остановить на первой стадии процесса:



С помощью этой реакции можно получать разветвленные углеводороды значительно проще, чем синтезом по В. Гриньяру через третичные спирты. Большое практическое значение этот процесс имеет для получения триптана (стр. 661) на основе изобутилена. Последний при полимеризации по А. М. Бутлерову с H_2SO_4 образует после гидрирования смесь 2,2,4-, 2,2,3-, 2,3,4- и 2,3,3-триметилпентанов, которые затем фракционно разгоняют для выделения

2,2,3-изомера, а последний затем деметилируют в 2,2,3-триметилбутан (*триптан*):



Таким путем из 100 объемов триметилпентана получается 36 объемов триптана (83% чистоты). Деметилирование применяют также для очистки смесей высокоразветвленных углеводородов, компоненты которых имеют очень близкие температуры кипения.

3. Деструктивное гидрирование различных органических соединений

Металлорганические соединения при гидрировании над Ni-катализатором при 160—200° расщепляются с образованием углеводорода и металла:

$$Hg(C_6H_5)_2 \xrightarrow{H} 2C_6H_6 + Hg$$

$$Pb(C_2H_5)_4 \xrightarrow{H} 4C_2H_6 + Pb$$

Скорость такого расщепления является критерием прочности связей между углеводородными радикалами и металлом.

Алифатические углеводороды с длинной цепью при гидрогенолизе под давлением образуют низшие парафины. Фенилированные парафины также подвергаются различным деструктивным распадам, причем повышение числа фенильных групп у центрального углеродного атома снижает прочность связей [96].

Простые спирты над Ni Ренея при 250° расщепляются, превращаясь в парафин с $n-1$ атомами углерода. Процесс, вероятно, идет по следующей схеме:

$$RCH_2OH \xrightarrow{H} RCH_3 + H_2O$$

$$RCH_3 \xrightarrow{H} RH + CH_4$$

Однако возможен и несколько иной механизм:

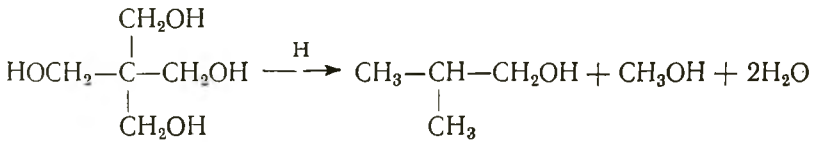
$$RCH_2OH \xrightarrow{H} RH + CH_3OH$$

$$CH_3OH \xrightarrow{H} CH_4 + H_2O$$

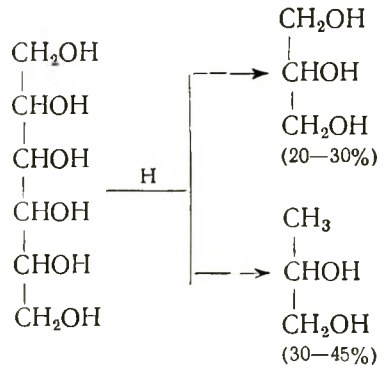
Над обычным никелем при 100—125° происходит лишь восстановление спиртов до углеводородов с тем же числом углеродных атомов.

Многоатомные спирты дают при гидрогенолизе смесь различных продуктов, что указывает на сложность реакции. Пентаэритрит над

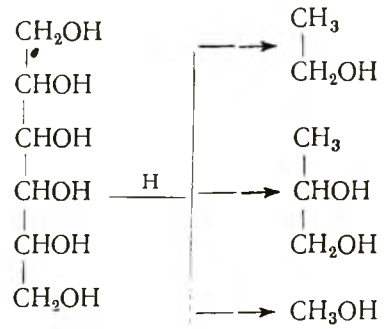
CuCr-катализатором при 250° образует смесь метилового и изобутилового спиртов:



Гекситы при гидрировании в водном растворе над Ni-катализатором при 200° подвергаются расщеплению с образованием глицерина и пропандиола-1,2:



Гидрирование гекситов в спиртовых растворах над CuCr-катализатором при 250° вызывает более глубокий распад и дает главным образом пропандиол-1,2 с примесью этанола и метанола:

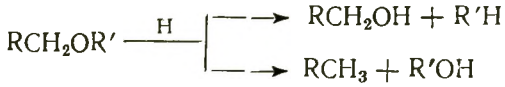


Расщепление молекул гексита может происходить, вероятно, в любом месте, так как в присутствии Ni- или CuCr-катализаторов, кроме глицерина и пропандиола-1,2, побочно получаются: этиленгликоль, метилглицерин и одноатомные спирты—от метилового до амилового. В отдельных случаях содержание последних в продуктах гидрогенолиза доходит до 50—55%.

Гидрированием глюкозы над Ni-катализатором под давлением можно получить до 60% глицерина. Был разработан метод получения так называемого *глицерогена*—заменителя глицерина. Для этого глюкозу подвергают деструктивному гидрированию над Ni-катализатором при 260° и 200 *ат*. Глицероген представляет собой смесь из

40% глицерина, 40% пропиленгликоля и 20% гексита. Установлено, что гидрогенолиз над Ni-катализатором при 170° и 220 *ат* таких полисахаридов, как крахмал или декстрины, приводит к образованию сорбита.

Простые эфиры в токе водорода над никелем при 300° и выше, расщепляясь, образуют смесь спирта с углеводородом или смеси углеводородов:



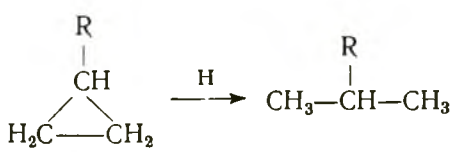
Аналогично под давлением расщепляются и фенолоэфиры: до 300° с Ni-катализатором образуются фенол и углеводород, выше 300° равновесие сдвигается в сторону образования ароматических углеводородов—реакция *«обесфенолирования»*.

Сложные эфиры над CuCr-катализатором при 200—250° дают с хорошим выходом спирты, что может служить препаративным методом получения их.

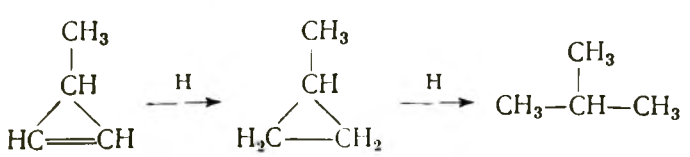
Аналогичными методами амиды кислот, азины, гидразины, азокси-, азо-, гидразосоединения и тому подобные азотсодержащие вещества могут быть расщеплены в соответствующие амины и аминоспирты, а аминокислоты могут быть превращены в спирты и т. д.

4. Деструктивное гидрирование полиметиленовых углеводородов

В случае алициклических соединений большой теоретический интерес представляет расщепление полиметиленовых углеводородов и их производных, что подтверждает правильность представлений об относительной стойкости различных циклов. Полиметиленовые углеводороды с трехчленными циклами под действием водорода над Ni-катализаторами легко переходят в производные пропана:



Б. К. Мережковский [97] нашел, что метилциклопропен над Pt при 80° или Ni при 180° переходит при гидрировании через метилциклопропан в изобутан:

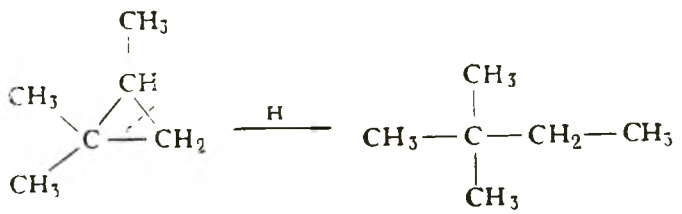


Следует отметить, что в вопросе о гидрогенолизе циклопропана в пропан в литературе нет единой точки зрения. Это объясняется избирательностью катализаторов: над восстановленным никелем циклопропан расщепляется частично при 80° полностью—при 120° над никелем на кизельгуре—при 0° над платиновой чернью—при 25°

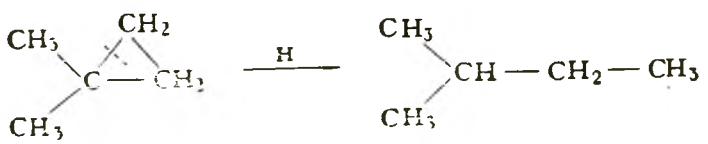
Разноречивы мнения также об изменении стабильности циклопропана при введении заместителей. Некоторые авторы считают, что заместители расшатывают цикл, делая его менее прочным, но Н. М. Кижнер [98] и Н. А. Розанов [99] установили, что алкилциклопропаны над никелем обладают большей прочностью к деструктивной гидрогенизации, чем сам циклопропан, так как они разлагаются лишь при 150—170°

Столь же разноречивы сведения и о месте разрыва трехчленного цикла. В указанных выше работах Н. М. Кижнера и Н. А. Розанова на примерах этилциклопропана и 1,1,2-триметилциклопропана установлено, что водород по правилу Марковникова присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода, что определяет место разрыва·





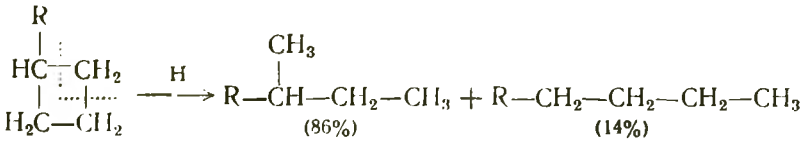
Однако другие авторы получали смеси всех возможных продуктов гидрогенолиза, а Я. М. Слободин с сотрудниками [100] нашли, что 1,1-диметилциклопропан разрывается по связи, прилегающей к замещенному атому углерода (α-связь):



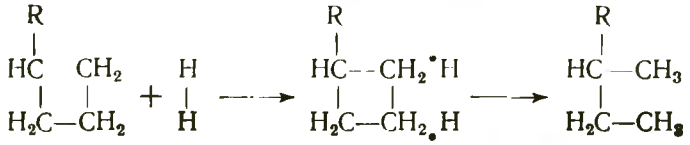
Такое несоответствие в результатах объясняется тем, что авторы применяли разные катализаторы.

Не существует единого мнения и по вопросу о результатах гидрогенолиза гомологов циклобутана, но новейшие работы вносят некоторую ясность. С. Е. Раик [101] исследовал деструктивное гидрирование некоторых гомологов циклобутана и установил, что такие углеводороды полностью и легко превращаются в парафины пре-

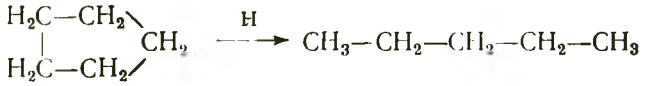
имущественно с разветвленными цепями; разрыв главным образом происходит по связям, отдаленным от заместителей в цикле (по β-связям):



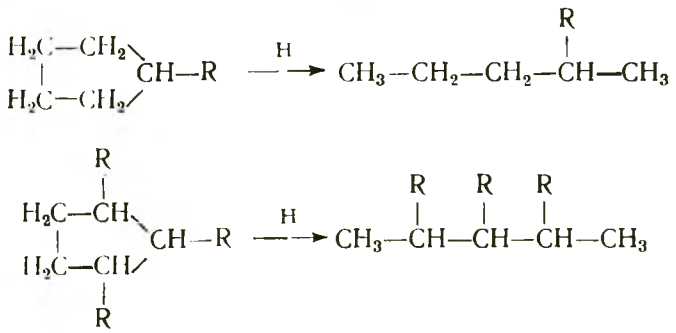
Автор правильно считает, что присутствие заместителя усиливает α-связи и ослабляет β-связи, что и ведет к преимущественному разрыву по дуплетному механизму β-связей:



Пятичленные кольца по теории напряжений должны быть наиболее прочными, однако Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский [102] нашли, что циклопентан при гидрировании над Pt при 310° расщепляется и переходит в *н*-пентан:



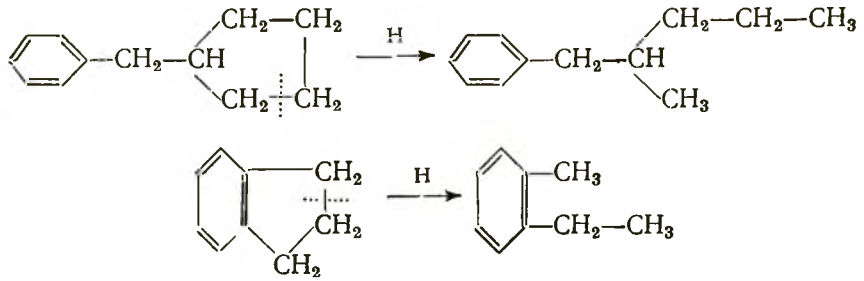
Далее было установлено, что такому же гидрогенолизу подвергаются и все гомологи циклопентана, хотя введение заместителей затрудняет разложение. Во всех случаях разрыв кольца происходит с наибольшей легкостью между β-атомами углерода:



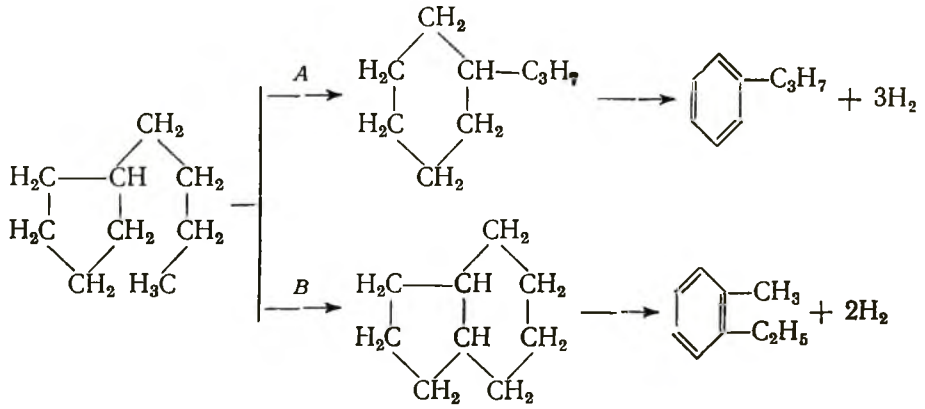
Эта реакция гидрогенолиза в парафины столь же характерна для пятичленных циклов, как дегидрирование в ароматические углеводороды для ряда циклогексана. Гидрогенолиз представляет собой прямой путь для перехода от циклопентанов к парафинам.

Общие закономерности расщепления пятичленных циклов под действием водорода проявляются и в случае более сложных углево-

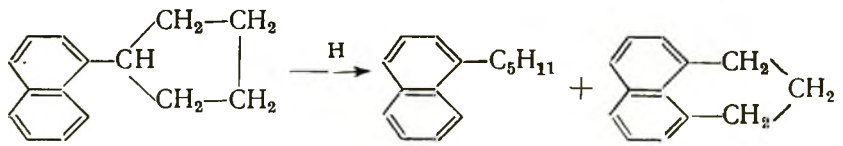
дородов, в структуру которых входит пятичленное кольцо [103]:



Своеобразно протекают реакции гидрогенолиза в случае циклопентанов с цепями, содержащими 4 и больше атомов углерода [104]. Бутилциклопентан образует смесь пропил- и *о*-метилэтилбензола. Исследование механизма реакции показало, что она протекает по двум направлениям: *А*—изомеризация с последующим дегидрированием в пропилбензол, *В*—циклизация с последующим распадом пятичленного кольца и дегидрированием в *о*-метилэтилбензол:



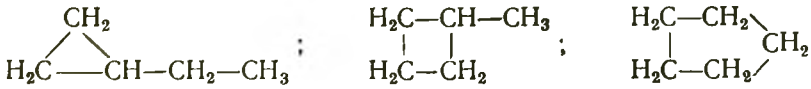
Столь же любопытно происходит гидрогенолиз α-циклопентилнафталина с образованием смеси α-амилнафталина с *пери*-триметиленнафталином:



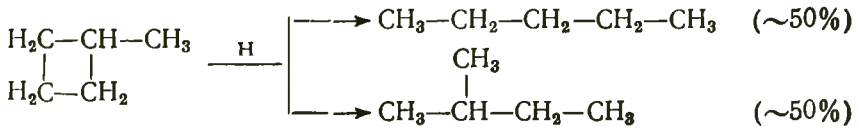
Все эти реакции проводятся при высоких температурах, исключающих гидрирование шестичленного цикла.

Очень интересная и обобщающая работа была проведена М. Ю. Лукиной, В. А. Оводовой и Б. А. Казанским [105] по гидрогенолизу в сравнимых условиях над платиновым катализатором

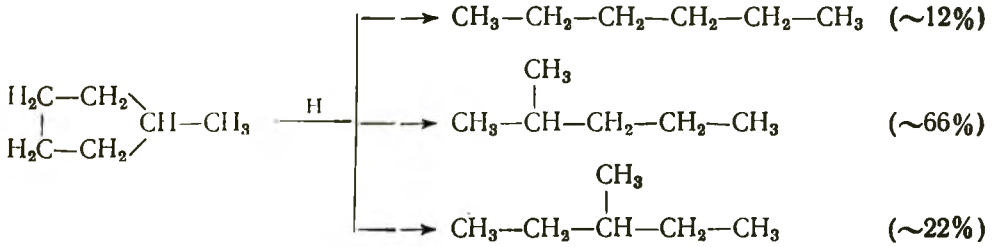
полиметиленовых изомерных углеводородов эмпирической формулы C_5H_{10}:



Было установлено, что при 50° этилциклопропан полностью подвергается гидрогенолизу, метилциклобутан—частично, циклопентан—только в виде следов. Установлена также специфичность гидрогенолиза разных циклов. Для этилциклопропана разрыв происходит по Н. М. Кижнеру и Н. А. Розанову (поисоединение водорода к наиболее гидрогенизированному углеродному атому), для метилциклобутана—по обоим возможным направлениям одинаково:



Гидрогенолиз метилциклопентана протекает также по всем возможным направлениям, но преимущественно происходит β-распад от углерода с заместителем (как при крекинге):



Деструктивному гидрированию при нагревании под давлением можно подвергать самые разнообразные вещества: торф, полиозы, лигнин, смолы и т. д. В зависимости от характера исходного сырья, получаются различные продукты. Так, из крахмала или целлюлозы образуются: глицерин, гликоли, спирты и др. Гидрирование лигнина над меднохромитным катализатором, содержащим немного никеля, при 300—335° или над сульфидом олова с добавкой иодоформа при 400° приводит к превращению лигнина на 75% в сложную смесь органических соединений, содержащую, кроме газа и воды, углеводороды, метанол, кетоны, циклические спирты, фенолы. Последние представляют наибольший интерес. Таким путем можно получать труднодоступные фенолы: метил-, этил- и пропилметоксибензолы, метил-, этил- и пропилдиоксибензолы и др.

Аналогично происходит распад древесины при гидрировании. Если вести процесс при 250° и 125 *ат* с никелевыми, медными и другими катализаторами, то образуется много газа и воды. Продукты реакции не описаны, но указано на образование гликоля, глицерина,

циклогексанола и других продуктов. По-видимому, лучшим катализатором является Ni Ренея, дающий 53% жидких продуктов от исходного сырья (пихта, ольха).

5. Деструктивное гидрирование для получения жидкого горючего

В 1869 г. М. Бертело установил, что каменный уголь, сахарный уголь, дерево и торф при нагревании с избытком иодистого водорода под давлением (в запаянных трубках) на 40—60% превращаются в жидкие предельные углеводороды. Эти опыты имеют сейчас лишь исторический интерес.

Значительно позднее (1913 г.) Ф. Бергиус нашел [106], что каменный уголь действием 4—5% водорода при 200 *ат* и 400° может быть превращен в смесь жидких углеводородов. Для связывания серы, содержащейся в угле, добавляли Fe_2O_3. Для осуществления процесса (*бергинизации*) молотый уголь замешивали с мазутом или тяжелыми маслами в пасту, которую обрабатывали водородом в указанных условиях, и полученные продукты подвергали дробной перегонке. В 1917 г процесс бергинизации был проверен в полузаводских масштабах, а затем способ этот нашел и техническое осуществление, причем на 1 *т* угля с 6% золы можно было получить (в *кг*):

Бензина (30 — 230°)	150
Дизельного масла	200
Смазочных масел	60
Топочных масел	100

В первое время выход бензина при одноступенчатом методе деструктивного гидрирования составлял в среднем лишь 15%.

Низкий выход бензина (15—20%) и высокий расход угля (5—6 *т* угля на 1 *т* бензина) заставили перейти с твердого сырья на жидкое в виде различных тяжелых масел, смол, легкоплавких гудронов, мазута, нефтяных остатков и т. д. В настоящее время деструктивное гидрирование проводят двуступенчато, чем достигаются высокие выходы конечных продуктов. Угольную пасту или иное сырье сперва пускают в первую серию колонн (*угольные печи*), где при 200 *ат* и 400° происходит первичная обработка водородом; в результате получают следующие продукты: газ, жидкий конденсат, зольный кокс. Конденсат разгоняют на фракции: легкое масло (50—175°), среднее масло (175—300°), тяжелое масло (300°—370°).

Легкое масло является обычным бензином, среднее направляют во вторую серию колонн (*бензиновые печи*), где оно снова обрабатывается водородом в присутствии катализаторов (чаще всего MoS_2). В результате такой «деполимеризации» при 200 *ат* и 450—460° среднее масло на 70—80% превращается в бензин. Тяжелое масло идет на затирание с углем в пасту или же его также деполимеризуют.

Благодаря применению стойких к отравлению катализаторов для деструктивного гидрирования пригодны и такие виды сырья, как

серосодержащие асфальты, нефти или их тяжелые дистиллаты—мазуты, пеки, гудроны. Так, например, из мазута в результате гидрирования образуются масла с т. кип. 100—380°; из них получают 22—30% бензина с интервалом кипения 40—200° Из масла с т. кип. 200—300° гидрированием получают бензин с интервалом кипения 40—210° и октановым числом 62—65. В отдельных случаях октановое число таких бензинов доходит до 80—83, но обычно оно ниже, чем у бензинов каталитического крекинга. Этот недостаток компенсируется хорошей восприимчивостью бензинов деструктивного гидрирования к ТЭС. Сопоставление бензинов термического крекинга с бензинами деструктивного гидрирования дано в табл. 39.

ТАБЛИЦА 39

Показатели (от исходного сырья)	Термический крекинг	Деструктивное гидрирование	
		высокотемпературное (500—540°)	низкотемпературное (420—430°)
Исходное сырье, объемн. %	31,5	46	72
Выход крекинг-остатка, объемн. %	42	Нет	Нет
Количество бензина, объемн. %	47	89,5	99,5
Октановое число бензина	78,5	74	64
Конец выкипания бензина, °С	215	215	215

Процесс бергинизации, по литературным данным, протекает без катализаторов. Однако для связывания серы, содержащейся в угле, в угольную пасту вводят 5% Fe_2O_3; точными исследованиями установлено, что эта добавка, а также зольные компоненты угля действуют каталитически (зола, образующаяся в процессе гидрирования угля, ускоряет как гидрирование, так и дегидрирование).

При проведении процесса в две стадии катализаторы для гидрирования (1 стадия) и деполимеризации (2 стадия) различны. Угольную пасту или исходное жидкое сырье смешивают с такими катализаторами, как Fe_2O_3, $Sn(OH)_2$, Ni, MoO_3 и др. Можно считать, что наилучший эффект дает добавка 0,1% SnO_2 (иногда просто Sn, но с добавкой небольших количеств иода). Для деполимеризации наиболее широко применим MoS_2-катализатор на шамоте, активированном угле и др. Следует отметить, что вследствие большой разности в вязкости материалов, обрабатываемых водородом, в 1-й стадии применяют *плавающий катализатор*, т. е. распределенный в исходном сырье в коллоидальном состоянии, во 2-й стадии—*фиксированный катализатор*.

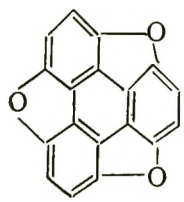
6. Теория процесса деструктивного гидрирования

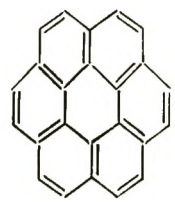
При обработке высокомолекулярных органических соединений водородом при высоких температурах и давлениях, как уже указывалось, протекают две самостоятельные реакции: крекинг и гидри-

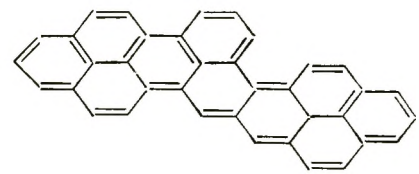
рование. О скорости той или иной реакции можно судить по характеру получаемых продуктов. Тепловой эффект деструктивного гидрирования всегда положителен; он суммируется из эндотермических реакций крекинга и экзотермических реакций гидрирования и может колебаться в широких пределах.

Термический эффект зависит от глубины гидрирования, что связано с расходом водорода. Затрата последнего будет тем больше, чем беднее водородом исходное сырье или чем больше в нем кислородсодержащих соединений. Пропорционально возрастает и положительный тепловой эффект процесса (200—300 *ккал/кг*).

Сравнительно недавно считали, что каменный уголь представляет собой углерод с различными примесями. Однако на основании исследований установлено, что каменный уголь имеет графитовую структуру из поликонденсированных ароматических углеводородов с водородными атомами лишь у поверхностных атомов углерода. Для простоты можно предположить, что в основе структуры каменного угля лежат следующие соединения:







Присутствие таких поликонденсированных соединений в каменном угле весьма вероятно. Это подтверждается изучением строения каменного угля, чему посвящено огромное число исследований. Были выделены такие сложные углеводороды, как гексагидрофлуорен, гексагидромезитилен и другие углеводороды циклического строения от $C_{11}H_{22}$ до $C_{30}H_{60}$. Согласно современным представлениям, каменный уголь включает и гетероатомы N, S, O и др.

Графитовая структура угля, плоскости в которой находятся друг от друга на расстоянии 3,4 Å, должна благоприятствовать реакциям с водородом, особенно под давлением. Благодаря такой рыхлой связи графит действительно может давать соединения с HF H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$ и др. Установлено, что водород, находящийся между базисными поверхностями, резко изменяет свойства угля. Рентгенограммы показали, что водород гидрирует рыхлые связи между плоскостями, превращая уголь в большие плоские молекулы поликонденсированных ароматических и гидроароматических углеводородов, которые затем деструктивно гидрируются, превращаясь в значительно более простые насыщенные соединения.

Гидрирование ароматических углеводородов с конденсированными кольцами протекает ступенчато (стр. 365), что сопряжено с уменьшением термической стабильности гидрированного алицикли-

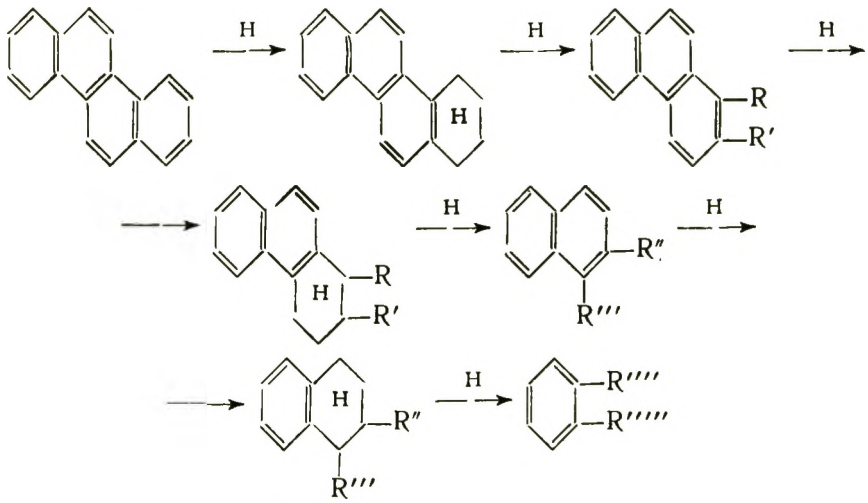
ческого кольца. Это можно проще всего показать сопоставлением прочности связей:

С — С-связь ароматическая	120 *ккал/г-мол*
С — С-связь алифатическая	80 *ккал/г-мол*

Ароматическая связь примерно в 1,5 раза прочнее, чем алифатическая. Благодаря этому гидрированные кольца в условиях деструктивного процесса должны подвергаться крекингу:



Правильность такого механизма была доказана экспериментально Н. А. Орловым и М. А. Белопольским [107]. Фенантрен, антрацен, ретен, хризен и другие углеводороды при деструктивном гидрировании распадались ступенчато, что можно проиллюстрировать на примере хризена:



Эти основные реакции сопряжены с вторичными реакциями изомеризации, перераспределения водорода и др. Работы последних лет позволили установить, что не полностью гидрированные соединения являются переносчиками водорода. Так, например, тетралин отдает свой водород на гидрирование угля, превращаясь в нафталин. С этой точки зрения деструктивное гидрирование угля и аналогичных соединений является по существу сопряженным гидрированием.

Механизм гидрирования угля можно представить следующим образом: 1) диффузия водорода к углю (310—350°); 2) первичное разложение угля по графитовым связям и образование двумерных макромолекул (350—370°); 3) гидрирование и постепенный распад шестичленных колец, связанные с образованием более простых систем.

При деструктивном гидрировании, как и при каталитическом крекинге, в газообразных продуктах преобладают бутаны (до 80%). Это является подтверждением механизма ступенчатого разрыва колец.

Продукты деструктивного разложения представляют собой смесь большого числа различных соединений, часть которых выделена и анализирована. Установлены гексадека- и октадекагидрохризены, частично гидрированные пирен, пицен, фенантрен, антрацен, метилированные гидронафталины и т. д. Это указывает на большую сложность распада и на правильность современных представлений о ступенчатой схеме процесса.

Г. ТЕОРИИ ГИДРИРОВАНИЯ

Механизм присоединения водорода к C=C-связям еще недавно был совершенно неизвестен. Было предложено много различных гипотез. Большинство из них принимает, что для гидрирования необходим атомарный, или активный, водород, и на катализаторе при гидрировании должна протекать реакция:

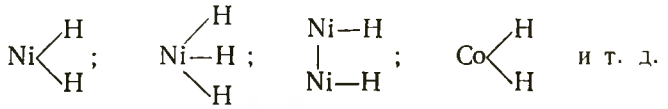
$$H_2 \rightleftarrows 2H$$

1. Теории промежуточных соединений

До сих пор не имеется единства во взглядах на роль катализаторов и на их отношение к водороду. Некоторые ученые считали, что в реакциях гидрирования водород образует с металлами малостойкие гидриды, распадающиеся с выделением атомарного водорода:

$$H_2 + K \rightarrow KH_2 \rightarrow K + 2H$$

где K—катализатор. Подобного рода гидриды, как показал С. А. Фокин [19], способны давать такие металлы, как Pt, Pd, Ni, Co, Cu и др. Согласно П. Сабатье (1903 г.), реакции гидрирования над мелкораспыленными металлами происходят благодаря быстрому образованию нестойкого гидрида непосредственно из водорода и атомов металла на поверхности. Так, например, Ni и Co способны давать гидриды типа:



и т. д.

Подтверждением такого предположения является выделенный в 1923 г. NiH_2, обладающий сильно гидрирующими свойствами, однако другие гидриды гипотетичны (например, указанные в литературе PdH, Pd_2H, Pd_3H_2 и т. д.).

Новые исследования показывают, что вряд ли адсорбированный водород образует с атомами других металлов на его поверхности определенные химические соединения. Было показано, что такие

гидриды, как CoH_2, FeH_2, CrH_3, малоустойчивы и легко выделяют атомарный водород. Гораздо вероятнее предположить, что водород образует адсорбированные соединения неопределенного состава, что доказывается, например, различной сорбционной емкостью поверхностей.

Простейший механизм гидрирования можно представить следующими стадиями реакции:

$$Ni + H_2 \rightarrow NiH_2$$

$$NiH_2 \rightarrow Ni + 2H$$

$$>C=C< + 2H \rightarrow >CH-CH<$$

или

$$>C=C< + NiH_2 \rightarrow >CH-CH< + Ni$$

Другие исследователи, допуская иной механизм, полагают, что первоначально гидрид присоединяется по месту двойной связи:

$$>C=C< + PdH_2 \rightarrow \underset{H\ \ PdH}{>C-C<} \rightarrow \underset{H\ \ H}{>C-C<} + Pd$$

Оригинальную мысль выдвинул Р Вилльштеттер [108]. На основании большого числа наблюдений над свойствами платины и палладия он считал, что переносчиками водорода являются окислы, так как Pt- и Pd-катализаторы при гидрировании быстро утомляются, но легко регенерируются после продувания воздуха или просто вынесения на воздух; катализаторы активны лишь тогда, когда они содержат связанный кислород. Эта мысль была выражена им в парадоксальной фразе: «без кислорода нет гидрирования». Он принимал, что каталитически активная платина имеет формулу PtO_2 и с водородом дает стабильное соединение H_2PtO_2; таким образом, механизм гидрирования заключается в следующем:

$$Pt + O_2 \rightarrow Pt\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$$

$$Pt\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} + H_2 \rightarrow \begin{matrix}H\\H\end{matrix}Pt\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}Pt\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} + \begin{matrix}-C-\\\|\\-C-\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}-CH-\\|\\-CH-\end{matrix} + Pt\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} \quad \text{и т. д.}$$

Согласно приведенной схеме, дезактивация катализатора есть результат раскисления PtO_2 и, следовательно, PtO_2 и Pt являются двумя различными катализаторами. Действительно, нафталин гидрируется над Pt гораздо медленнее, чем над PtO_2.

Несколько позже Р. Вилльштеттер, считая, что восстановленный никель должен активироваться кислородсодержащими газами, сде-

лал попытку применить эту гипотезу и на Ni-катализаторы; но эта попытка оказалась неудачной.

Изложенная гипотеза нашла в свое время значительное число сторонников, так как она достаточно хорошо объясняла явления, происходящие при гидрировании над Pt- или Pd-контактами, причины утомления и регенерации этих контактов.

Однако попытка распространить ее на другие катализаторы и обобщить закончилась полной неудачей, так как для «неблагородных» катализаторов кислород воздуха является ядом.

Следует указать на гипотезу В. Н. Ипатьева [109], согласно которой реакции гидрирования катализируются не самими металлами или их окислами, а следами содержащейся в них воды. Оказалось, что совершенно сухие никель или окись никеля неспособны гидрировать. На основании этого была предложена следующая схема гидрирования:

$$Ni + H_2O \rightarrow NiO + 2H$$

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$$

$$\rangle C{=}C\langle + 2H \rightarrow \rangle CH{-}CH\langle$$

Достаточно присутствия следов влаги, чтобы Ni-катализатор начал гидрирование.

Эта схема в настоящее время забыта, но в ней заложена интересная и общая идея. Известно, какую огромную роль вода играет в большинстве химических и биохимических процессов и что во многих случаях абсолютно сухие вещества не вступают в реакции (например, совершенно сухие H_2+Cl_2, $AlCl_3$ и т. п.).

2. Адсорбционные теории

Механизмы реакций, предложенные в теориях промежуточных соединений, не могут полностью объяснить процессов гидрирования, так как они не учитывают такого важного фактора сорбционных явлений, как состояние поверхности, ее топография и геометрия; последнее, как известно, весьма существенно для гетерогенного катализа.

Для понимания сути гидрирования основной интерес представляет первичный процесс диссоциации $H_2 \rightleftarrows 2H$ и установление его причин. Принято считать, что диссоциация на атомы есть предел деформации молекулы, попавшей в силовое поле поверхности катализатора. Было высказано предположение, что при ориентированной адсорбции водорода платиной его молекула деформируется. Электроны молекулы водорода смещаются к положительно заряженной поверхности и как бы погружаются в нее, а ионы водорода остаются на поверхности. Такая деформация сильно активирует водород, поэтому он и становится способным к присоединению по месту связи C=C. И. Лэнгмюр считал, что поверхностное поле катализа-

тора, заряженное положительно, при адсорбции расщепляет молекулы H_2, и $H_2 \rightleftarrows 2H$ выражает поверхностное равновесие.

Такая диссоциация может протекать с образованием протонов и электронов, т. е. с ионизацией водорода. Удалось экспериментально доказать наличие протонов и электронов у поверхности платины и у атомов и молекул в соседних слоях катализатора.

Позднее была установлена зависимость между гидрирующей активностью и ионным радиусом металлов. Молекулы водорода в силовом поле металлического катализатора деформируются и диссоциируют на атомы и ионы:

$$H_2 \rightleftarrows H^+ + 2e$$

Эта реакция протекает не на всех элементах, а лишь на находящихся в определенном диапазоне ионных радиусов. Такими элементами являются по нисходящей активности:

$$Ni^{\cdot\cdot} > Co^{\cdot\cdot} > Fe^{\cdot\cdot} > Zn^{\cdot\cdot} > Cu^{\cdot\cdot}$$

Но из этих элементов цинк мало активен, так как очень быстро окисляется.

Гидрирование по данным О. Шмидта протекает в три стадии:

а) $\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H^+ \\ + \\ H^+ \end{matrix} \quad \begin{matrix} e \\ \\ e \end{matrix}$ адсорбция и диссоциация H_2

б) $\begin{matrix} >C \\ \| \\ >C \end{matrix} \quad \begin{matrix} e \\ + \\ e \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} >C^- \\ | \\ >C^- \end{matrix}$ ионизация реагента

в) $\begin{matrix} >C^- \\ \| \\ >C^- \end{matrix} \quad \begin{matrix} H^+ \\ + \\ H^+ \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} >CH \\ | \\ >CH \end{matrix}$ конечный электронейтральный продукт реакции

Исследования последних лет позволили внести значительную ясность в гипотетическую область гидрирования и объяснить с достаточной вероятностью хотя бы простейшие реакции. Большую роль в выяснении механизма гидрирования сыграли взаимные превращения *о*- и *п*-водорода, а также изучение водородного обмена при помощи дейтерия (D_2).

Возможность существования водорода в двух модификациях—*о*-водород (*о*-H_2) и *п*-водород (*п*-H_2) — была предсказана на основании квантовой теории. Ядра в молекуле водорода могут вращаться в одну и ту же сторону (спин$=^1/_2+^1/_2=1$), образуя *о*-H_2, или в разные стороны (спин$=^1/_2-^1/_2=0$), образуя *п*-H_2. Нормальный водород должен представлять собой смесь обеих форм в соотношении: 1 ч. *п*-H_2 и 3 ч. *о*-H_2 (число ориентаций определяется формулой: $2s+1$, где s—результирующий спин, т. е. в данном случае $2s+1=2$). Эти предположения подтвердились на практике.

Обе модификации водорода несколько отличаются своими оптическими и термическими свойствами, на чем и был основан анализ и методы их разделения, так как каждая из модификаций устойчи-

ва. Установлено, однако, что они могут переходить одна в другую гомогенно (при нагревании до 700—800° n-H_2 переходит в o-H_2) или гетерогенно—над катализаторами (активированный уголь, Ni, Co, Pt). Отмечено, что скорость конверсии n-$H_2 \rightleftarrows o$-H_2 находится в прямой зависимости от каталитической активности металла: Ni-, Co-, Pt-, Pd-катализаторы проводят превращение значительно быстрее, чем Cu-, Ag- или Au-катализаторы. Измерение порядка реакции показало, что он всегда лежит между нулевым и первым, т. е. процесс протекает в адсорбированном слое.

При низких температурах водород полностью переходит в n-водород; при 200° он состоит из равных количеств обеих форм, а при обычной температуре водород представляет собой смесь 25% n-H_2 с 75% o-H_2.

Для объяснения перехода одной формы в другую и смещения равновесия необходимо предположить, что адсорбированные молекулы черпают энергию активации с поверхности катализатора, в результате чего происходят их деформация, разрыв и рекомбинация. Превращение n-H_2 в o-H_2 (или наоборот) может протекать следующими путями:

1) расщепление на атомы с последующим соединением атомов в другую модификацию:

$$a \cdot o\text{-}H_2 + b \cdot n\text{-}H_2 \longrightarrow 2(a+b)H$$

$$2(a+b)H \longrightarrow (a-x) \cdot o\text{-}H_2 + (b+x) \cdot n\text{-}H_2$$

2) по реакции полуторного порядка, в процессе которой превращение осуществляется с помощью атомарного водорода:

$$H + n\text{-}H_2 \longrightarrow o\text{-}H_2 + H$$

Превращение n-$H_2 \rightleftarrows o$-H_2 является наиболее наглядным доказательством реальности атомизации водорода на поверхности катализаторов и позволяет разрешить некоторые очень трудные теоретические вопросы.

Молекулы дейтерия также существуют в двух модификациях, и D_2 при обычной температуре представляет собой смесь, содержащую 33% n-D_2 и 67% o-D_2. Гетерогенная конверсия также протекает над катализаторами. Реакции с участием атомов дейтерия как «меченых атомов» позволили глубоко проникнуть в понимание механизма гидрирования.

Простейшим примером гидрирования является присоединение водорода к этилену — реакция, изучавшаяся многими авторами (на Ni и Pt). При гидрировании водородом, содержащим дейтерий, было показано, что процесс протекает сложнее, чем это ранее предполагалось [110]. Оказалось, что наряду с нормальным гидрированием

$$CH_2{=}CH_2 + DH \rightleftarrows CH_3{-}CH_2D$$

имеет место реакция атомного обмена:

$$CH_2{=}CH_2 + DH \rightleftarrows CH_2{=}CHD + H_2$$

и

$$CH_2{=}CH_2 + 2DH \rightleftarrows CH_3{-}CH_3 + D_2 \text{ и т. д.}$$

На основании экспериментальных данных при различных температурах было принято, что реакция обмена протекает в две стадии

$$\text{а) } CH_2{=}CH_2 \rightleftarrows CH_2{=}CH + H$$

$$\text{б) } CH_2{=}CH_2 + D \rightleftarrows CH_2{=}CHD$$

т. е. происходит предварительная диссоциация; поэтому такой механизм получил название *диссоциативного*. С повышением температуры скорость реакции (а) растет и, следовательно, диссоциация увеличивается.

Для объяснения более сложного случая—обмена между дейтерием и бензолом—предложены три следующих механизма:

1) *диссоциативный*—диссоциация бензола на активных центрах катализатора K:

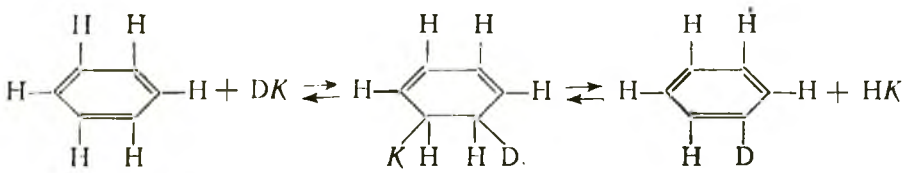
$$C_6H_6 \xrightarrow{2K} C_6H_5K + HK$$

$$C_6H_5K + D_2 \longrightarrow C_6H_5D + DK$$

2) *обменный*—путем вступления адсорбированного атома D в адсорбированную молекулу:

$$C_6H_6 + DK \longrightarrow C_6H_5D + HK$$

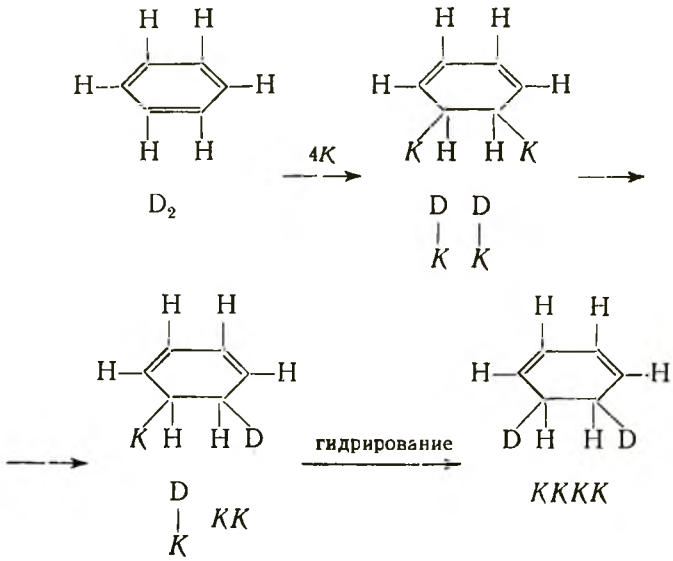
3) *ассоциативный*—адсорбированный атом D, присоединяясь к бензолу, образует с ним *полугидрированную форму* (*полугидрированное состояние*), от которой отрывается затем атом H:



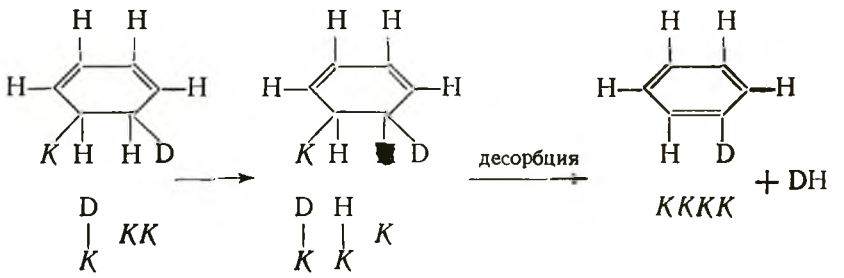
Однако на основании ряда опытов [111] было доказано, что диссоциативный механизм в этом случае неприемлем; реакция идет по ассоциативному направлению и состоит из следующих четырех процессов: 1) активированной адсорбции D_2 или H_2 с расщеплением их на атомы и одновременно 2) активированной адсорбции ненасыщенного соединения путем разрыва двойной связи с образованием двух новых связей с двумя активными центрами на катализаторе; 3) образования полугидрированной формы путем перехода атома дейтерия к одному из связанных с катализатором углеродных атомов ненасыщенного соединения; 4) присоединение водорода к полугидрированной форме с образованием молекулы продукта обмена.

Схематически эти процессы можно представить следующим образом.

Присоединение дейтерия (гидрирование):



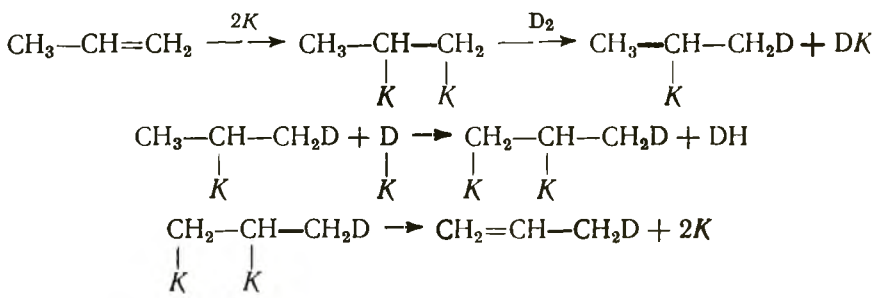
Одновременно имеет место обмен атома H на D:



Аналогичной схемой можно представить обмен и гидрирование этилена.

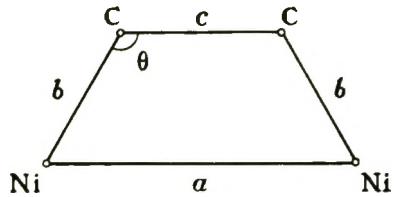
Такой механизм был подтвержден дополнительными опытами на примерах обмена между D_2 и метилзамещенными олефинами (пропилен, бутилен, изобутилен, триметилэтилен).

Было установлено, что атомами D могут быть заменены любые атомы H, а не только находящиеся при двойной связи. Это подтверждает правильность ассоциативного механизма [112]:



В случае диссоциативного механизма водород в CH_2-группе не должен обмениваться на D.

При объяснении механизма гидрирования с точки зрения пространственных соотношений следует допустить, что молекула ненасыщенного соединения сперва адсорбируется по месту C=C-связи двумя атомами катализатора. В результате вследствие происходящей деформации образуются новые связи между атомами углерода и атомами металла. Конфигурация хемосорбированной на Ni молекулы этилена может быть представлена в виде трапеции



с основаниями a и c, равными соответственно расстоянию между двумя атомами Ni в кристаллической решетке и между двумя атомами C, соединенными ординарной связью (как в этане). Боковые стороны b равны связи C—Ni, которая в данном расчете приравнена к длине связи в $Ni(CO)_4$. Таким образом, $c=1{,}52$ Å, $b=1{,}82$ Å, $a=2{,}73$ Å, а угол $\theta=109°28'$ При расстоянии между атомами Ni в 2,73 Å не происходит изменения величины валентного угла, т. е. адсорбция идет без напряжения. Важно отметить, что активные для гидрирования катализаторы при плотной упаковке имеют очень близкие межатомные расстояния: Pt и Pd 2,7—2,8 Å; Fe, Co, Ni и Cu 2,47—2,54 Å. Этот факт подчеркивает существенное значение межатомных расстояний при катализе. Согласно мультиплетной теории, при гидрировании важен также принцип сохранения валентных углов. Для гидрирования (и дегидрирования) пригодны металлы, которые кристаллизуются в виде гранецентрированной кубической или гексагональной решетки (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os, Ni, Co, Cu) или же объемноцентрированной решетки (Fe, Cr, V, Mo, W).

3. Кинетика гидрирования

Изучение скоростей реакций гетерогенно-каталитических процессов связано обычно с большими сложностями. В настоящее время установлено, что скорость каталитического процесса, протекающего на поверхности катализатора в мономолекулярном слое, зависит от количества катализатора и его активности. Однако протекание таких реакций сильно зависит и от скорости подвода реагентов к катализатору и отвода продуктов реакции, т. е. от скорости диффузии из объема к катализатору. Фактор диффузии, особенно если один из реагентов является газом, сильно затрудняет кине-

тические расчеты. Вопросами разграничения «диффузионной» и «кинетической» областей при реакциях гидрирования занимались С. Ю. Елович, Г М. Жаброва, В. И. Гольданский, Д. В. Сокольский и другие исследователи.

При реакциях в жидкой фазе система, в которой протекает катализ, состоит из непредельного соединения, растворителя, газообразного водорода и катализатора. Для гидрирования необходимо, чтобы водород и непредельное соединение продиффундировали к поверхности катализатора, адсорбировались, прореагировали и полученные продукты десорбировались. Реакция гидрирования представляет собой сложный процесс, отдельные стадии которого протекают с различной скоростью, но суммарная скорость равна скорости диффузии. В этом случае реакция протекает в «диффузионной» области.

Для изучения кинетики гидрирования на поверхности катализатора, т. е. для проведения реакции в «кинетической» области, необходимо исключить диффузионные процессы, что достигается изменением скорости перемешивания, температуры, количества гидрируемого вещества, катализатора и т. д. Это подтверждается рядом работ. С. Ю. Елович и Г М. Жаброва [113] при изучении кинетики гидрирования стирола в уксуснокислом растворе над $Pt/BaSO_4$ установили, что при сильном встряхивании реакция протекает в «кинетической» области по двойной связи винильного радикала с постоянной скоростью, подчиняясь уравнению нулевого порядка; при малых скоростях встряхивания гидрирование протекает в «диффузионной» области. В. И. Гольданский и С. Ю. Елович [114], гидрируя олеиновую кислоту над тем же катализатором, нашли, что положение границы между «диффузионной» и «кинетической» областями зависит от температуры и количества катализатора, причем в «кинетической» области скорость реакции пропорциональна количеству катализатора, в «диффузионной»—она стремится к некоторой предельной величине. Д. В. Сокольский и Л. А. Бувалкина [115] изучали кинетику гидрирования диметилацетиленилкарбинола в спиртовом растворе над скелетным Ni и установили, что изменением скорости размешивания реакционной среды можно разграничить «диффузионную» и «кинетическую» области при гидрировании, причем в «диффузионной» области скорость реакции зависит от интенсивности перемешивания, в «кинетической» же—не зависит.

Приведенные работы показывают, что при соблюдении соответствующих условий можно изучать кинетику гетерогеннокаталитических реакций, исключая диффузионные процессы.

В случаях многостадийных реакций гидрирования скорость всего процесса зависит от скорости наиболее медленно протекающей реакции (лимитирующая стадия), определяющей кинетические характеристики всего процесса при неустановившемся режиме. При дальнейшем протекании реакций скорости отдельных стадий. могут примерно уравновеситься (случай установившегося режима)

Однако при изменении условий (скорости пропускания, температуры, перемешивания и т. д.) процесс снова переходит через стадию неустановившегося режима. Поэтому для получения точных кинетических результатов необходимо работать при установившемся режиме в строго контролируемых условиях, не изменяя их.

Вопросу кинетики гидрирования непредельных органических соединений посвящена обширная литература. Большие трудности были преодолены при установлении кинетики гидрирования таких простых соединений, как этилен и пропилен.

Для ознакомления с кинетическими расчетами ниже приводится ряд характерных примеров.

Было установлено, что кинетика гидрирования этилена хорошо подчиняется уравнению Лэнгмюра [116]:

$$W = k\theta_{H_2}\cdot\theta_{C_2H_4}$$

где W—скорость реакции, k—удельная константа скорости реакции, θ—адсорбционное заполнение H_2 и C_2H_4 соответственно.

Уравнение Лэнгмюра является общим для гидрирования простейших ненасыщенных соединений с одной двойной связью.

Если принять выведенные И. Лэнгмюром выражения

$$\theta_{H_2} = \frac{b_1 p_{H_2}}{1 + b_1 p_{H_2} + b_2 p_{C_2H_4} + b_3 p_{C_2H_6}}$$

$$\theta_{C_2H_4} = \frac{b_2 p_{C_2H_4}}{1 + b_1 p_{H_2} + b_2 p_{C_2H_4} + b_3 p_{C_2H_6}}$$

(где p—парциальное давление), то общее уравнение скорости реакции изображается следующим образом:

$$W = k\frac{b_1 b_2 p_{H_2} p_{C_2H_4}}{(1 + b_1 p_{H_2} + b_2 p_{C_2H_4} + b_3 p_{C_2H_6})^2}$$

В этом уравнении b_1 и b_2—адсорбционные коэффициенты водорода и этилена, b_3—адсорбционный коэффициент этана.

В случае малых заполнений одним из компонентов реакции последняя может иметь первый порядок по водороду или этилену, т. е.

$$\theta_{H_2} = k' p_{H_2} \quad \text{или} \quad \theta_{C_2H_4} = k'' p_{C_2H_4}$$

Общая скорость реакции может быть выражена уравнением:

$$W = \frac{k p_{H_2} p_{C_2H_4}}{1 + b_1 p_{H_2} + b_2 p_{C_2H_4} + b_3 p_{C_2H_6}}$$

В 1945 г. А. А. Баландин [117] предложил адсорбционную теорию гидрирования, в основе которой лежит предположение, что на поверхности гидрирующих катализаторов имеется два разных по структуре типа активных центров: на одних активируется гидри-

руемое вещество, на других—водород. Водородные активные центры представляют собой дуплеты; активные же центры, активирующие ненасыщенные соединения, более сложны (вплоть до секстетов в случае гидрирования ароматических соединений).

Общая схема реакций гидрирования, по А. А. Баландину, представляется в виде трех групп уравнений:

$$1)\ B + K' \overset{b'}{=} BK';\quad H_2 + K' \overset{h'}{=} H_2K';\quad C + K' \overset{c'}{=} CK';\quad L + K' \overset{l'}{=} LK'$$

$$2)\ B + K \overset{b}{=} BK;\quad H_2 + K \overset{h}{=} H_2K;\quad H_2 + 2K' \overset{z}{=} 2(HK);\quad C + K \overset{c}{=} CK;$$

$$L + K \overset{l}{=} LK$$

$$3)\ BK' + HA \underset{i}{\overset{g}{=}} XK'A;\quad XK'A + HA \underset{j}{\overset{l''}{=}} CK' + K$$

В этих схемах первая группа уравнений выражает адсорбционные равновесия на центрах типа K' на которых активируются непредельные соединения B; на них же адсорбируются водород H_2, продукт реакции C и растворитель L.

Вторая группа уравнений выражает адсорбционное равновесие на водородных активных центрах, на которых происходит, кроме того, и диссоциация водорода на атомы.

В обеих группах уравнений над знаками равенства указаны адсорбционные коэффициенты соответствующих веществ.

Наконец, третья группа уравнений выражает реакцию гидрирования непредельного соединения с образованием промежуточного полугидрированного соединения X. Индексы над знаками равенства—константы скоростей процессов слева направо, а под знаками равенства—константы скоростей обратных процессов.

Пользуясь этими уравнениями и принимая, по А. А. Баландину, что промежуточные полугидрированные комплексы X быстрее разлагаются обратно в непредельное соединение B, чем гидрируются в C, и что какая-то часть активных центров занята атомами Н и промежуточной формой X,—можно в общем виде получить уравнение для скоростей гидрирования (используя уравнение Лэнгмюра):

$$W_h = k \frac{b'B}{1 + b'B + cC + hH + lL} \quad \frac{hH}{1 + bB + cC + hH + lL}$$

Предпосылки, лежащие в основе этого уравнения, сформулированы А. А. Баландиным [118] следующим образом:

«1. Существует динамическое адсорбционное равновесие, скорость установления которого значительно больше скорости реакции.

2. Для гидрогенизации необходима совокупность двух родов поверхности: одна, активирующая гидрируемое вещество, а другая—водород.

3. Водород на поверхности никеля, платины и подобных металлов активируется, диссоциируя на атомы, связанные с металлом...

При этом в согласии с мультиплетной теорией нужно считать, что активный центр K состоит из двух атомов металла. Такой центр может адсорбировать всю молекулу водорода как одно целое, либо может разложить молекулу водорода на атомы H, из которых каждый прикреплен к одному атому металла A.

4. Гидрогенизация происходит через промежуточное образование полугидрированной формы».

С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва (из книги которых взяты многие из приведенных здесь данных) [119] указывают, что «...уравнения А. А. Баландина, при определенных, естественных допущениях о значениях соответствующих адсорбционных коэффициентов при различных условиях температур, давлений и различных адсорбентов, дают хорошее согласие с существующими сведениями о порядках реакции, а также и о ходе температурного коэффициента».

Общую скорость реакции гидрирования этилена в этан, по А. А. Баландину, можно выразить уравнением, идентичным с уравнением Лэнгмюра:

$$W = k \frac{b_1 p_{H_2}}{1 + b_1 p_{H_2} + b_2 p_{C_2H_4} + b_3 p_{C_2H_6}} \quad \frac{b_2' p_{C_2H_4}}{1 + b_1' p_{H_2} + b_2' p_{C_2H_4} + b_3' p_{C_2H_6}}$$

В этом уравнении адсорбционные коэффициенты b_1, b_2 и b_3 определяют адсорбцию на поверхности, активирующей водород, b_1', b_2' и b_3'—адсорбцию на поверхности, активирующей этилен.

Для выяснения влияния фактора давления на скорость реакций гидрирования А. В. Фрост [120] исследовал кинетику гидрирования бензола и толуола на Pd-катализаторе в интервале давлений 1—100 *am* при температурах 140—330° Он установил (несколько неожиданно), что в условиях, далеких от равновесия, гидрирование при низких температурах до 200° протекает со скоростью, не зависящей от парциального давления водорода и бензола. При температурах выше 240° скорость гидрирования начинает зависеть от парциального давления бензола прямо пропорционально. Вблизи от состояния равновесия образующиеся в больших концентрациях циклогексан или метилциклогексан тормозят скорость реакции гидрирования бензола или толуола, причем бензол гидрируется быстрее, чем толуол.

Кинетика гидрирования ненасыщенных углеводородов с длинными углеродными цепями или большим числом непредельных связей подробно не изучалась, так как вопросы эти исключительно сложны, связаны с мало ясными еще влияниями стерических факторов, с избирательностью, диффузионными торможениями и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Сабатье, Катализ в органической химии, ГХТИ, 1932.
2. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ИЛ, ч. 2, 1950, стр 20.
3. R. Paul, G. Hilly, Bull. Soc. chim. France, (3), 2330 (1936).

4. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ч. 2, ИЛ, 1950, стр. 21.
5. R. Paul, P. Buisson, N. Joseph, Ind. Eng. Chem., **44**, 1006 (1952).
6. Allison и др., Helv. chim. Acta, **34**, 818 (1951).
7. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ИЛ, ч. 2, 1950.
8. С. Беркман, Д. Моррелл, Г. Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, кн. 1, ГТТИ, 1949, стр. 256.
9. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ИЛ, ч. 2, 1950, стр. 22.
10. С. Беркман, Д. Моррелл, Г Эглофф Катализ в неорганической химии, ГТТИ, 1949.
11. A. Skita, Ber., **45**, 3584 (1912); **57**, 1977 (1924).
12. Сб. Новые методы препаративной органической химии, ИЛ, 1950, стр. 255.
13. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ИЛ, ч. 2, 1950, стр. 30.
14. М. С. Платонов и др., Ber., **63**, 2129 (1930).
15. Б. А. Казанский, ЖОХ, **8**, 642 (1938).
16. В. А. Кистяковский и др., J. Am. Chem. Soc., **57**, 65, 876 (1933); **58**, 137, 146 (1934).
17. М. М. Зайцев, J. prakt. Chem., **6**, 130 (1872).
18. П. Сабатье, Катализ в органической химии, ГХТИ, 1932.
19. С. А. Фокин, ЖРФХО, **39**, 607 (1907).
20. R. Willstätter и др., Ber., **54**, 122 (1921).
21. К. Эллис, Гидрогенизация органических соединений, вып. 1, ГХТИ, 1934, стр. 119.
22. A. Skita, W. Meyer, Ber., **45**, 3579 (1912).
23. В. Н. Ипатьев, Ber., **34**, 696, 3579 (1901); **35**, 1047 (1902).
24. П. В. Бриджмэн, Новейшие работы в области высоких давлений, ИЛ, 1948; Б. А. Корндорф, Техника высоких давлений в химии, Госхимиздат, 1956.
25. M. Brochet, Bull. Soc. chim. France, **27**, 897 (1920).
26. G. Schröter, Ann. **451**, 109 (1926).
27. Н. Д. Зелинский, Ber., **44**, 2779 (1911).
28. V. Grignard, R. Escourrou, Bull. Soc. chim. France, (4), **43**, 473, 1101, 1274 (1928).
29. Г. Тер-Мейлен, И. Геслинг, Новые методы органического химического анализа, ГНТИ, 1931.
30. P. de Wilde, Bull. Soc. chim. France, (5), 175 (1866); (**21**), 446 (1874).
31. С. В. Лебедев, Г. Г Коблянский, А. И. Якубчик, ЖРФХО, **56**, 265 (1924).
32. С. В. Лебедев, А. И. Якубчик, ЖРФХО, **61**, 2157 (1929).
33. Н. Д. Зелинский, ЖРФХО, **55**, 154 (1923).
34. А. Д. Петров, Л. И. Анцус, ЖПХ, **6**, 1145 (1938); ЖФХ, **14**, 1308 (1940).
35. Н. М. Абрамова, Б. Н. Долгов, ЖОХ, **7**, 1109 (1937); **9**, 1976 (1939).
36. Ю. С. Залькинд, ЖРФХО, **45**, 1682, 1875 (1913).
37. Ю. С. Залькинд, Н. Вишняков, Л. Морев, ЖОХ, **3**, 91 (1933); Ю. С. Залькинд, П. Пищиков, ЖРФХО, **46**, 1527 (1914).
38. Ю. С. Залькинд, Т. Борода, ЖОХ, **15**, 90 (1945).
39. Ю. С. Залькинд, К. Быстряков, ЖРФХО, **47**, 680 (1915); Ю. С. Залькинд, Э. Мартинсон, ЖОХ, **7**, 837 (1937).
40. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 223, 453, 545 (1940).
41. С. А. Фокин, ЖРФХО, **45**, 288 (1913).
42. А. А. Баг, Д. Волокитин, Т. Егупов, Маслобойно-жировое дело, **9**, № 4, 16 (1933); **10**, № 2, 10 (1934).

43. H. Debus, Ann., **128**, 200 (1863).
44. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Ber., 58, 529 (1925); **62**, 2865 (1929).
45. Н. Д. Зелинский и др., Ber., **55**, 1249 (1922).
46. А. В. Фрост, ХТТ, **4**, 171 (1938).
47. J. Wibaut, P. Haak, Rec. Pays-Bas, **67**, 85 (1948).
48. G. Schröter, Ann., **426**, 13 (1922).
49. K. Fries, K. Schilling, Ber., **65**, 1494 (1932).
50. М. В. Вольькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, 1955, стр. 173.
51. А. В. Лозовой, М. К. Дьякова, ЖОХ, **9**, 895 (1939).
52. H. Smith, D. Alderman, F Nadig, J. Am. Chem. Soc., **67**, 272 (1945).
53. В. Н. Ипатьев, ЖРФХО, **38**, 89 (1906).
54. L. Palfrey, C. r., **206**, 1976 (1938).
55. К. Элдис, Гидрогенизация органических соединений, вып. 1, Госхимтехиздат, 1934, стр. 263.
56. И. Н. Назаров, Усп. хим., **XX**, 71 (1951).
57. J. Aubry, Bull. Soc. chim. France, **5**, 1333 (1938).
58. J. Bougeault, E. Cattelain, P. Chabrier, Bull. Soc. chim. France, 7, 781 (1940).
59. R. Mozingo, D. Wolf, S. Harris, K. Folkers, J. Am. Chem. Soc., 65, 1013 (1943).
60. S. Harris, R. Mozingo, D. Wolf, A. Wilson, K. Folkers, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2102 (1945).
61. В. С. Садиков, А. К. Михайлов, ЖРФХО, **58**, 527 (1926).
62. J. von Braun, Ber., **55**, 3779 (1922); **56**, 1388 (1923).
63. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, ОХН, 265 (1947).
64. П. П. Борисов, С. С. Степанов, Ученые записки МГУ, № 6, 348 (1936).
65. Б. Н. Долгов, Вестник ЛГУ (1952).
66. Z. Zafiriadis, C. r., **230**, 452 (1950).
67. В. В. Ипатьев, М. И. Левина, А. М. Карблом, Усп. хим., **VIII**, 483 (1939).
68. M. Délépine, A. Horeau, Bull. Soc. chim. France, **5**, 339 (1938); **1**, 1524 (1937).
69. K. Rosenmund, F Zeitsche, Ber., **54**, 425, 638, 1092, 2033 (1921)
70. E. Clemmensen, Ber., **46**, 1858 (1913); **47**, 51, 681 (1914); Органические реакции, Сб. 1, ИЛ, 1948, стр. 194.
71. Н. М. Кижнер, Исследования в области органической химии, Изд АН СССР, 1937; Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 1, Госхимиздат, 1951, стр. 1.
72. H. Limpricht, Ann., **139**, 318 (1866).
73. R. Piria, Ann., (3), **48**, 113 (1856).
74. J. Senderens, C. r., **150**, 703 (1910).
75. M. Mailhe, C. r., **157**, 220 (1913).
76. Н. Д. Зелинский, ЖРФХО, **30**, 340 (1898).
77. L. Bouveault, G. Blanc, C. r., **136**, 1676 (1903); **137**, 70 (1903).
78. W. Schraut, O. Schenk, K. Stickdorn, Ber., **64**, 1314 (1931).
79. H. Adkins, Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-chrome Oxyde and Nickel Catalysts, University of Wisconsin, 1937.
80. Синтезы органических препаратов, ИЛ, т. 2, 1939, стр. 301.
81. O. Schmidt, Ber., **64**, 2051 (1931).
82. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ИЛ, ч. 2, 1950, стр. 64.
83. H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1 (1937).

84. R. Nystrom, W. Brown, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1197, 2548 (1947).
85. А. А. Баг, Т. Н. Егупов, Усп. хим., **XIV**, 56 (1945).
86. Ю. Ф. Фрицше, J. prakt. Chem., **22**, 454 (1840); **28**, 293 (1843).
87. Н. Н. Зинин, Bull. Scientific de l'Académie Impériale de St. Petersbourg, **10**, 270 (1843).
88. П. Н. Райков, Z. angew. Chem., **29**, 229 (1916).
89. E. Blout, D. Silverman, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1442 (1944).
90. Ogata, Sugiyama, Science (Japan), **19**, 232 (1949).
91. G. Mignonac, C. r., **172**, 223 (1921).
92. E. Schwoegler, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3499 (1939).
93. W. Emerson, P. Walters, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2023 (1938).
94. W. Emerson, H. Mohrman, J. Am. Chem. Soc., **62**, 69 (1940); W. Emerson, C. Uraneck, J. Am. Chem. Soc., **63**, 749 (1941); W. Emerson, S. Reed, R. Merner, J. Am. Chem. Soc., 63, 751 (1941).
95. Синтез моторного топлива, ИЛ, Сб. 1, 1949.
96. В. Н. Ипатьев, Б. Н. Долгов, ЖРФХО, **59**, 1087 (1927).
97. Б. К. Мережковский, ЖРФХО, **46**, 97 (1914).
98. Н. М. Кижнер, ЖРФХО, **44**, 165 (1912); **45**, 987, 1170 (1913).
99. Н. А. Розанов, ЖРФХО, **48**, 175 (1916).
100. Я. М. Слободин, ЖОХ, **23**, 1480 (1953).
101. С. Е. Раик, Ученые записки МГУ. **71**, 72 (1941); Проблемы кинетики и катализа, **VI**, 259 (1949).
102. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, **4**, 168 (1934).
103. Б. А. Казанский, Усп. хим., **XVII**, 641 (1948); Я. И. Денисенко, ЖОХ, **6**, 922, 1264 (1936); **9**, 1068 (1939).
104. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, **7**, 328 (1937).
105. М. Ю. Лукина, В. А. Оводова, Б. А. Казанский, ДАН СССР, **97**, 683 (1954).
106. F. Bergius, герм. пат. 277501, 286961 (1913).
107. Н. А. Орлов, М. А. Белопольский, Ber., **62**, 1226 (1929).
108. R. Willstätter, Ber., **45**, 1471 (1912); **54**, 113 (1921).
109. В. Н. Ипатьев, Роль окислов в явлениях катализа, СПб., 1906; Ber., **37**, 2986 (1904).
110. A. Farcas, L. Farcas, E. Rideal, Proc. Roy. Soc., **A146**, 630 (1934).
111. J. Horiuty, G. Ogden, M. Polanyi, Trans. Far. Soc., **30**, 663 (1934).
112. G. Twigg, Discussions Far. Soc., № 8, 152 (1950).
113. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, ЖФХ, **19**, 239 (1945).
114. В. И. Гольданский, С. Ю. Елович, ЖФХ, **20**, 1085 (1946).
115. Д. В. Сокольский, Л. А. Бувалкина, **ЖФХ, 25**, 495 (1951).
116. E. Rideal, J. Am. Chem. Soc., **44**, 309 (1922); J. Langmuir, Trans. Far. Soc., **27**, 621 (1931).
117. А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 339 (1945).
118. А. А. Баландин, ЖОХ, **15**, 770 (1945).
119. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, Теоретические основы гидрирования жиров, Изд. АН СССР, 1948.
120. А. В. Фрост, Труды по кинетике и катализу, Изд. АН СССР, 1956, стр. 5.

Глава VII

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА (КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОГИДРИРОВАНИЕ)

ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

Кроме многочисленных случаев дегидрирования и гидрирования, имеется много реакций, связанных с *перераспределением* (*диспропорционированием*) *водорода* в молекулах, причем такого рода миграция происходит каталитически без подачи водорода извне. Реакции с помощью связанного водорода имеют большой теоретический и практический интерес и по своему характеру могут быть классифицированы следующим образом.

1. Межмолекулярное дегидрогидрирование с перераспределением водорода между молекулами одного и того же вещества, которое в отечественной литературе известно под названием необратимый катализ.

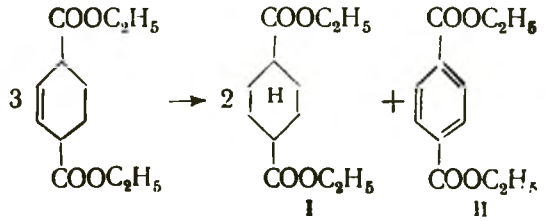
2. Межмолекулярное дегидрогидрирование с перераспределением водорода между молекулами различных веществ, из которых одни являются донорами, а другие акцепторами водорода—сопряженное гидрирование.

3. Внутримолекулярное дегидрогидрирование—перераспределение водорода внутри одной молекулы.

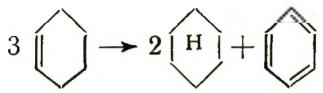
1. Необратимый катализ

При взаимодействии многих не полностью гидрированных молекул ароматических соединений водород может перераспределяться так, что одни молекулы дегидрируются, другие—гидрируются. Эти реакции открыты Н. Д. Зелинским и широко изучаются.

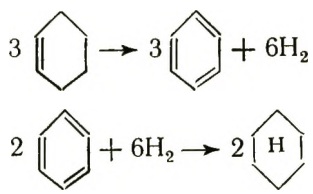
Н. Д. Зелинский и И. Л. Глинка [1] нашли, что тетрагидротерефталевый эфир над Pt-катализатором образует смесь гексагидротерефталевого [I] и терефталевого [II] эфиров по схеме:



В тех же условиях из циклогексена образуется смесь циклогексана и бензола:

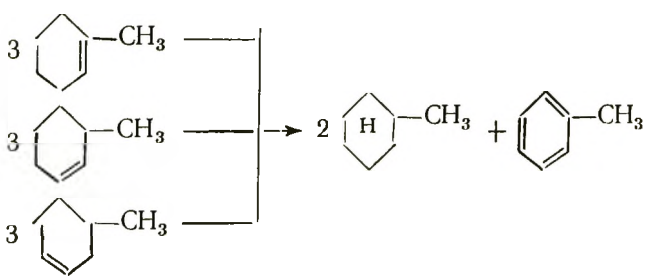


Так как эта реакция идет лишь в присутствии катализатора и из полученной смеси бензола и циклогексана не удалось обратно получить циклогексен, то Н. Д. Зелинский назвал эту и аналогичные реакции *необратимым катализом*. Этот процесс над Pd- или Pt-катализаторами идет даже при комнатной температуре, но Ni-катализатор не оказывает такого эффекта. Процесс протекает как бы через стадию дегидрогидрирования:

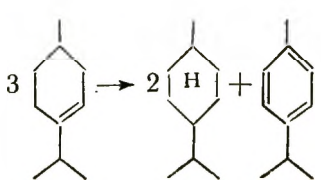


Реакции необратимого катализа были изучены Н. Д. Зелинским с сотрудниками на большом числе различных частично гидрированных циклических углеводородов.

Изомерные метилциклогексены над Pt при 118° превращаются в метилциклогексан и толуол:

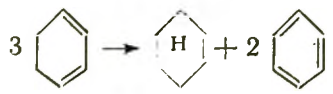


Аналогично Δ^3-ментен образует ментан и *п*-цимол:

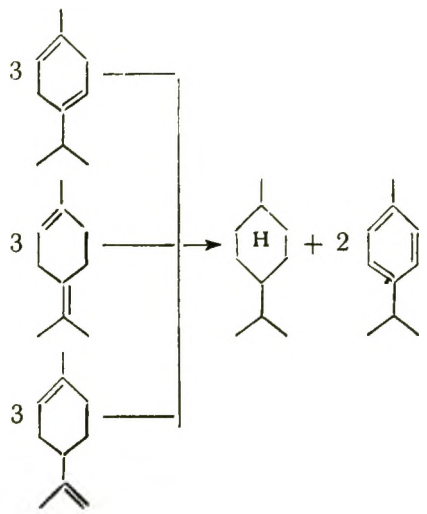


Еще легче подвергаются необратимому катализу циклы с двумя сопряженными двойными связями. Например, циклогексадиен-1,3,

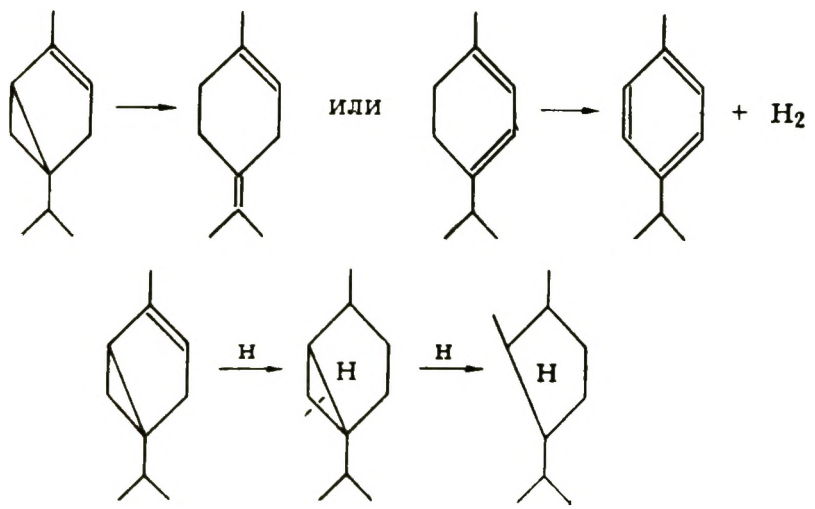
даже охлажденный до —70° при внесении в него небольшого количества Pd вскипает вследствие экзотермической перегруппировки в циклогексан и бензол:



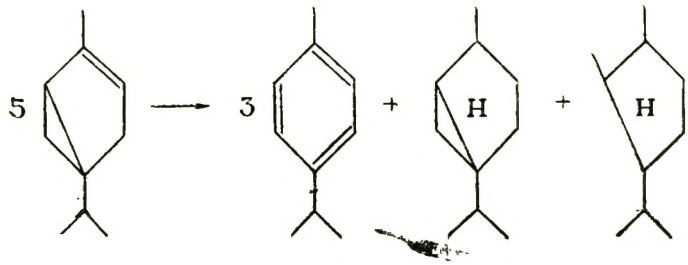
Изомерные ментадиены над Pd на асбесте при 160—180° превращаются в ментан и *п*-цимол:



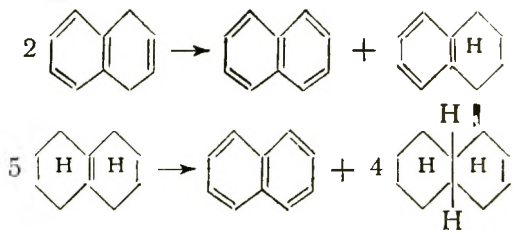
Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский установили [2], что необратимый катализ туйена проходит с разрывом внутреннего трехчленного цикла:



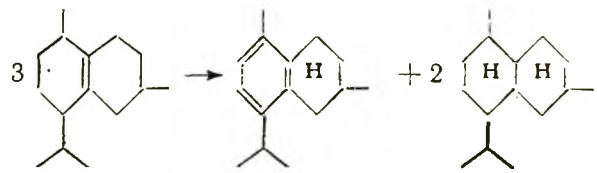
Суммарно реакция протекает по схеме:



Явления необратимого катализа наблюдаются и в более сложных углеводородах. 1,4-Дигидронафталин и окталин перераспределяют водород по следующей схеме:



Октагидрокадалин над Pt превращается в смесь тетра- и декагидрокадалина:

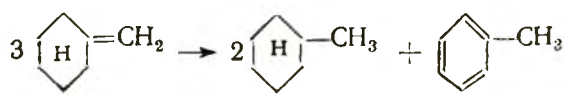


Аналогичное перераспределение водорода происходит и в гетероциклических соединениях: дигидропиррол над Pt превращается в пиррол и пирролидин:

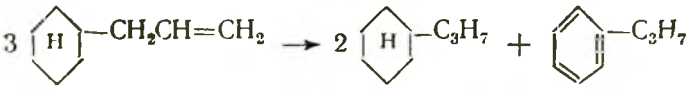


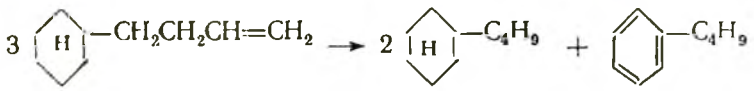
Из приведенных примеров видно, что необратимый катализ имеет общее значение. Он протекает тем легче и с тем большим термическим эффектом, чем ненасыщеннее циклы. Соединения, которые не могут дегидрироваться, перераспределению водорода не подвергаются, например 1,1-диметил- или 1,3,3-триметилциклогексан.

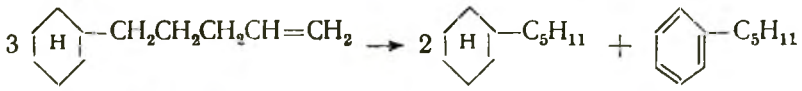
Необратимый катализ был распространен и на углеводороды с кратными связями в боковой алкильной цепи. Метенилциклогексан над Pt превращается в смесь метилциклогексана и толуола [3, 4]:

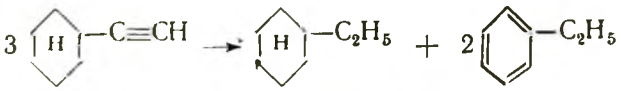


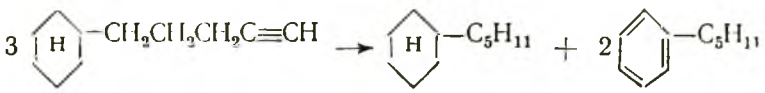
Циклогексаны (или циклогексены) с двойными или тройными связями в боковой цепи ведут себя так же, превращаясь в смеси ароматического и гексаметиленового углеводородов, причем длина боковой цепи и положение в ней двойной или тройной связи не влияют на перемещение последней в кольца [5]:





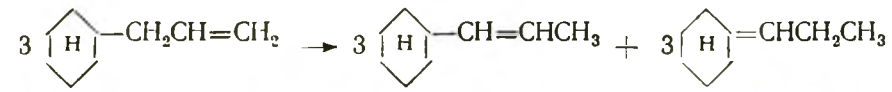


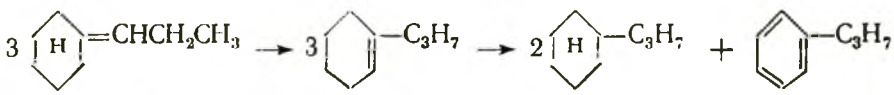




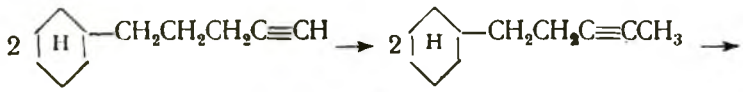
Первоначальный механизм, предложенный Н. Д. Зелинским,— дегидрирование с выделением водорода и последующее гидрирование—для углеводородов с непредельными боковыми алкильными цепями оказался недостаточным. Р. Я. Левина предложила другую схему [3]: в первой стадии происходит миграция кратных связей из боковой алкильной цепи в кольцо, после чего уже протекает необратимый катализ. Так, например, необратимый катализ можно представить следующей схемой:

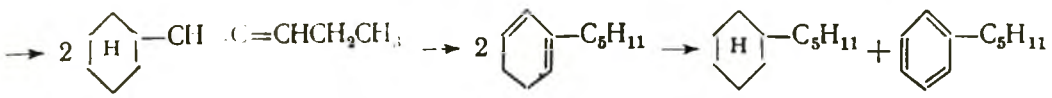
для аллилциклогексана





для 1-циклогексилпентина-4

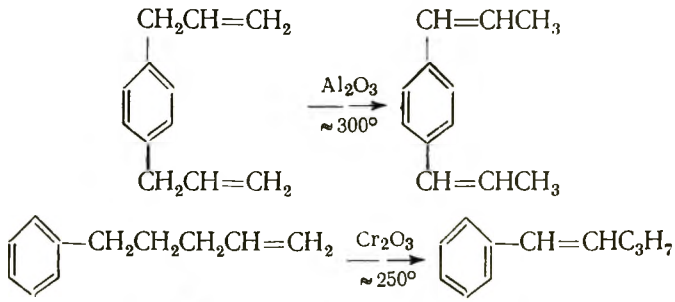




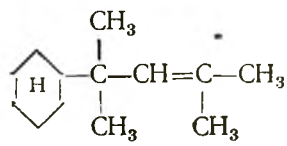
Р. Я. Левина считает, что такой постепенный переход двойной или тройной связи из цепи в кольцо происходит «ползком».

Эти механизмы были подтверждены экспериментально. При пропускании гомолога бензола с непредельными боковыми алкильны-

ми цепями над Al_2O_3 или Cr_2O_3 (которые способствуют изомеризации) двойные связи перемещаются внутрь цепи:



Перемещению кратной связи должен препятствовать барьер из четвертичного атома углерода. Действительно, углеводород



необратимому катализу не подвергается, что подтверждает правильность схемы, предложенной Р Я. Левиной.

2. Сопряженное гидрирование

При пропускании над катализатором смеси веществ, из которых одно может отдавать водород, а другое принимать его, происходит перераспределение водорода от одной молекулы к другой. Этот процесс перераспределения водорода, как уже указывалось, называется *сопряженным дегидрогидрированием*. Таких реакций известно большое число, но кинетика их изучена еще недостаточно, хотя они и имеют большое практическое значение.

Донорами могут быть любые органические молекулы, богатые водородом: циклогексан и его гомологи, гидрированные ароматические углеводороды с конденсированными кольцами, гидрированные гетероциклы или соединения с лабильно связанным водородом, например первичные и вторичные спирты. Акцепторами водорода являются: непредельные углеводороды, соединения с карбонильной, азометиновой (CH=N) группой, соединения хиноидного строения и др., например системы:

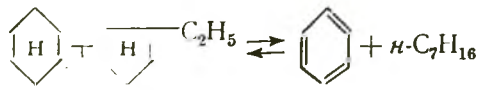
$$C_6H_{12} + 3C_3H_6 \rightleftarrows C_6H_6 + 3C_3H_8$$

$$C_6H_{11}CH_3 + 3C_7H_{14} \rightleftarrows C_6H_5CH_3 + 3C_7H_{16}$$

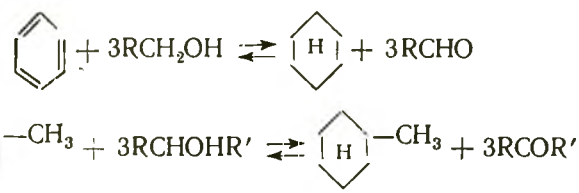
$$C_6H_{10}(CH_3)_2 + 3C_6H_5CH_2CH=CH_2 \rightleftarrows C_6H_4(CH_3)_2 + 3C_6H_5C_3H_7$$

Скорость и глубина процесса зависят от катализатора и от температуры: при 200, 250 и 300° гидрируется над Pt на угле соответственно 20—50, 73 и 85% непредельных углеводородов.

Было также установлено, что водород, выделяющийся при дегидрировании циклогексана, способен не только гидрировать, но и расщеплять пятичленные кольца. Н. Д. Зелинский и Е. М. Шахназарова [6] показали, что циклогексан в смеси с этилциклопентаном (1 : 2) при 305° над Pt на угле образует смесь бензола и *н*-гептана в результате гидрогенолиза пятичленного кольца:



Смеси спиртов жирного ряда с ароматическими углеводородами над Ni- или Cu-катализаторами превращаются в смеси альдегидов или кетонов с циклогексаном:



Донорами водорода могут быть и спирты циклического строения. Например, шиффовы основания, содержащие азометиновую группу, могут быть прогидрированы бензиловым спиртом. Аналогично из β-фенилэтиламина и бензилового спирта в растворе ксилола с Pd-катализатором получается бензил-β-фенилэтиламин:

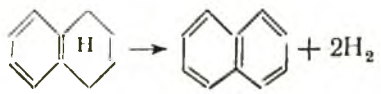
$$C_6H_5CH_2OH \rightleftarrows C_6H_5CHO + H_2$$

$$C_6H_5CHO + C_6H_5CH_2CH_2NH_2 \rightleftarrows C_6H_5CH{=}NCH_2CH_2C_6H_5 + H_2O$$

$$C_6H_5CH{=}NCH_2CH_2C_6H_5 + H_2 \rightleftarrows C_6H_5CH_2NHCH_2CH_2C_6H_5$$

В этой реакции акцептором водорода является образующееся шиффово основание с азометиновой группой.

Если вместо бензилового спирта взять тетралин, то реакция протекает с расщеплением азометиновой связи:



$$C_6H_5CH{=}NC_6H_5 + H_2 \rightleftarrows C_6H_5CH_2NHC_6H_5$$

$$C_6H_5CH_2NHC_6H_5 + H_2 \rightleftarrows C_6H_5CH_3 + H_2NC_6H_5$$

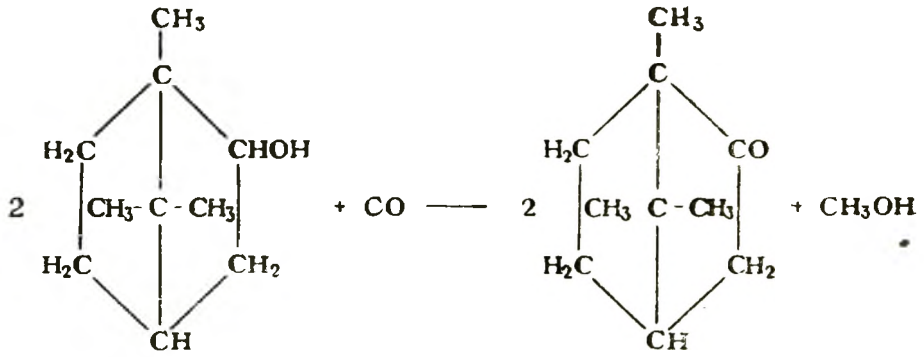
Эту реакцию можно применить для установления строения аминов:

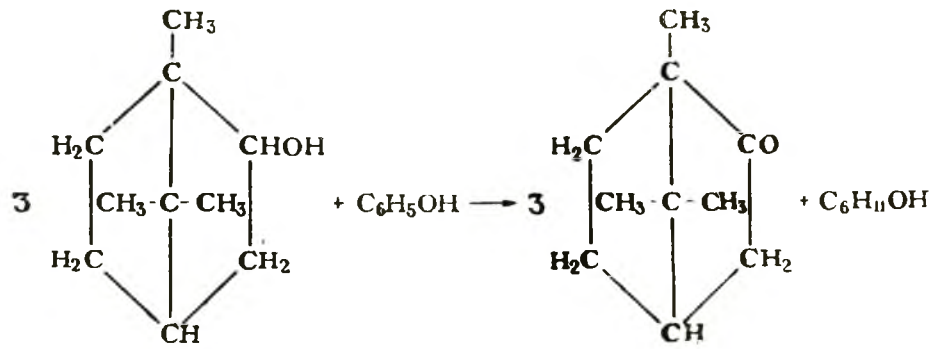
$$C_6H_5CH_2NH_2 + H_2 \rightleftarrows C_6H_5CH_3 + NH_3$$

$$C_6H_5CH_2CH_2NH_2 + H_2 \rightleftarrows C_6H_5CH_2CH_3 + NH_3$$

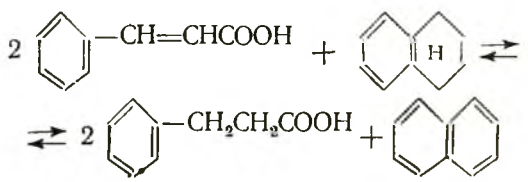
Сопряженному гидрированию подвергаются также терпены, эфирные масла и т. д. Например, борнеол под давлением над медными

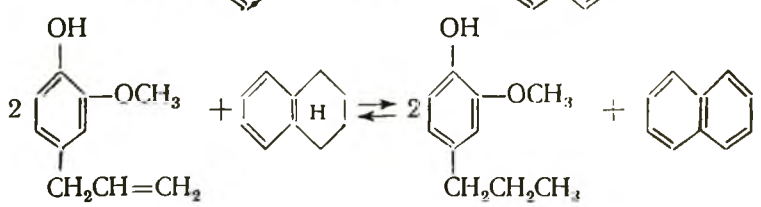
катализаторами в присутствии таких акцепторов водорода, как окись углерода или фенол, превращается в камфору:





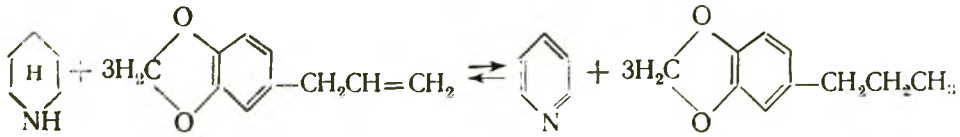
На интенсивность сопряженного гидрирования значительно влияет активность катализатора. Отмечено, что в присутствии Pt или Pd донор отдает свои атомы водорода быстрее, чем над Ni. В присутствии Pt-черни такие доноры, как тетралин, тетрагидрохинолин, тетрагидроизохинолин, при 115—120° легко гидрируют непредельные кислоты, эвгенол, кумарин, анетол и т. п.; например:





При сопряженном гидрировании отмечены также многочисленные случаи избирательности, например пиперидин над Pd-катализа-

тором не реагирует с малеиновой кислотой, но гидрирует сафрол в дигидросафрол, превращаясь в пиридин:



Сопряженное гидрирование позволяет проводить технически некоторые процессы дегидро- и гидрогенизации, которые до сих пор проводились раздельно. Наибольший практический интерес представляют процессы гидрирования растительных масел с помощью первичных и вторичных спиртов в твердые жиры. Г. Д. Любарский [7] впервые показал, что жидкие жиры и масла над Ni при 200—275° можно гидрировать с помощью метилового или изоамилового спиртов. Однако процесс останавливается часто на образовании лишь глицеридов олеиновых кислот.

Далее было установлено, что гидрирование протекает быстрее, если применять высокомолекулярные спирты—гептиловый и цетиловый, в присутствии которых олеаты полностью превращаются в стеараты. Образующиеся в результате реакции альдегиды в значительной степени разлагаются на CO и соответствующий углеводород. В. А. Руш и И. Л. Двинянинова [8] изучали гидрирование подсолнечного и других растительных масел с Ni-катализаторами в присутствии пропилового и других спиртов. Они показали, что подсолнечное масло в этих условиях дает продукт, очень близкий к оливковому маслу. В. М. Пузанов [9] нашел, что при гидрировании рыбьего жира, ворвани и других жиров морских животных в присутствии этилового спирта совершенно уничтожается их отвратительный запах.

Реакции сопряженного гидрирования играют исключительно важную роль в биохимических процессах (окислительно-восстановительные, или редокс-процессы). Катализированные металлами группы Pt реакции перераспределения водорода в органических молекулах являются моделями биохимических процессов, в которых катализаторами служат ферменты. Н. Д. Зелинский в одной из статей писал: «В живой природе имеется широкое поле течения и развития каталитических процессов. В клетках живого вещества рассеяны ускорители (катализаторы) с характерной специфичностью их действия. Особенно большую роль играют восстановительно-окислительные реакции в присутствии катализаторов, вырабатываемых живым веществом, каковыми и являются ферменты и энзимы. Гармоническое сочетание совокупности действия таких катализаторов представляет одно из главных условий жизни животного и растительного организма» [10].

3. Внутримолекулярное дегидрогидрирование

Перераспределение водорода может происходить и внутри одной молекулы. Пары аллилового спирта над Cu-катализатором при

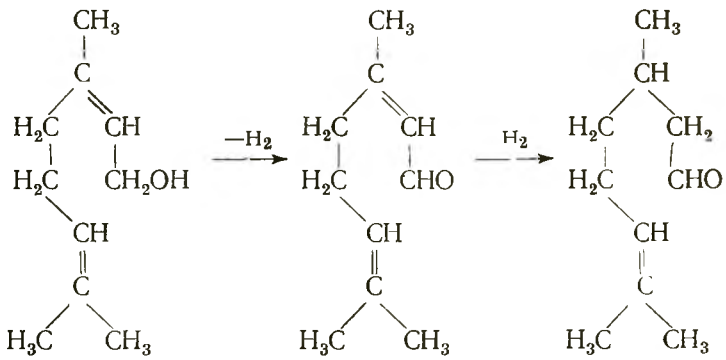
180—200° образуют почти исключительно пропионовый альдегид и лишь немного акролеина:

$$CH_2{=}CHCH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CHCHO + H_2$$
$$CH_2{=}CHCHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CHO$$

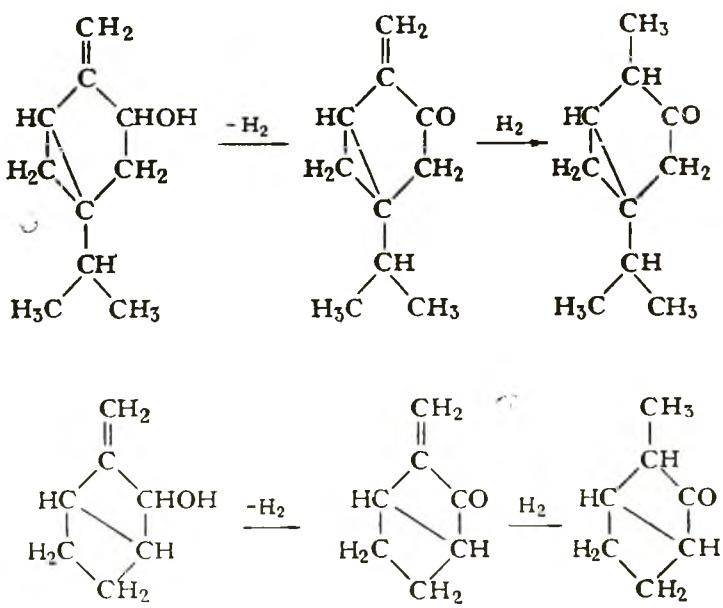
Таким образом выделяющийся водород тотчас же присоединяется по месту двойных C=C-связей. Аналогично ведут себя кротоновый и ундециленовый спирты:

$$CH_3CH{=}CHCH_2OH \xrightarrow{-H_2} CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CHO$$
$$CH_2{=}CH(CH_2)_8CH_2OH \xrightarrow{-H_2} CH_2{=}CH(CH_2)_8CHO \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2(CH_2)_8CHO$$

Над Cu при 280° такие же реакции можно осуществить с непредельными терпеновыми спиртами:



Над Cu при 280° наблюдаются, например, следующие интересные превращения сабинола и пинокарвеола [11]:



Примерами внутримолекулярного дегидрогидрирования являются многочисленные изомеризации олефиновых, ацетиленовых и диеновых углеводородов при нагревании или действии таких катализаторов, как $AlCl_3$, HF, H_3PO_4, BF_3 и т. д., а также классические работы А. Е. Фаворского по миграциям связей в ацетиленовых и алленовых углеводородах (стр. 563).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, И. Л. Глинка, ЖРФХО, **43**, 1084 (1911); Ber., **68**, 1869 (1935).
2. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, Ber., **60**, 1096 (1927).
3. Р. Я. Левина, Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов, Изд. МГУ, 1949.
4. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, Ber., **57**, 2055 (1924).
5. Р. Я. Левина, Ф. Ф. Цуриков, ЖОХ, **4**, 1250 (1934); Р. Я. Левина, М. И. Черняк, ЖОХ, **7**, 402 (1937); Р. Я. Левина, Г. В. Голуб, К. М. Смирнов, ЖОХ, **9**, 825 (1939).
6. Н. Д. Зелинский, Е. М. Шахназарова, Изв. АН СССР, ОХН, 571 (1936).
7. Г. Д. Любарский, ЖПХ, **5**, 1025 (1932).
8. В. А. Руш, И. Л. Двинянинова, ЖПХ, **10**, 702 (1937); **12**, 1060 (1939).
9. В. М. Пузанов, ЖПХ, **11**, 668 (1938).
10. Природа, № 11, 925 (1929), цитировано по книге Р. Я. Левиной, Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов, Изд. МГУ, 1949, стр. 21.
11. W. Treibs, H. Schmidt, Ber., **60**, 2335 (1927).

Глава VIII

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ

ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

Различные процессы дегидратации играют очень важную роль в биохимии и органической технологии. Путем дегидратации в живой природе осуществляется синтез полисахаридов, белковых веществ, фосфатидов, лецитинов, многих эфирных масел и других веществ. В синтетический химии при помощи дегидратации получают простые и сложные эфиры, ангидриды, высшие спирты, лекарственные, взрывчатые и отравляющие вещества, а также разнообразные синтетические смолы, пластические массы и т. д.

Наиболее характерные и важные реакции, связанные с дегидратацией, могут быть классифицированы следующим образом.

1. Внутримолекулярная дегидратация—выделение воды от одной молекулы, приводящее к образованию непредельных или циклических соединений.

2. Межмолекулярная дегидратация—выделение воды от двух или многих одинаковых или различных молекул; к этой группе реакций относятся:

гомоконденсация—выделение воды от двух или нескольких одинаковых молекул,

гетероконденсация—выделение воды от двух или нескольких различных молекул,

конденсационная полимеризация, или поликонденсация,—процессы, связанные с перемещением атома водорода и с последующим выделением воды.

Чаще всего дегидратация происходит за счет спиртовых или карбоксильных гидроксилов. Реакции дегидратации, как и все каталитические процессы, обратимы; примером является образование и гидролиз сложных эфиров.

Для дегидратации в гомогенной фазе обычными катализаторами служат минеральные или органические карбоновые кислоты и их производные. В гетерогенной фазе для этой же цели пригодны окислы различных металлов, в первую очередь Al_2O_3, ThO_2 и W_2O_5; последние очень активны при 300—360° но некоторые процессы дегидрата-

ции протекают и при 230—250° Это отчетливо проявляется на примере дегидратации спиртов: при 340—360° низшие одноатомные спирты образуют олефины, однако процесс идет и при 230—250°—, в этих условиях образуются простые эфиры. Часто дегидратирующая функция катализатора совмещается с дегидрирующей его способностью, что видно из табл. 40, где приведена серия катализаторов, испытанных П. Сабатье и М. Мэйлем [1] для разложения этилового спирта.

ТАБЛИЦА 40

Катализаторы	Газ, *мл/мин*	C_2H_4, %	H_2, %	Катализаторы	Газ, *мл/мин*	C_2H_4, %	H_2, %
ThO_2	31,0	100	Следы	ZrO_2	1,0	45,0	55,0
Al_2O_3	27,0	98,5	1,5	UO_2	14,0	24,0	76,0
W_2O_5	21,0	98,5	1,5	Mo_2O_3	5,0	23,0	77,0
Cr_2O_3	4,2	91,0	9,0	Fe_2O_3	32,0	14,0	86,0
SiO_2	6,2	84,0	16,0	V_2O_5	14,0	9,0	91,0
TiO_2	7,0	63,0	37,0	ZnO	6,0	5,0	95,0
BeO	1,0	45,0	55,0				

Некоторые соли, главным образом соли кальция, магния и алюминия, по Ж. Сандерану [2], очень пригодны для дегидратации этилового спирта в этилен (табл. 41).

ТАБЛИЦА 41

Катализаторы	Температура, °С	Газ, *мл/мин*	C_2H_4, %
$CaHPO_4$	330	2	98,7
$Ca_3(PO_4)_2$	320	9	98,5
$MgHPO_4$	320	8	99,0
SiO_2 осажд.	280	16	99,5
Al-силикат	270	55	99,5
$Al_2(SO_4)_3$ безв.	265	75	99,5
Глинозем осажд.	250	90	99,5

А. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ

1. Дегидратация спиртов

Каталитическое разложение паров этилового спирта на этилен и воду было первой, исторически известной реакцией в гетерогенной фазе. Различные спирты при высоких температурах выделяют воду, превращаясь в олефины по общей реакции:

$$C_nH_{2n+1}OH \rightarrow C_nH_{2n} + H_2O$$

При этом возможно образование и простых эфиров, но практически оно имеет место лишь для метилового и этилового спиртов,

так как все другие первичные спирты, начиная с пропилового, уже при сравнительно низких температурах имеют тенденцию (быстро возрастающую с молекулярным весом) к образованию олефинов. Вторичные и третичные спирты образуют только олефины.

Высшие первичные спирты, начиная с амилового, разлагаются над Al_2O_3-катализатором с образованием смеси различных изомерных олефинов, но с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном спирте.

Вторичные спирты при дегидратации могут превращаться в два изомерных олефина:

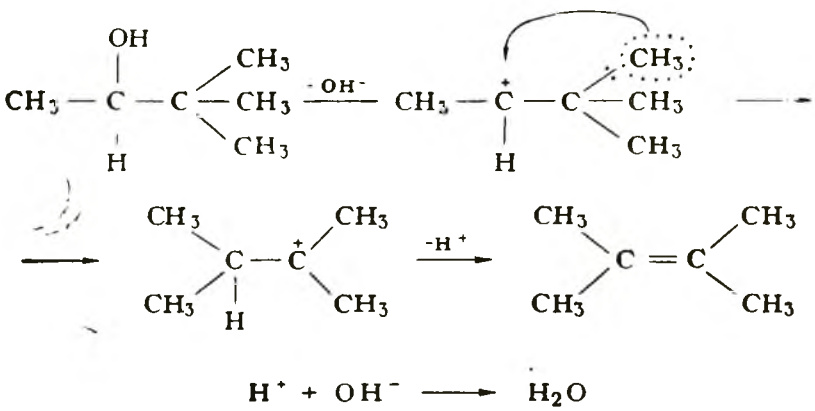
$$RCH_2CH_2CHOHCH_2R' \xrightarrow{-H_2O} \begin{cases} \rightarrow RCH_2CH_2CH{=}CHR' \\ \rightarrow RCH_2CH{=}CHCH_2R' \end{cases}$$

Во многих случаях эта реакция протекает гораздо сложнее из-за вторичных процессов изомеризации.

При нормальной дегидратации вторичных спиртов с бо́льшим выходом образуется тот олефин, который получается путем выделения водорода от более сложного радикала.

Интересно протекает дегидратация пинаколиновых спиртов общего типа RR′R″CCHOHR‴ В результате выделения воды под действием различных агентов образуются олефины.

Реакция, вероятно, протекает через промежуточное образование свободного иона карбония, который затем стабилизируется благодаря перемещению углеводородного радикала. Для простейшего пинаколинового спирта реакция идет по следующей схеме:



В случаях более сложных пинаколиновых спиртов получаются смеси олефинов. Например, при дегидратации 6,6-диметилдеканола-5 с концентрированной серной кислотой получается смесь изомерных додеценов. Так как при таких перегруппировках из пинаколиновых спиртов образуется скелет пинакона, они часто называются *ретропинаколиновыми перегруппировками*.

Третичные спирты дегидратируются с большой легкостью при нагревании с безводным бисульфатом калия, муравьиной, щавелевой кислотами и т. д. Аналогичные результаты также получаются, если третичные (и некоторые вторичные) спирты нагревать с кристалликом иода. В зависимости от структуры третичного спирта могут получиться один, два или три олефина. В простейшем случае при дегидратации третичных спиртов с одинаковыми радикалами получается лишь один изомер:

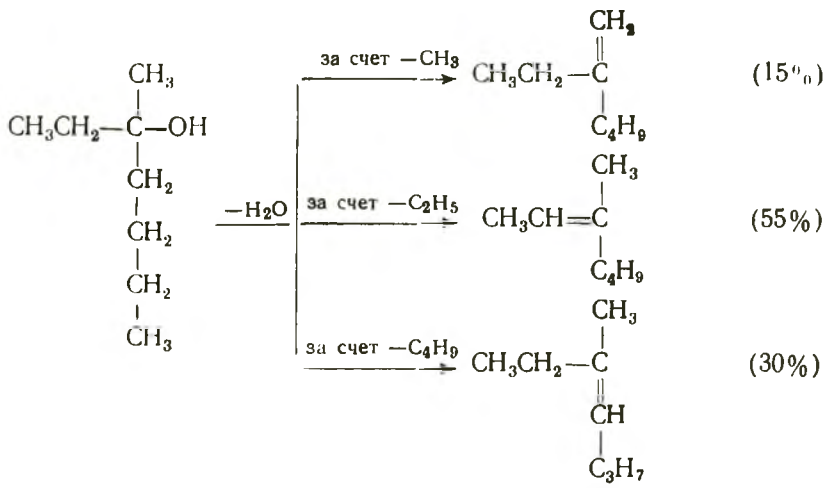
$$(RCH_2)_3COH \longrightarrow (RCH_2)_2C{=}CHR + H_2O$$

Если же все углеводородные радикалы различны, то образуется смесь трех олефинов в разных количествах. Этот факт, по-видимому, объясняется конкуренцией в отдаче атома водорода.

По легкости выделения атома водорода алифатические радикалы нормального строения образуют следующий нисходящий ряд:

$$C_2H_5 > C_3H_7 > C_4H_9 > C_5H_{11} > CH_3$$

Следовательно, легче всего отдает водород $-C_2H_5$, труднее $-CH_3$. Это было подтверждено разложением метилэтилбутилкарбинола:



Дегидратация различных предельных одноатомных спиртов представляет путь для получения разнообразных олефинов, которые после гидрирования дают парафины различного строения. Познание свойств и поведения индивидуальных углеводородов способствовало разрешению вопросов о пригодности их в качестве топлива, о связи между составом и детонационной способностью бензина, о зависимости между свойствами топлива и структурой углеводородов.

Дегидратацией спиртов с последующим гидрированием олефинов были получены и изучены изомерные гексаны, гептаны, октаны, многие нонаны и деканы. Результатом работ по дегидратации спиртов было появление таких видов индивидуального авиатоплива, как неогептан, неогексан, триптан и др.

Аналогичными путями можно дегидратировать и непредельные спирты. Карбинолы олефинового ряда превращаются в диеновые углеводороды. Особенно легко в олефиновом ряду дегидратируются третичные спирты [3, 4].

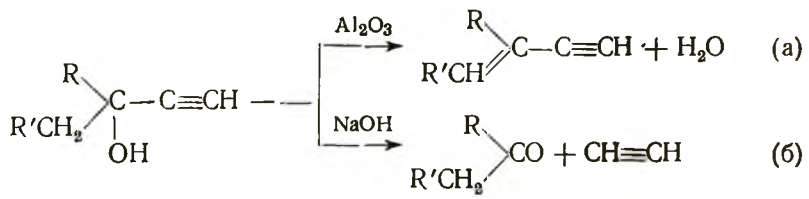
Многие непредельные спирты при дегидратации превращаются в диеновые углеводороды, являющиеся каучукогенами. Я. М. Слободин [5] подробно исследовал дегидратацию различных олефиновых спиртов действием серной или щавелевой кислот, а также в паровой фазе при 350° над Al_2O_3. Как видно из табл. 42, выходы соответствующих диенов (над Al_2O_3) доходят до 60—70%.

ТАБЛИЦА 42

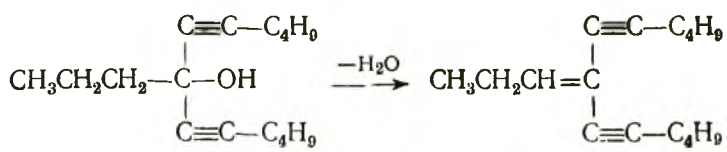
Исходные спирты	Температура, °С	Полученные диены
$CH_2=CHCHOHCH_3$	340	$CH_2=CH-CH=CH_2$ (25%)
$CH_2=CHCHOHCH_2CH_3$	355	$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$ (до 70%)
$CH_2=CHCHOHCH_2CH_2CH_3$	350	$CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$; $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$ (до 60%)

Спирты типа $RCH=CHCHOHCH_2R'$ выделяют воду в двух направлениях, образуя диеновый ($RCH=CH-CH=CHR'$) и алленовый ($RCH=C=CHR'$) углеводороды, с преобладанием первого.

Ацетиленовые спирты в зависимости от условий могут вести себя различно. Третичные ацетиленилкарбинолы [6] над $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, Al_2O_3 и т. д. очень легко превращаются в соответствующие винилацетилены, в присутствии же щелочей они распадаются на кетон и ацетиленовый углеводород:

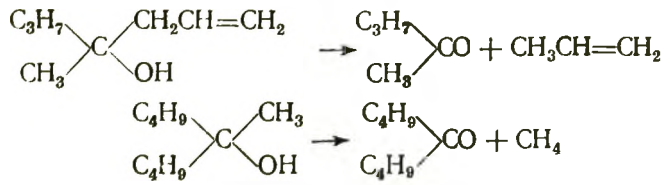


Над дегидратирующими катализаторами (Al_2O_3) третичные спирты почти количественно реагируют по (а) и лишь с малой скоростью по (б). Так же ведут себя и еще более непредельные диацетиленовые спирты:

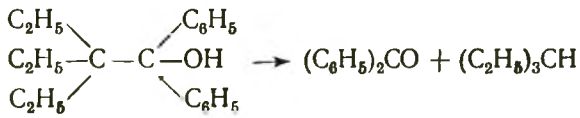


Образующиеся при дегидратации углеводороды с перекрещенными винилацетиленовыми связями сейчас же полимеризуются [7].

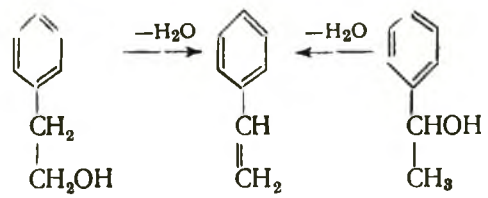
В. Гриньяр и Р. Эскурру [8] нашли, что при перегонке третичных предельных или непредельных спиртов по мере повышения температуры направление реакций изменяется и при 650—700° вместо дегидратации происходит полный распад на кетон и соответствующий углеводород. Над стеклянной ватой этот процесс протекает гладко при 400—500° например:



Эта реакция проверена на большом числе различных третичных спиртов и является для них общей. Аналогично ведут себя пентазамещенные этилового спирта, которые уже при простой перегонке расщепляются на кетон и углеводород. Так, например, триэтилметилдифенилкарбинол образует количественно бензофенон и триэтилметан:

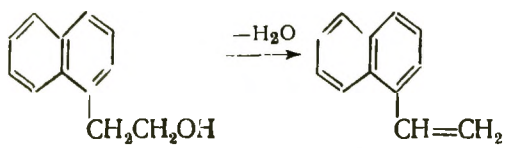


Ароматические спирты, кетоспирты и аналогичные карбинолы и кетолы также легко выделяют воду над катализаторами. Например, из β-фенилэтилового спирта или фенилметилкарбинола, над Al_2O_3 или глинами получают стирол



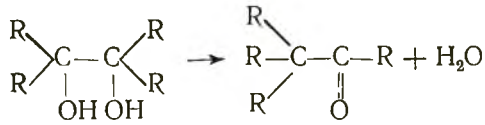
который является одним из ингредиентов каучука буна S (стр. 631), а также применяется для полимеризации в полистиролы (стр. 612) и т. д.

α-Нафтил-β-этиловый спирт аналогично дегидратируется в α-винилнафталин:



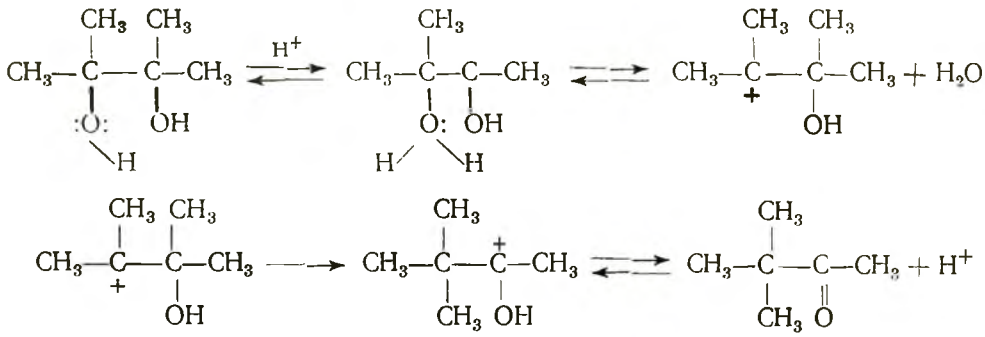
Гликоли могут дегидратироваться внутримолекулярно по различным направлениям, выделение одной молекулы воды ведет к образованию окисей олефинов, альдегидов и кетонов. Эти реакции протекают под действием серной или фосфорной кислот, хлористого цинка и т. п.

Дегидратация пинаконов связана с пинаколиновой перегруппировкой, что легко происходит под действием различных минеральных кислот или иода. Принципиально перегруппировка заключается в перемещении одного из радикалов:



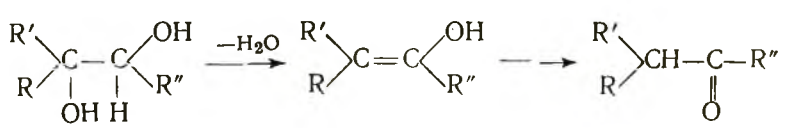
Эта реакция, открытая А. М. Бутлеровым, называется пинаколиновой.

Механизм пинаколиновой перегруппировки изучали многие исследователи [9—12], и он может быть представлен следующей схемой [13]:



Согласно электронным представлениям, все вещества, способствующие пинаколиновой перегруппировке, электрофильны, поэтому главной стадией процесса является выделение одной гидроксильной группы и промежуточное образование иона карбония. Электронный дуплет, общий для атома углерода и гидроксила, удерживается гидроксилом при отщеплении его, поэтому атом углерода с секстетом электронов заряжается положительно (ион карбония). Благодаря этому происходит перемещение радикала с полным электронным октетом от соседнего атома углерода, водородный же атом оставшейся гидроксильной группы отщепляется в виде протона, получив положительный заряд.

Пинаколиновые перегруппировки изучены не только для пинаконов и пинаколиновых спиртов, но и для большого числа других соединений—алициклических спиртов, производных оксидифенила и др. Вторично-третичные гликоли дегидратируются по типу винильной дегидратации или по типу семипинаколиновой перегруппировки. В первом случае процесс идет по схеме:



2. Получение диенов из гликолей

Полная дегидратация гликолей приводит к диеновым углеводородам. Эта реакция представляет интерес для получения некоторых синтетических каучуков (стр. 601). Для синтетических каучуков большое значение имеет дивинил, получаемый из этилового спирта по С. В. Лебедеву, дегидрированием бутан-бутеновой фракции (стр. 266) или из ацетилена (стр. 748).

Метод получения дивинила из ацетилена был впервые разработан И. И. Остромысленским в 1915 г. [14]. Так как в основе процесса лежит реакция Кучерова, то правильнее его называть методом Кучерова—Остромысленского. Дивинил получается в результате четырех последовательных реакций:

1) $CH{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$

2) $2CH_3CHO \longrightarrow CH_3CHOHCH_2CHO$

3) $CH_3CHOHCH_2CHO + H_2 \longrightarrow CH_3CHOHCH_2CH_2OH$

4) $CH_3CHOHCH_2CH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O$

Последнюю стадию дегидратации гликоля в дивинил осуществляют с применением различных катализаторов, что подробно исследовал Е. А. Шилов [15]. Процесс очень капризен, так как выходы дивинила сильно зависят от избирательности и стойкости катализатора, температуры, давления, времени контактации, разбавителей и т. д. Хорошими катализаторами являются H_3PO_4 и фосфаты. Е. А. Шилов указывает, что смесь $H_3PO_4 + AlPO_4$ при 450° дезактивируется через 2 часа отложениями кокса, но регенерируется продуванием воздуха при 550°. Выходу дивинила значительно способствует разбавление паров гликоля водяным паром (не менее 20% пара). Выходы дивинила могут достигать 80%, но одновременно образуется много побочных продуктов (масляный альдегид, кротиловый спирт, аллилкарбинол, окись бутилена и др.).

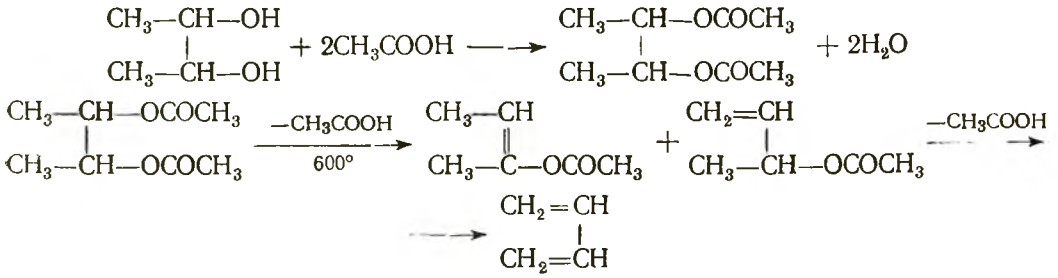
Метод Кучерова—Остромысленского в СССР не нашел применения, так как по сложности и многостадийности уступал методу Лебедева, но в Германии он был принят.

Некоторое внимание было уделено ферментативному методу получения дивинила. С этой целью из осахаренных заторов пшеницы или отрубей под действием культуры *Aerobacter aerogenes* получают растворы с содержанием 13,8% бутандиола-2,3. Превращение последнего в дивинил сперва пытались осуществлять каталитическим путем, но это не дало положительных результатов, так как получался лишь метилэтилкетон:

$$CH_3CHOHCHOHCH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH{=}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

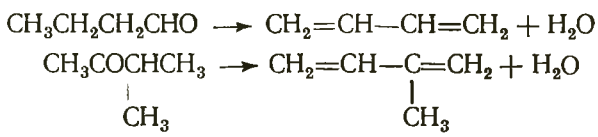
Затруднение удалось разрешить превращением гликоля в диацетат с последующим пиролизом эфира при 575—600° Пиролиз про-

текает через образование непредельных эфиров. Общая схема процесса:

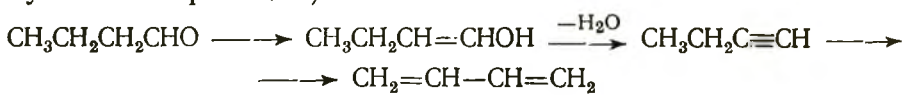


3. Дегидратация карбонильных и карбоксильных соединений

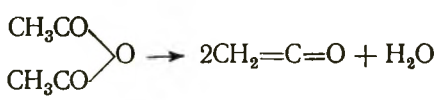
Диеновые углеводороды могут быть получены при дегидратации альдегидов и кетонов. Известно, что из масляного и валерианового альдегидов над алюмосиликатным катализатором при 500—600° образуются дивинил и изопрен. Метилизопропилкетон тоже образует изопрен. Эти реакции протекают в несколько стадий по общей схеме:



Альдегид или кетон сперва енолизируется, и после выделения воды происходит перераспределение водорода (алюмосиликаты способствуют изомеризации):



При дегидратации уксусного ангидрида при 550—650° над различными окисными катализаторами может быть получен кетен (с выходом 75—80%), который представляет большой интерес и имеет практическое значение:



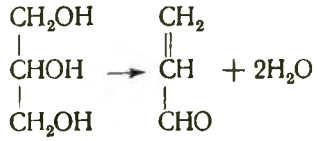
Однако так как сам кетен является источником для синтеза уксусной кислоты, ацетатов и других ее производных, в настоящее время его получают в больших масштабах из ацетона пиролизом при 600—690°:



Кетен представляет большой интерес и благодаря способности переходить в димерное состояние—дикетен $CH_3CO—CH=C=O$, который при действии воды или других реагентов превращается в ацетоуксусную кислоту или ее производные.

4. Различные случаи внутримолекулярной дегидратации

Глицерин при 110—120° в присутствии водоотнимающих реагентов, например $Al_2(SO_4)_3$, $KHSO_4$, Al_2O_3, HCOOH, $(COOH)_2$, выделяет воду превращаясь в акролеин:



Известны и внутренние эфиры глицерина. Дегидратация высших многоатомных спиртов систематически не изучалась. Известно лишь, что с увеличением числа гидроксильных групп повышается и число возможных ангидроформ. Пентиты и гекситы под действием водоотнимающих реагентов превращаются в фурфурол и левулиновую кислоту.

Оксикислоты, в зависимости от взаимного положения гидроксильных и карбоксильных групп, ведут себя различно: α-оксикислоты при дегидратации превращаются в лактиды; β-оксикислоты образуют непредельные кислоты, γ- и δ-оксикислоты—лактоны.

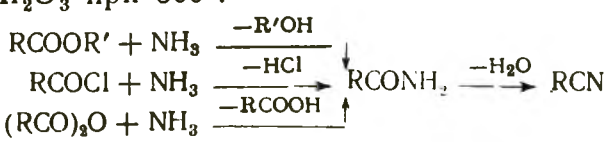
Амиды кислот в присутствии катализаторов—Al_2O_3, пемзы, песка, толченого стекла и пр.—выделяют воду; например, из ацетамида при 420° получается 82—90% ацетонитрила.

В табл. 43 приведены результаты дегидратирования амидов кислот при 425° над разными катализаторами.

ТАБЛИЦА 43

Амиды	Катализаторы			
	Al_2O_3	пемза	песок	графит
	Выход нитрилов, %			
Ацетамид	82,0	91,5	86,3	75,5
Пропиоамид	86,1	89,4	89,4	—
Бутирамид	83,0	88,0	88,0	—
Изобутирамид	—	91,2	—	—
Изовалерамид	—	89,1	—	—
Капроамид	80,9	89,3	—	—
Бензамид	—	—	90,6	—

Из таблицы видно, что при дегидратации из амидов получают высокие выходы соответствующих нитрилов. Для получения нитрилов можно исходить и из смесей сложных эфиров, хлорангидридов или ангидридов с газообразным аммиаком, которые пропускают через трубку с Al_2O_3 при 500°:



Так же каталитическим путем можно превратить в нитрилы изомерные амидам альдоксимы, если пары их пропускать над Al_2O_3 или ThO_2:

$$C_4H_9CH{=}NOH \rightarrow C_4H_9CN + H_2O$$

Б. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ

I. ГОМОКОНДЕНСАЦИЯ

1. Получение простых эфиров из спиртов

При выделении воды из двух или нескольких одинаковых молекул спирта образуются соединения различного молекулярного веса, величина которого может быть очень большой (например, полигликоли).

Простейшим примером этой группы реакций служит получение простых эфиров из индивидуальных спиртов. Образование диэтилового эфира из этилового спирта является наиболее давно известной реакцией.

Диэтиловый эфир получается при нагревании спирта с концентрированной серной кислотой при 140° Процесс идет ступенчато через промежуточное образование этилсерной кислоты:

$$C_2H_5OH + HOSO_2OH \rightarrow C_2H_5OSO_2OH + H_2O$$
$$C_2H_5OSO_2OH + C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + HOSO_2OH$$

При осуществлении реакции необходимо следить, чтобы температура была не выше 140°, так как с повышением температуры ускоряется образование этилена:

$$C_2H_5OSO_2OH \rightarrow C_2H_4 + HOSO_2OH$$

Добавки различных веществ повышают активность серной кислоты. Особенно благоприятна добавка 5% $Al_2(SO_4)_3$. Для этерификации спирта можно брать и другие кислоты, способные связывать воду: фосфорную, мышьяковистую и др.

Аналогично получают простые эфиры и из других спиртов. Метиловый спирт с серной кислотой легко образует диметиловый эфир. Высшие спирты, начиная с бутиловых, образуют простые эфиры с малыми выходами, так как нарастает тенденция к образованию олефинов.

В гомогенной фазе можно получать и смешанные эфиры: 1) смесь двух спиртов реагирует с H_2SO_4 или же 2) алкилсерная кислота разлагается другим спиртом:

$$C_2H_5OH + HOSO_2OH \rightarrow C_2H_5OSO_2OH + H_2O$$
$$C_2H_5OSO_2OH + CH_3OH \rightarrow C_2H_5OCH_3 + HOSO_2OH$$

Таким путем можно получать различные смешанные эфиры из CH_3OH, C_2H_5OH и C_3H_7OH, но высшие спирты, начиная с бутиловых, образуют главным образом олефины (табл. 44). Однако с 85% H_2SO_4 при 135—140° из этилового и амилового спиртов получается смесь диэтилового, диамилового и этиламилового эфиров. Принципиально образование смешанных эфиров должно быть отнесено к реакциям гетероконденсации (стр. 466).

Простые эфиры можно получать и в гетерогенной фазе над твердыми катализаторами, например над Al_2O_3, ThO_2, W_2O_5, а также над некоторыми глинами. Над Al_2O_3-катализатором из этилового спирта можно получить 60% диэтилового эфира. Однако все твердые катализаторы дают и значительные количества олефинов, причем, как видно из табл. 45, с повышением температуры реакции процесс все больше сдвигается в направлении образования олефинов.

ТАБЛИЦА 44

Спирт	Выход эфира, %	Выход олефина, %
CH_3OH	96—98	2—4 (этилена)
C_2H_5OH	76	22
н-C_3H_7OH	54	46
н-$C_5H_{11}OH$	24	76
$CH_2{=}CHCH_2OH$	30	70

ТАБЛИЦА 45

Температура, °С	Разложение C_2H_5OH, %	Выход $(C_2H_5)_2O$, %	Выход C_2H_4, %
200	5	5	0
225	53	52	1
250	64	60,5	3,5
275	66	57	9,0
300	73	45	28,0
325	83	24	59,0
350	100	4	96,0

Выход диэтилового эфира и, вероятно, других простых эфиров может быть повышен применением избирательно действующих катализаторов. Например, с помощью очень активной Al_2O_3 при 250° получается 78—80%, а над прокаленными квасцами при 200°—75% диэтилового эфира.

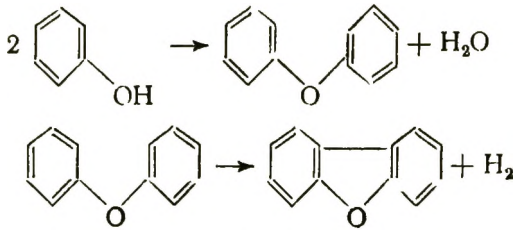
Как уже указывалось, разложение спиртов в олефины становится преобладающим с повышением молекулярного веса спиртов. Так, дегидратация различных спиртов над прокаленными квасцами дает результаты, приведенные в табл. 44.

Простые эфиры вторичных спиртов получаются с трудом, третичные спирты их почти не образуют. Ароматические спирты ведут себя несколько иначе; бензгидрол с разбавленной серной кислотой (1 : 5) при 180° образует с высоким выходом простой эфир:

$$2\,(C_6H_5)_2CHOH \longrightarrow (C_6H_5)_2CHOCH(C_6H_5)_2 + H_2O$$

Простые эфиры из фенолов получаются труднее, но над ThO- при 400° процесс протекает гладко. Фенол в этом случае дает высо-

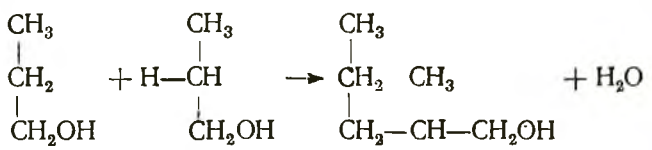
кий выход дифенилоксида с побочным образованием окиси дифенилена:



В случае других одноатомных фенолов процесс протекает аналогично, но выходы эфиров значительно ниже.

2. Получение «диспиртов»

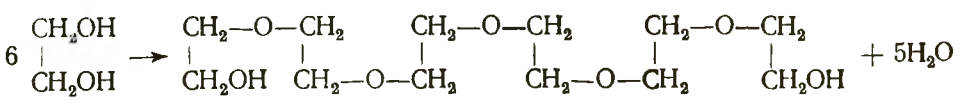
В 1899 г. М. Гербе [16] нашел, что одноатомные первичные спирты под действием щелочи могут превращаться в спирты с удвоенным числом атомов углерода, или «диспирты». Считалось, что эти интересные конденсации протекают путем межмолекулярного отщепления воды от двух молекул спирта, причем в этой реакции участвует гидроксильная группа одной молекулы спирта и атом водорода от α-углеродного атома другой молекулы по схеме:



Однако тщательные исследования показали, что эти реакции протекают сложнее—через дегидрирование в альдегид, поэтому они рассмотрены в гл. IV (см. стр. 294).

3. Дегидратация гликолей и высших многоатомных спиртов

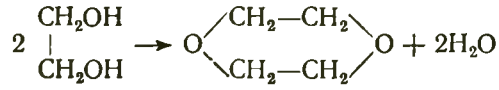
Гликоли при межмолекулярном выделении воды могут ступенчато превращаться в полигликоли. Обычный этиленгликоль под действием водоотнимающих средств при нагревании образует сперва дигликоль, но процесс может идти и дальше, в результате получаются полигликоли различной сложности—от вязких жидкостей до твердых веществ. Например, гексамер получается по реакции:



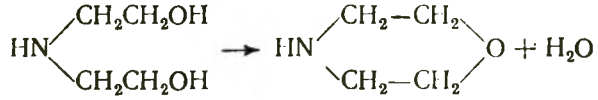
Полигликоли и их эфиры находят применение в качестве растворителей, пластификаторов и т. д.

Ангидризация гликолей может проходить и с образованием

полного внутреннего эфира; из этиленгликоля при этом получается диоксан:



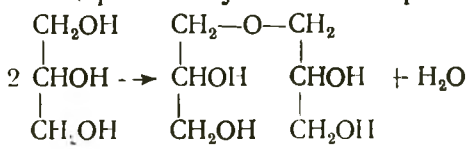
Диоксан проще получать по А. Е. Фаворскому [17] нагреванием этиленгликоля с добавкой 4% концентрированной серной кислоты. Для этой же цели пригодны фосфорная кислота, хлористый цинк или бензолсульфокислота. К диоксану структурно близок морфолин из диэтаноламина:



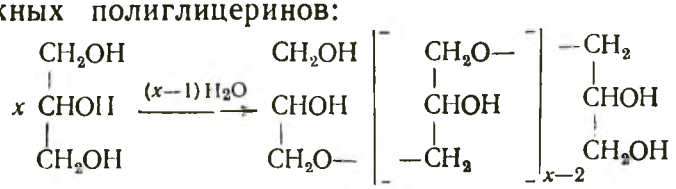
Диоксан и морфолин являются превосходными растворителями.

Глицерин, аналогично гликолям при межмолекулярном выделении воды, образует различные поликонденсированные глицерины, имеющие техническое значение. При вакуум-ректификации технического глицерина в перегонном сосуде остается вязкий остаток, содержащий полиглицерины, альдегидные смолы и другие продукты. При гидролизе таких продуктов щелочью отгоняется еще некоторое количество глицерина. Обычный глицерин всегда содержит около 2% диглицерина, а при гидролизе жиров под давлением количество полиглицеринов доходит до 6—7%.

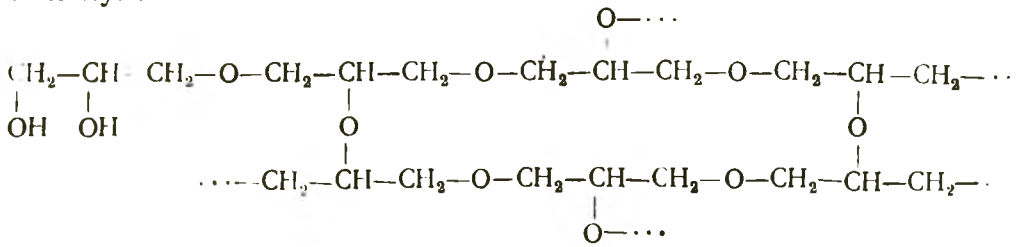
Простейший диглицерин получается по реакции:



Так же протекает и дальнейшее образование триглицерина и более сложных полиглицеринов:



В присутствии водоотнимающих катализаторов получаются еще более сложные полиглицерины, приводящие к образованию твердых неплавких полимеров, дающих эластичные пленки из трехмерных молекул:



Диглицерин можно получить с выходом до 85% при 2-часовом нагревании глицерина при 210° с 0,05% иода. Диглицерин—прозрачная вязкая жидкость с т. кип. 257—260° при 30 *мм* рт. ст. По данным С. Н. Ушакова [18] для поликонденсации глицерина в неплавкую темную массу достаточно 4-часового нагревания глицерина с 4% смеси $CuO+HgSO_4$.

4. Дегидратация карбоновых кислот

Теоретически при выделении воды из молекулы монокарбоновых кислот должны получаться производные кетена:

$$RCH_2—COOH \rightarrow RCH=C=O + H_2O$$

По этой схеме простейшая из кислот—муравьиная—дегидратируется с образованием окиси углерода:

$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$$

Дегидратация муравьиной кислоты является удобным способом для получения чистой CO, что широко применяется в лабораторной практике. Процесс можно вести, приливая муравьиную кислоту к концентрированной серной кислоте, но описаны и непрерывные процессы в гетерогенной фазе. В литературе указано много катализаторов для этой цели. Вероятно, одним из лучших является смесь ThO_2 с силикагелем, что отмечают Е. Гребер и Д. Крайдер [19]. Процесс идет при 250—270° с выходом 95% CO.

Одноосновные карбоновые кислоты, подвергаясь межмолекулярной дегидратации, переходят в ангидриды. Кроме обычного получения ангидридов из солей с хлорангидридами, применяют успешно и каталитические способы. Очень просто и удобно ангидриды получают пропусканием паров кислоты или смеси кислот над ThO_2- или Al_2O_3-катализаторами при 350—400° Уксусный ангидрид образуется при пропускании паров ледяной уксусной кислоты через нагретую кварцевую трубку:

$$2CH_3COOH \rightarrow (CH_3CO)_2O + H_2O$$

Уксусный ангидрид в больших количествах применяют для ацетилирования целлюлозы. Установлено, что температура ангидризации уксусной кислоты лежит в интервале 350—500° и в качестве катализаторов пригодны самые разнообразные вещества, особенно щелочные и щелочноземельные фосфаты, карбонаты или их смеси.

5. Получение кетонов из карбоновых кислот и их смесей

К реакциям, связанным с межмолекулярными дегидратациями, относится получение кетонов из кислот (кетонное расщепление кислот) по общей схеме:

$$2RCOOH \rightarrow RCOR + CO_2 + H_2O$$

или

$$\begin{matrix} RCOOH \\ R'COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2 + H_2O$$

Эта простая реакция впервые описана Г Яном [20], который пропусканием паров уксусной кислоты над цинком при 300° получил ацетон, а из масляной кислоты—дипропилкетон. Далее Сквибб [21] подробно изучил превращение уксусной кислоты над $BaCO_3$ при 500—600° и получил ацетон с выходом 80—90%. П. Сабатье, Ж. Сандеран и М. Мэйл [22] исследовали кетонное расщепление различных жирных, ароматических и жирно-ароматических карбоновых кислот над разными катализаторами. Наилучшими оказались MnO, ThO_2 и ZrO_2, которые при 400—450° из уксусной и пропионовой кислот образуют ацетон и диэтилкетон с теоретическими выходами, а из других алифатических кислот образуют кетоны с выходом 70—80%.

На основании большого числа опытов были сделаны следующие выводы:

1) выходы кетонов понижаются с возрастанием молекулярного веса кислот, 2) кислоты изостроения дают меньшие выходы кетонов, чем изомерные нормальные кислоты, 3) чисто ароматические кислоты образуют лишь небольшие количества кетонов, так как подвергаются, главным образом, декарбоксилированию, 4) жирно-ароматические кислоты, как и алифатические, дают высокие выходы кетонов.

Было установлено, что смеси кислот образуют смешанные кетоны. Так, например, над MnO при 450—500° смесь бензойной и уксусной кислот дает ацетофенон, смесь бензойной и масляной—бутирофенон и т. д. И. Г Лакомкин [23] исследовал влияние температуры, скорости пропускания, соотношения кислот в смеси и других факторов на реакцию образования ацетофенона из бензойной и уксусной кислот над MnO или ThO_2. Было установлено, что в оптимальных условиях — при 550—600° и соотношении $C_6H_5COOH : CH_3COOH = 1 : 2$ получается до 95% ацетофенона.

Различные авторы изучали механизм кетонизации кислот. Сквибб считал, что образование кетонов протекает через предварительное превращение кислоты под действием катализатора в соль, которая затем разлагается с образованием кетона по известной реакции Вильямсона:

$$\begin{matrix} CH_3COOH \\ CH_3COOH \end{matrix} \xrightarrow{BaCO_3} \begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3COO \end{matrix}\!\!>\!Ba + CO_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3COO \end{matrix}\!\!>\!Ba \longrightarrow CH_3COCH_3 + BaCO_3$$

Такого же взгляда придерживались П. Сабатье и Ж. Сандеран, показавшие, что и ангидриды кислот очень легко превращаются в кетоны над теми же катализаторами, которые кетонизируют кисло-

ты. По данным этих исследователей на поверхности катализатора образуется соль карбоновой кислоты в качестве непрочного промежуточного соединения, далее претерпевающего распад по обычной схеме на кетон, CO_2 и окисел металла. Действительно, при понижении температуры реакции до 280—300° из ZnO и уксусной кислоты получался уксуснокислый цинк, превращающийся в кетон при 400—450°

Следовательно, для успешного протекания реакций превращения кислот в кетоны пригодны такие окислы металлов, которые легко образуют соответствующие соли кислот, термически распадающиеся затем с образованием кетона, CO_2 и регенерацией окисла.

Из других предложенных схем образования кетонов из кислот можно указать на работу О. Нейнгофера и П. Пашке [24], которые считают, что кислоты или их соли сперва превращаются в β-кетокислоты или их соли, которые затем декарбоксилируются:

$$(CH_3COO)_2Ca \longrightarrow CH_3COCH_2COOCaOH$$
$$CH_3COCH_2COOCaOH \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + CaO$$

Эти схемы не приложимы к реакциям при 450—500°, так как кетокислоты распадаются уже при 300—350° Э. М. Бамдас и М. М. Шемякин [25] экспериментально установили, что кальциевые соли кислот, так же как серебряные и медные соли, разлагаются сперва на окисел металла и ангидрид кислоты, последний подвергается превращению в кетон:

$$(RCOO)_2Ca \xrightarrow{-CaO} (RCO)_2O \begin{cases} \xrightarrow{H_2O} 2RCOOH \\ \longrightarrow RCOR + CO_2 \end{cases}$$

Таким образом, Э. М. Бамдас и М. М. Шемякин в основном подтверждают схему П. Сабатье.

Превращение карбоновых кислот в кетоны является простым и удобным методом препаративного получения кетонов с высоким выходом. Широкому применению получения кетонов из кислот до сих пор препятствовала малая доступность кислот и их эфиров. Однако теперь, благодаря разработке технических методов окисления парафинов в кислоты и синтеза спиртов, процесс кетонизации кислот должен получить техническую реализацию.

II. ГЕТЕРОКОНДЕНСАЦИЯ

Реакции выделения воды из двух или нескольких молекул, содержащих различные функциональные группы, представляют очень обширный и важный раздел органической химии (конденсации с выделением воды). Эти процессы ведут к образованию высокомолекулярных соединений. Путем межмолекулярных каталитических конденсаций могут быть получены не только линейные, но и трехмерные молекулы.

1. Получение сложных эфиров

Образование сложных эфиров при совместной дегидратации кислот и спиртов является прекрасной иллюстрацией закона действия масс, так как в равновесной системе

$$ROH + R'COOH \rightleftarrows R'COOR + H_2O$$

изменение количества одного из компонентов вызывает сдвиг равновесия в ту или иную сторону. При смешении эквимолекулярных количеств спирта и кислоты реакция протекает настолько медленно, что для достижения равновесных концентраций требуется до 16 лет. Повышение температуры ускоряет реакцию: в случае взаимодействия этилового спирта с уксусной кислотой при 110° равновесие достигается через 9—10 дней, а при 155°—через несколько часов.

Реакция этерификации сильно ускоряется в присутствии катализаторов. Добавки 0,01% серной кислоты или хлористого водорода или даже следов их достаточны для образования этилацетата из спирта и уксусной кислоты. На примере образования других сложных эфиров было найдено, что скорость реакции возрастает с повышением количества катализатора.

Значительное внимание было уделено вопросу скорости этерификации в зависимости от строения и молекулярного веса спиртов и кислот. Особенно обстоятельно эта область была впервые изучена Н. А. Меншуткиным [26]. Он нагревал в запаянной трубке при 150° в течение 20—26 час. эквимолекулярные смеси различных спиртов и кислот в бензольном растворе, непрореагировавшую кислоту определял титрованием едким баритом. В результате были установлены многие интересные закономерности. Решающую роль играет структура молекулы и положение гидроксила. Как правило, с повышением молекулярного веса первичных спиртов скорость этерификации падает. В случае изомерных спиртов первичные имеют максимальную скорость этерификации, третичные—минимальную; в среднем эти скорости выражаются величинами (в %):

Для	RCH_2OH	47
»	R_2CHOH	22
»	R_3COH	2

Разница в скоростях этерификации изомерных спиртов настолько велика, что этой особенностью пользуются для определения положения гидроксильной группы в молекуле. Такой же закономерностью обладают и гликоли: так, скорость этерификации первичных гликолей 45—42%, вторичных 30—15%, третичных—около 1% Фенолы по скорости этерификации близки к третичным спиртам (1,75÷0,5%). Исследуя влияние строения карбоновых кислот на скорость реакции, Н. А. Меншуткин и для них установил те же закономерности: этерификация кислот с метиленовой группой в α-положении к карбоксильной группе имеет скорость порядка 60—40%, со вторичным атомом 30—20%, с третичным 8—6%. Это было впоследствии подтверж-

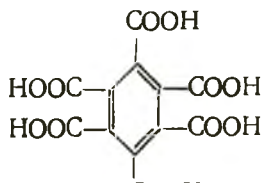
дено на примере замещенных одноосновных кислот, содержащих заместители рядом с COOH-группой. Снижение констант скоростей для CH_2XCOOH, CHX_2COOH и CX_3COOH видно из данных, приведенных в табл. 45.

ТАБЛИЦА 45

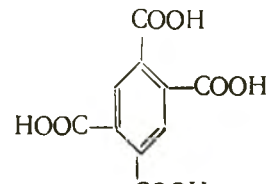
Заместители (X)	CH_2XCOOH	CHX_2COOH	CX_3COOH
$-CH_3$	304,9	101,96	9,09
$-C_2H_5$	206,8	5,59	—
—Cl	243,2	6,4	3,72
—Br	199,4	5,1	1,34
—J	171,3	—	—

Введение C_3H_7-, C_4H_9- и других групп еще больше снижает скорость этерификации, что объясняется экранирующим действием, повышающимся по мере увеличения молекулярного веса и разветвленности последних.

Ароматические карбоновые кислоты этерифицируются медленнее, чем алифатические, но реакции можно ускорить введением больших количеств катализатора. В отдельных случаях скорость образования сложных эфиров у ароматических кислот близка к нулю. Зависимость между скоростью реакции и строением кислот изучена достаточно хорошо. Было найдено, что введение заместителей в ароматические кислоты снижает скорость образования сложных эфиров. Наличие заместителя в орто-положении наиболее сильно тормозит реакцию; при заместителях в мета- и пара-положении скорость несколько возрастает. На основании экспериментальных исследований было выведено следующее эмпирическое правило: *метиловые эфиры ароматических кислот не образуются, если в кольце, рядом с карбоксильными группами, стоят заместители*: Alk, Ar, Cl, NO_2, NH_2, COOH и т. д. Это можно пояснить рядом примеров. Меллитовая кислота (I) совершенно не дает эфира, пиромеллитовая же (II) образует 90% эфира, так как в ней орто-положения свободны:



I



II

2-Хлор-1-нафтойная кислота вообще не дает сложного эфира, а 3-хлор-1-нафтойная кислота образует 90% эфира.

Таким образом, явления замедления эфирообразования объясняются тем, что заместители в очень сильной степени затрудняют течение химической реакции вследствие определенного расположе-

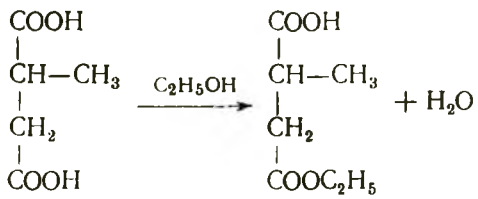
ния их по отношению к реагирующей группе (пространственные затруднения).

Экранирующее действие заместителей в кольце на COOH-группу тем больше, чем они к ней ближе, и достигает максимального значения при орто-положении. Правило это было подтверждено на примере галогензамещенных ароматических кислот; полученные данные приведены в табл. 46, из которой видно, что выход сложного

ТАБЛИЦА 46

Кислоты	Выход сложного эфира (в %) для		
	орто-изомера	мета-изомера	пара-изомера
Толуиловая	48,3	77,1	75,5
Хлорбензойная	51,0	72,9	70,5
Бромбензойная	43,4	66,6	61,0
Иодбензойная	20,5	57,6	52,9
Нитробензойная	8,6	37,6	51,1

эфира, наименьший в случае орто-изомеров, падает по мере повышения молекулярного веса заместителя или еще более резко—с увеличением пространственных размеров заместителя (нитрогруппа). Пространственный фактор проявляется отчетливо и при этерификации *цис-транс*-изомерных спиртов или кислот: *транс*-формы этерифицируются значительно быстрее. Особенно наглядно выведенное правило проявляется в случае двухосновных кислот: в первую очередь эфир получается за счет той COOH-группы, рядом с которой меньше или нет заместителей:



При эквивалентных количествах спирта и кислоты равновесная концентрация сложного эфира составляет 66,7%. Выход, однако, можно значительно увеличить применением повышенных количеств спирта. Выходы сложных эфиров, получаемые в присутствии 0,7—2% HCl или H_2SO_4 из различных карбоновых кислот с четырехкратным избытком спирта, приведены в табл. 47.

ТАБЛИЦА 47

Кислоты	Выход сложного эфира, %
α-Нафтойная	74,8
Фенилуксусная	87,0
Коричная	88,8
Кротоновая	54,3
Левулиновая	76,6
Янтарная	73,9
Фумаровая	68,2

Вместо минеральных кислот в качестве катализаторов можно применять некоторые соли: $CuSO_4$, $AlCl_3$, $MgCl_2$, Na_2SO_4 и т. п.

Хорошие результаты при получении сложных эфиров дало применение безводного $AlCl_3$ [27], $MgCl_2$ и BF_3, с которыми получается выход 76—88% от теоретического.

Этерификацию можно вести и в парáх над твердыми катализаторами. Было испытано большое число различных контактов, причем самыми активными для этерификации оказались ThO_2 и TiO_2. Пары спирта и кислоты при 280—300° пропускают через трубку с катализатором, в результате чего получаются такие же выходы сложных эфиров, как и при реакции в гомогенной фазе. Избыток одного из компонентов повышает выход сложного эфира: 1 *г-мол* изомасляной кислоты с 1, 2 и 4 *г-мол* этилового спирта дает соответственно 71,0, 83,5 и 91,0% изомасляноэтилового эфира. По этому способу получают с высокими выходами разнообразные сложные эфиры.

Вторичные, третичные спирты и фенолы в парáх над твердым катализатором этерифицируются значительно труднее первичных. Триметилкарбинол с масляной кислотой над ThO_2-катализатором образует лишь 6% сложного эфира; однако выход сложных эфиров в парáх можно повысить над BeO-катализатором при 270—310° Из смеси третичных спиртов с кислотами образуется до 70% сложных эфиров вместо 2—3% при гомогенном проведении процесса; однако механизм процесса не выяснен.

Гликоли, как известно, способны с кислотами давать несколько типов эфиров—неполные, полные и смешанные эфиры (неполные простые эфиры называются *целлозольвы*). Реакции образования этих веществ протекают в присутствии кислых катализаторов при нагревании. Технически важны моно- и диацетат этиленгликоля, которые применяют для растворения ацетилцеллюлозы при изготовлении специальных лаков. Целлозольвы образуются и при взаимодействии простых моноэфиров гликоля с кислотами:

$$\begin{matrix} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \overset{CH_3COOH}{\rightleftharpoons} \begin{matrix} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ CH_2OCOCH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Температура кипения целлозольвов значительно выше, чем соответствующих ацетатов, и они обладают упругостью паров меньшей, чем ацетаты с той же температурой кипения. Благодаря этим свойствам целлозольвы применяют для получения нитроцеллюлозных лаков, вместо обычных ацетатных, что дает возможность, вследствие замедленного высыхания, получать более равномерные покрытия и блестящие поверхности. Так же получаются и *карбитолы*—моноалкильные эфиры дигликоля:

$$CH_2OHCH_2OCH_2CH_2OH \xrightarrow{ROH} CH_2OHCH_2OCH_2CH_2OR + H_2O$$

Карбитолы являются прекрасными растворителями эфиров целлюлозы, смол, красителей, пластификаторов, что, вместе с целлозольвами, делает их ценными техническими растворителями.

Аналогичным путем можно получать сложные эфиры глицерина и других высших спиртов.

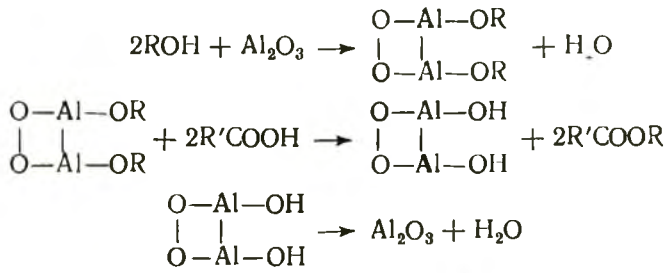
Малая скорость взаимодействия спиртов с кислотами и сильное ускорение реакции в присутствии катализаторов указывает, что реакцию облегчает образование промежуточных соединений или комплексов. Для объяснения каталитического действия соляной кислоты ранее полагали, что она образует промежуточно хлорид:

$$ROH + HCl \rightarrow RCl + H_2O$$
$$RCl + R'COOH \rightarrow R'COOR + HCl$$

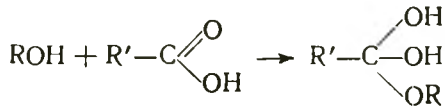
По П. Сабатье, спирт с серной кислотой дает алкилсерную кислоту, которая затем реагирует с органической карбоновой кислотой:

$$ROH + HOSO_2OH \rightleftarrows ROSO_2OH + H_2O$$
$$ROSO_2OH + R'COOH \rightleftarrows R'COOR + HOSO_2OH$$

Образование сложного эфира в парах над твердым катализатором объясняли промежуточным образованием алкоголятов и последующим разложением их кислотами. Например, в случае Al_2O_3 реакция должна идти следующим образом [28]:



Допускали также, что при взаимодействии кислоты и спирта получается промежуточно ортоэфир



который, теряя воду, превращается в сложный эфир, причем этой дегидратации способствуют катализаторы.

Однако физико-химические исследования показали, что процесс протекает гораздо сложнее и зависит от структуры молекул, характера катализатора и ряда других причин.

Реакции эфирообразования относятся к процессам катализа кислотами. Последние действуют как катализаторы, доставляющие протон (катализ ионами водорода). По современным воззрениям ион водорода никогда не бывает в свободном виде, а связан или с H_2O в виде иона гидроксония H_3O^+ или с молекулой спирта в виде ROH_2^+ что облегчает протекание реакции $ROH_2^+ + R'COOH \rightleftarrows R'COOR + H_3O^+$ в результате повышения числа активных столкновений. Новейшими исследованиями установлено, что при эфирообра-

зовании в кислоте разрушается связь RCO—OH, а в спирте RO—H; однако возможен и распад RCOO—H-связи.

Кинетику реакции этерификации между уксусной кислотой и метанолом можно представить уравнением

$$\frac{d(\mathrm{MeAc})}{dt} = k_1[\mathrm{AcH}]\cdot[\mathrm{MeOH}]\cdot[\mathrm{MeOH_2^+}] + k_2[\mathrm{AcH}]\cdot[\mathrm{MeOH}]$$

где Me—CH_3, Ac—CH_3COO, k_1 и k_2—константы кинетики реакции.

Первый член уравнения относится к катализу водородными ионами, присутствующими в виде $MeOH_2^+$ второй—к катализу нейтральными молекулами кислоты. Так как метанол взят в избытке, то его концентрацию считают постоянной и выражение можно упростить:

$$k_1[\mathrm{AcH}]\cdot[\mathrm{MeOH_2^+}] + k_2[\mathrm{AcH}]$$

Первая стадия реакции протекает каталитически при участии HCl, вторая—некаталитически, при нагревании в присутствии ацетата (чтобы понизить ионизацию AcH). Скорости обоих направлений зависят от числа эффективных столкновений AcH с $MeOH_2^+$ или AcH с AcH. Оказывается, что встречи с ионизированной молекулой в 10^2 раз эффективнее, т. е. катализированный процесс идет быстрее. В последнем случае общий механизм образования эфира можно изобразить следующим образом

$$\mathrm{HCl} \longrightarrow \mathrm{H^+ + Cl^-}$$

$$\mathrm{CH_3OH + H^+} \longrightarrow \mathrm{CH_3OH_2^+}$$

$$\mathrm{CH_3OH_2^+ + CH_3CO\cdots OH} \longrightarrow \mathrm{CH_3COOCH_3 + H_3O^+}$$

$$\mathrm{H_3O^+ + Cl^-} \longrightarrow \mathrm{H_2O + HCl}$$

$$\mathrm{HCl} \longrightarrow \mathrm{H^+ + Cl^-} \quad \text{и т. д.}$$

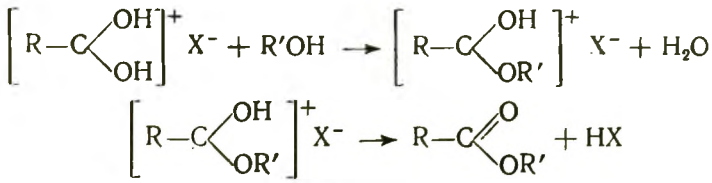
т. е. образование сложных эфиров представляется в виде ионизированной цепной реакции.

Из многих предложенных теорий образования сложных эфиров заслуживает внимания теория Ф. Уитмора с промежуточным образованием иона карбония $[R_3C^+]$, достаточно хорошо объясняющая роль минеральных кислот как катализаторов. По этой теории карбоновая кислота образует с кислотой-катализатором ионный комплекс

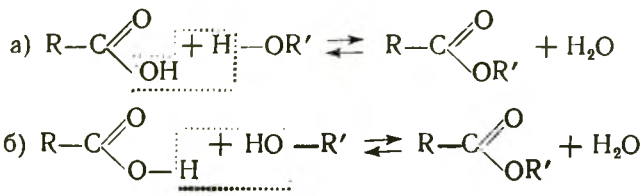
$$\mathrm{RCOOH + H-X} \longrightarrow \left[\mathrm{R-C}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right]^+ \mathrm{X^-}$$

в результате взаимодействия протона с карбоксильной группой. Образовавшийся ион карбония реагирует со спиртом с образованием

сложного эфира по следующей схеме:



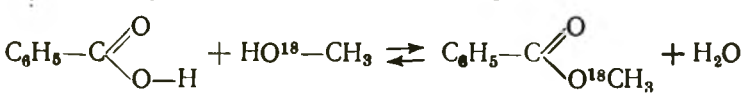
Значительный теоретический интерес представляет вопрос, которое из веществ, участвующих в реакции, является донором гидроксила—спирт или карбоновая кислота, так как для реакции этерификации возможны две схемы:



Согласно схеме (а), в молекуле кислоты разрывается связь между ацилом и гидроксилом, а в молекуле спирта—связь водорода с кислородом; согласно схеме (б), в молекуле кислоты разрывается связь между водородом и кислородом, а в молекуле спирта—связь между алкилом и гидроксилом.

Для решения вопроса о месте разрыва связей при реакции этерификации был использован изотопный метод.

Г Робертс и Г Юри [29] нашли, что при этерификации бензойной кислоты метиловым спиртом, содержащим тяжелый кислород O^{18}, образуется эфир с тяжелым кислородом



т. е. этерификация протекает по схеме (б). Общность такого механизма, однако, надо еще доказать другими примерами.

Сложные эфиры имеют большое техническое применение. Благодаря приятному запаху и безвредности они издавна используются в кондитерском деле, парфюмерии, широко применимы как пластификаторы, растворители. Так, этил-, бутил- и амилацетаты растворяют целлулоид (нитроцеллюлозные клеи); дибутилоксалат является пластификатором нитроцеллюлозы. Ацетаты глицерина служат желатинизаторами ацетилцеллюлозы и фиксаторами духов. Аналогичное применение находят *сипалины* —эфиры адипиновой и метиладипиновой кислот (см. также целлозольвы, стр. 470). Высокомолекулярные сложные эфиры, например метилолеат, бутилпальмитат, изобутиллаурат и др., применяются в текстильной промышленности для обработки бумажных, шерстяных и шелковых тканей, терпинилацетат и метиловый эфир коричной кислоты—как инсектициды.

2. Получение ацеталей и кеталей

Превращение смеси спирта с альдегидом в ацеталь протекает с выделением воды:

$$RCHO + 2R'OH \rightleftarrows RCH(OR')_2 + H_2O$$

Ацеталь можно рассматривать как двухатомный эфир гидратной формы альдегида, стабилизированной введением радикалов вместо водорода в гидроксильные группы. Реакция без катализатора протекает медленно, но ускоряется в присутствии 1% HCl, 0,6% спиртового раствора NH_4Cl. Реакцию с HCl следует вести на холоду, так как при нагревании выходы ацеталя снижаются из-за ускорения обратной реакции гидролиза. Ацетали можно получать в присутствии сильных минеральных кислот или солей—$FeCl_3$, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, а также при действии на альдегиды ортомуравьиного эфира:

$$RCHO + HC(OC_2H_5)_3 \rightarrow RCH(OC_2H_5)_2 + HCOOC_2H_5$$

По этому последнему способу получают и кетали, которые иным путем не образуются.

Для получения любых ацеталей или кеталей был предложен новый удобный метод—конденсация альдегидов или кетонов с ортокремневыми эфирами при стоянии их смеси в спиртовом растворе со следами HCl [30].

Лишь для получения высших ацеталей требуется нагревание; выходы достигают 70—90% от теоретического:

$$RCHO + (R'O)_4Si \rightarrow RCH(OR')_2 + (R'O)_2SiO$$

$$R_2CO + (R'O)_4Si \rightarrow R_2C(OR')_2 + (R'O)_2SiO$$

Спирт в этих реакциях играет роль растворителя.

Ацетали и кетали получают также конденсацией ацетилена и его гомологов со спиртами или фенолами (о поливинилацеталях см. стр. 616).

3. Конденсация циклических углеводородов со спиртами и фенолами

В присутствии смеси H_2SO_4 и CH_3COOH бензол и бензгидрол реагируют с образованием трифенилметана:

$$C_6H_6 + C_6H_5CHOHC_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_3CH + H_2O$$

Аналогично из бензгидрола и толуола получается дифенилтолилметан. Этот процесс был распространен затем на взаимодействие бензгидрола и его производных с различными соединениями, имеющими

активные CH_2-группы (эфиры β-кетокислот, β-дикетоны и т. д.) по общей схеме:

$$C_6H_5CHOHC_6H_5 + XCH_2Y \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH\!<\!\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} + H_2O$$

При взаимодействии ароматических углеводородов с ароматическими спиртами в присутствии $AlCl_3$ также можно получить производные дифенил- или трифенилметана. При действии бензилового спирта на бензол получается дифенилметан с примесью *о*- и *п*-дибензилбензола, антрацена и других углеводородов:

$$C_6H_5CH_2OH + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH_2C_6H_5 + H_2O$$

Если реакцию проводить с вторичными ароматическими спиртами, то получаются третичные углеводороды:

$$C_6H_5CHOHC_6H_5 + C_6H_6 \rightarrow (C_6H_5)_3CH + H_2O$$

Для этих реакций можно брать и жирно-ароматические вторичные спирты, но они дают меньшие выходы. Так, например, если бензгидрол с бензолом образует 60—70% трифенилметана, то фенилэтилкарбинол — лишь до 40% дифенилэтилметана:

$$C_6H_5CHOHCH_2CH_3 + C_6H_6 \rightarrow (C_6H_5)_2CHCH_2CH_3 + H_2O$$

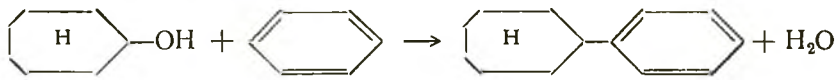
Конденсации спиртов с ароматическими углеводородами подробно исследовал И. П. Цукерваник с сотрудниками [31], применив в качестве катализаторов безводные $AlCl_3$, $FeCl_3$ и $ZnCl_2$. Он установил, что спирты от этилового до амилового включительно реагируют с бензолом и толуолом при 110—140° в присутствии 1,3—2,0 вес. ч. $AlCl_3$ на 1 вес. ч. спирта, в результате чего образуется смесь алкилированных бензолов. Аналогично реагируют со спиртами нафталин, фенол, крезолы, анизол в присутствии безводного хлорного железа.

На скорость алкилирования большое влияние оказывает строение спирта. Спирты изостроения реагируют в более мягких условиях, чем спирты нормального строения; легче всего реагируют третичные спирты, образующие алкилпроизводные с выходами 70—95%. Хлористый цинк эти реакции конденсации проводит лишь при 150—190°, т. е. в значительно более жестких условиях.

На основании большого числа исследований И. П. Цукерваник [32] установил механизм алкилирования ароматических углеводородов спиртами в присутствии кислых катализаторов. Он нашел, что спирты сперва образуют с катализаторами оксониевые комплексы, которые затем превращаются в смешанные алкоголяты (если катализаторами служат галогенпроизводные металлов) или кислые эфиры (в присутствии минеральных кислот). Далее алкоголяты или кислые эфиры непосредственно алкилируют ароматические углеводороды по примерной схеме:

$$ROH \xrightarrow{ZnCl_2} \left[R\cdots O\cdots Zn\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right]^- H^+ \xrightarrow{Ar-H} Ar-R + H_2O + ZnCl_2 \text{ и т. д.}$$

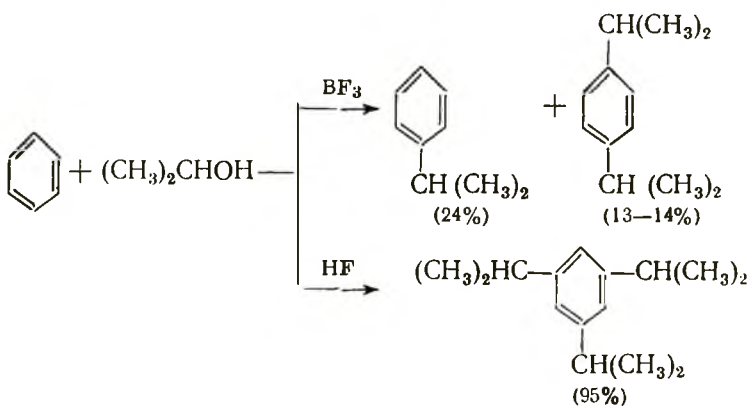
И. П. Цукерваник и Н. Г Сидорова [33] в ряде работ показали, что вторичные циклические спирты при взаимодействии с ароматическими углеводородами в присутствии $AlCl_3$ в результате дегидратации превращаются в циклоалкилированные ароматические углеводороды. Так, субериловый спирт (циклогептанол) с бензолом или толуолом в качестве главных продуктов образует циклогептилбензол и циклогептилтолуол:



Аналогично реагируют с ароматическими углеводородами и ароматические спирты. Особенно гладко реакция идет с третичными алифатическими спиртами. Так, например, при взаимодействии бензола с триметилкарбинолом в присутствии $AlCl_3$ получается высокий выход *трет*-бутилбензола:

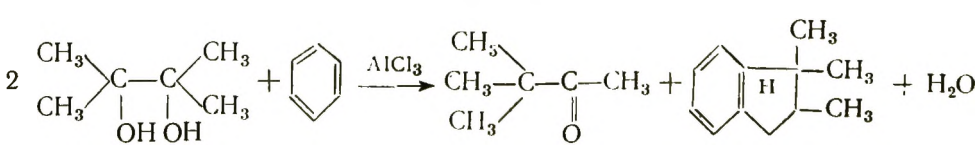
$$C_6H_6 + (CH_3)_3COH \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_3 + H_2O$$

Вторичные алифатические спирты реагируют хуже, первичные же почти не вступают в реакцию. Однако такие конденсации значительно облегчаются, если вместо $AlCl_3$ применять BF_3 или HF что видно из следующих примеров:

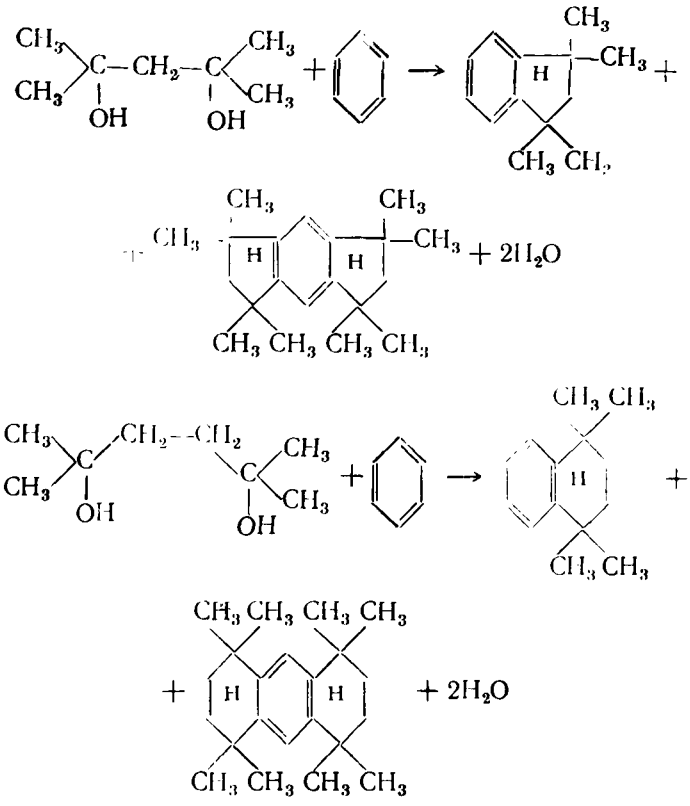


Реакция алкилирования лучше протекает при взаимодействии ароматических углеводородов с галогеналкилами или олефинами.

Интересное исследование конденсации бензола с дитретичными гликолями было проведено И. П. Лабунским [34]. Он впервые установил, что в присутствии $AlCl_3$ α-, β- или γ-дитретичные гликоли реагируют с бензолом с различной легкостью. Обычный пинакон образует лишь пинаколин и 4—8% триметилиндана:



β- и γ-Дитретичные гликоли образуют циклические производные гораздо легче, что является новым удобным методом получения метилированных производных индана и гидроантрацена по схеме:



4. Конденсация ароматических углеводородов и их производных с альдегидами и кетонами

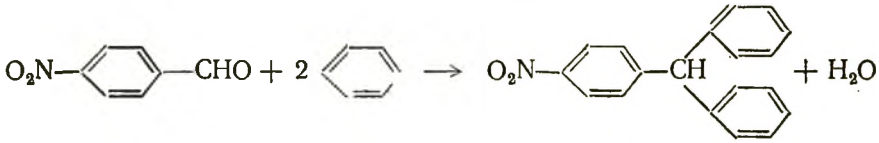
Ароматические углеводороды в присутствии концентрированной серной кислоты конденсируются с альдегидами или кетонами в различные производные дифенилметана:

$$2XC_6H_5 + CH_2O \longrightarrow XC_6H_4CH_2C_6H_4X + H_2O$$

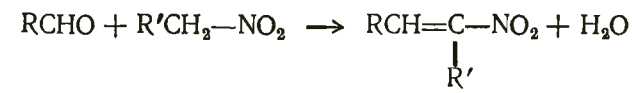
Эта реакция впервые исследована А. М. Настюковым [35].

Процесс протекает очень гладко; исходные компоненты берут в стехиометрическом соотношении и нагревают при 40—50° в присутствии концентрированной H_2SO_4. Через несколько часов нагревания смесь выливают в холодную воду и обрабатывают верхний маслянистый слой. Выходы продуктов составляют 60—90%. Таким простым методом можно получить разнообразные производные дифенилметана, имеющие значение в химии красителей, в фармации и т. д. Для реакций могут быть взяты самые разнообразные альде-

гиды и кетоны. Так, например, *п*-нитробензальдегид с бензолом образует *п*-нитротрифенилметан:

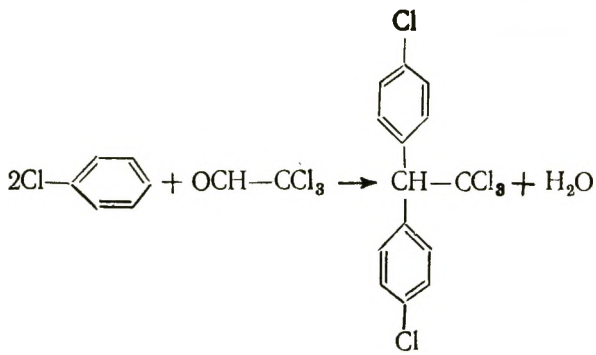


В этих условиях с альдегидами хорошо реагируют различные алифатические нитросоединения по схеме:



Процесс этот в настоящее время получил очень широкое распространение. Им пользуются для конденсации разнообразных углеводородов, фенолов, нафтолов и их производных с различными альдегидами, кетонами, кетокислотами, хинонами и другими соединениями.

Примером современного применения этой реакции является синтез ди-*п*-дихлордифенилтрихлорэтана—сильнейшего инсектицида, широко известного под названием ДДТ, который получают из хлорбензола и хлораля при нагревании с серной кислотой по схеме:



Это соединение было синтезировано еще в 1874 г. О. Цейдлером [36], но внимание к нему, как сильнейшему инсектициду, было привлечено лишь в 1942 г., когда он получил широкое применение для борьбы с вредителями растений, москитами, комарами, мухами, различными паразитами и т. д. Из всех возможных 45 изомерных ди-*п*-дихлордифенилтрихлорэтанов наиболее инсектицидным является именно ДДТ, т. е. 2,2-ди-(*п*-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан [37]. Его применяли для борьбы с малярией и другими инфекционными заболеваниями.

5. Хлорметилирование (реакция Блана)

Большой интерес представляют конденсации муравьиного альдегида с бензолом и его гомологами в присутствии HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, $ZnCl_2$ и других катализаторов. Реакция про-

текает по общей схеме:

$$ArH + CH_2O + HCl \longrightarrow ArCH_2Cl + H_2O$$

Таким путем можно очень просто вводить в кольцо —CH_2Cl (хлорметильную группу), поэтому процесс называется *хлорметилированием*. Реакция заключается в промежуточном образовании дихлорметилового эфира, который затем реагирует с углеводородом:

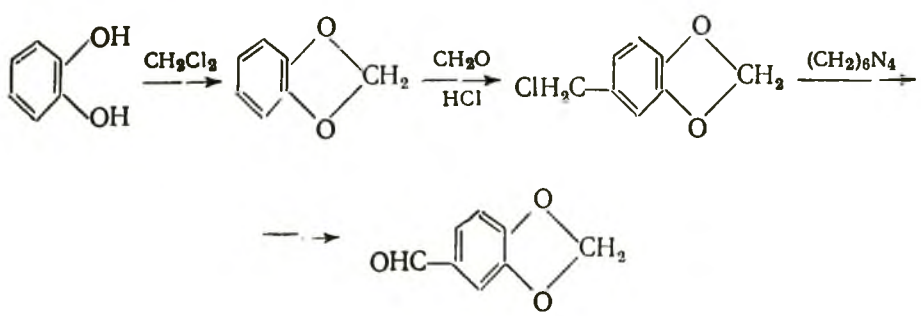
$$2CH_2O + 2HCl \longrightarrow ClCH_2OCH_2Cl$$

$$2C_6H_6 + (CH_2Cl)_2O \longrightarrow 2C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

Как установил Г Блан [38], реакция распространяется и на гомологи бензола, т. е. является новым методом введения CH_2Cl-группы в ароматическое кольцо с выходами до 80%. Значение этой реакции заключается в том, что CH_2Cl-группу можно затем превратить в —CH_2CN, —CH_2OH, —CHO, —CH_2NH_2 и т. д. Таким путем получены хлорметилированные производные бензола и его гомологов, нафталина, антрацена, фенантрена, дифенила. В случае наличия заместителей хлорметильная группа направляется в *п*-положение, причем скорость реакции сильно зависит от характера первого заместителя. Если принять скорость хлорметилирования бензола за единицу, то скорость хлорметилирования нижеприведенных соединений составит:

Толуола	3	3,5-Диметиланизола	100 000
м-Ксилола	24	Хлормезитилена	2
Мезитилена	600	Нитробензола	Очень мала
Анизола	1300	Нитромезитилена	Очень мала

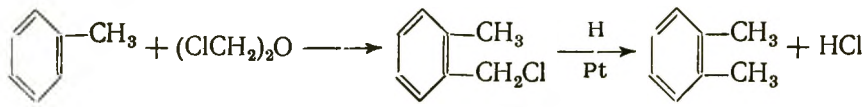
Как видно из приведенных данных, введение CH_2Cl-группы в кольцо особенно тормозят заместители: NO_2-группа и галогены. Способом, близким к хлорметилированию, можно получать ароматические альдегиды по совершенно новому методу: $ArCH_2Cl$ образуют с водным раствором уротропина твердые комплексы, при нагревании с водой эти комплексы разлагаются с образованием альдегида. Таким путем, например, П. П. Шорыгин [39] получил из пирокатехина душистый пиперонал:



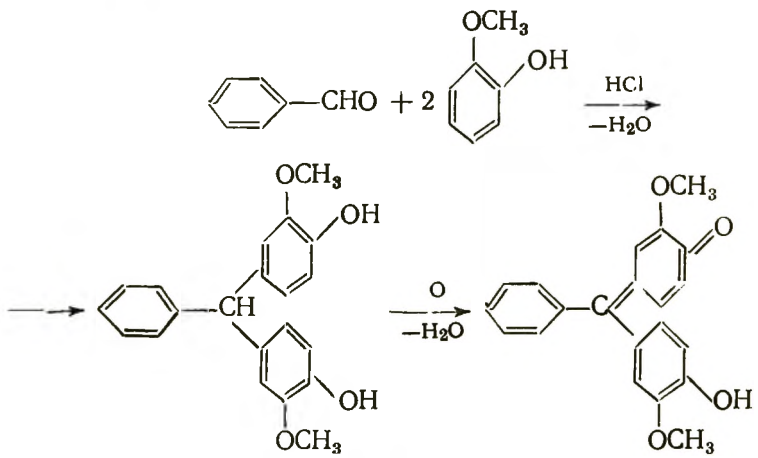
Методом хлорметилирования можно получать из бензола толуол:

$$C_6H_6 + (ClCH_2)_2O \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow{H} C_6H_5CH_3 + HCl$$

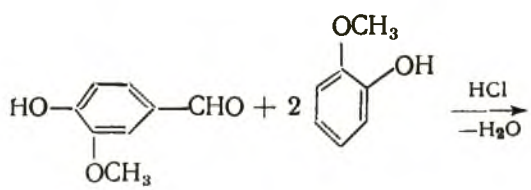
Получаемые хлорированные в боковой цепи углеводороды можно затем восстанавливать, что дает возможность переходить от низших к высшим метилированным ароматическим углеводородам:

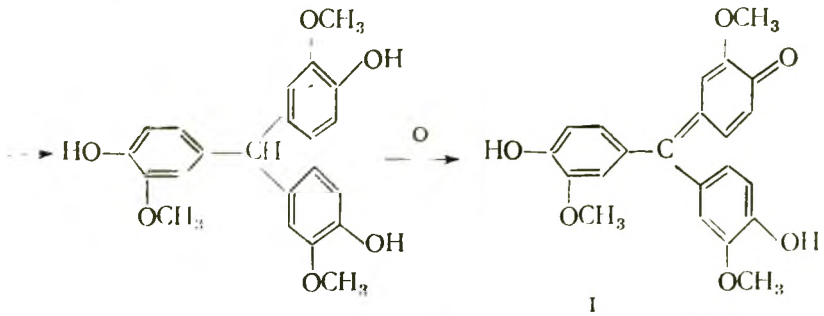


И. С. Иоффе [40] применил хлористый водород для конденсации ароматических альдегидов с фенолами при получении оксифуксоновых красителей. Бензойный альдегид с гваяколом при насыщении хлористым водородом при 20—30° образует до 80% 4,4-диокси-3,3-диметокситрифенилметана, при окислении которого получается соответствующий краситель — гваякольный аналог бензаурина— *бензгваурин*:



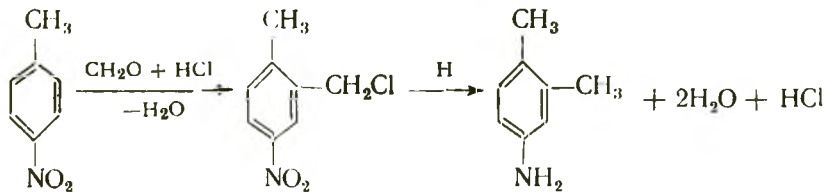
Таким образом, И. С. Иоффе с сотрудниками получили ряд оксиметоксифуксоновых красителей. В частности, указанный метод был ими предложен, и дал хорошие результаты для получения гваякольного аналога аурина—4,4-диокси-3,3-триметоксифуксона. Этот препарат, известный под названием *руброфен*, или *руброкол* (I), или, по предложению И. С. Иоффе, *гваурин*, нашел применение при лечении нелегочных форм туберкулеза. Его получают (через соответствующее лейкопроизводное) при конденсации гваякола с ванилином в присутствии HCl по схеме:





I

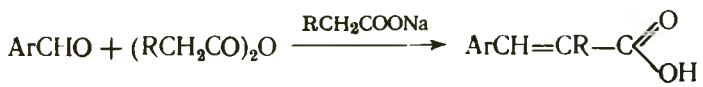
В последнее время открыт новый весьма активный антидетонатор для авиабензинов —*ксилидин*. Его получают конденсацией *п*-нитротолуола с дихлорметиловым эфиром и последующим восстановлением меднохромовым катализатором в ксилидин:



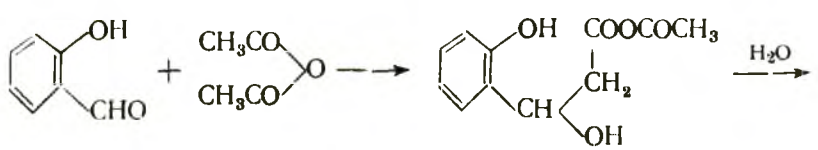
Этот процесс проводят в заводском масштабе с выходом до 96% ксилидина.

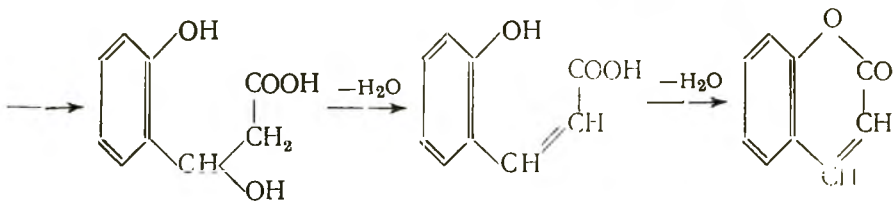
6. Синтез арилакриловых кислот и их производных

Большой интерес представляет реакция Перкина [41], ведущая к получению коричной кислоты и различных ее производных (арилакриловые кислоты). Для проведения этой реакции нагревают смесь ароматического альдегида с ангидридом алифатической кислоты в присутствии натриевой соли той же кислоты. Реакция протекает по общей схеме:



Реакция идет очень легко не только с бензальдегидом, но и с замещенными ароматическими альдегидами: изомерные нитробензальдегиды образуют 72—85% соответствующих *о*-, *м*- или *п*-нитрокоричных кислот, хлорбензальдегиды—52—70% *о*-, *м*- или *п*-хлоркоричных кислот. При наличии в кольце ароматического альдегида фенольного гидроксила в орто-положении происходит циклизация с образованием кумарина:





Эта реакция имеет широкое применение для получения различных β-арилакриловых кислот, от которых можно перейти к арилэтиленам, арилацетиленам, арилацетальдегидам, арилэтиламинам и т. д. Механизм ее был предметом оживленных споров. Сам автор считал, что образование кислоты есть результат взаимодействия альдегида с ангидридом по схеме:

$$C_6H_5CHO + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O \longrightarrow C_6H_5CHOHCH_2COOCOCH_3$$

$$C_6H_5CHOHCH_2COOCOCH_3 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHCOOH + CH_3COOH$$

По его мнению, соль кислоты является лишь катализатором, поскольку уксуснокислый натрий при синтезе можно заменить масляно- или валериановокислым натрием.

В настоящее время известно, что реакция получения коричной кислоты и ее производных представляет собой альдольную конденсацию альдегида с ангидридом кислоты, соль же кислоты, как вещество основного характера, содействует енолизации ангидрида. Общую схему этой реакции можно представить следующим образом:

$$C_6H_5CHO + CH_3COOCOCH_3 \xrightarrow{CH_3COONa}$$

$$\longrightarrow C_6H_5CHCH_2COOCOCH_3 \begin{cases} \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHCOOH + CH_3COOH \\ \xrightarrow{CH_3COONa} C_6H_5CHCH_2COONa \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad OCOCH_3 \end{cases}$$
$$\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \uparrow$$
$$\qquad\quad OH$$

С реакцией Перкина сходна реакция конденсации ароматических альдегидов со сложными эфирами под действием натрия и следов абсолютного спирта:

$$C_6H_5CHO + CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{Na} C_6H_5CH{=}CHCOOC_2H_5 + H_2O$$

Эта реакция очень проста и требует лишь взбалтывания смеси, поэтому она удобнее, чем синтез Перкина, требующий длительного нагревания. Аналогично можно конденсировать ароматические альдегиды с алифатическими. Например, смесь бензойного и уксусного

альдегидов с разбавленным раствором щелочи при обычной температуре дает хороший выход коричного альдегида:

$$C_6H_5CHO + CH_3CHO \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHCHO + H_2O$$

Одновременно образуется и альдоль. Эта же реакция применима и для получения непредельных кетонов:

$$C_6H_5CHO + CH_3COCH_3 \longrightarrow C_6H_5CHOHCH_2COCH_3$$

$$C_6H_5CHOHCH_2COCH_3 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHCOCH_3 + H_2O$$

Аналогичным методом получают полиенали, причем хорошим катализатором для этой цели является пиперидинацетат. Из бензальдегида с кротоновым альдегидом таким образом был получен 5-фенилпентадиен-2,4-аль

$$C_6H_5CHO + CH_3CH{=}CHCHO \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHCH{=}CHCHO + H_2O$$

а также другие полиенали:

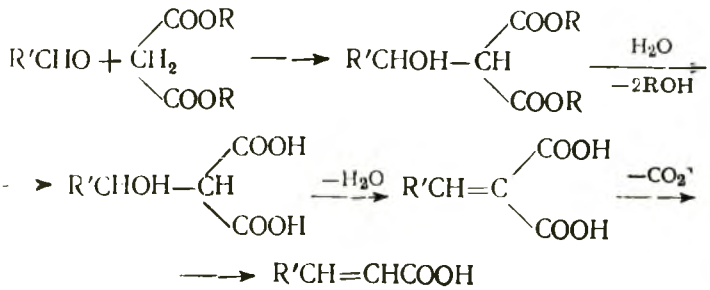
$$C_6H_5CH{=}CHCHO + CH_3CH{=}CHCHO \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5CH{=}CHCH{=}CHCH{=}CHCHO + H_2O$$

$$C_6H_5(CH{=}CH)_3CHO + CH_3CH{=}CHCHO \rightleftarrows C_6H_5(CH{=}CH)_5CHO + H_2O$$

$$C_6H_5(CH{=}CH)_5CHO + CH_3CH{=}CHCHO \longrightarrow C_6H_5(CH{=}CH)_7CHO + H_2O$$

К реакциям Перкина близки реакции конденсации малоновых эфиров с альдегидами под действием органических оснований — диэтиланилина, анилина, пиперидина и др. (реакция Кневенагеля). Как известно, этот способ очень удобен для получения непредельных одноосновных кислот:

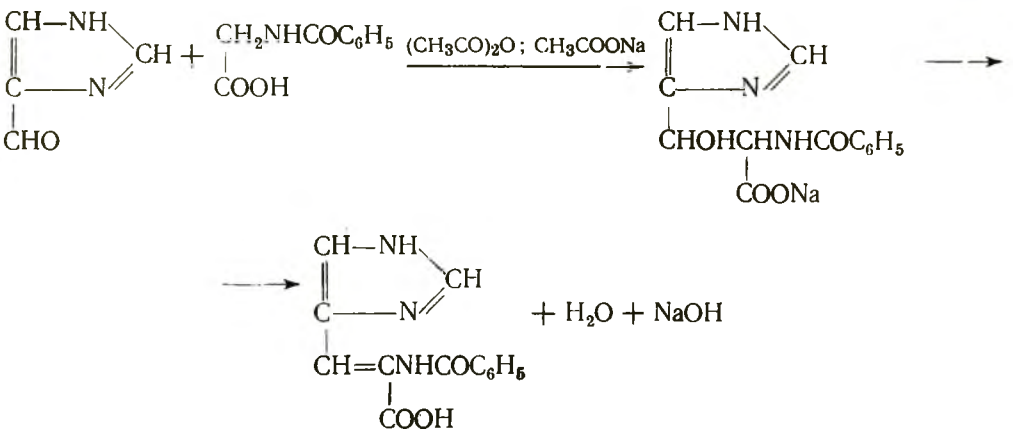


Вместо малонового эфира иногда целесообразно брать малоновую кислоту и нагревать ее со вторым компонентом в пиридиновом растворе до полного прекращения выделения CO_2. Выходы получают очень высокие.

Анионообменные смолы (типа амберлита) каталитически активируют реакции конденсации альдегидов со сложными эфирами (типа ацетоуксусного, цианоуксусного, малонового). Эти реакции про-

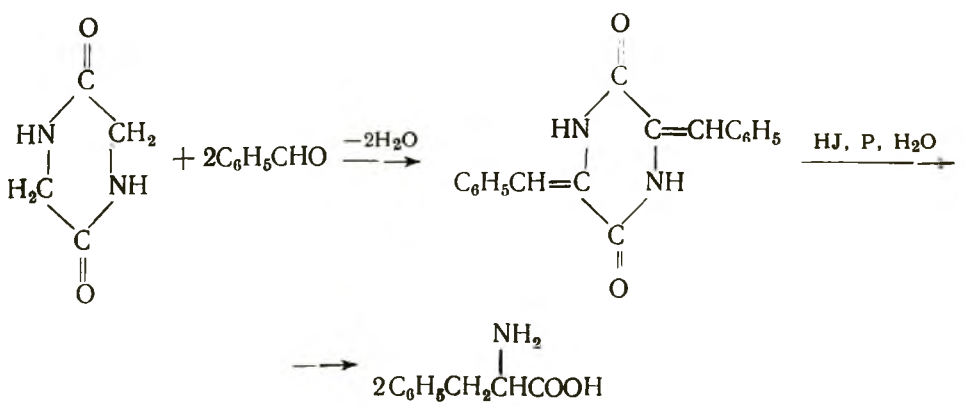
водят при комнатной температуре при размешивании реагентов, взятых в грамм-молекулах в соотношении 1 : 1, с 15—20 *г* смолы, которая затем легко регенерируется для дальнейших реакций [42]. Такие конденсации проходят с выходами до 50—80%. Применение легко доступных смол устраняет необходимость введения в реакцию пиперидина или пиперидинацетата.

В препаративной химии довольно часто пользуются *азлактонным синтезом* Эрленмейера, в основе которого лежит также метод Перкина [43]. Азлактонный синтез позволяет получить различные аминокислоты. Так, из гиппуровой кислоты с глиоксалин-4-альдегидом (имидазол-4-альдегидом) под влиянием уксусного ангидрида и ацетата натрия получается так называемый *азлактон*, по которому и названы все эти синтезы:



В результате каталитического восстановления над платиной или палладием азлактоны превращаются в α-аминокислоты, что является удобным методом их получения.

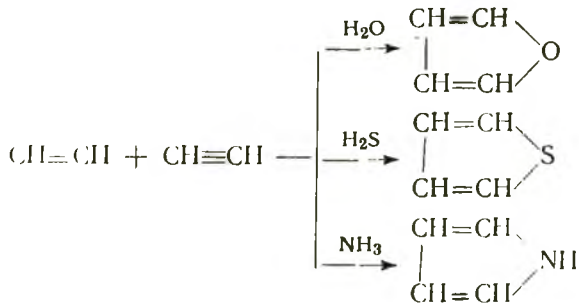
Аналогично из бензальдегида и дикетопиперазина получается β-фенилаланин:



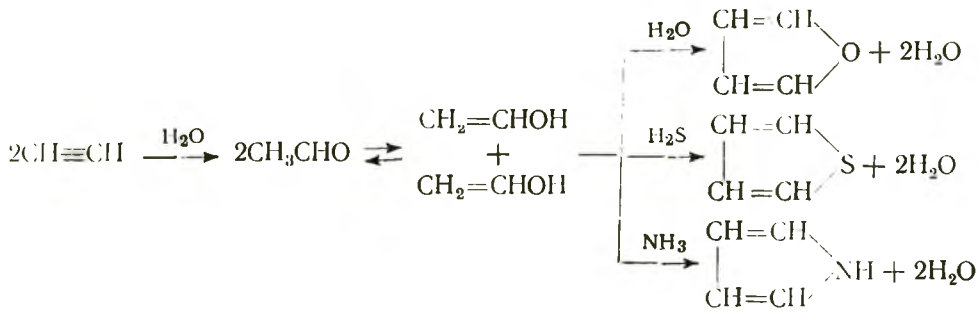
Из изомасляного альдегида так же получают лейцин, а из индол-3-альдегида—триптофан и т. д.

7. Совместные каталитические дегидратации гетероциклических соединений (взаимные превращения гетероциклов)

Пятичленные гетероциклы—фуран, тиофен и пиррол—близки друг к другу не только структурно, но и по ряду химических превращений. Эта близость подчеркивается тем, что их можно получать многими общими методами синтеза: из янтарного диальдегида, 1,3-дикетонов, ацетилена с H_2O, H_2S или NH_3 соответственно. А. Е. Чичибабин [44] установил, что ацетилен над Al_2O_3 при 450° образует с H_2O, H_2S или NH_3 небольшие количества фурана, тиофена или пиррола соответственно по следующим реакциям:

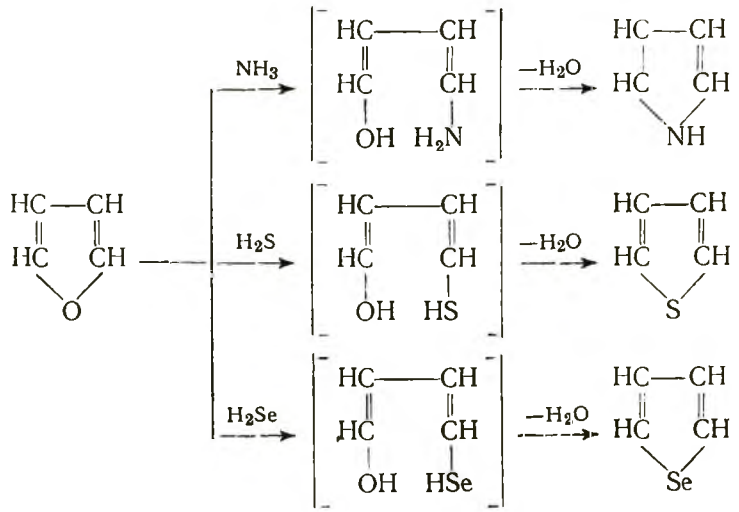


Такие конденсации происходят под влиянием влаги, всегда присутствующей в Al_2O_3-катализаторе. Детальнее, по А. Е. Чичибабину, сперва получается уксусный альдегид, который в своей енольной форме (виниловый спирт) и образует перечисленные гетероциклы по схеме:

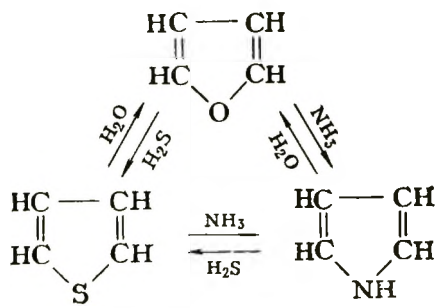


Ю. К. Юрьев предположил, что все эти синтезы протекают через стадию промежуточного образования фурана, который затем переходит в другие гетероциклы. Экспериментально было установлено, что над Al_2O_3 при 400—450° фуран с аммиаком образует 30% пиррола, с сероводородом—31% тиофена, с селенистым водородом—23% селенофена. Эти работы впервые установили возможность взаимных превращений пятичленных гетероциклов [45]. Согласно Ю. К. Юрьеву,

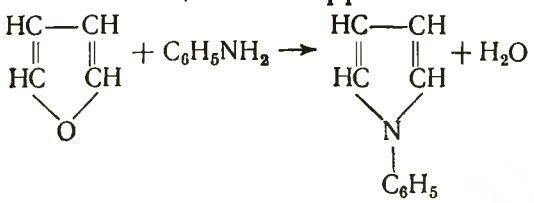
такие превращения протекают через промежуточное расщепление пятичленных колец с образованием нестойких соединений:



Далее было установлено, что над Al_2O_3 при 450° вообще осуществимы переходы между любыми пятичленными гетероциклами по схеме:

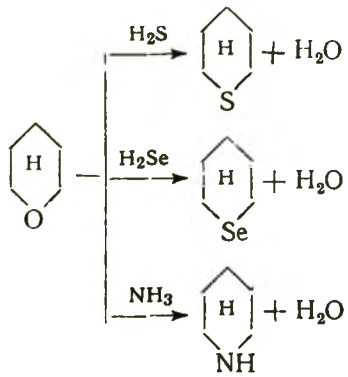


Легче всего протекают превращения фурана. Эти переходы представляют собой общую для всех этих гетероциклов реакцию; они были затем осуществлены для получения пирролидина, тиофана или селенофана из тетрагидрофурана с аммиаком, сероводородом или селенистым водородом соответственно. Совершенно аналогично ведут себя и гомологи этих гетероциклов. Если вместо аммиака брать амины, то получаются N-замещенные пирролы:



Открытый Ю. К Юрьевым путь представляет собой новый простой метод каталитического получения производных пиррола и тиофена из производных фурана.

Было также установлено, что аналогично ведут себя и шестичленные гетероциклы. Так, из окиси пентаметилена над Al_2O_3 при 400° с H_2S образуется пентиофан (тетрагидротиопиран), с H_2Se—пенселенофан, с NH_3—пиперидин:



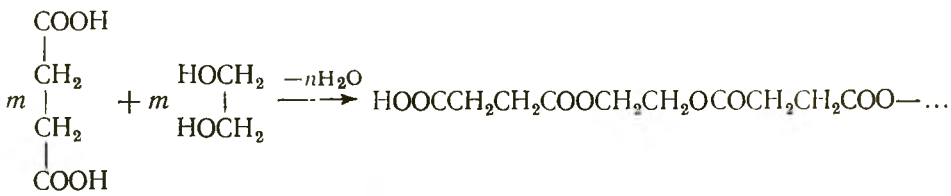
Эти исследования Ю. К. Юрьева, продолжаемые им и сейчас, позволяют считать, что «...пиррол и тиофен не только структурно родственны друг другу, но находятся с фураном в глубокой генетической связи, как с материнским веществом, из которого они могут образовываться» [45]. Наилучшими катализаторами для этих реакций совместной каталитической дегидратации являются Al_2O_3 и ThO_2. Открытые Ю. К. Юрьевым реакции являются удобным методом для синтеза самых разнообразных производных тиофена и пиррола, а также вскрывают генезис этих соединений в природе.

В. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ (КОНДЕНСАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ)

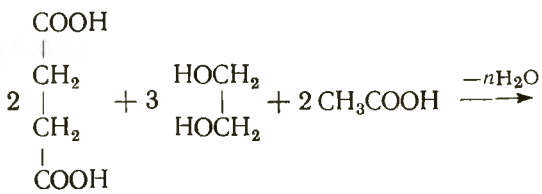
Поликонденсациями называют реакции между одинаковыми или различными молекулами органических соединений, приводящие к образованию высокомолекулярных продуктов, причем, как и при обычных конденсациях, выделяются H_2O, H_2S, NH_3 и др. Чаще всего поликонденсации протекают с выделением воды.

Обычные конденсации, например образование сложных эфиров при взаимодействии спиртов с кислотами, гликолей с одноосновными кислотами, одноатомных спиртов с двухосновными кислотами, к образованию высокомолекулярных соединений не приводят. Для поликонденсаций необходимо, чтобы каждая из реагирующих молекул была по меньшей мере бифункциональна, т. е. содержала бы или две группы —OH, или две группы —COOH, или —OH и —COOH. Так, например, гликоль при поликонденсации превращается в полигликоли, оксикислоты—в эстолиды, на что уже указывалось выше. Бифункциональные соединения могут давать лишь длинные линейные молекулы (линейные полимеры). Длину цепей

таких молекул можно ограничивать прибавлением рассчитанного количества монофункционального соединения. Например, при поликонденсации янтарной кислоты с гликолем образуются длинные линейные полимеры:



Прибавление уксусной кислоты обрывает рост цепи и длину последней пропорционально введенному количеству:





Этого же можно достигнуть применением избытка одного из бифункциональных компонентов.

В случае трифункциональных молекул при поликонденсациях образуются трехмерные полимеры, как, например, твердые и неплавкие сложные полиглицерины, в которых остающиеся после линейной поликонденсации HO-группы сшивают длинные цепи двумерных полимеров, превращая их в сетчатые молекулы (стр. 463). Другие примеры приводятся ниже—образование глифталей, фенолопластов, аминопластов и т. д.

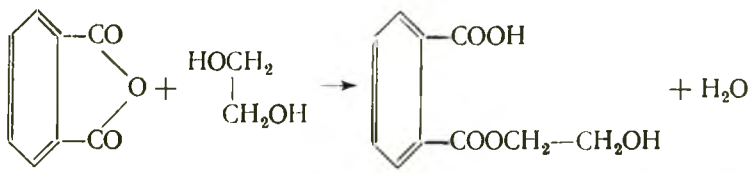
Реакции поликонденсации, как и обычные конденсации, требуют некоторой энергии активации, поэтому они протекают лишь при нагревании. Процесс идет ступенчато, т. е. рост цепей происходит за счет последовательного присоединения молекул друг к другу. Поэтому поликонденсации протекают медленно, чем они отличаются от полимеризации, проходящей быстро по цепному механизму при низких температурах. Часто при поликонденсациях первичной реакцией является миграция атома водорода из одной молекулы в другую, как при альдольных уплотнениях, реакции Перкина и аналогичных процессах.

1. Получение алкидных и эпоксидных смол

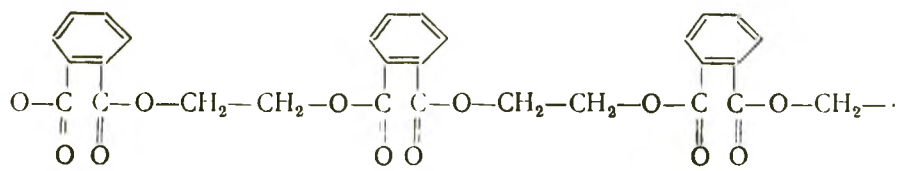
При взаимодействии многоатомных спиртов с многоосновными карбоновыми кислотами в присутствии водоотнимающих средств получают сложные продукты поликонденсации, приводящие к об-

разованию высокомолекулярных и твердых поликонденсатов, известных под названием *алкидных смол* [46]. Эти соединения представляют собой поликонденсированные сложные эфиры; так как их часто получают из фталевой кислоты и гликоля или глицерина, то такие смолы известны также под названием *глифталевых смол*, или просто *глифталей*.

При конденсации этиленгликоля с фталевым ангидридом при 150° происходит постепенное образование сиропообразной массы, которая затем превращается в светлый стеклообразный продукт (т. пл. 60—80°), хорошо растворимый в органических растворителях. При реакции сперва образуется моноэфир гликоля



который, реагируя далее, превращается в длинный линейный поликонденсат:



Из спиртов и кислот, обладающих двумя функциональными группами, получаются лишь линейные полимеры; такие поликонденсаты из предельных или непредельных двухосновных кислот и гликолей нашли техническое применение для получения веществ с каучукоподобными свойствами. Эти полимеры, или как их называют—*параконы*, гибки, растяжимы (почти вчетверо), хорошо противостоят нагреванию и маслу. Если параконы содержат непредельные связи в линейной цепи, то они хорошо вулканизуются с серой и ускорителями. Вследствие неспособности полимеризоваться в трехмерные молекулы смолы этого типа не могут быть переведены в неплавкое и нерастворимое состояние.

Изучение образования глифталевых смол и их дальнейшей обработки показало, что неплавкие и нерастворимые смолы могут быть получены лишь в том случае, если один из компонентов имеет более двух функциональных групп, а другой—хотя бы две такие группы.

В табл. 48 приведены данные по поликонденсации глицерина с одно- и двухосновными кислотами, из которых видно, что неплавкие и нерастворимые смолы, обладающие сетчатой структурой, образуются лишь при конденсации двухосновных кислот с глицерином.

ТАБЛИЦА 48

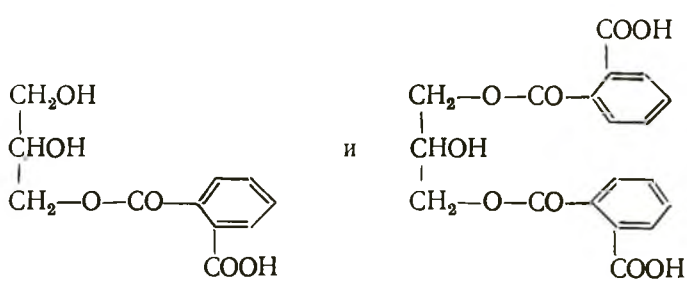
Кислоты	Число функциональных групп в кислоте	Строение молекул	Характер смолы
Бензойная	1	Линейное	Смола не образуется
Уксусная	1	»	
Фталевая	2	Сетчатое	Нерастворимые и неплавкие смолы
Янтарная	2	»	
Малеиновая	2	»	

В табл. 49 приведены данные по поликонденсации фталевого ангидрида с одно- и многоатомными спиртами.

ТАБЛИЦА 49

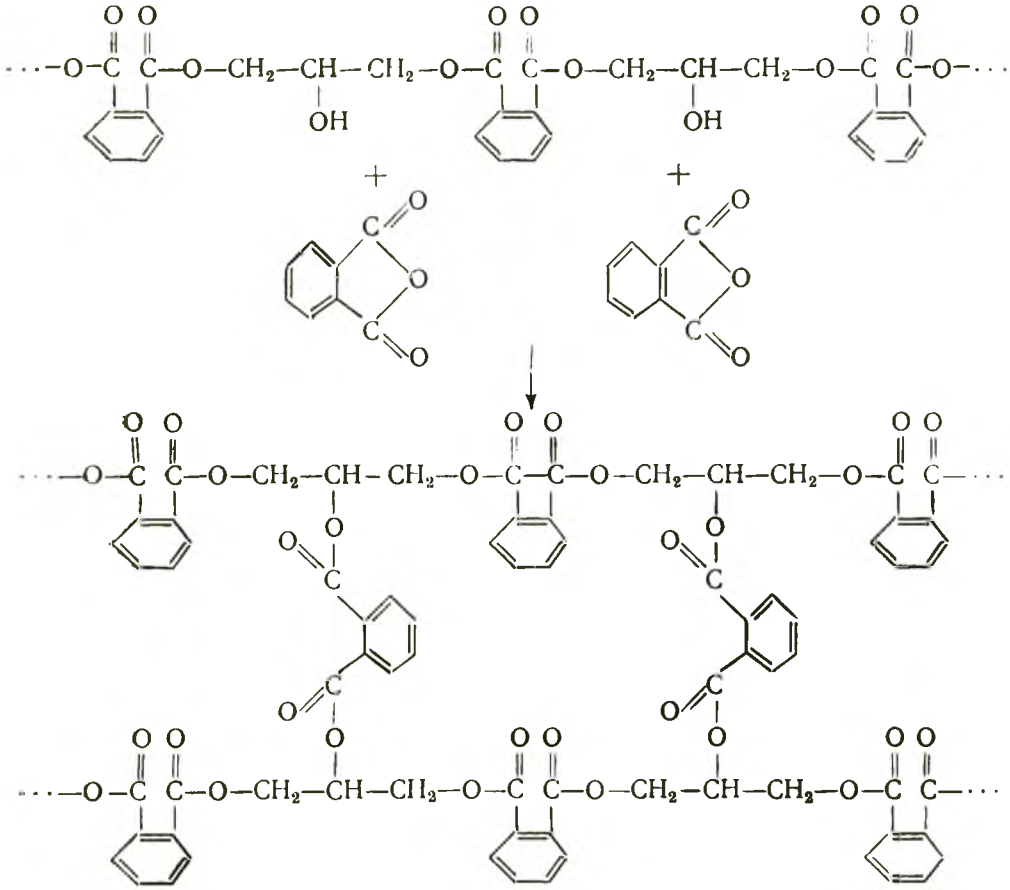
Спирты	Число функциональных групп в спирте	Строение молекул	Характер смолы
Метиловый	1	Линейное	Смола не образуется
Этиленгликоль	2	»	Растворимые и плавкие смолы
Пропиленгликоль	2	»	
Диэтиленгликоль	2	»	
Глицерин	3	Сетчатое	Нерастворимые и неплавкие смолы
Маннит	6	»	

Процесс взаимодействия фталевого ангидрида с глицерином часто проводят в присутствии конденсирующих или водоотнимающих средств. Эфирообразование вначале протекает очень легко и быстро достигает 50%, причем образуется смесь одно- и двузамещенных глицеридов:



После этого скорость реакции замедляется и весь процесс идет в две стадии: быстрая фаза реакции соответствует образованию линейного полимера, медленная—«сшиванию» в трехмерную струк-

туру путем взаимодействия молекул фталевого ангидрида с вторично-спиртовыми группами линейного полимера:



Глифталевые смолы, применяемые для различных целей, подвергают модифицированию. Модифицирующими агентами являются добавляемые к ним высыхающие или невысыхающие масла, алифатические кислоты, касторовое масло, природные или синтетические смолы и др.

Таким образом можно получить маслорастворимые или нерастворимые, гибкие, эластичные или твердые смолы и т. д.

Различают три типа модифицированных алкидных смол.

1) *Невысыхающие смолы*, получаемые при добавлении стеариновой, пальмитиновой, олеиновой и других кислот невысыхающих масел. Указанные добавки повышают растворимость, гибкость и уменьшают чувствительность смол к затвердеванию при нагревании. Добавки канифоли и шеллака увеличивают растворимость и хрупкость. Смолы этого типа применяют, главным образом, как пластификаторы.

2) *Высыхающие смолы*, получаемые введением в смолу тунгового, периллового и других высыхающих масел. Введение этих добавок сильно изменяет свойства смолы, и пленки из таких смол быст-

ро затвердевают на воздухе, подобно высыхающим маслам. Такие смолы часто называют «кислородообратимыми» и применяют для различных покрытий.

3) *Алкидные смолы*, модифицированные другими синтетическими смолами, содержат добавки феноло- или аминопластов, что снижает растворимость, набухаемость, гибкость и т. д.; в них часто добавляют также и высыхающие масла.

В последние годы быстрое развитие и промышленное значение получили эпоксидные смолы, полимеры которых обладают рядом замечательных качеств. Простейшим эпоксисоединением является окись этилена, давно нашедшая разнообразное применение в химической промышленности. Благодаря нестойкости трехчленного кольца в окиси этилена на ее основе путем конденсаций с аминами, спиртами, фенолами, кислотами и другими классами органических соединений можно легко получать производные, обладающие высокой эмульгирующей и флотационной способностью, моющими и экстрагирующими свойствами.

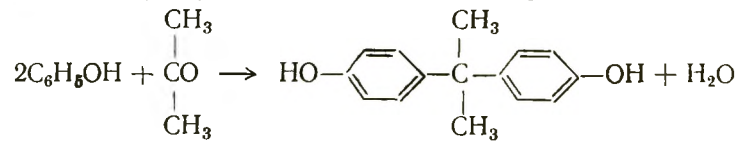
Более сложные конденсации происходят при реакциях с би- и полифункциональными органическими соединениями.

С. Н. Дроздов и О. М. Чернцов [47] нашли, что эпихлоргидрин с вторичными аминами взаимодействует с образованием полимеров по следующей схеме:

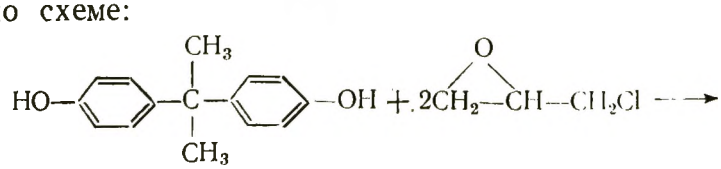
$$R_2NH + ClCH_2CH{-}CH_2 \longrightarrow R_2NCH_2CHOHCH_2Cl$$

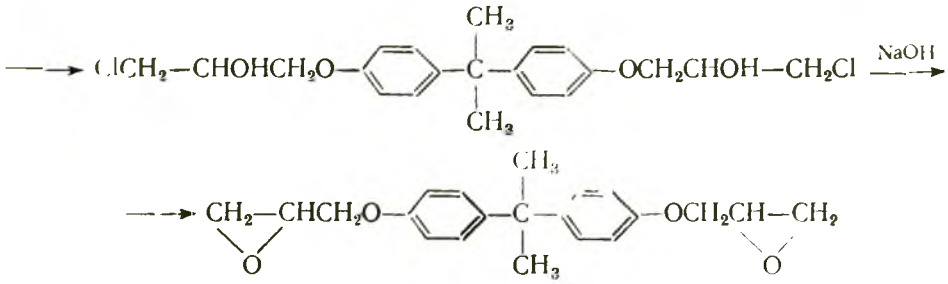
$$R_2NCH_2CHOHCH_2Cl + HNR_2 \longrightarrow R_2NCH_2CHOHCH_2NR_2 + HCl$$

Было установлено, что эпихлоргидрин хорошо реагирует с двухатомными фенолами, образуя смолообразные продукты, что впервые было показано в работах Л. Петерса [48] и Дж. Гийе и Р. Норриша [49]. С эпихлоргидрином конденсируются любые двухатомные фенолы, но особое значение получили полимеры, образующиеся при взаимодействии эпихлоргидрина с дианом. Последний представляет собой продукт конденсации фенола с ацетоном, легко получающийся в присутствии щелочей по реакции:

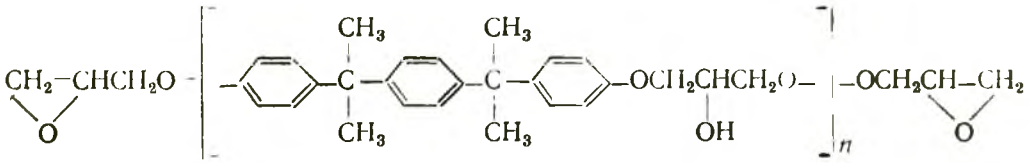


Диан, или 4,4′-диоксидифенилдиметилметан, при конденсации с эпихлоргидрином образует смолообразный продукт с температурой размягчения ~100° линейной структуры, с молекулярным весом до 1100 по схеме:



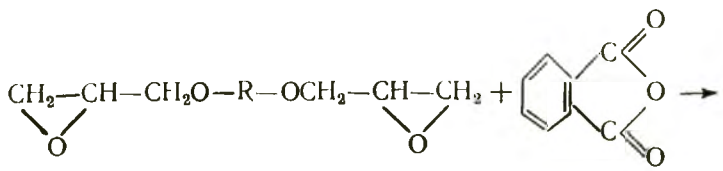


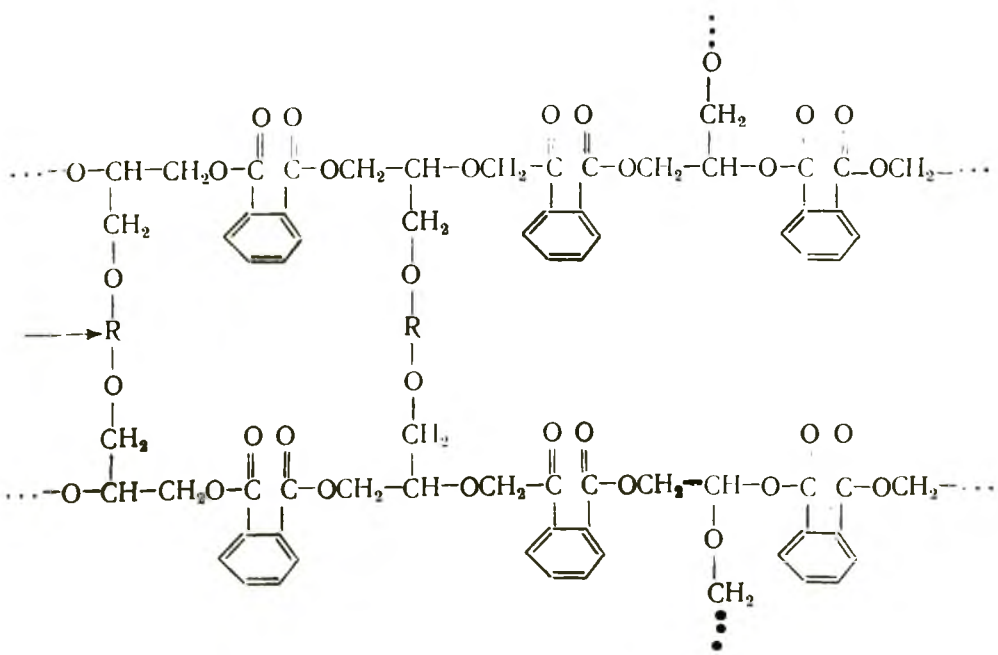
или в общем виде:



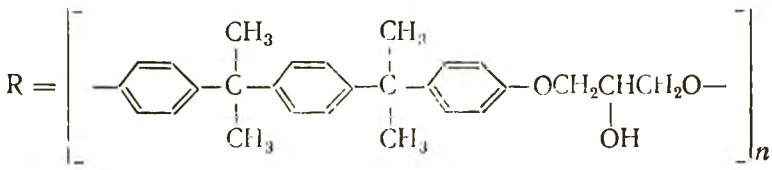
Для превращения этих продуктов в сшитые трехмерные полимеры имеется два пути:

1) Метод ступенчатой полимеризации с диаминами, ангидридами двухосновных кислот, гликолями и т. д.; например с фталевым ангидридом процесс идет по следующей схеме:





где



2) Метод каталитического отвердения; последнее проводится под действием щелочей, амидов щелочных металлов, минеральных кислот, солей многовалентных металлов, солей органических кислот таких металлов, как Al, Zn, Ti, Pb, Co, титановых эфиров, алкоголятов алюминия и т. д. Полимеризация облегчается тем, что все эпоксидные смолы содержат гидроксильные группы, что сводит эти процессы к типу поликонденсаций с образованием поперечных связей эфирного типа.

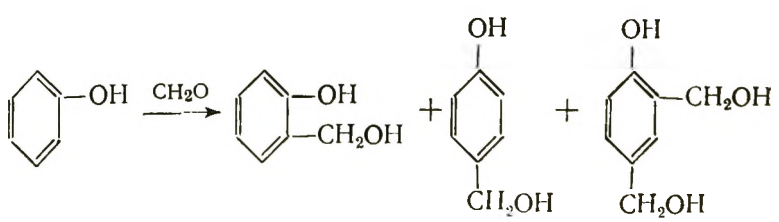
Эпоксидные смолы, известные сейчас в большом числе вариантов и комбинаций, отличаются рядом особо ценных качеств: большой адгезией, прочностью, хорошими диэлектрическими свойствами и относительно высокой для органических полимеров термостабильностью. Они получают все большее применение, но недостатком их является токсичность.

2. Получение фенолопластов

Продукты поликонденсаций фенола с формальдегидом известны под общим названием *бакелитов*. Последние были открыты в 1909 г. Л. Бейкелендом [50], откуда и их название. Бакелиты (кроме целлулоида) являются первыми синтетическими смолами, имеющими большое и разностороннее практическое применение, и им посвящена обширная литература [51—54]. Таким конденсациям могут подвергаться самые разнообразные фенолы и альдегиды, и получаемые продукты носят общее название *фенолопластов*, или *фенопластов*.

Взаимодействие альдегидов и кетонов с фенолами может протекать различно и в зависимости от условий реакции и характера конденсирующих агентов приводить к различным продуктам.

При конденсации фенола с формалином в солянокислой среде была получена окрашенная нерастворимая и неплавкая смола. Конденсация в щелочной среде проходит иначе. Так, оказалось, что при конденсации фенола с формальдегидом получается *салигенин* (орто-изомер) в смеси с другими фенолоспиртами:



Аналогичные фенолоспирты получаются и из других фенолов с формальдегидом.

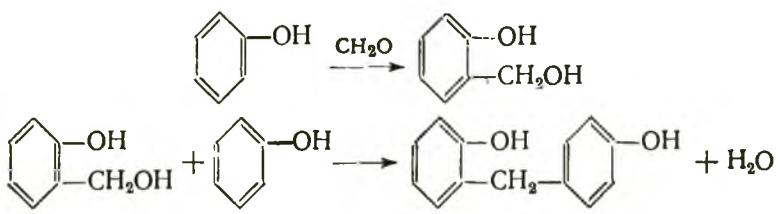
При действии на салигенин разбавленными минеральными кислотами происходит конденсация с образованием *салиретина*— желтоватого порошка, растворимого в спирте и щелочах.

Салигенин при конденсации легко дегидратируется в смолообразные вещества. Такая дегидратация происходит при простом нагревании, но значительно ускоряется при добавках сильных кислот.

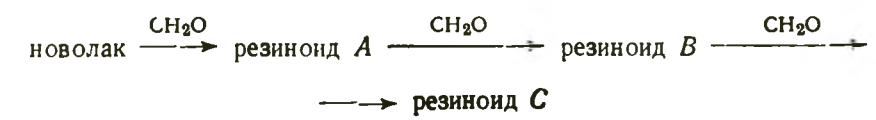
На возможность практического применения таких смол было обращено внимание еще в конце XIX в.

Очень интересны *феноло-формальдегидные смолы*, природа которых зависит от условий реакции, соотношения $C_6H_5OH : CH_2O$, природы конденсирующего агента и т. д. Эти смолы были всесторонне изучены, причем оказалось, что такого рода поликонденсация протекает различно в зависимости от применения кислых или щелочных катализаторов; при этом образуются растворимые в органических растворителях *новолаки* и *резиноиды А*, тер[illegible]плавкие, но нерастворимые *резиноиды В* и нерастворимые и неплавкие *резиноиды С*.

Кислые катализаторы способствуют протеканию реакций, которые могут быть представлены следующей вероятной схемой:

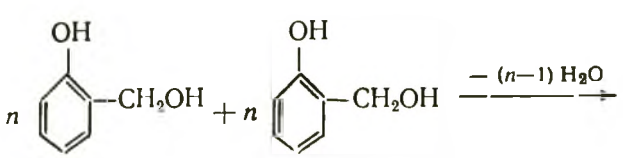


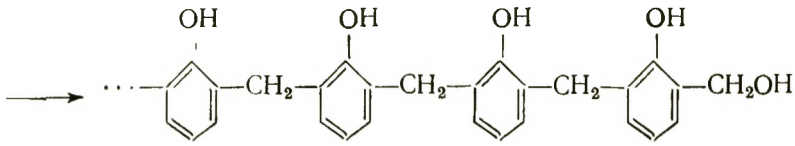
Конденсация 15 молекул фенола с 14 молекулами формальдегида в присутствии небольших количеств соляной кислоты приводит к образованию новолака. При дальнейшем действии формальдегида на новолак при нагревании образуются последовательно:



В присутствии щелочных катализаторов процесс идет иначе: диоксидифенилметаны не образуются, а получаются неустойчивые при нагревании фенолоспирты, превращающиеся в растворимые смолы; последние при дальнейшем нагревании образуют резиноиды.

Новолаковые смолы, вероятно, представляют собой смеси различных линейных полимеров:

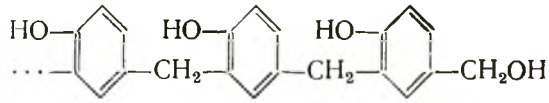




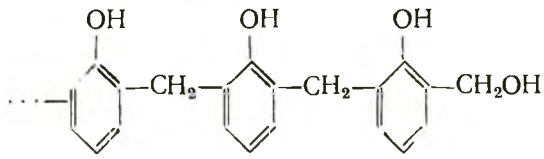
Они растворимы, и из них получают различные лаки, пропитки и покрытия.

Резиноиды A, *B* и *C*, или как их иначе называют—*бакелиты*, различаются по своей структуре.

Бакелит A имеет структуру, близкую к новолакам, т. е. является линейным полимером следующего предполагаемого строения:



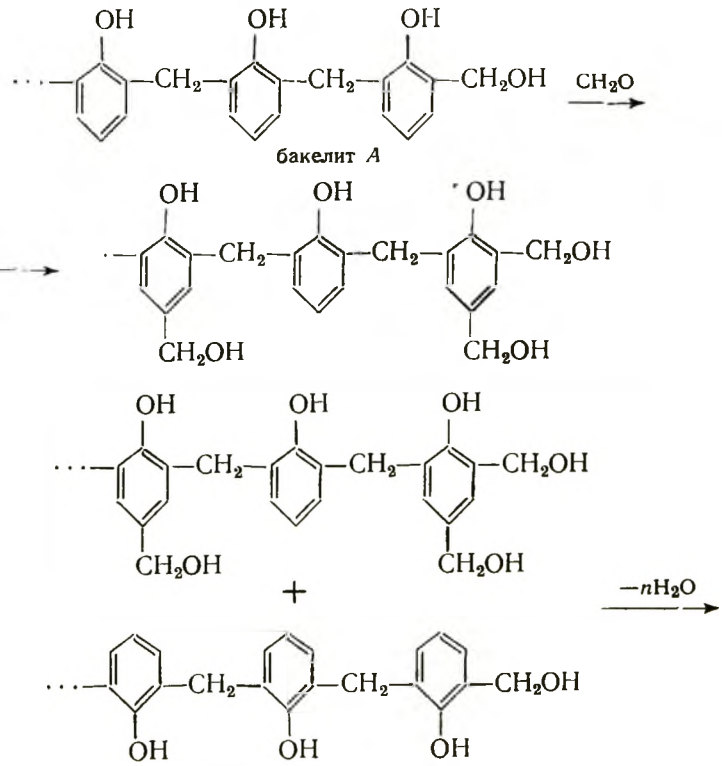
или

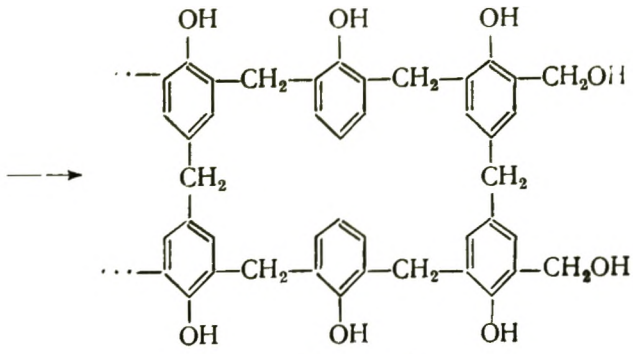


бакелит *A*

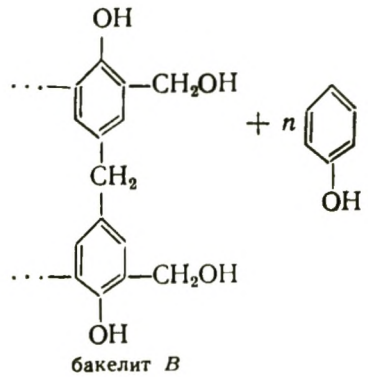
Анализы новолаковых смол (мол. вес 700—730) показали, что в них содержится 11—13 гидроксилов. При взаимодействии новолака с формальдегидом образуются трехмерные структуры *бакелита B* и *C*:

а)



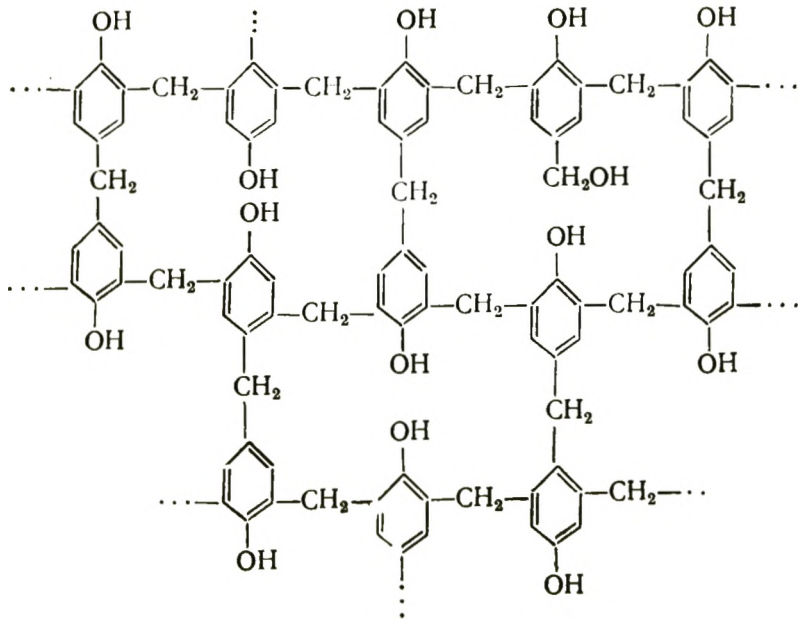


бакелит *B*



бакелит *B*

CH_2O



бакелит *C*
(трехмерная сетка)

Точное строение бакелитов *B* и *C* неизвестно, и, возможно, они представляют собой структуры с самым разнообразным расположением метиленовых мостиков. Рентгенограммы бакелита *C* показывают, что он близок к аморфным веществам.

В настоящее время бакелиты получают в различных странах в огромных количествах.

Так как бакелиты нерастворимы, неплавки и неэлектропроводны, их широко применяют для изготовления электроизоляторов. Смеси бакелитов с бумагой, целлюлозой, волокном идут на изготовление изоляционных и кислотоупорных материалов. За последнее время бакелиты нашли широкое применение для изготовления *плайвуда*—фанеры, проклеенной и пропитанной бакелитом. Плайвуд совершенно стоек по отношению к воде, а присутствие в нем фенола делает его невосприимчивым к заплесневению и поражению грибками; он прочнее обычного дерева, не коробится, не трескается, хорошо штампуется и во многих случаях является заменителем металла. Бакелиты применяют еще и для многих других целей.

Для получения фенолопластов пригодны различные фенолы и альдегиды. Хорошие твердые смолы получают при конденсации фенола с фурфуролом (*дурит*). В многочисленных патентах и работах рекомендуются фенолопласты из крезолов, ксиленолов, хлорированных фенолов, резорцина, салициновой кислоты и других соединений фенольного характера. Вместо формальдегида можно брать уксусный альдегид, масляный альдегид, ацетон и т. д.

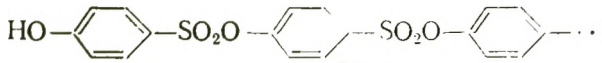
Феноло-альдегидные смолы для изменения их свойств можно модифицировать различными добавками. Основным неудобством этих смол была их нерастворимость и невозможность применения для изготовления лаков и красок. Путем различных добавок бакелит можно превратить в маслорастворимую смолу. Первой из таких модифицированных фенольных смол был *альбертол*, получаемый совместным нагреванием фенола, формальдегида и канифоли.

Растворимости смолы в масле можно достичь также добавками стеариновой и линолевой кислот, глицерина и других многоатомных спиртов, глицерина с фталевым ангидридом и т. д. Лаки и краски, приготовленные из таких модифицированных бакелитов, отличаются прекрасной кроющей способностью и высокой прочностью.

В результате исследований в области фенолопластов были получены *карболитовые смолы*, разработанные Г С. Петровым [55]. Карболиты получаются из фенола и формальдегида с добавкой 15% сульфокислот («контакт Петрова»). Они неплавки и нерастворимы, хорошо формуются и обтачиваются, инертны к большинству химических агентов.

От карболитов значительно отличаются *синтаны*—сульфированные продукты феноло-формальдегидной конденсации. Их получают конденсацией сульфированных фенолов с формалином. Полученный продукт представляет собой бесцветную, вязкую и растворимую в холодной воде массу, которая является хорошим син-

тетическим дубителем. Синтаны можно получать из различных сульфофенолов и альдегидов. В основе многих синтанов лежат полимерные цепи:

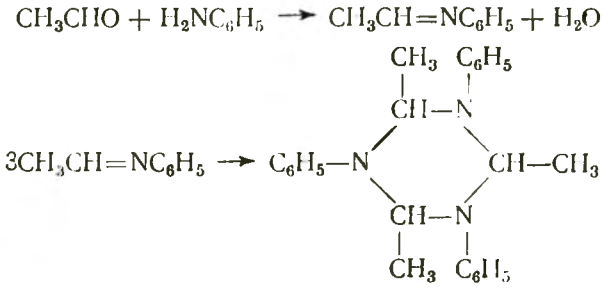


Из таких синтетических дубителей особое применение имеют *нерадол N* (продукт конденсации технического сульфированного крезола с формальдегидом) и *нерадол ND* (продукт конденсации нафталинсульфокислот с формальдегидом).

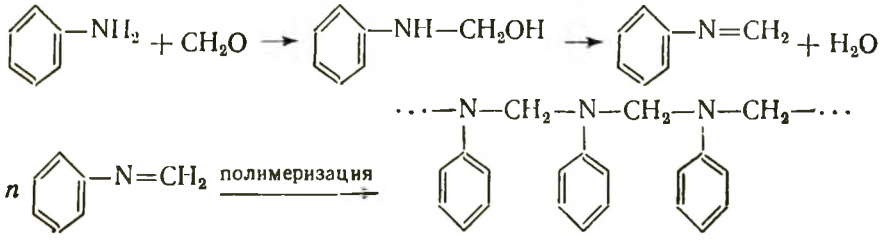
Для нашей промышленности представляет интерес работа А. И. Бродского по получению фенолопластов на базе фенолов эстонских сланцев [56].

3. Получение аминопластов

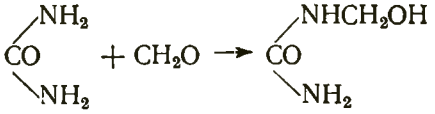
Конденсация аминов с различными кислородсодержащими соединениями протекает очень легко [50, 57]. Таким путем образуются промежуточные соединения при синтезе красителей, синтетических волокон, пластмассы и т. д. Алифатические и ароматические альдегиды образуют с ароматическими аминами соединения типа шиффовых оснований с N=CH-группами. Алифатические шиффовы основания нестойки и могут полимеризоваться в тримеры:



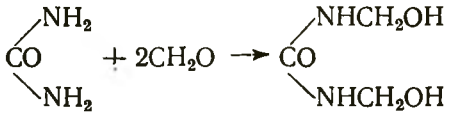
Взаимодействие ароматических аминов с формальдегидом приводит к образованию твердых полимерных растворимых смол, т. е. имеющих линейную структуру:



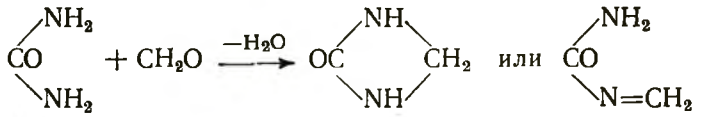
Большое значение имеют стеклообразные продукты поликонденсации мочевины с формальдегидом. Многие исследователи считают, что этот процесс лучше всего идет в водном растворе. В зависимости от соотношения реагентов получаются различные продукты. Так, в щелочной среде эквимолекулярные количества мочевины и формальдегида образуют монометилолмочевину



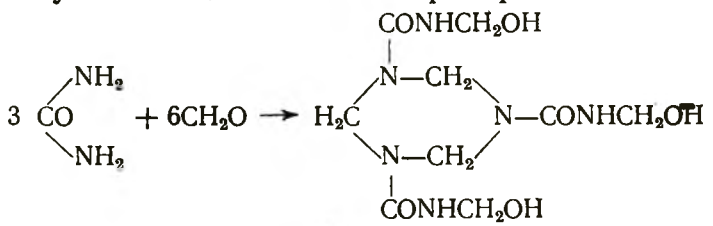
при избытке же формальдегида—диметилолмочевину:



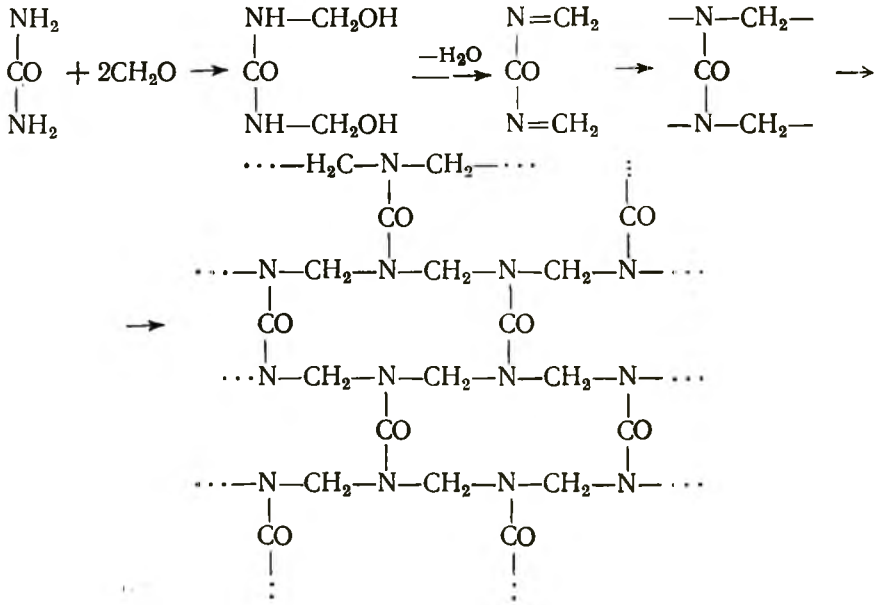
В кислой среде из мочевины и формальдегида образуется белый аморфный нерастворимый осадок, для которого предполагают две структуры:



При конденсации мочевины с формальдегидом в присутствии NH_4OH получается циклический тример:



Для объяснения дальнейшей конденсации этих простых продуктов в высокомолекулярные полимеры предложено несколько механизмов или схем. Вероятнее всего процесс идет по следующим стадиям: 1) образование диметилолмочевины, 2) переход ее после дегидратации в диметиленмочевину, 3) поликонденсация диметиленмочевины в трехмерный полимер:



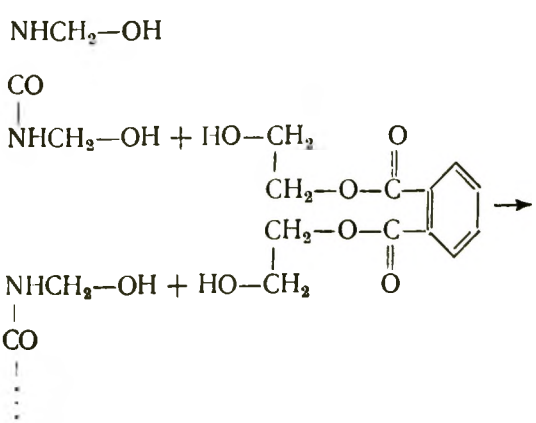
При осторожной конденсации мочевины с формальдегидом образуются бесцветные и прозрачные, как хрусталь, смолы (*органическое стекло, поллопазы*). Первые образцы органического стекла набухали от влаги воздуха и становились хрупкими. Было найдено, что эти нежелательные свойства исчезают, если с формальдегидом конденсировать смесь мочевины с тиомочевиной. Хрупкость смолы можно значительно снизить при конденсации введением 30—40% целлюлозы. Прозрачность при этом теряется, но зато при добавлении различных красителей и наполнителей получаются прекрасные термопластические материалы, формующиеся в желаемые предметы. Процесс получения таких смол довольно прост: конденсируют в воде 2 *г-мол* $CO(NH_2)_2$ с 3 *г-мол* CH_2O в присутствии NH_4OH, пиридина или уротропина. Полученный сироп смешивают с целлюлозой или другими наполнителями, добавляют красители и формуют при нагревании. Формующиеся порошки такого типа известны под названием *альдур, пласкон*. В последнее время мочевино-формальдегидные смолы начали модифицировать путем конденсации мочевины с формальдегидом в присутствии ацеталей одноатомных или многоатомных спиртов или с глифталями.

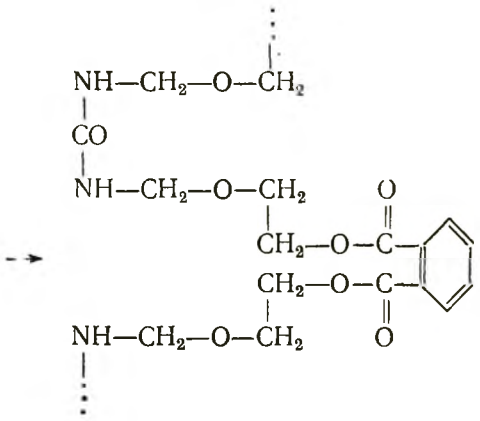
Реакции мочевины с формальдегидом и спиртами можно представить следующими схемами:

$$CH_2O + 2ROH \rightarrow ROCH_2OR + H_2O$$

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array} + 2ROCH_2OR \rightarrow \begin{array}{l} NHCH_2OR \\ | \\ CO \\ | \\ NHCH_2OR \end{array} + 2ROH$$

Дальнейшая конденсация с выделением молекул спирта приводит к образованию сетчатых молекул. В случае конденсации мочевины и формальдегида с глифталями получаемые продукты очень разнообразны по структуре. Вероятно, первые стадии конденсаций происходят по схеме:





Такие модифицированные смолы применяются в настоящее время для производства лаков, красок и иных пленочных покрытий, так как они хорошо растворимы в маслах, спирте и других органических растворителях. Некоторые из этих смол растворимы и в масле и в воде.

4. Получение синтетических волокон

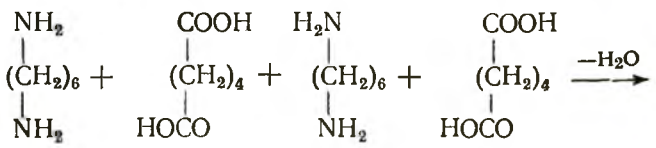
При конденсации аминов с органическими карбоновыми кислотами образуются соединения с пептидной связью [58]:

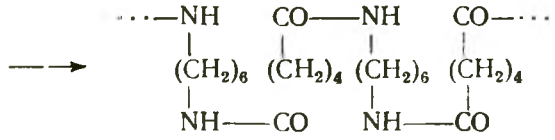
$$RCOOH + H_2NR' \rightarrow RCONHR' + H_2O$$

Пептидная связь играет особую роль в полипептидах и белковых веществах. На свойстве многоосновных кислот реагировать с диаминами и образовывать высокомолекулярные цепные полимеры с пептидными связями основано получение полиамидной смолы *найлона*, успешно конкурирующего с натуральным и искусственным шелком.

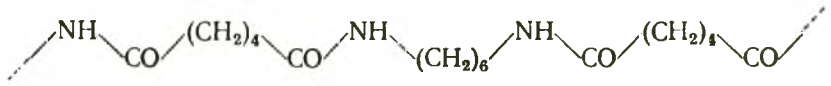
Исследования в области поликонденсации привели к получению полиамидов с CO—NH-связями (пептидными связями). Было установлено, что при конденсации триметиленгликольгексадекадикарбоновой кислоты с ε-аминокапроновой кислотой в атмосфере азота образуется твердый, прочный, довольно прозрачный, а в тонком слое гибкий полимер; при 40—50° из него можно вытягивать достаточно прочные нити.

Проблема получения полиамидного волокна была разрешена после детального изучения поликонденсации α,ω-диаминов с разнообразными двухосновными карбоновыми кислотами. Лучшие результаты получились при поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой. Реакция протекает по следующей схеме:



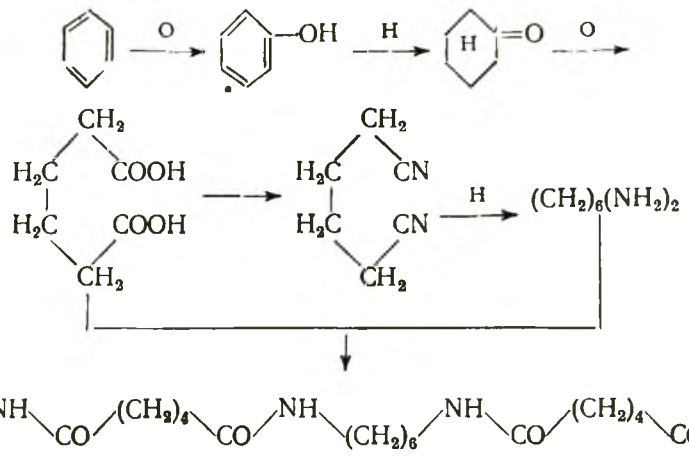


Такие молекулы содержат многократные пептидные связи



и в этом отношении аналогичны натуральному волокну, например шелку или шерсти (найлон иначе называли «66» по числу атомов углерода в амине и кислоте).

В настоящее время найлон получают в больших количествах. Самым замечательным в этом сложном процессе является то, что исходным материалом может служить лишь один бензол. Отдельные стадии процесса ясны из схемы:

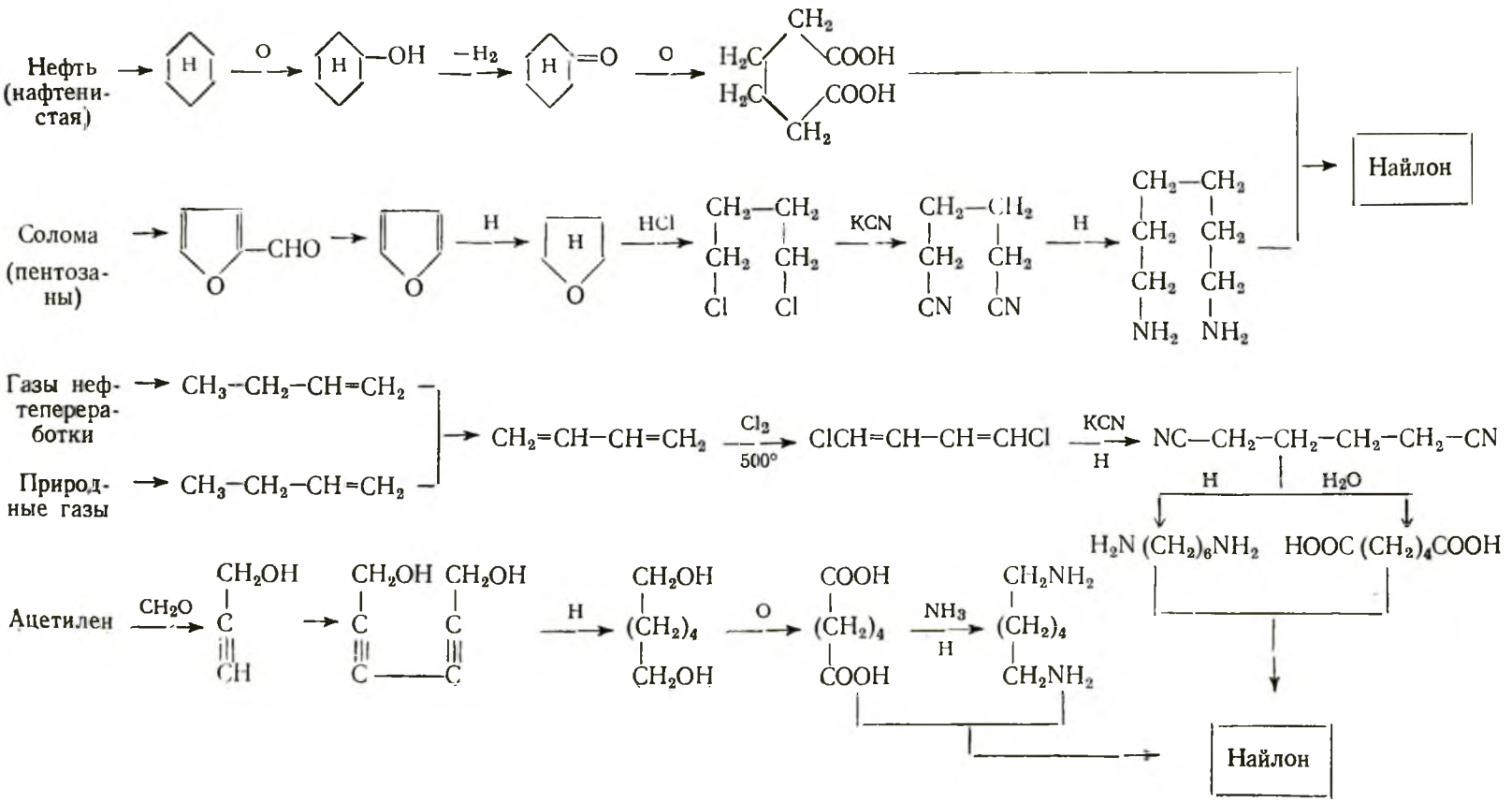


В настоящее время разработаны и другие пути синтеза найлона, приведенные в следующей общей схеме. Из этих методов особо интересен и перспективен путь получения из ацетилена (см. схемы на стр. 504).

В технологии получения найлона особенное внимание обращают на чистоту исходных материалов и на точное соотношение обоих компонентов (1 : 1). Так как диамин хранить очень трудно, то его переводят в аммониевую соль адипиновой кислоты, из которой нагреванием в атмосфере азота при 200° получают полиамид с молекулярным весом 2400—5000. Последний превращают в полимер с молекулярным весом 15 000—25 000 нагреванием при 200 *am*. Все стадии полимеризации необходимо вести при полном отсутствии воздуха.

При непрерывном заводском производстве найлона куски полимера расплавляют (т. пл. 263°) и продавливанием через фильеры получают нити нужной толщины.

СХЕМЫ СИНТЕЗА НАЙЛОНА



При растяжении на холоду нити удлиняются в 4 раза, причем вследствие растяжения происходит ориентация молекул. Рентгенограммы показывают, что нити из растянутого найлона близки к нитям натурального шелка, по прочности же и тонкости нити найлон превосходит натуральный шелк, что видно из данных, приведенных в табл. 50.

ТАБЛИЦА 50

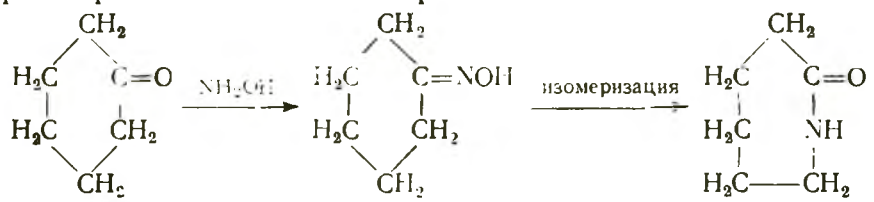
Волокна	Диаметр нити, *мк*	Удельная прочность нити, денье		Адсорбция H_2O, %
		сухой	влажной	
Найлон	1,14	5,0	4,5	3,5
Шелк натуральный	1,30	4,6	3,9	11,0
» вискозный	1,52	1,8	0,9	12,0
» ацетатный	1,30	1,5	1,0	6,5

Найлон применяется также для получения изоляционных материалов и для других целей.

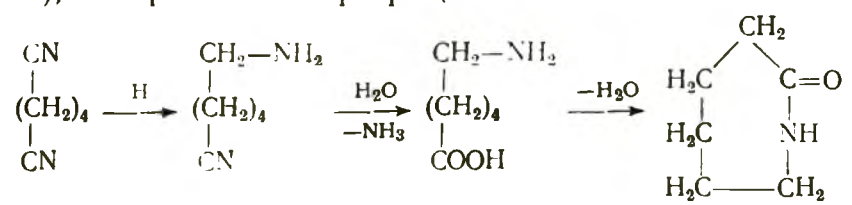
Химическая стойкость найлона не очень высока. Так, он относительно мало стоек по отношению к многим минеральным кислотам и сильным окислителям, но инертен к щелочам, жирным и ароматическим углеводородам, спиртам, кетонам и сероуглероду. При кипячении с 5% раствором HCl он становится хрупким и затем рассыпается.

Кроме найлона, известны и другие синтетические полиамидные волокна, например *капрон*, *энант*.

Капрон представляет собой полимер капролактама. Для получения его бензол или фенол сперва превращают в циклогексанон, последний переводят в оксим, который при нагревании изомеризуется с расширением кольца в капролактам:



Исходный капролактам можно также получать частичным восстановлением динитрила адипиновой кислоты в аминонитрил (выход 80—85%), который затем превращается в лактам:



Капролактам можно получать из ацетилена (стр. 747). Аналогично найлону расплавленную капроновую крошку прядут при 230—235°

протягиванием через фильеры с растяжением на 400—450% и круткой волокон. Капроновая смола более устойчива, чем найлоновая, к действию температуры и проще в прядении. Однако капрон (перлон) обладает недостатком—при полимеризации всегда получается 10—12% мономера из-за равновесия мономер⇄полимер. Поэтому в капроновом волокне имеется около 3,5% низкомолекулярных соединений, которые затем удаляют из нитей специальной обработкой горячей водой.

Разработаны и *полиуретановые пластики*, которые по качеству приравниваются к найлону, а по некоторым показателям превосходят его. Их можно получать из гексаметилендиизоцианата с бутандиолом-1,4 и применять для изготовления щетины, искусственной кожи, проклейки бумаги и т. д.

Из других синтетических волокон необходимо отметить *казеиновые пластики*, получаемые конденсацией казеина с формальдегидом. Их выпускали под названием сначала *криноид*, а затем *милькстон* или *галалит*.

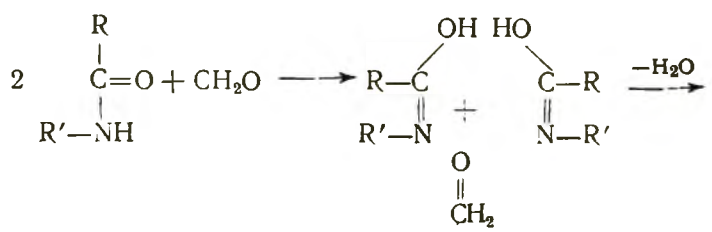
Для получения галалита казеин сперва нагревают с глицерином или трикрезилфосфатом, а затем обрабатывают 4% формалином при комнатной температуре, в результате чего он превращается в совершенно твердую массу. По этому принципу был получен превосходный заменитель войлока, очень похожий на шерсть, но менее эластичный. Казеиновые пластики, полученные с добавками этиленгликоля или глицерина, используются для изготовления пуговиц, пряжек и т. д. В настоящее время аналогичным путем готовят протеиновые пластики из формалина и зеина.

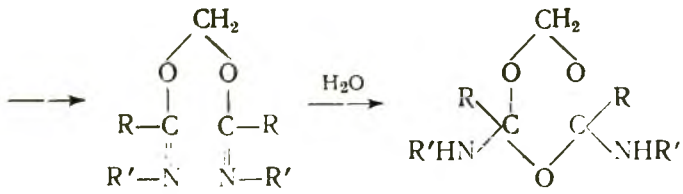
Механизм этого сложного процесса еще мало изучен. Вероятно, сперва формалин подвергается конденсационной полимеризации с NH_2-группами α-аминокислот, затем выделяется вода с образованием $CH_2{=}N$-групп, которые аддитивно полимеризуются:

$$CH_2O + H_2NCH_2COOH \longrightarrow HOCH_2NHCH_2COOH \xrightarrow{-H_2O} CH_2{=}NCH_2COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[-CH_2-N(CH_2COOH)- \right]_n$$

Рентгеноскопическое исследование казеинового волокна показывает, что оно состоит из длинных нитей, содержащих повторяющиеся структурные единицы $-CO-CH_2-NH-$ и шестичленные кольца, пространственно одинаковые с триоксиметиленом. Образование их можно представить следующим образом:





Орлон (нитрон) представляет собой полимер акрилонитрила, получающегося каталитически из ацетилена и синильной кислоты:

$$CH{\equiv}CH + HCN \rightarrow CH_2{=}CH{-}CN$$

Акрилонитрил дешев и доступен, поэтому орлоновое волокно (нитрон) быстро получило широкое применение. Формирование волокна ведут в диметилформамиде или в глицериновой ванне.

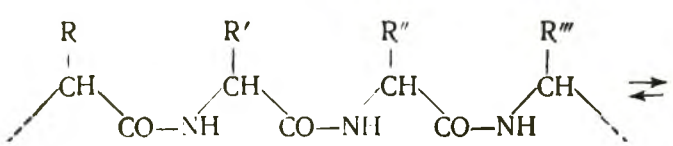
Терилен—продукт конденсации терефталевой кислоты с этиленом или тетраметиленгликолем. Терефталевую кислоту получают каталитическим окислением *п*-ксилола или через хлорметилирование толуола. Технология получения терилена примерно такая же, как для найлона или капрона.

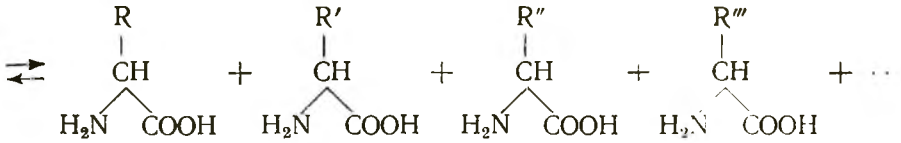
5. Ресинтез белков

Процессы гидролиза белков и углеводов протекают под действием кислот или ферментов достаточно легко.

Все биохимические процессы проходят в разбавленных водных растворах. Наиболее концентрированные растворы содержат лишь 7—9% белков (плазма крови). Известно, что протеолитические ферменты, ускоряющие гидролиз белков до дикетопиперазинов и даже свободных α-аминокислот, могут проводить процесс в обратном направлении.

Однако катализаторы, способные проводить ресинтез белков из α-аминокислот или дикетопиперазинов вне организма, до сих пор не открыты. В этом направлении проводились работы, из которых интерес представляют исследования А. Я. Данилевского [59]. Он действием протеолитических ферментов вне клеток получил своеобразные продукты ресинтеза—не растворимые в воде *пластеины*, которые не дают, однако, ни одной из характерных реакций на белки и природа которых до сих пор не установлена. Интерес в этом отношении представляют работы С. Е. Бреслера [60] с сотрудниками, которые осуществили обратный синтез белков, применив высокие давления порядка 5000—6000 *ат*. Эту стадию процесса С. Е. Бреслер назвал *ресинтезом белков*. Ему впервые удалось установить, что схематическая реакция





обратима. В качестве исходных веществ для ресинтеза белков были взяты различные гидролизаты белков, расщепленные протеолитическими ферментами на низкомолекулярные пептиды, состоящие лишь из 6—10 звеньев α-аминокислот (с мол. весом 700—1000). Процесс проводился с 1% раствором ферментов—пепсина, трипсина—в буферных растворах. В качестве буферов лучшие результаты показали фосфорная кислота и углекислый натрий. Стабилизаторами служили 20% растворы глюкозы. Таким путем при 37° и сверхвысоких давлениях из триаланина был получен полипептид из 12—15 остатков аланина, из гидролизатов желатины и альбумина были снова ресинтезированы желатина и альбумин. Эти работы представляют значительный теоретический интерес [61], хотя результаты их и оспариваются.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Sabatier, M. Mailhe, Bull. Soc. chim. France, (**4**), 107, 431, 524 (1907).
2. J. Senderens, Ann., **VIII**, 25, 449 (1912).
3. А. Н. Реформатский, ЖРФХО, **15**, 518 (1883).
4. Г. Д. Любарский, ЖРФХО, **32**, 140 (1900).
5. Я. М. Слободин, ЖОХ, **8**, 241 (1938).
6. А. И. Захарова, Ученые записки ЛГУ, **2**, 162 (1936).
7. Ю. С. Залькинд, Е. Ф. Зеберг, ЖОХ, **10**, 1796 (1940).
8. V. Grignard. R. Escourrou, C. r., **176**, 1860 (1932).
9. Ch. Friedel, R. Silva, Ber., **6**, 267 (1873).
10. M. Tiffeneau, C. r., **143**, 687 (1906).
11. Ю. С. Залькинд и др., Труды ЛТИ (1938).
12. Н. Д. Зелинский, Ber., **34**, 3251 (1901).
13. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, 1956, стр. 368.
14. И. И. Остромысленский, ЖРФХО, **47**, 1472 (1915).
15. Е. А. Шилов, ЖПХ, **VIII**, 93 (1935).
16. M. Guerbet, C. r., **128**, 511 (1899); **135**, 171 (1902).
17. А. Е. Фаворский, ЖРФХО, **38**, 74 (1906).
18. С. Н. Ушаков, Пластические массы, ЛОНТИ (1933).
19. E. Graeber, D. Cryder, Ind. Eng. Chem., **27**, 828 (1935).
20. H. Jahn, Ber., **13**, 2107 (1880).
21. Squibb, J. Am. Chem. Soc., **17**, 187 (1895).
22. П. Сабатье, Катализ в органической химии, НХТИ, 1932.
23. И. Г. Лакомкин, ЖПХ, **3**, 555 (1930).
24. O. Neunhofer, P Paschke, Ber., **72**, 319 (1939).
25. Э. М. Бамдас, М. М. Шемякин, ЖОХ, **18**, 324, 629 (1948).
26. Н. А. Меншуткин, J. prakt. Chem., **24**, 49 (1881); **25**, 193 (1882); **30**, 2783 (1887).
27. А. Н. Акопян, Р. С. Гюли-Кевхян, ЖОХ, **17**, 1533 (1947).
28. P Sabatier, M. Mailhe, Ann., **20**, 289 (1910).
29. J. Roberts, H. Urey, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2391 (1938).
30. B. Helferich, J. Hauser, Ber., **57**, 795 (1924).

31. И. П. Цукерваник, ЖОХ, **7**, 628 (1937); **10**, 2073 (1940); **14**, 236 (1944); **15**, 655 (1945); **17**, 2240 (1947).
32. И. П. Цукерваник, ЖОХ, **20**, 458 (1950).
33. И. П. Цукерваник, Н. Г. Сидоров, ЖОХ, **8**, 1899 (1938).
34. И. П. Лабунский, ДАН СССР, **80**, 369 (1951).
35. А. М. Пастюков, ЖРФХО, **35**, 824 (1903); **36**, 881 (1904); **40**, 1376 (1908).
36. O. Zeidler, Ber., **7**, 1180 (1874).
37. Д. Фрир, Химия инсектисидов и фунгисидов, ИЛ, 1948, стр. 121.
38. G. Blanc, Bull. Soc. chim. France, (3), **19**, 699 (1898); (4), **33**, 313 (1923).
39. П. П. Шорыгин, А. А. Симановская, А. В. Богданова, ЖОХ, **8**, 975 (1938).
40. И. С. Иоффе, ЖОХ, **17**, 1211 (1947).
41. W. Perkin, J. Chem. Soc., **31**, 388 (1877); Органические реакции, ИЛ, 1948, Сб. 1, стр. 267.
42. R. Kuhn, Naturwiss., **20**, 618 (1932).
43. F Erlenmeyer, Ann., **307**, 138 (1899); **316**, 145 (1901).
44. А. Е. Чичибабин, ЖРФХО, **47**, 703 (1915); **54**, 611 (1922—1923).
45. Ю. К. Юрьев, Ученые записки МГУ, **79**, 1 (1945).
46. К. Эллис, Химия синтетических смол, т. 1, ГОНТИ, 1938; Очерки по общей химической технологии, Госхимиздат, 1947, стр. 498.
47. С. Н. Дроздов, О. М. Чернцов, ЖОХ, **4**, 969 (1934).
48. L. Peters, Ind. Eng. Chem., **40**, 2046 (1948).
49. J. Guillet, R. Norrish, Nature, **173**, 625 (1954).
50. L. Backeland, Ind. Eng. Chem., **1**, 149, 545 (1909); **3**, 478, 518, 932 (1911); **4**, 739 (1912); ам. пат. 942849 (1909).
51. К. Эллис, Химия синтетических смол, т. I, ГОНТИ, 1938, стр. 414.
52. И. П. Лосев, Г. С. Петров, Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951.
53. А. Я. Дринберг, Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1957.
54. F Granger, Ind. Eng. Chem., **24**, 442 (1932); **29**, 860, 1127, 1305 (1937).
55. Г. С. Петров, Труды химического института им. Л. Я. Карпова, **4**, 136 (1925).
56. А. И. Бродский, Пластические массы, **1**, 46 (1931).
57. T. Hodgins, A. Hoverly, Ind. Eng. Chem., **30**, 1027 (1938).
58. Г Хопфф, А. Мюллер, Ф. Венгер, Полиамиды, Госхимиздат, 1958.
59. А. Я. Данилевский, Органопластические силы организма, 1866; А. В. Благовещенский, Ферменты, Изд. АН СССР, 1940.
60. С. Е. Бреслер, Биохимия, **XII**, вып. 5 (1947); С. Е. Бреслер, Г. В. Самсонов, Н. А. Селезнев, Биохимия, **XIV**, вып. 6 (1949).
61. С. Е. Бреслер, Некоторые соображения о биосинтезе белка, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, 1950.

Глава IX

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРАТАЦИЯ. ГИДРОЛИЗ И АЛКОГОЛИЗ

ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

Многие органические соединения в результате взаимодействия с водой или спиртами способны образовывать разнообразные новые вещества. В соответствии с этим многочисленные процессы такого рода удобно классифицировать следующим образом.

А. Гидратация, или присоединение воды к органическим соединениям (в первую очередь, к этиленовым, ацетиленовым, диеновым углеводородам, окисям и т. д.).

Б. Гидролиз органических соединений водой:

1) без распада молекул (обмен различных функциональных групп на гидроксил);

2) с распадом молекул (истинный гидролиз).

В. Алкоголиз—аналогичное гидролизу обменное разложение действием спиртов.

А. ГИДРАТАЦИЯ

1. Гидратация олефиновых углеводородов

Присоединение воды к олефиновым углеводородам протекает чаще всего по правилу Марковникова. Этилен при этом превращается в этиловый спирт, а все гомологи, в зависимости от их структуры,—главным образом во вторичные или третичные спирты:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$$
$$RCH{=}CH_2 + H_2O \rightarrow RCHOHCH_3$$
$$RCH{=}CHR + H_2O \rightarrow RCHOHCH_2R$$
$$R_2C{=}CH_2 + H_2O \rightarrow R_2COHCH_3$$
$$R_2C{=}CHR + H_2O \rightarrow R_2COHCH_2R \text{ и т. д.}$$

Таким образом, однозамещенные или симметричные двузамещенные олефины образуют преимущественно вторичные спирты, а несимметричные дву-. трех- и четырехзамещенные олефины—третичные спирты. Эти процессы лежат в основе технического получения спиртов из олефинов. В зависимости от условий реакции и применяемых катализаторов различают кислотную и прямую гидратацию.

Первая проводится в гомогенной среде под действием минеральных кислот, вторая—чаще всего в гетерогенной в присутствии твердых катализаторов.

Еще в конце XVIII в. было найдено, что при пропускании «маслородного газа» (этилена) в концентрированную серную кислоту образуется какое-то вещество, разлагающееся водой с образованием спирта. Вскоре было установлено, что серная кислота при этом регенерируется, т. е. является катализатором, и что процесс протекает через промежуточное образование этилсерной кислоты:

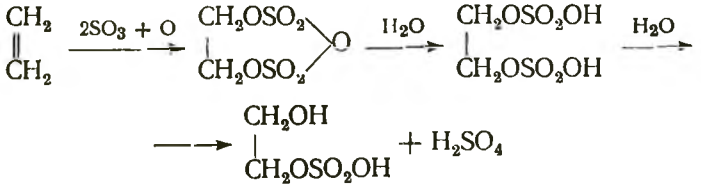
$$C_2H_4 + HOSO_2OH \longrightarrow C_2H_5OSO_2OH$$

$$C_2H_5OSO_2OH + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + HOSO_2OH$$

Эти исследования проводились главным образом Г Геннелем [1]. Интересно отметить, что Г Геннель пришел к заключению, что этилсерная кислота является необходимым промежуточным продуктом образования эфира (или спирта).

А. М. Бутлеров и В. Горяйнов [2], изучавшие взаимодействие серной кислоты с этиленом и продукты, получаемые при этом, предсказали технические возможности этой реакции. Они писали: «Удобное и быстрое поглощение этилена концентрированной серной кислотой при температуре около 100° составляет факт, обещающий со временем приобрести практическое значение; если бы удалось открыть дешевый способ приготовления этилена, то он составил бы материал для добывания спирта».

Способ гидратации был предложен для получения этилового спирта, но он давал мало удовлетворительные выходы. Одной из причин оказалась медленная поглощаемость этилена серной кислотой, поэтому надо было повысить концентрацию последней и температуру реакции. Однако в обоих случаях это мало влияло на увеличение выхода спирта, особенно при повышении температуры, так как H_2SO_4 при 100—120° обугливает часть этилена, при этом сама кислота восстанавливается до SO_2 и дает побочные продукты реакций, например:



Новые исследования показали, что процессу гидратации этилена способствуют: 1) низкие температуры, 2) повышение давления, 3) присутствие специфических катализаторов для увеличения абсорбции этилена серной кислотой. Установлено, что реакцию ускоряют соединения закисной меди и другие низшие окислы и соли металлов с переменной валентностью, сульфат серебра, кремнезем, ванадиевая, вольфрамовая, молибденовая или урановые кислоты. От-

мечено также, что наиболее медленно и трудно поглощаются первые порции этилена, после чего процесс ускоряется, так как образующаяся этилсерная кислота действует аутокаталитически.

Из добавок наиболее эффективным является Ag_2SO_4 (1%), который позволяет проводить процесс не при 100—120° а при 20—40°

В. Гутыря, М. Далин и Р. Шендеров [3], всесторонне исследовавшие процесс сернокислотной гидратации этилена, нашли, что при обработке почти чистого этилена 98% H_2SO_4 при 60° и 10 *ат* получается конденсат состава (в вес. %):

Этилсерная кислота	62
Серная кислота	31,5
Диэтилсульфат	2,8
Вода	0,5
Полимеры и примеси	3,2

Полученный после гидролиза этого конденсата «спирт» имеет следующий состав (в вес. %):

Этиловый спирт	85,0
Диэтиловый эфир	3,5
Ацетальдегид	0,5
Ацетон	1,0
Изопропиловый спирт	1,3
Вода	3,4

М. Далин и В. Гутыря [4] указывают, что для гидратации этилена лучше всего брать 95—98% H_2SO_4, так как 100% кислота обугливает часть этилена и образует повышенные количества диэтилсульфата, более же разбавленная кислота резко снижает скорость и величину абсорбции этилена. Концентрацию серной кислоты можно, однако, понижать, если процесс вести при повышенных давлениях. Это особенно важно и потому, что под давлением до 20 *ат* можно использовать газ с относительно небольшой концентрацией этилена.

С помощью кислотной гидратации можно превращать в спирты и гомологи этилена. Это было впервые отмечено А. М. Бутлеровым (1867 г); который действием H_2SO_4 на изобутилен получил триметилкарбинол. Позднейшие его работы [5] показали, что реакционная способность олефинов возрастает с повышением молекулярного веса, причем одновременно увеличивается склонность и к полимеризации, и к образованию алкилсерных кислот. Так как скорость полимеризации возрастает с повышением температуры, при получении спиртов насыщение серной кислоты бутиленом и высшими олефинами ведут при минус 10—0° Каждый из олефинов поглощается серной кислотой определенной концентрации, которую надо снижать по мере увеличения длины цепи олефина. Так, например:

изо-C_4H_8	поглощается	60%-ной H_2SO_4
н-C_4H_8	»	80%-ной H_2SO_4
C_3H_6	»	87%-ной H_2SO_4
C_2H_4	»	100%-ной H_2SO_4

Выходы алкилсерных кислот, а из них спиртов максимальны для амиленов и гексиленов, высшие же олефины в этих условиях полимеризуются. При разложении алкилсерных кислот необходимо применять избыток водяного пара, так как в противном случае в качестве побочного продукта получается соответствующий простой эфир:

$$ROSO_2OH + H_2O \rightarrow ROH + H_2SO_4$$
$$ROSO_2OH + ROH \rightarrow R_2O + H_2SO_4$$

Газы парофазного крекинга, содержащие до 50% олефинов, являются прекрасным сырьем для переработки их в спирты сернокислотным методом, что применяется в промышленности.

До недавнего времени единственным источником получения высших спиртов были сивушные масла. Их применение, однако, было сильно ограничено низкими выходами (0,5% от спирта-сырца). Метод гидратации олефинов позволил в больших количествах получать и спирты сивушного масла, что сильно способствует использованию их в технологии пластмасс и лаков.

При гидратации олефинов можно получать и простые эфиры. Этот метод применяется, в частности, для получения диизопропилового эфира:

$$CH_3CH=CH_2 + HOSO_2OH \rightarrow (CH_3)_2CHOSO_2OH$$
$$(CH_3)_2CHOSO_2OH + (CH_3)_2CHOH \rightarrow [(CH_3)_2CH]_2O + H_2SO_4$$

Образующуюся в первой стадии изопропилсерную кислоту подвергают гидролизу при 100° или нагревают с изопропиловым спиртом. Диизопропиловый эфир интересен тем, что имеет высокое октановое число, равное 105, и хотя из-за своей низкой теплотворной способности он как моторное топливо применяться не может, но добавки его к бензину в количестве 20—40% значительно повышают октановое число. Так, например, бензин с октановым числом, равным 74, после добавки 20% диизопропилового эфира имеет октановое число, равное 101. Это явилось стимулом для изучения пригодности и других эфиров. Было установлено, что многие из них действительно сильно повышают октановое число бензинов. Особенно хорошие результаты показали добавки 25% метил-*трет*-бутилового, этил-*трет*-бутилового, изопропилбутилового и этил-*трет*-амилового эфиров, повышающих октановое число с 74 соответственно до 111, 115, 112 и 112.

При сернокислотной гидратации олефинов в качестве побочных продуктов образуются и полимеры, которые также могут быть использованы как добавки к бензину.

Возможность превращения олефинов, начиная с пропилена, в кетоны описывается в патентной литературе. Так, например, смесь пропилена с 10—20 *г-мол* водяного пара при 300—425° и давлении 0,7—1,7 *ат* при пропускании над контактами из алюминия, меди, тория и хрома (50 : 50 : 5 : 5) образует ацетон. Механизм этого процесса неясен.

Кислотный метод гидратации олефинов имеет ряд существенных недостатков, главными из которых являются: большой расход серной кислоты, трудности ее регенерации, явления коррозии и связанный с нею вопрос материала для аппаратуры, многостадийность процесса, побочные реакции. Несравненно более заманчив путь прямой гидратации водой по общей схеме:

$$C_nH_{2n} + H_2O \rightarrow C_nH_{2n+1}OH$$

Это уже давно привлекало внимание исследователей. Однако несмотря на то, что дегидратация спиртов в олефины протекает со значительной легкостью, обратная ей реакция долгое время не могла быть осуществлена. Этому вопросу и особенно прямой гидратации этилена в этиловый спирт посвящена обширная литература. Из большого числа термодинамических расчетов наиболее точными являются новейшие данные А. А. Введенского и Л. Ф. Фельдмана [6]. Вычисленные ими теоретические величины конверсии этилена в этанол при разных температурах и давлениях приведены графически на рис. 55. Из рисунка видно, что выход этилового спирта растет с повышением давления и понижением температуры. Этот процесс может идти хорошо лишь в присутствии соответствующих низкотемпературных катализаторов.

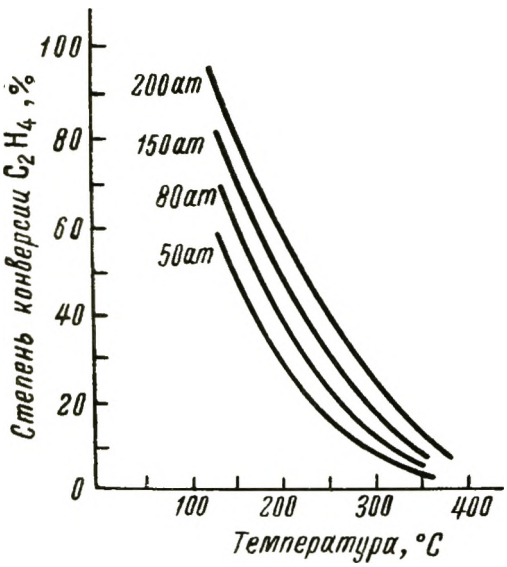


Рис. 55. Зависимость степени конверсии этилена в спирт от температуры и давления.

Термодинамические расчеты прямой гидратации различных олефинов провел А. В. Фрост [7]. Полученные им равновесные данные для парофазной гидратации приведены в табл. 51.

Приведенные в таблице данные показывают, что степень конверсии олефина в спирт снижается с увеличением числа углеродных атомов в молекуле исходного олефина. Большое значение имеет строение последнего—степень конверсии увеличивается с разветвленностью цепи у C=C-углеродных атомов:

$$R_3C > R_2CH > RCH_2$$

Катализаторов для прямой гидратации олефинов и особенно этилена предложено огромное число, но большинство из них малоактивно.

ТАБЛИЦА 51

Олефины	Спирты	H°_{298}, кал/г-мол	Z°_{298}, кал·г-мол	K_{300}
Этилен	Этиловый	—10976	—1929	$2{,}97\cdot10^{-3}$
Пропилен	Изопропиловый	—12909	—2268	$1{,}02\cdot10^{-3}$
	Пропиловый	—9309	+530	$1{,}55\cdot10^{-4}$
Изобутилен	*трет*-Бутиловый	—16337	—5125	$6{,}92\cdot10^{-3}$
н-Бутилен	*н*-Бутиловый	—10380	—307	$2{,}57\cdot10^{-4}$
2-Метилбутен-2	*трет*-Амиловый	—16320	—4120	$1{,}29\cdot10^{-4}$
Пентен-1	*н*-Амиловый	—10620	—1406	$9{,}44\cdot10^{-6}$
Гексен-1	*н*-Гексиловый	—11180	+170	$4{,}46\cdot10^{-6}$
Гептен-1	*н*-Гептиловый	—11617	+537	$1{,}46\cdot10^{-5}$

При проведении гидратации без катализатора смесь $C_2H_4+H_2O$ при 150° и 190 *ат* через 17 час. дала лишь 0,00011 *г-мол* C_2H_5OH. Этому важному вопросу посвящена обширная литература, причем катализаторами являются: ThO_2, Al_2O_3, H_3PO_4, C, Al + W. W_2O_5.

По-видимому, одним из лучших катализаторов является фосфорная кислота или фосфаты некоторых металлов, осажденные на носителях и работающие при давлениях не ниже 100 *ат* и при температуре 300—350° Таким катализатором, например, является смесь фосфорной и вольфрамовой кислот на силикагеле [8]. В последнее время рекомендована смесь безводных HF и BF_3. Вероятно, реакция идет через промежуточное образование фторидов, которые затем гидролизуются:

$$CH_2{=}CH_2 + HF \longrightarrow CH_3CH_2F$$

$$CH_3CH_2F + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + HF$$

Практически при гидратации гомологов этилена образуются главным образом вторичные или третичные спирты.

В последнее время К. Циглер, Ф. Крупп и К. Цозель [9] разработали метод получения из этилена спиртов различного строения в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ при нормальном давлении по общей схеме:

$$n CH_2{=}CH_2 + (C_2H_5)al \longrightarrow [H(CH_2CH_2)_{n+1}]al$$

$$[H(CH_2CH_2)_{n+1}]\,al + {}^1/_2O_2 \longrightarrow [H(CH_2CH_2)_{n+1}]O\,al$$

$$[H(CH_2CH_2)_{n+1}]O\,al + H_2O \longrightarrow [H(CH_2CH_2)_{n+1}]OH + alOH$$

где $al = {}^1/_3\,Al$; $alOH = {}^1/_3Al(OH)_3$.

Сперва этилен в присутствии триэтилалюминия полимеризуется с образованием триалкилалюминия с цепями произвольной длины, лимитируемыми условиями опыта; затем проводят окисление рассчитанным количеством воздуха, после чего гидролизуют. Таким путем получаются первичные спирты до додецилового. Кислород воздуха, необходимый для окисления триалкилалюминия в триалкоксиалюминий, затрачивается количественно. Побочным продуктом

этого процесса является чистый азот, который необходим для получения исходного триэтилалюминия.

Гидратации можно подвергать не только сами олефины, но и их производные. Например, при нагревании трихлорэтилена с 90% H_2SO_4 при 160—190° образуется с выходом 95—100% монохлоруксусная кислота:

$$ClCH{=}CCl_2 + HOSO_2OH \longrightarrow ClCH_2CCl_2OSO_2OH$$
$$ClCH_2CCl_2OSO_2OH + H_2O \longrightarrow ClCH_2CCl_2OH + H_2SO_4$$
$$ClCH_2CCl_2OH \longrightarrow ClCH_2COCl + HCl$$
$$ClCH_2COCl + H_2O \longrightarrow ClCH_2COOH + HCl$$

Такой способ проще и дешевле, чем прямое хлорирование уксусной кислоты, и имеет большое значение, например для синтеза индиго.

2. Гидратация ацетиленовых углеводородов

Гидратацией ацетилена или его гомологов получают ацетальдегид или соответствующие кетоны. В основе эти процессов лежит открытая М. Г Кучеровым (1881 г.) [10] реакция гидратации ацетилена в ацетальдегид в присутствии H_2SO_4 с добавкой солей ртути. Хотя эта реакция известна давно и проводится в заводском масштабе, но механизм ее недостаточно изучен и в настоящее время. Она протекает в несколько стадий, возможно, по следующей схеме (правило Эльтекова) [11]:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[Hg]{H_2SO_4} CH_2{=}CHOH \longrightarrow CH_3{-}CHO$$

Можно также представить, что в качестве промежуточного соединения образуется алкенилсерная (I) кислота:

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + HOSO_2OH \longrightarrow \underset{\underset{I}{}}{\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHOSO_2OH \end{matrix}} \xrightarrow[-H_2SO_4]{H_2O} \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}$$

Происходящее при реакции Кучерова изменение состава солей ртути, выпадение металлической ртути, а также разная степень активности в этом процессе различных ртутных соединений доказывают, что ртуть участвует в реакции. Из отработанного ртутного катализатора было выделено кристаллическое соединение с т. пл. 113° общей формулы $C_2H_2HgCl_2$, вероятно, хлорвинилхлорная ртуть $ClHgCH{=}CHCl$.

При пропускании ацетилена через раствор азотнокислой ртути или сулемы были выделены белые осадки

$$\begin{matrix} O_3NHg \\ \diagdown \\ HgO{-}C{-}CHO \\ \diagup \\ HgO \end{matrix} \quad \text{и} \quad (ClHg)_3C{-}CHO$$

которые при гидролизе образуют ацетальдегид.

Из всех ртутных солей наибольшим каталитическим действием обладает сернокислая ртуть (HgO, растворенная в H_2SO_4), образующая с ацетиленом соединение типа тримеркуральдегида:

$$(SO_4Hg)_3C{-}CHO + 3H_2O \longrightarrow 3Hg\begin{matrix}SO_4\\OH\end{matrix} + CH_3CHO$$

Реакция Кучерова имеет огромное практическое значение, так как через синтетический ацетальдегид открылся новый путь к получению этилового спирта, уксусной кислоты, этилацетата, дивинила и др.

Заводское получение ацетальдегида гидратацией ацетилена осуществляется в различных странах.

Для гидратации ацетилена вместо серной кислоты можно брать и другие кислоты. Особый интерес представляет взаимодействие ацетилена с уксусной кислотой в присутствии солей ртути. В зависимости от соотношения компонентов получают или винилацетат, или этилидендиацетат:

$$CH{\equiv}CH + CH_3COOH \longrightarrow CH_2{=}CHOCOCH_3$$
$$CH{\equiv}CH + 2CH_3COOH \longrightarrow CH_3CH(OCOCH_3)_2$$

Оба продукта имеют большое техническое значение. Для получения винилацетата через катализатор (100 *г* ледяной CH_3COOH с 4—4,5 *г* ацетата ртути) при 40° быстро пропускают ацетилен. При небольшой скорости пропускания ацетилена реакция идет глубже и образуется много этилидендиацетата. Для получения только этилидендиацетата к ледяной уксусной кислоте прибавляют дымящую серную кислоту или уксусный ангидрид и окись ртути. Ацетилен должен быть совершенно сухим и чистым. Процесс идет при 30—40° в 3—4 раза быстрее, чем в случае получения ацетальдегида.

Получающийся в этом процессе винилацетат—жидкость приятного эфирного запаха с т. кип. 71°—легко полимеризуется в бесцветные и прозрачные полимеры поливинилацетата (*винилиты, мовилиты, гельва* и т. д.) Полимеризация идет при облучении, нагревании или в присутствии богатых кислородом катализаторов (озониды, перекиси, перхлораты и др.). Стекла из таких полимеров совершенно прозрачны, не желтеют и пропускают значительную часть ультрафиолетовых лучей; последнее имеет большое практическое значение. Применение поливинилацетатов очень разнообразно; из них готовят небьющееся стекло триплекс, каучукоподобные массы, различные имитации и др.

Этилидендиацетат—легкоплавкое твердое вещество с т. пл. 19° и т. кип. 169° при нагревании выше температуры кипения количественно разлагается на ацетальдегид и уксусный ангидрид:

$$CH_3CH(OCOCH_3)_2 \longrightarrow CH_3CHO + (CH_3CO)_2O$$

Эту реакцию лучше всего проводить в вакууме в присутствии $ZnCl_2$, $KHSO_4$, H_3PO_4. Уксусный ангидрид широко применим для получения ацетилцеллюлозы.

Применяя для гидратации ацетилена водную уксусную кислоту (с солями ртути), получают лишь ацетальдегид, так как винилацетат и этилидендиацетат легко гидролизуются:

$$CH_2{=}CHOCOCH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3CHO + CH_3COOH$$
$$CH_3CH(OCOCH_3)_2 \longrightarrow CH_3CHO + (CH_3CO)_2O\cdot$$

Отсюда понятно, почему для получения этих продуктов следует работать в безводной среде.

По реакции Кучерова можно гидратировать и гомологи ацетилена. Вследствие того, что присоединение элементов воды происходит по правилу Марковникова, в этих случаях получаются кетоны:

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O} RCOCH_3$$
$$RC{\equiv}CR' \xrightarrow{H_2O} RCOCH_2R' + RCH_2COR'$$

Изучением этих реакций занимался А. Е. Фаворский [12]. Он показал, что из монозамещенных ацетиленов получается лишь один изомер кетона, в случае же двузамещенных—всегда два изомера кетона, соотношение между которыми зависит от условий реакции и растворителя.

В настоящее время разработан новый простой метод гидратации гомологов ацетилена. Ацетиленовый углеводород растворяют в метаноле, уксусной кислоте или ацетоне, содержащих 40% H_2O, и к смеси прибавляют $HgSO_4$ и концентрированной H_2SO_4. После 2—3-часового кипячения гидратация протекает на 80—90%. Аналогичные результаты получены при пропускании ацетиленового углеводорода с водяным паром над H_3PO_4. Так же гидратируются и ароматические углеводороды с тройными связями: фенилацетилен при нагревании до 300° с водой, подкисленной серной кислотой, хорошо превращается в ацетофенон, а толан—в дезоксибензоин:

$$C_6H_5C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COCH_3$$
$$C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COCH_2C_6H_5$$

Методы гомогенной гидратации имеют ряд недостатков, из которых основные: вредность работы с ртутью (профессиональные ртутные отравления), сравнительно быстрая дезактивация катализатора, потери ртути при регенерации. Эти основные причины послужили стимулом для разработки процессов гидратации ацетилена в паровой фазе над нертутными катализаторами. В многочисленных патентах предлагались разнообразные твердые контакты, например активированный уголь с 1% соли ртути, асбест, пропитанный хроматами, ванадатами или молибдатами, фосфорная кислота с различными добавками и др.

Исследование гидратации ацетилена в паровой фазе над нертутными катализаторами провели А. Я. Якубович с сотрудниками [13]. В качестве катализатора они применяли активированный уголь, пропитанный фосфорной кислотой и активированный добавками фосфата меди или цинка. При 350° и соотношении ацетилен : вода от 1 : 10 до 1 : 20 образовывалось ~90% ацетальдегида при производительности катализатора 1—1,5 *г-мол* CH_3CHO на 1 *л* катализатора в час при непрерывной работе 100—150 час. Недостатком активированного угля является относительно быстрая дезактивация из-за выделения фосфорной кислоты с катализатора. Аналогичные катализаторы разработаны А. А. Сорокоумовым и Б. Н. Долговым, а также Ю. А. Гориным с сотрудниками.

Гидратацией ацетилена можно получить и ацетон. Предложены разнообразные катализаторы, среди которых преобладают окислы, гидроокиси и карбонаты Ca, Mg, Zn, Mn, Th, Cr, т. е. металлов, способных проводить кетонное расщепление кислот. Этому вопросу посвящено значительное число работ. Было установлено, например, что смесь $C_2H_2+H_2O_{пар}$ при соотношении 1 : 10 над Fe·MnO-катализатором при 440° образует за пропуск до 80% ацетона от теоретического (А. Е. Арбузов, Н. Д. Зелинский, 1933 г.). По расчетам при рециклах из 1 *т* ацетилена можно получить 890 *кг* ацетона. Катализатор $2ZnO \cdot V_2O_5$ или $2CdO \cdot V_2O_5$ при 450—470° дает из $C_2H_2+H_2O_{пар}$ 50—65% ацетона за пропуск (М. С. Платонов), но при этом катализатор быстро дезактивируется.

Механизм превращения ацетилена в ацетон изучен еще недостаточно, но суммарно он выражается схемой:

$$2CH{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O} CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

Весьма вероятно, что сперва происходит гидратация ацетилена в уксусный альдегид, который и подвергается дальнейшим превращениям:

$$2CH{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O} 2CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOC_2H_5$$

$$CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{H_2O} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

$$2CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

На реакциях, связанных с гидратацией ацетилена, основан и промышленный процесс получения *н*-бутилового спирта:

$$CH{\equiv}CH \longrightarrow CH_3CHO \longrightarrow CH_3CHOHCH_2CHO \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\longrightarrow CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow[Ni]{H} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

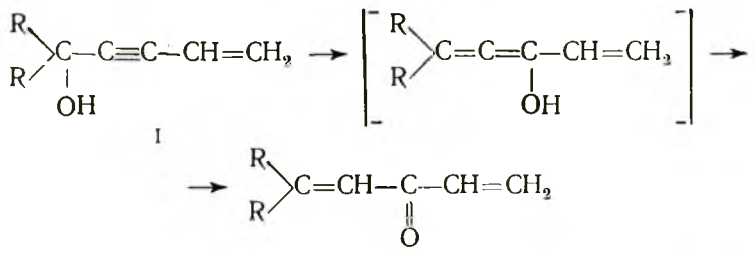
Подробнее о применениях ацетилена см. стр. 742.

Соответствующие кетоны можно получить из гомологов ацетилена, если пропускать смесь их с водяным паром над H_3PO_4 при

300°. Таким образом пентин, гексин и гептин были с хорошими выходами превращены в кетоны.

3. Превращения ениновых соединений

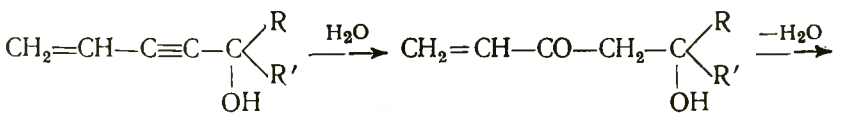
При исследовании спиртов ацетиленового ряда И. Н. Назаров [14] нашел, что винилэтинилкарбинолы (I) в метанольных растворах при нормальной температуре в присутствии солей ртути почти количественно изомеризуются в дивинилкетоны (II) по схеме:

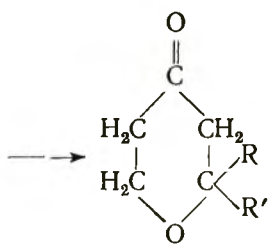


I

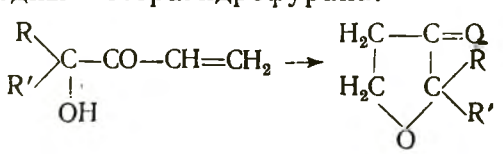
II

Дивинилкетоны — желтые жидкости слезоточивого действия — полимеризуются при хранении и склонны к различным реакциям присоединения. Особый интерес представляют реакции гидратации в условиях, предложенных М. Г. Кучеровым (нагревание с разбавленной H_2SO_4 в присутствии $HgSO_4$), приводящие к образованию тетрагидро-γ-пиронов с выходом до 70%. Последние можно получать и из винилэтинилкарбинолов по общей схеме:

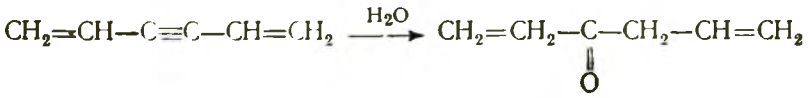




Скорость реакции гидратации понижается с увеличением молекулярного веса заместителей. Высшие гомологи дивинилкетонов гидратируются с трудом. Дивинилкетоны легко реагируют со спиртами, аммиаком, аминами, HCl, H_2S и т. д., образуя также шестичленные циклы производных тетрагидро-γ-пирана. Было установлено, что в этих же условиях непредельные α-кетоспирты легко циклизуются в производные тетрагидрофурана:

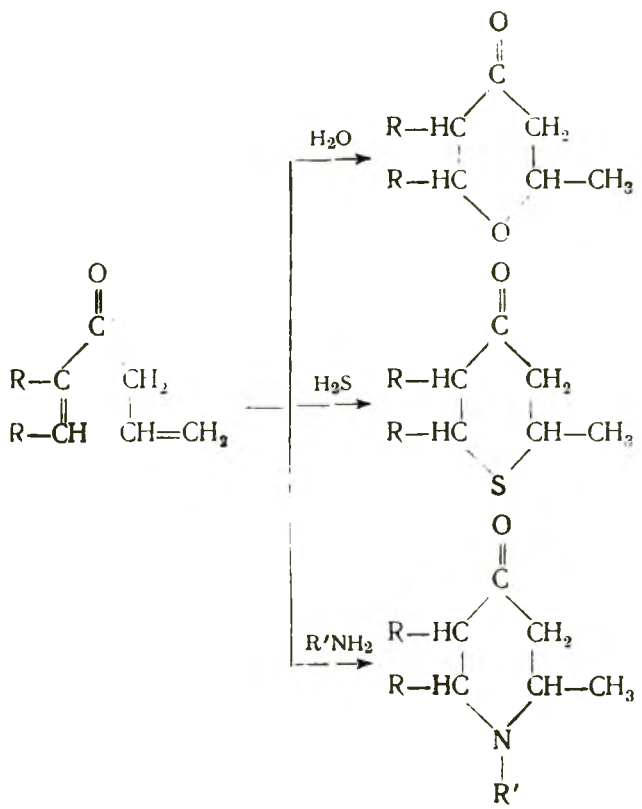


Не менее интересные циклизации были открыты И. Н. Назаровым [15] при гидратации дивинилацетиленов (диенинов). Диенины при этом почти количественно превращаются в диеноны (винилаллилкетоны) по схеме:

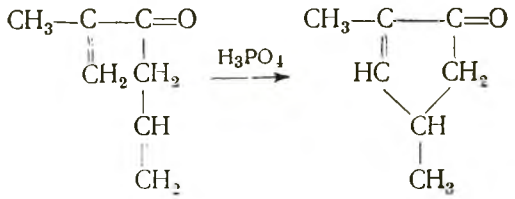


Введение заместителей R значительно изменяет скорость реакции. Наиболее трудно гидратируются симметрично двузамещенные диенины (например, RCH=CH—C≡C—CH—CHR), наиболее легко—несимметрично-α-двузамещенные (например, RCH=CR—C≡C—CH=CH_2), причем кислород всегда присоединяется к углероду, связанному непосредственно с винильной группой. При различных заместителях влияние оказывает не только положение, но и характер заместителя. Введение арильных и изоалкильных радикалов сильно тормозит реакцию гидратации (стерические препятствия).

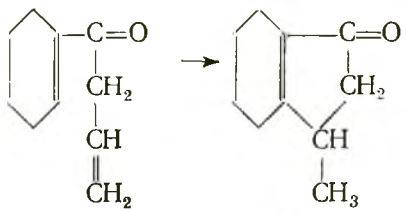
Получаемые гидратацией диеноны, ранее недоступные, являются исходными веществами для получения разнообразных шестичленных гетероциклов:



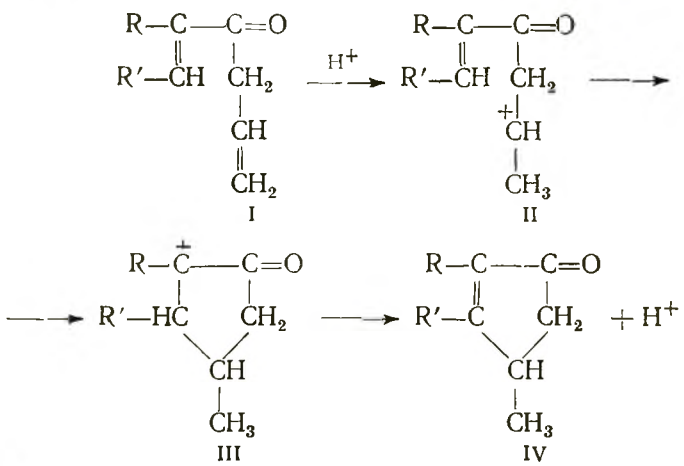
Под действием кислот (HCOOH, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) происходит превращение диенонов в соответствующие циклопентеноны:



Аналогичным образом превращаются алициклические диенины:



Разработанный И. Н. Назаровым метод представляет собой, таким образом, новый общий путь для получения пятичленных циклических соединений. Все эти реакции идут только в кислой среде. Доказано, что реакцию инициируют протоны (ионы водорода), и образуются при этом промежуточные соединения с ионом карбония по следующей общей схеме:



Первой стадией циклизации диенонов является присоединение протона к аллильному радикалу с образованием непредельного иона карбония (II), изомеризующегося в циклический ион (III), который далее превращается в производное циклопентенона (IV) с потерей протона. По аналогичному механизму протекает циклизация описанных выше диенонов и других соединений.

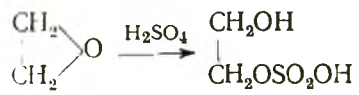
Вероятно, такие реакции играют важную роль при образовании пяти- и шестичленных кислородных гетероциклов в природе. Возможно также, что аналогичные процессы лежат в основе образования производных тиофена и пиррола.

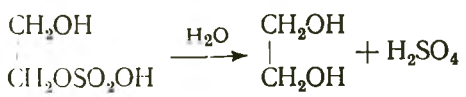
По такому же или близкому механизму, по-видимому, получается пятичленное кольцо при образовании циклопентанфенантренового скелета, характерного для стеринов и половых гормонов (стр. 753).

4. Гидратация окисей олефинов

Согласно данным А. П. Эльтекова [16], гидратация α-окисей с разрывом кольца облегчается введением заместителей. Так, α-окиси типа $R—\underset{|}{CH}—\underset{|}{CH_2}$ гидратируются водой лишь при 100° двузамещенные окиси реагируют при 70—80° а трех- и четырехзамещенные окиси—уже при обычной температуре с выделением тепла. Скорость реакции гидратации понижается с нарастанием числа атомов углерода в цикле. Гидратация облегчается в присутствии катализаторов—минеральных кислот.

Механизм присоединения воды к α-окисям подробно изучался многими авторами. П. В. Зимаков [17] считает, что при гидратации в сернокислой среде в качестве промежуточного вещества получается сульфат этиленгликоля, который далее гидролизуется водой:

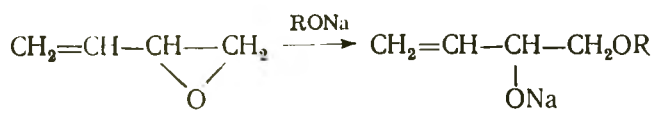


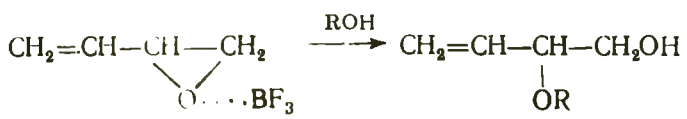


При больших концентрациях гликоля в растворе образуются и полигликоли:



Представляют интерес и исследования А. А. Петрова по алкоголизу [18]. Он показал, что α-окиси пропилена и изобутилена образуют со спиртами и фенолами в присутствии BF_3 или основных катализаторов соответствующие моноалкил(арил)эфиры гликолей. Такое направление реакции объясняется склонностью BF_3 деформировать связи в окисях:





Б. ГИДРОЛИЗ

I. ГИДРОЛИЗ БЕЗ РАСПАДА МОЛЕКУЛ
(обмен различных функциональных групп на гидроксил)

К реакциям гидролиза относятся все процессы, протекающие по общей схеме:

$$RX + H_2O \rightleftarrows ROH + HX$$

где X—любые атомы или группы, например Cl, Br, J, NH_2, CN и т. п.

Наиболее важными являются реакции обмена галогена на гидроксил, что осуществляется действием воды на моно- или полигалогенпроизводные некаталитическим или каталитическим путем. Реакцию замены галогена на гидроксил при действии воды или раствора щелочи иногда неправильно называют «омылением».

1. Получение спиртов из галогеналкилов

Значительный интерес приобрел гидролиз хлорированных углеводородов с целью получения спиртов.

Для получения хлорированных углеводородов используют природные газы, которые содержат до 90% и более метана. Если содержание высших углеводородов в природном газе невелико и они не конденсируются при охлаждении, такой газ называют «сухим». В случае «влажного» газа содержание высших углеводородов может достигать 40—50%. Так, например, некоторые газы Грозненского района имеют средний состав: 50% CH_4, 10—12% C_2H_6, 14—18% C_3H_8, 15—17% C_4H_{10}, 8—11% C_5H_{12}. Способные к конденсации углеводороды «влажного» газа после соответствующей стабилизации являются превосходным авиатопливом (*газолин*).

Хлорирование с последующим гидролизом в спирты является одним из путей химической переработки природных газов. Метан при пропускании с хлором над катализаторами (Cu_2Cl_2, $SbCl_3$ и др.) на 90—95% превращается в хлористый метил, который при взаимодействии с водяным паром над $Ca(OH)_2$ или другими агентами превращается в метанол. Процесс идет по общей реакции:

$$2CH_3Cl \xrightarrow{Ca(OH)_2} 2CH_3OH + CaCl_2$$

В производственных условиях таким образом 70—80% CH_3Cl превращается в метанол. При гидролизе образуются и некоторые количества диметилового эфира:

$$CH_3OH + CH_3Cl \rightarrow CH_3{-}O{-}CH_3 + HCl$$

Таким путем можно получать спирты из хлористого этила и других хлоридов. Есть указания, что в качестве катализатора пригодна CaO с 5% $ZnSO_4$, но могут быть разработаны и более рациональные контакты.

Широкое применение имеет некаталитическое получение амиловых спиртов из пентановой фракции «влажного» газа. При хлориро-

вании последней при 200° образуется смесь монохлорпентанов, содержащая около 5% дихлорпентанов.

Превращение хлорпентанов в амиловые спирты осуществляется при 130—140° действием раствора Na_2CO_3 или NaOH (30%). Общий выход составляет 85—90%. Образующуюся смесь амиловых спиртов под названием *пентазол* применяют для растворения жиров и смол, получения лаков, моющих средств и т. д. Пентазол имеет следующий средний состав (в %):

Пентанол-1	26
Пентанол-2	8
Пентанол-3	8
2-Метилбутанол-4	16
2-Метилбутанол-1	32

2. Гидролиз ди- и полигалогенпроизводных жирного ряда

Гидролизом дихлорпроизводных в зависимости от положения атомов хлора могут получаться различные конечные продукты:

$$RCH_2CHCl_2 \xrightarrow{H_2O} RCH_2CHO + 2HCl$$

$$RCCl_2R' \xrightarrow{H_2O} RCOR' + 2HCl$$

$$RCHClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{H_2O} RCHOHCH_2CH_2OH + 2HCl$$

Таким путем можно получать альдегиды, кетоны, гликоли, внутренние эфиры и т. д.

Формальдегид можно получать из метана через образование хлористого метилена:

$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow{H_2O} CH_2O + 2HCl$$

Для превращения CH_2Cl_2 в CH_2O предложены различные катализаторы, из которых заслуживают внимания фосфаты олова и алюминия и другие нерастворимые соли фосфорных кислот. (Впервые реакция $CH_2X_2 + 2NaOH \rightarrow CH_2O + 2NaX$ была осуществлена А. М. Бутлеровым.) Известь для гидролиза CH_2Cl_2 непригодна, так как она вызывает полимеризацию формальдегида.

Из дихлорэтана аналогично можно получать гликоль. Хорошие результаты дает гидролиз в автоклаве при 160—170° формиатом натрия в метанольном растворе:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2HCOONa \longrightarrow \begin{matrix} CH_2{-}O{-}CHO \\ | \\ CH_2{-}O{-}CHO \end{matrix} + 2NaCl$$

$$\begin{matrix} CH_2{-}O{-}CHO \\ | \\ CH_2{-}O{-}CHO \end{matrix} + 2CH_3OH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2HCOOCH_3$$

$$HCOOCH_3 \xrightarrow{NaOH} HCOONa + CH_3OH$$

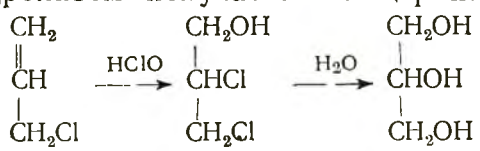
Процесс идет непрерывно с выходом гликоля 80%.

Удобен также метод, предложенный Д. Киллефером [19]: дихлорэтан нагревают с безводным ацетатом натрия в присутствии 3—4% диацетата гликоля, действующего каталитически, при 20—22 *ат* в течение 2 час. Выходы гликоля составляют около 90%. Известно много других некаталитических способов превращения дихлорэтана в гликоль.

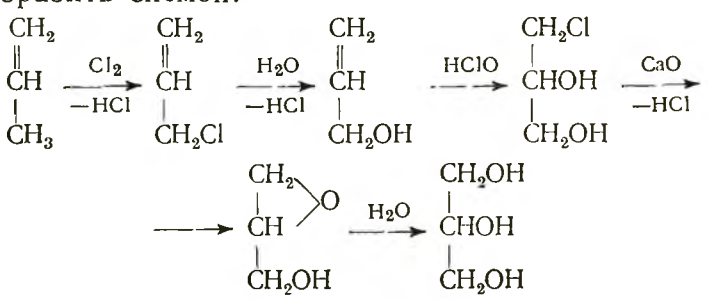
Разработан метод получения глицерина из пропиленовых фракций газов крекинга—так называемого *глицерина из нефти* [20]. Вначале было найдено, что при пиролизе 1,2-дихлорпропана вместо ожидаемого 1-хлорпропен-1 образуется хлористый аллил:

$$CH_3CHClCH_2Cl \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2Cl + HCl$$

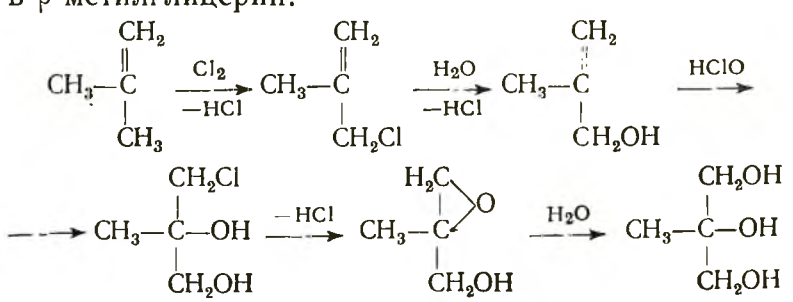
При обработке хлористого аллила хлорноватистой кислотой с последующим гидролизом получается глицерин:



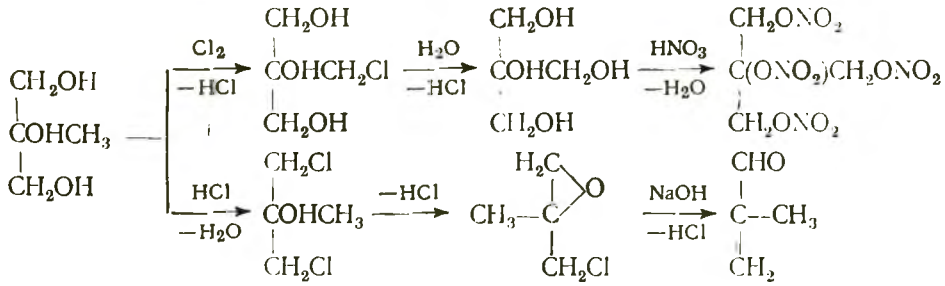
Позднее было установлено, что хлористый аллил образуется при хлорировании пропилена при температуре выше 200° Эту реакцию практически ведут при 450—500° благодаря чему скорость замещения сильно повышается, скорость же присоединения хлора падает почти до нуля. Полученный хлористый аллил гидролизуют в аллиловый спирт, который обработкой хлорноватистой кислотой превращают в монохлоргидрин глицерина. Последний с CaO образует эпоксид, легко превращающийся в глицерин. Весь процесс можно изобразить схемой:



Методом хлорирования получают и гомологи глицерина. Изобутилен из газов крекинга превращается в метилаллиловый спирт, а затем в β-метилглицерин:



β-Метилглицерин дает два важных продукта: тетранитрометилглицерин, аналог нитроглицерина, и α-метилакролеин, легко превращаемый в метилакрилат, ценный для получения пластических масс:



Эти новые синтезы значительно повышают техническую ценность олефинов, открывая новые перспективы их использования.

3. Гидролиз ароматических галогенпроизводных

Хлор в ароматических галогенпроизводных может быть замещен различными функциональными группами. Простейшей реакцией является прямой гидролиз хлорбензола для получения фенола. Эта реакция интересовала исследователей уже давно, так как она принципиально гораздо проще, чем другие методы получения фенола из бензола. Было установлено, что нагревание хлорбензола с водной щелочью в автоклаве при 300° дает фенол, причем реакция катализируется Cu_2Cl_2.

Процесс лучше всего идет при 340° с водным 6—10% раствором NaOH в автоклавах, футерованных медью, так как медь и ее соли каталитически повышают выходы фенола (до 96%) [21]. В обычных стальных автоклавах выходы фенола падают до 40%, так как железо со щелочью образует водород, восстанавливающий фенол до бензола.

Для превращения хлорбензола в фенол предложены различные катализаторы (H_3PO_4 или ее соли на носителях, Al_2O_3, $CuCl_2$ на пемзе, пермутиты и др.). Гидролиз хлорбензола можно проводить водой и при нормальном давлении: при 550—600° смесь паров хлорбензола и воды над $MgCl_2$ на силикагеле со следами $CuCl_2$ дает до 80% фенола за пропуск, но катализатор быстро дезактивируется [22].

Аналогично можно гидролизовать и другие ароматические хлорпроизводные, например изомерные дихлорбензолы при 190—200° с метанолом и NaOH в автоклаве образуют хлорфенолы (до 75%):

$$C_6H_4Cl_2 \xrightarrow{NaOH} C_6H_3(Cl)OH + NaCl$$

При нагревании с NaOH в этиловом спирте дихлорбензолы превращаются в двухатомные фенолы. В различных условиях из хлорнитробензолов и хлоранилинов получаются нитрофенолы и аминофенолы.

Работами ряда исследователей было установлено, что обмен хлора на гидроксил в ароматическом кольце можно ускорить каталитическим путем. Испытание различных силикагелей показало, что каталитическая активность их сильно повышается от добавок Cu_2Cl_2 (2% Cu_2Cl_2 повышает выход фенола из хлорбензола до 75%). Все минеральные соли дезактивируют силикагель. Значительно более активными являются добавки 0,2% Cu_2Cl_2 с 6% Cu.

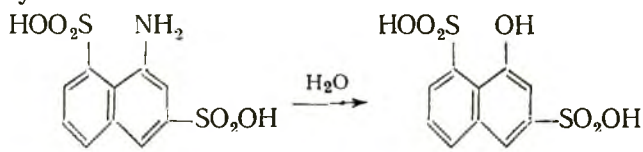
4. Гидролиз азотсодержащих соединений

Гидролизом в присутствии кислых катализаторов (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, $C_6H_5SO_2OH$ и др.) амиды и нитрилы легко превращаются в соответствующие кислоты.

Гидролизом аминов можно получать спирты и фенолы по общей схеме:

$$RNH_2 \xrightarrow{H_2O} ROH + NH_3$$

Анилин можно превратить в фенол пропусканием смеси его паров с водяным паром при 350—400° над Cr_2O_3, Al_2O_3 и другими катализаторами. Так же и из алифатических аминов можно получить спирты. Для более сложных ароматических соединений замена NH_2-группы гидроксилом достигается нагреванием с 3—5% H_2SO_4 в автоклаве при 180—200° Так, например 3,8-дисульфокислота α-нафтиламина превращается в соответствующую нафтолдисульфокислоту:



Этим методом пользуются на практике. Особенно хорошим реагентом для замены NH_2-группы OH-группой в нафталиновом ряду является SeO_2.

II. ГИДРОЛИЗ С РАСПАДОМ МОЛЕКУЛ

(истинный гидролиз)

Различные органические молекулы, содержащие кислородные, имидные и другие связи, во многих случаях могут гидролитически распадаться, образуя при этом более простые молекулы.

1. Гидролиз простых эфиров

Одним из простейших примеров гидролиза с распадом исходных молекул является расщепление простых эфиров, что можно осуществить в гомо- или гетерогенной фазе. Диэтиловый эфир под действием конц. H_2SO_4 при нагревании образует две молекулы спирта:

$$(C_2H_5)_2O \xrightarrow{H_2O} 2C_2H_5OH$$

Такое же расщепление идет быстрее при пропускании паров эфира и воды над ThO_2-катализатором при 400°

При гидролизе смешанных эфиров образуются молекулы различных спиртов:

$$C_2H_5OC_3H_7 \xrightarrow{H_2O} C_2H_5OH + C_3H_7OH$$

Простые эфиры гидролизуются в зависимости от их строения с неодинаковой легкостью. Установлено, что серной кислотой наиболее трудно гидролизуются эфиры нормального строения.

По относительной прочности различных радикалов в молекуле простого эфира установлен следующий ряд (П. П. Шорыгин):

$$C_6H_{11}CH_2- < C_2H_5- < C_5H_{11}- < \beta\text{-}C_{10}H_7- < \alpha\text{-}C_{10}H_7- < C_6H_5-$$

Наиболее трудно гидролизуемым является дифениловый эфир, но и он над ThO_2-катализатором при 400—450° с водяным паром превращается в фенол.

Некоторый интерес представляет гидролиз диэтилового эфира, так как при получении синтетического каучука по методу Лебедева образующиеся побочные продукты содержат значительное количество диэтилового эфира. Последний рационально вновь превращать в спирт для получения из него дивинила. Эту операцию удобно вести в паровой фазе с водяным паром над Al_2O_3-катализатором при 300—350° или с серной кислотой.

А. А. Ваншейдт и М. Лозовская [23] при разложении диэтилового эфира над TiO_2, ThO_2 и Al_2O_3 получали значительные количества этилового спирта. Они установили, что диэтиловый эфир с водой при 160° и повышенных давлениях гидролизуется в этиловый спирт лишь на 6—10%. Увеличение температуры и концентрации серной кислоты ведет к повышенной скорости образования этилена. М. Я. Каган, И. М. Россинская и С. М. Чернцов [24] применили для гидролиза диэтилового эфира Al_2O_3 и получали при этом до 22,5% спирта при 325° Добавки Cr_2O_3 или MnO позволили повысить выходы спирта. Было, однако, отмечено, что при 400° образуется, кроме этилового спирта, 40% $(CH_3)_2CO$, 9% C_2H_4 и 15% CO_2.

2. Гидролиз сложных эфиров

Большой интерес представляет гидролиз сложных эфиров, который можно проводить как в гомо-, так и в гетерогенной фазе.

Без катализаторов гидролиз многих эфиров протекает очень медленно, иногда в течение нескольких лет, хотя некоторые сложные эфиры, например метиловый и этиловый эфиры муравьиной кислоты, метиловый и этиловый эфиры щавелевой кислоты, эфиры α-окси- и низших α-аминокислот и др., гидролизуются очень быстро. Скорость реакции значительно увеличивается добавками

различных кислот, щелочей и некоторых солей. В случае образования при гидролизе плохо растворимых в воде кислот реакцию ведут в спиртовых растворах щелочи.

Скорость гидролиза в идентичных условиях зависит от характера как спиртового, так и кислотного радикалов сложного эфира. Однако было установлено, что спиртовый радикал относительно меньше влияет на скорость гидролиза, чем кислотный, влияние которого весьма сильно. Можно принять, как правило, что для эфиров типа $RCOOC_2H_5$ скорость гидролиза замедляется с увеличением молекулярного веса кислоты.

В ряду $HCOOC_2H_5$, $CH_3COOC_2H_5$, $C_2H_5COOC_2H_5$, $C_3H_7COOC_2H_5$ и $C_4H_9COOC_2H_5$ быстрее всех гидролизуется муравьиный эфир, медленнее—валериановый. Ароматические сложные эфиры гидролизуются еще медленнее, например $C_6H_5COOC_2H_5$ в 150 раз медленнее, чем $CH_3COOC_2H_5$. Скорость кислотного гидролиза зависит от силы кислот, т. е. от степени их диссоциации.

Кинетика гидролиза сложных эфиров очень сложна, так как приходится учитывать и каталитическое действие получающейся при гидролизе кислоты. При кислотном гидролизе реакции не доходят до конца, оставаясь всегда в каком-то состоянии равновесия, и лишь при щелочном гидролизе благодаря образованию солей кислот реакция проходит количественно. Скорость щелочного гидролиза в 3000—4000 раз больше, чем кислотного.

При щелочном гидролизе значительное влияние оказывает строение спиртовых радикалов: $CH_3COOC_4H_9$ в щелочной среде гидролизуется вдвое медленнее, чем $CH_3COOC_2H_5$ (отличие от кислотного гидролиза); влияние кислотного радикала выражено менее ясно, но, видимо, начиная с некоторой концентрации щелочи, зависимость устанавливается та же, что и при кислотном гидролизе (уменьшение скорости с увеличением веса кислотного радикала).

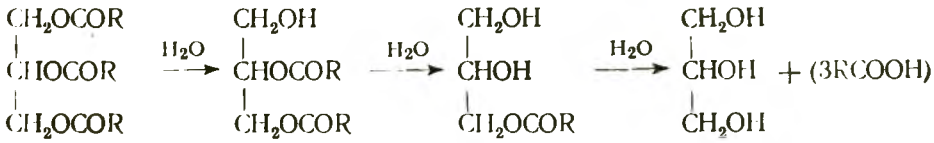
Механизм гидролиза сложных эфиров до недавнего времени представлял неразрешимую задачу, так как было неизвестно, по какому из двух направлений идет реакция:

$$\left.\begin{array}{l} RCOO\,R' + HO{-}H \\ RCO\,OR' + H{-}OH \end{array}\right\} \rightarrow RCOOH + R'OH$$

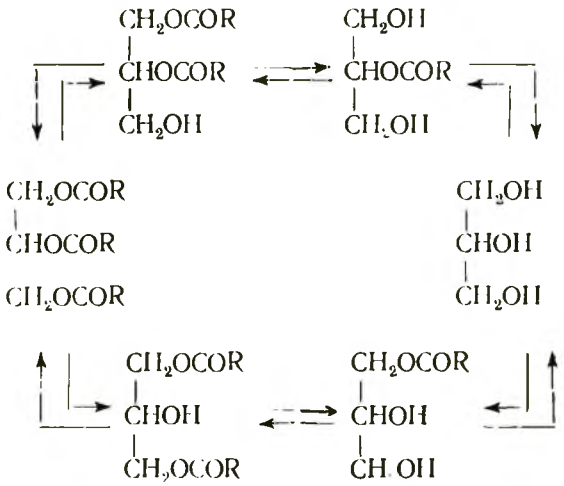
Этот механизм был установлен методом «меченых атомов». Сложный эфир гидролизовали водой, содержащей тяжелый атом O^{18} т. е. H_2O^{18}. При этом в гидролизате была обнаружена кислота $RCOO^{18}H$, что устанавливает протекание гидролиза по схеме:

$$RCO\,OR' + H\,O^{18}H \rightarrow RCOO^{18}H + R'OH$$

Большой теоретический и практический интерес представляет процесс гидролиза жиров, протекающий ступенчато через стадии образования ди- и моноглицеридов:



При кислотном гидролизе или при гидролизе водой в продуктах реакции обнаруживаются ди- и моноглицериды, при щелочном их не имеется. Возможно, что в последнем случае эти стадии не поддаются учету из-за больших скоростей щелочного гидролиза. Вообще гидролиз глицеридов представляет собой сложную реакцию, так как даже при условии, что все три кислотных радикала одинаковы, могут образоваться пять продуктов: глицерин, два диглицерида и два моноглицерида [25]:

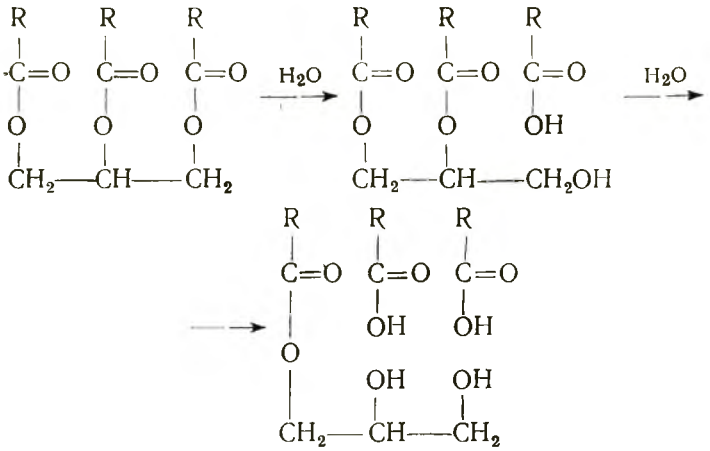


Гидролиз жиров является по существу гетерогенным процессом, протекающим на границе водного и жирного слоев, и поэтому скорость реакции зависит от состава глицерида. Скорость гидролиза находится также в зависимости от возрастания полярности продуктов реакции, что видно из следующего сопоставления:

Триглицерид	не полярен	не растворим
Диглицерид	мало полярен	мало растворим
Моноглицерид	более полярен	более растворим
Глицерид	полярен	растворим

При гидролизе глицериды ориентируются так же, как жирные кислоты: гидрофильными группами к поверхности воды; причем

площадь, занимаемая R, не зависит от длины цепи. Гидролиз глицерида может быть представлен схемой:



Нарастание числа OH-групп при переходе от три- к моноглицериду повышает гидрофильность, что и ускоряет реакцию. Следует отметить, что скорость гидролиза глицеридов зависит не столько от длины цепи кислотного остатка, сколько от числа гидрофильных групп. Реакция значительно ускоряется, если проводить ее в гомогенной фазе (например, в спиртовых растворах).

Щелочной гидролиз жиров—получение мыла—известен с глубочайшей древности и имеет большое практическое значение.

При кислотном гидролизе жиров получают глицерин и свободные жирные кислоты, которые используют как сырье в производстве мыла.

Неисчерпаемым источником для получения жирных кислот и большого числа технически ценных производных являются парафины.

В технологии гидролиза жиров большое распространение, благодаря дешевизне и простоте, приобрел так называемый *процесс Твитчеля* [26], который заключается в каталитическом гидролизе в присутствии небольших количеств органических сульфокислот. Наилучшие результаты были получены при применении жирно-ароматических сульфокислот, образующихся при обработке смеси бензола или нафталина с олеиновой кислотой в концентрированной серной кислоте. В результате получается бензостеаросульфокислота $C_6H_4(SO_3H)\,C_{18}H_{35}O_2$ и нафталинстеаросульфокислота $C_{10}H_6(SO_3H)\,C_{18}H_{35}O_2$.

Добавка этих катализаторов в количестве 1% при нагревании глицерида с водой уже производит гидролиз. Активность катализатора Твитчеля заключается в том, что он одновременно является и сильной кислотой и структурно близок к жирам, являясь превосходным эмульгатором.

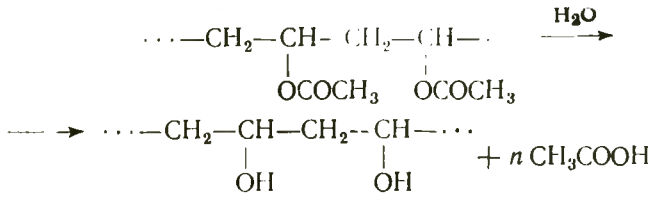
В СССР для гидролиза жиров с неменьшим успехом применяют *контакт Петрова* [27], представляющий собой темную смолообразную жидкость своеобразного запаха с очень сильной кислой реак-

цией. Контакт получают в процессе рафинации керосина при обработке последнего концентрированной серной кислотой; он представляет собой смесь различных нафтенсульфоновых кислот.

Гидролиз жиров едкими щелочами протекает очень быстро и необратимо, в результате чего получаются глицерин и соответствующие соли жирных карбоновых кислот (*мыла*). Этот процесс каталитически активируется добавками даже малых количеств щелочи, но для получения мыл щелочь берут по расчету.

Из других вариантов гидролиза жиров следует упомянуть об *автоклавном методе*, при котором гидролиз ведут водой при 190° и 12 *ат* в присутствии небольших количеств извести (3—15%), окиси магния или окиси цинка.

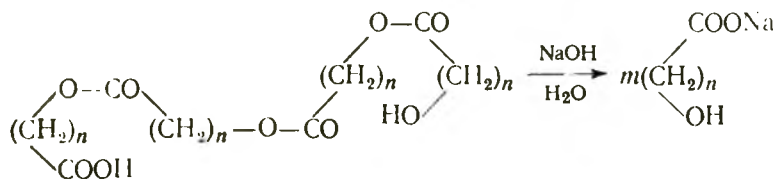
Аналогично можно проводить гидролиз различных полимерных эфиров, например поливинилацетатов (стр. 616). При этом гидролиз в кислой или щелочной среде приводит к образованию не растворимых в бензоле и хлороформе поливиниловых спиртов различной степени сложности и не распадающихся на мономеры:



Внутренние структуры таких молекул могут быть очень разнообразны, так как в результате последующих внутримолекулярных дегидратаций образуются кислородные связи, причем число связей и величина колец варьируют, например:

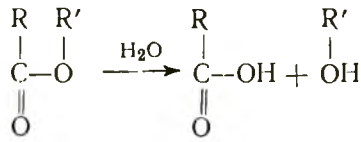


Растворами щелочей можно успешно проводить гидролиз эстолидов в соли оксикислот:



Метод гидролиза широко применяется для установления строения различных природных сложных эфиров, например восков.

В состав пчелиного воска входит мирициловый эфир пальмитиновой кислоты, неоцериловый $C_{25}H_{51}OH$, цериловый $C_{27}H_{55}OH$ и мирициловый (мелиссовый) $C_{31}H_{63}OH$ спирты, а также пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, церотиновая $C_{25}H_{51}COOH$ и мелиссиновая $C_{29}H_{59}COOH$ кислоты. В состав карнаубского воска входят цериловый и мирициловый спирты, а также мелиссиновая кислота и др. Гидролиз восков протекает очень трудно и медленно, так как в молекуле на одну гидрофильную группу имеются две гидрофобные:



Методом гидролиза определено строение многих растительных и животных жиров и восков. Так, например, установлено, что воскообразный жир из хвостовых желез птиц содержит октадециловый $C_{18}H_{37}OH$ спирт, а жиры из шерсти состоят из сложного эфира холестерина со стеариновой кислотой (холестериновые жиры).

3. Гидролиз высокомолекулярных соединений

Реакции гидролиза, т. е. расщепления органических высокомолекулярных соединений действием воды, имеют большое биологическое и техническое значение. Путем гидролиза происходит распад белковых веществ, крахмала, гликогена, клетчатки, жиров, восков, глюкозидов и тому подобных веществ, причем образуются более простые низкомолекулярные соединения. Реакции гидролиза противоположны по направлению реакциям межмолекулярной дегидратации. В животных и растительных организмах между этими процессами существует биологическое равновесие. В организмах путем дегидратаций происходит образование полисахаридов, белков, жиров и других сложных соединений. Эти эндотермические по своему характеру процессы осуществляются при участии солнечной энергии, которая таким образом вовлекается в биосферу земли. Поэтому сложные химические вещества растений являются как бы аккумуляторами солнечного тепла.

Процессы дегидратации и гидролиза играют в жизни растений и животных не менее важную роль, чем окислительно-восстановительные процессы. Интересно отметить, что эти четыре основные группы биохимических процессов осуществляются при участии воды или составляющих ее элементов.

Гидролиз углеводов. Гидролиз ди- и полисахаридов сильно ускоряется кислотами. Давно было установлено, что в отсутствие кислот гидролиз дисахарида сахарозы протекает в течение ряда лет, при добавке же кислоты процесс заканчивается за несколько часов. В 1850 г. Л. Вильгельми [28] провел классические исследования по кинетике инверсии сахарозы с помощью разбавлен-

ных минеральных кислот, что легло в основу кинетических измерений в каталитических реакциях. Мысль о значении фактора времени при химических реакциях, т. е. зависимости скорости реакций от «химических сил», впервые была высказана К. Венцелем (1777 г.). Закон действия масс, установленный затем К. Гульдбергом и П. Ваагe (1867 г.), был развит дальнейшими исследованиями А. Горстмана, А. Ле-Шателье, Я. Вант-Гоффа и Ж. Гиббса. Реакция инверсии сахарозы протекает мономолекулярно по уравнению:

$$-\frac{dx}{dt} = K(a-x) \quad \text{или} \quad K = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$$

Исследование этого процесса имеет большое теоретическое значение, являясь подтверждением правильности закона действия масс.

Скорость гидролиза—инверсии—определяется величиной константы K при сохранении всех условий идентичными (равные температуры, концентрации и т. д.). Значение K сильно возрастает с температурой: при 45° оно в 3,5 раза больше, чем при 35° Большое влияние оказывают концентрация и природа взятой кислоты. Это видно из табл. 52, где приведены значения константы инверсии K для разных кислот при 25° (K для азотной кислоты принята за 100; 1 *г-мол* кислоты растворена в 1 *л* H_2O).

ТАБЛИЦА 52

Кислоты	K	Кислоты	K
Азотная	100	Лимонная	1,72
Серная	53,6	Муравьиная	1,53
Щавелевая	18,57	Яблочная	1,27
Сернистая	15,16	Молочная	1,07
Фосфорная	6,21	Уксусная	0,40

Скорость инверсии пропорциональна силе кислот. Нейтральные соли также оказывают каталитическое влияние, причем малые количества их обычно ускоряют, большие—тормозят скорость инверсии.

Практически инвертированный сахар получают с помощью лимонной или винной кислот. Чтобы *d*-глюкоза не выкристаллизовывалась, прибавляют 10—20% белой патоки. Такая смесь с 20% воды называется *искусственным медом*.

Подобно сахарозе, под действием кислот гидролизуются и другие олигосахариды, при этом скорость гидролиза является характерной величиной для отдельных углеводов. Обычно вместо константы скорости K пользуются временем половинного гидролиза, выраженного в секундах. Эта величина показывает, за какой промежуток времени в нормальных условиях в гидролизате получается точно 50% теоретически возможного углевода. Нормальными условиями называют такие, когда в 1 н. H_2SO_4 растворяют столько вещества,

чтобы после полного гидролиза образовался 0,1 м. раствор моносахарида.

При каталитическом действии разбавленных минеральных кислот можно проводить гидролиз и таких сложных полисахаридов, как крахмал и целлюлоза. В 1781 г. А. Пармантье открыл, что при кипячении крахмала с разбавленными кислотами образуется сахар. Эта реакция была затем подробно изучена в Петербургской лаборатории Академии наук Г С. Кирхгофом [29], который установил, что при гидролизе в присутствии 0,5% H_2SO_4 из 100 *г* крахмала образуется сперва декстрин, а затем глюкоза в количестве 75 *г*.

Процесс, разработанный Г С. Кирхгофом в полузаводском масштабе, вызвал большой интерес и был положен в основу крахмалопаточной технологии. Позднее (1819 г.) было осуществлено осахаривание клетчатки с помощью разбавленной серной кислоты. Интересны работы русского химика Фогеля (1822 г.), получившего сахар при гидролизе полотна, писчей (тряпичной) или хлопчатой бумаги действием 87% H_2SO_4. Гидролиз древесных опилок, сена, соломы и отрубей с помощью 0,5—1% H_2SO_4 впервые был разработан Чирвинским (1873 г.).

Новейшие химические и рентгеноскопические исследования показали, что крахмал и целлюлоза состоят из остатков глюкозы, связанных глюкозидными связями, но, несмотря на большое химическое сходство, крахмал и целлюлоза отличаются друг от друга и по строению и по свойствам. Крахмал представляет собой зерна и сферокристаллы, которые можно растереть в мелкий порошок, а целлюлоза—нити и волокна, прочные на разрыв. Роль крахмала и клетчатки в растениях различна: крахмал является питательным веществом, тогда как клетчатка—опорной тканью.

В настоящее время окончательно установлено и структурное различие между крахмалом и клетчаткой.

Оказалось, что молекула крахмала имеет длинную разветвленную цепь (аналогия с кораллом или елкой). В основе такой молекулы лежат более мелкие цепи из ~250 остатков глюкозы, в которой через некоторые промежутки присоединены боковые цепи по 20 остатков глюкозы. Выяснено, что фермент α-амилаза действует только на центральную цепь, гидролизуя ее на декстрины; β-амилаза действует на боковые цепи, отрывая от них молекулы мальтозы.

Различная сложность декстринов определяется по реакции с иодом: амилодекстрины (амилоза и растворимый крахмал) окрашиваются иодом в синий цвет, следующие за ними, более гидролизованные эритродекстрины — в красно-фиолетовый цвет и, наконец, ахроодекстрины—окраски не дают. В результате гидролиза образуется мальтоза, которая под действием фермента мальтазы переходит в конечный продукт расщепления—α-*d*-глюкозу.

Отдельные продукты гидролиза крахмала могут быть получены разными методами. При нагревании крахмала с концентрированной

HCl получают «растворимый в воде крахмал». Под действием *Bac. macerans* образуются кристаллические декстрины, по структуре занимающие среднее положение между ахроодекстринами и мальтозой. Их называют также полиамилозами, которые отвечают следующим эмпирическим формулам:

α-Тетраамилоза $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot 2C_2H_5OH$; $[\alpha]_D = +138{,}6°$

β-Гексаамилоза $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot nH_2O$; $[\alpha]_D = +158°$

α-Гексаамилоза $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot nH_2O$; $[\alpha]_D = +139°$

Крахмал, смоченный соляной или азотной кислотой и нагретый затем до 150° превращается в декстрины, образующие с водой превосходные клеи, имеющие разнообразное применение, например для аппретуры тканей, загустки красок, получения клеевых красок, замены гуммиарабика и т. д. Применение крахмала для склеивания было известно уже в глубокой древности.

Так же гидролизуются и другие крахмалоподобные вещества: гликоген образует α-*d*-глюкозу, инулин—β-*d*-фруктозу. Кислотный гидролиз лежит в основе получения патоки из картофельного крахмала.

Молекула целлюлозы имеет линейную структуру, и в ней остатки глюкозы соединены β-глюкозидной связью, поэтому при неполном гидролизе целлюлозы образуется не мальтоза, а целлобиоза. Кроме того, каждый остаток глюкозы в целлюлозной цепи повернут относительно соседнего на 180° (винтовая симметрия), следовательно соответственно идентичны четные и нечетные кольца.

Под действием ферментов или кислот целлюлоза подвергается гидролизу, аналогично крахмалу. *Bac. methanici* целлюлозу погибших растений анаэробно разлагают до метана:

$$(C_6H_{10}O_5)_x + xH_2O \rightarrow 3xCH_4 + 3xCO_2$$

Многие ферменты грибков *Aspergillus niger*, *Aspergillus orizae*, *Merulius lacrimans* (домовый грибок), а также растительные ферменты превращают целлюлозу в сахар.

При обработке целлюлозы разбавленными кислотами образуется гидроцеллюлоза, являющаяся одним из первичных продуктов гидролиза; она реагирует с фелинговой жидкостью, т. е. имеет свободные альдегидные группы. Гидроцеллюлоза осаждается также из раствора целлюлозы в швейцеровом реактиве. Она образуется, вероятно, в результате гидролиза поверхностных слоев.

При дальнейшем гидролизе последовательно образуются: целлюлозодекстрины, состоящие из 20—8 остатков β-*d*-глюкозы, олигосахариды, имеющие 6—3 остатка β-*d*-глюкозы, и, наконец, целлобиоза, гидролитически распадающаяся на две молекулы β-*d*-глюкозы. Древесная целлюлоза содержит также инкрустирующие вещества—лигнин, смолы, воски, камеди, крахмал, арабогалактон и гемицеллюлозы, многие из которых гидролизуются до моноз, за исключением лигнина, остающегося неизмененным.

Целлюлоза имеет большое техническое применение для получения искусственного волокна, пороха, целлулоида, спирта и т. д. [30]. Еще в 1819 г. были получены сахаристые вещества при обработке клетчатки серной кислотой. Разбавлением продуктов гидролиза большим количеством воды после фильтрации, нейтрализации мелом и упаривания удалось получить сахара, способные подвергаться брожению. Однако технический интерес к получению сахара и спирта из древесины проявился лишь к концу прошлого века.

В настоящее время спирт из целлюлозы получают в больших количествах. Разработаны следующие методы: а) гидролиз сверхконцентрированной соляной кислотой и б) гидролиз разбавленными кислотами.

По первому методу (*продор-процесс*) высушенные древесные опилки обрабатывали сверхконцентрированной 40—41% HCl при обычной температуре. Полученный сахарный раствор, освобожденный от HCl, подвергали брожению, в результате чего из 1 *т* древесных опилок получали до 200 *кг* спирта. В качестве отходов образуются лигнин, метиловый спирт, уксусная кислота и фурфурол. Этот метод имел ряд крупных недостатков: коррозия аппаратуры, сложность оборудования, трудность получения и регенерация 40—41% HCl и т. п.

Сейчас применяется другой метод, который заключается в ступенчатом гидролизе древесных опилок в специальных аппаратах (перколяторах), соединенных в батареи, наподобие диффузоров в сахарном производстве; процесс ведут при несколько повышенном давлении (7—15 *ат*) и 150—170° действием 0,1—4% H_2SO_4. Полученные 4% сахарные растворы выпаривают, нейтрализуют известью и после фильтрации от $CaCO_3$ сбраживают в этиловый спирт.

Разработан и непрерывный метод осахаривания древесных опилок 0,3—0,4% H_2SO_4 в трубчатых аппаратах при нагревании паром при 25—30 *ат*. В этих условиях процесс осахаривания заканчивается в несколько минут.

В СССР интерес к гидролизу древесины особенно возрос примерно с 1930 г., когда с развитием промышленности синтетического каучука по методу Лебедева сильно увеличилась потребность в этиловом спирте, который получали исключительно из пищевого сырья (картофель, рожь и т. д.). Опыт показал, что каждый миллион литров спирта, полученного гидролизом древесины (непищевое сырье), освобождает около 3000 *т* зерна или 10 000 *т* картофеля и, следовательно около 600 *га* посевной площади. Для производства же 1 млн. *л* спирта из древесины требуется около 10 000 *т* опилок с влажностью 45%. что может обеспечить годичная работа одного лесопильного завода средней производительности. Первые советские гидролизно-спиртовые заводы начали регулярно работать с 1938 г.

В настоящее время поставлена задача производить этиловый спирт только из непищевого сырья.

Кроме работ по гидролизу древесины, в СССР осуществлено получение ксилозной патоки и кристаллической ксилозы из сельскохозяйственных отходов—соломы, кукурузных початков; хлопковой шелухи, подсолнечной лузги. Некоторые заводы перерабатывали пшеничную и ржаную солому на спирт (100—150 *л* спирта из 1 *т* сухой соломы).

В последние годы уделялось большое внимание проблеме использования растительных гидролизатов для получения кормовых дрожжей, являющихся дешевым источником пищевого белка и ряда ценных витаминов. Метод основан на том, что пентозы из растительных гидролизатов очень хорошо усваиваются микроорганизмами *Monilia murmanticus* с одновременным образованием высоких выходов белка, хорошо усвояемого животными организмами. Для этой же цели пригодны кормовые дрожжи *Torula utilis* и др.

Методом гидролиза разбавленной серной кислотой из лузги подсолнечника, ячменных отрубей, шелухи овса и т. д. получают фурфурол. Гидролизом хвойной древесины наряду с фурфуролом получается и метиловый спирт.

Гидролизная промышленность, одна из самых молодых в нашей стране, получила столь быстрое и успешное развитие, что уже в 1940 г. себестоимость гидролизного спирта сравнялась с себестоимостью спирта из хлебных злаков. В настоящее время, благодаря комплексной переработке растительного сырья на заводах гидролиза древесины, одновременно с этиловым спиртом, вырабатываются белковые дрожжи из барды, фурфурол, скипидар и сырой метиловый спирт, а также лигниновые брикеты и CO_2. Все это почти вдвое снижает себестоимость этилового спирта.

Значительные перспективы имеет также гидролиз торфа с последующим сбраживанием полученных полисахаридов в спирт (50—60 *л* этилового спирта из 1 *т* сухого торфа). Гидрогенолиз под давлением водорода полученных гидролизом сахаров может явиться новым методом для получения глицерина из дешевого растительного сырья.

Гидролиз белковых веществ. В жизненных процессах основную роль играют белковые вещества, поэтому проблема белков является одной из самых важных в органической химии. Белки составляют около 50% всех природных соединений; по подсчету в жизненные процессы биосферы нашей планеты вовлечено $5 \cdot 10^{12}$ *т* протеинов (В. И. Вернадский).

Об исключительной сложности строения белков можно судить прежде всего по величине молекулярных весов некоторых протеинов и протеидов (табл. 53).

Согласно данным Г Цана [31], относительно простой белок—кристаллический пепсин, содержащий 14,6% азота, имеет молекулярный вес ~40 000. В его состав входит 370 остатков α-аминокислот, 4 пептидные цепи, что соответствует общей молекулярной формуле $C_{1801}H_{3012}N_{468}S_{21}O_{576}$.

ТАБЛИЦА 53

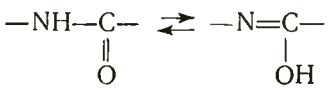
Белковые вещества	Молекулярный вес
Пепсин	39 000
Яичный альбумин	40 000
Гемоглобин крови	68 000
Карбоксигемоглобин	70 000
Тиреоглобулин	686 000
Гемоцианин восьминога	2 768 000
Гемоцианин крови улитки	6 630 000
Вирус чахлости помидоров	7 600 000
Белок «табачной мозаики»	до 20 000 000

Новейшие работы показали, что белковые молекулы, несмотря на их исключительную сложность, состоят из комбинаций сравнительно небольшого числа α-аминокислот. Тем не менее и это количество уводит нас в теорию больших чисел. Известно, что в образовании белковых молекул участвует до 28 α-аминокислот. Если допустить, что в состав белков входит лишь 10 различных аминокислот, из которых каждая встречается только один раз, то можно получить $10!=3\,628\,800$ изомерных молекул, в случае 15 различных аминокислот $15!=1\,307\,947\,368\,000$ изомерных молекул, не считая таутомерных, скрученных, циклических и обладающих водородными связями форм.

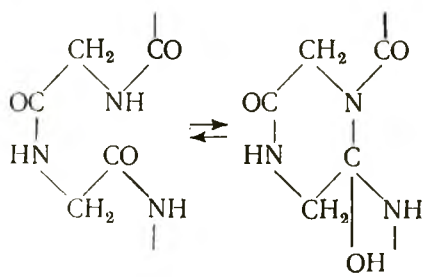
В настоящее время мы еще, конечно, далеки от полного представления об истинной структуре белков, но благодаря исследованиям последних десятилетий в эту область внесена некоторая ясность.

В основе построения белковых молекул лежат пептидные связи —NH—CO—, причем сложность этих молекул повышают различные вторичные процессы, а именно:

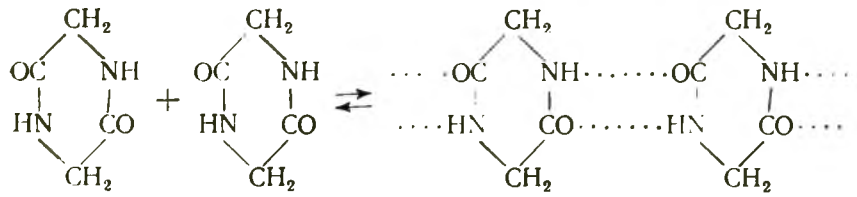
1. Енолизация пептидных связей (кетоимидная таутомерия)



2. Образование кольчатых дикетопиперазиновых группировок в результате изогнутости (скрученности) полипептидных цепей в пространстве



3. Образование водородных связей



приводит к системам из многих соединенных между собой имидных и дикетопиперазиновых колец. Длина связей NH... O равна 2,85 Å.

4. Образование сложных молекул белков из более простых структурных единиц.

Для изучения состава и строения белковых молекул пользуются гидролизом, который можно осуществить двояко: а) ферментативный гидролиз, или расщепление белков, и б) химический гидролиз.

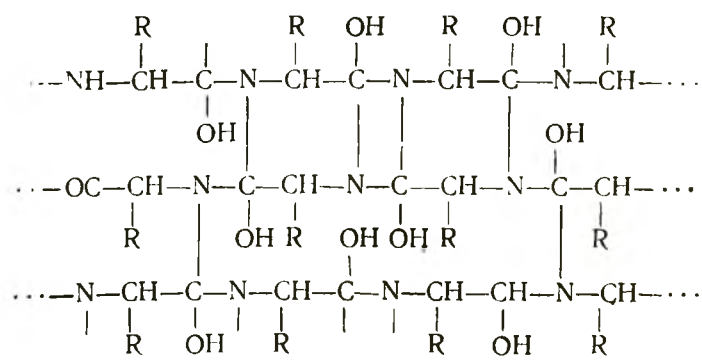
Ферментативный гидролиз. Ферменты, проводящие гидролиз, носят общее название *гидролазы*. К ним относятся *эстеразы*, *карбогидразы*, *протеазы*. Эстеразы проводят гидролиз эфиров и жиров; карбогидразы расщепляют углеводы; протеазы, или протеолитические ферменты, расщепляют белковые вещества. Протеазы широко распространены в природе, и к ним относится большое число ферментов, не одинаковых по свойствам. Основная классификация протеаз была установлена по ферментам пищеварительного тракта млекопитающих (у животных и растений протеолитические ферменты резко различны по функциям). Гидролиз белковых веществ протекает ступенчато с образованием промежуточных продуктов—альбумоз, пептонов, полипептидов и, наконец, α-аминокислот. К ферментам, гидролизующим белковые вещества, в первую очередь относится *пепсин*—фермент желудочного сока, активный только в сильно кислой среде (pH=1,5÷2,5) и расщепляющий белки до альбумоз и пептонов. Следующим ферментом является выделяемый поджелудочной железой *трипсин*, активно гидролизующий в щелочной среде (pH=8÷9) и активируемый коферментом *энтерокиназой*. Эта триптическая группа протеиназ расщепляет белки главным образом до полипептидов. Наконец, в кишечном соке имеется третья группа ферментов, называемая *эрепсином*, которая завершает окончательный гидролиз полипептидов до α-аминокислот. Исследования с изотопным азотом [32] показали, что в клетках животных организмов белки постоянно распадаются и снова синтезируются из α-аминокислот, причем и распад и синтез совершаются при участии одних и тех же ферментов.

Химический гидролиз. Химический гидролиз белков может быть осуществлен либо в кислой, либо в щелочной среде. Обычно предпочитают кислотное расщепление, так как под действием щелочей

часто происходит рацемизация кислот. Кислотный гидролиз, который проводят в присутствии HCl или H_2SO_4, заключается в многочасовом нагревании белка с обратным холодильником или в автоклаве. Гидролизат фильтрацией освобождают от гуминовых веществ. Образовавшиеся α-аминокислоты переводят в этиловые эфиры, которые разгоняют в высоком вакууме. Существует и много других методов, из которых хорошие результаты дает способ, заключающийся в обработке гидролизата бутиловым спиртом. Бутиловый спирт растворяет лишь моноаминокислоты, которые затем этерифицируются, индивидуальные эфиры выделяют фракционированием, затем гидролизуют.

Большие исследования в области гидролитического расщепления белков и белковых веществ провели Н. Д. Зелинский и В. С. Садиков [33]. Они подвергали гидролизу животные организмы—свинок, кроликов, кошек, мелких рыб—и установили, что лучше всего гидролиз производить не в присутствии концентрированных H_2SO_4 или HCl, а в автоклаве при помощи разбавленных кислот. При нагревании различных белков в автоклаве при 140—150° с 0,5—4% HCl гидролиз заканчивается через 3—6 час., а при 180° в этих же условиях через 1—3 часа. В растворе образуется смесь простейших α-аминокислот и других растворимых в воде органических соединений, входящих в состав всех органов животного, а нерастворимые продукты распада—жиры, жирные кислоты, холестерины и т. д.—могут быть отделены от раствора. Этот способ гидролиза белков является большим достижением гомогенного катализа и известен под названием—*автоклавный гидролиз белковых веществ*.

Недостаточность познания структуры белковых молекул не позволяет установить истинный механизм гидролиза, хотя некоторые авторы приводят различные схемы. Так, например, по М. С. Резниченко [34], белки представляют собой трехмерные молекулы, в которых линейные полипептиды связаны в пространстве еномостиками:



Такая сетчатая структура при гидролизе будто бы прежде всего «кетонизируется» с разрывом —N—C-мостиков (дезагрегация моле-

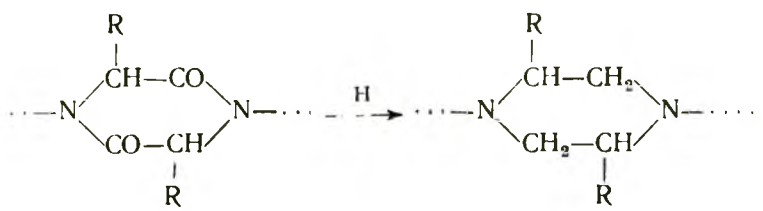
кул); при этом еще не образуются NH_2- и COOH-группы, и распад происходит (на схеме) по горизонтальной линии. После дезагрегации наступает гидролиз линейных молекул полипептидов по вертикальным линиям (на схеме), приводящий к образованию дикетопиперазинов и конечных α-аминокислот. Эта схема является попыткой представить структуру белков с позиций полипептидной теории Э. Фишера.

Примерно к 1920 г развитие химии белков несколько приостановилось, так как теория Э. Фишера не могла объяснить строение до 40% белков, остающихся негидролизованными до α-аминокислот. Фактом, опровергающим теорию Э. Фишера, являлось также постоянное присутствие в гидролизатах три- и тетрапептидов и стойких дикетопиперазинов.

Н. Д. Зелинский и В. С. Садиков, в противовес полипептидной теории Э. Фишера, предложили *дикетопиперазиновую теорию* [35], по которой главным структурным элементом белковых молекул являются не линейные полипептиды, а шестичленные циклические дикетопиперазины, так как они всегда присутствуют в кислых гидролизатах. Однако одновременное присутствие дикетопиперазинов и три- и тетрапептидов эта теория объяснить не могла.

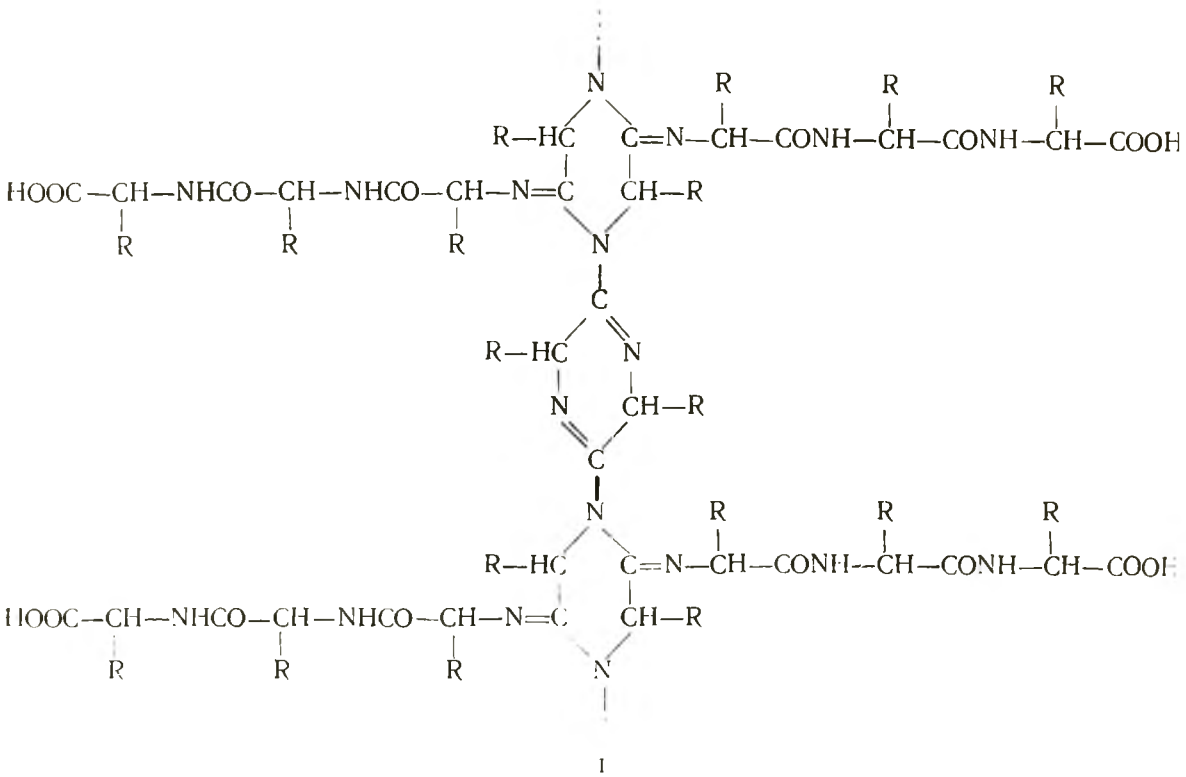
Дальнейшие работы Н. И. Гаврилова, Н. Д. Зелинского позволили как будто разрешить и этот вопрос с помощью *амидинной* теории Гаврилова [36].

Для доказательства Н. И. Гаврилов и А. В. Коперина [37] разработали метод электрохимического восстановления дикетопиперазинов простейших белков в пиперазины, которые гидролизоваться не могут:

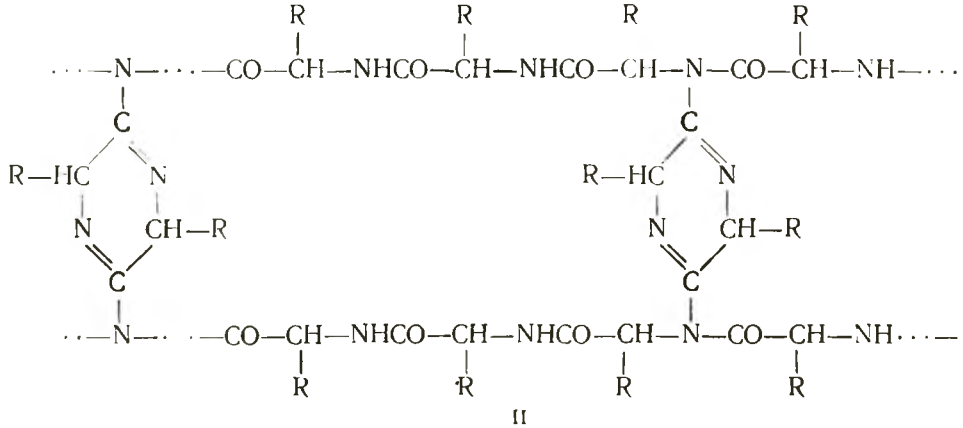


Этот метод внес значительную ясность в исследование гидролизатов и позволил определять количество «циклического» азота в различных белках и судить о числе дикетопиперазиновых колец. Было установлено, что дикетопиперазины и пептиды соединены с помощью *амидинных связей* $\diagdown C{=}N-$, на основании чего Н. И. Гавриловым были выведены основные модели структур, лежащих в основе сложных белковых молекул.

В основе строения белковых молекул, по Н. И. Гаврилову, должны находиться короткие (три- и не более пентапептидных) цепи, соединенные амидинными связями с дикетопиперазиновыми кольцами, что можно представить следующими возможными структурами:



I



II

В конечном итоге Л. Н. Акимова и Н. И. Гаврилов [38, 39] пришли в заключению, что связи между дикетопиперазинами и пептидами осуществляются через карбонильные группы (в положении 2,5) первых и аминогруппы последних, причем эти связи называются *амидинными*. Синтезированные модельные соединения такого типа ферментируются желудочным соком, что указывает на близость этих структур к природным белкам.

Согласно Н. Д. Зелинскому и Н. И. Гаврилову, следует различать микро- и макромолекулы белковых веществ. Микромолекулы белковых веществ являются пептонами с молекулярным весом

1500—3000, которые превращаются в более сложные молекулы макробелковых образований. Последние под действием дезагрегирующих агентов распадаются до пептонов, а затем до трипептидов (в гидролизатах 90—95% трипептидов, но имеются и тетрапептиды), которые являются определяющими элементами полипептидов.

Однако в последнее время некоторые советские и зарубежные ученые начинают возвращаться к полипептидной теории Э. Фишера, так как новейшие исследования структур белков все более аргументируют в пользу линейных структур, скрученных в пространстве или образующих глобулы.

Важность разрешения сложнейшей проблемы структуры белковых молекул, неразрывно связанной с проблемой жизни, ясна из слов Ф. Энгельса: «Жизнь есть способ существования белковых тел».

в. АЛКОГОЛИЗ

К реакциям гидролиза очень близки реакции разложения различных соединений под влиянием спиртов, действующих аналогично воде:

$$RCOOR' + R''OH \rightleftarrows RCOOR'' + R'OH$$

Этот процесс, или как его называют *алкоголиз*, может быть каталитически ускорен добавками небольших количеств сильных кислот. Специфическим катализатором является алкоголят калия или натрия, действующий активнее, чем кислоты.

При алкоголизе сложных эфиров происходит *переэтерификация*, т. е. обмен алкокси-радикалами между спиртом и эфиром. В результате образуется равновесная смесь: два спирта и два сложных эфира.

Алкоголиз протекает легко, при взбалтывании сложных эфиров предельных или непредельных карбоновых кислот при обычной температуре с 10-кратным количеством спирта с добавкой металлического калия или натрия. Особенно легко протекает переэтерификация первичных алкокси-радикалов, в случае же вторичных и третичных спиртов необходимо нагревание. Аналогично проводится и алкоголиз сложных эфиров гликолей, причем с абсолютным спиртом в присутствии натрия получается 75—85% этиленгликоля:

$$\begin{matrix} CH_2OCOCH_3 \\ | \\ CH_2OCOCH_3 \end{matrix} + 2C_2H_5OH \rightleftarrows \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2CH_3COOC_2H_5$$

Реакции алкоголиза могут быть использованы для получения эфиров высших карбоновых кислот. В основе этих реакций лежит старое наблюдение, что при действии абсолютного этилового спирта с 1% хлористого водорода на глицериды жирных карбоновых кислот получаются их этиловые эфиры. Было проведено много реакций алкоголиза коксового, льняного, касторового и иных растительных масел с метиловым спиртом. Нагревание с избытком абсолютного

метилового спирта до полного растворения приводило к образованию соответствующих метиловых эфиров различных кислот. Вместо метилового спирта можно брать и другие безводные спирты. Содержание в спирте воды снижает переэтерификацию вследствие гидролиза.

Реакции алкоголиза имеют и техническое значение. Например, борнилацетат пихтового масла с метиловым спиртом превращается в борнеол и метилацетат. Метилацетат, полученный при сухой перегонке древесины методом переэтерификации с бутанолом или пентанолом, можно перевести в бутил- или амилацетаты.

Реакции алкоголиза применимы также для превращения нитрилов в соответствующие эфиры:

$$RCN + C_2H_5OH + H_2O \rightleftarrows RCOOC_2H_5 + NH_3$$

Реакцию проводят при нагревании эквимолекулярных количеств нитрила и серной кислоты с этиловым спиртом при 130—135° Такой алкоголиз применим для получения из нитрилов любых сложных эфиров, причем лучше применять HCl, а не H_2SO_4.

Реакции каталитического алкоголиза и переэтерификации находят значительное применение для синтеза труднодоступных иными методами элементоорганических, в частности кремнеорганических, соединений. Исходя из доступных тетраметокси- $(CH_3O)_4Si$ или тетраэтоксисиланов $(C_2H_5O)_4Si$ нагреванием с любыми одно- или многоатомными спиртами, фенолами или гомологами фенола, можно получать соответствующие тетраалк(ар)оксисиланы:

$$(C_2H_5O)_4Si + 4ROH \rightleftarrows (RO)_4Si + 4C_2H_5OH$$

Эти реакции катализируются добавками небольших количеств HCl, $SiCl_4$, CH_3ONa, C_2H_5ONa, Na, оснований [40]. Реакции протекают значительно лучше со спиртами большего молекулярного веса. Выходы достигают 90% и выше. Легче всего реагируют первичные спирты.

Аналогично проводят и реакции переэтерификации тетраалкоксисиланов со сложными эфирами карбоновых кислот по общей схеме:

$$(C_2H_5O)_4Si + 4CH_3COOR \rightleftarrows (RO)_4Si + 4CH_3COOC_2H_5$$

Процесс протекает при нагревании в присутствии $AlCl_3$ или алкоголятов Mg, Al или Sb [40, 41]. Для достижения количественных выходов тетраалкоксисиланов необходимо более легкокипящий эфир постоянно удалять отгонкой.

Эти реакции приложимы и к другим элементоорганическим соединениям. Так, например, по реакции

$$3(CH_3O)_4Si + 4B(OC_4H_9)_3 \rightleftarrows 3(C_4H_9O)_4Si + 4B(OCH_3)_3$$

получается с прекрасным выходом труднодоступный триметоксиборан.

Аналогично можно подвергать алкоголизу или переэтерификации различные алкилалкоксисиланы:

$$R'Si(OR)_3 + 3R''OH \rightleftarrows R'Si(OR'')_3 + 3ROH$$

$$R'_2Si(OR)_2 + 2R''OH \rightleftarrows R'_2Si(OR'')_2 + 2ROH$$

$$R'_3Si(OR) + R''OH \rightleftarrows R'_3Si(OR'') + ROH$$

Реакции идут тем труднее, чем больше алкильных заместителей имеется у центрального атома кремния.

Ди- и триалкоксипроизводные в результате гидролиза дают соответствующие диалкилсиландиолы или алкилсилантриолы, применяемые для целей гидрофобизации различных материалов.

Г. ТЕОРИИ ГИДРОЛИЗА

Ускорение процессов гидролиза различных органических соединений добавками кислот или щелочей явилось предметом длительных и тщательных исследований. Было установлено, что скорость гидролиза снижается с уменьшением степени диссоциации добавляемых кислот. В последнее время получен ряд доказательств того, что в гомогенных жидких системах недиссоциированная молекула вещества, действующего каталитически, обладает определенной каталитической активностью. Чем сильнее каталитическое действие кислоты, тем интенсивнее и каталитическая способность ее недиссоциированных молекул по сравнению с ионами. Если скорость реакции представляет собой сумму скоростей, определяемых активностью молекулы и иона, действующих пропорционально их концентрации, то константа скорости реакции K определится уравнением

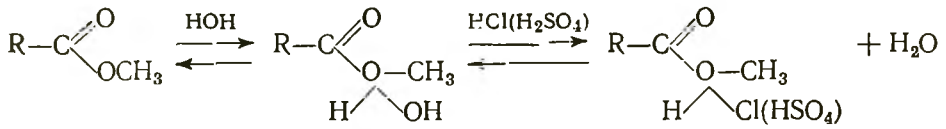
$$K = n_H k_H + n_M k_M$$

где k_H—каталитическая активность иона водорода, k_M—каталитическая активность молекулы, n_H и n_M—соответствующие концентрации.

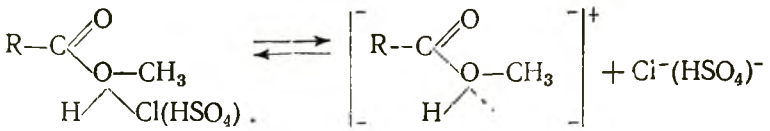
Активным катализатором может быть и ион водорода. Отклонения в каталитической силе кислот в зависимости от изменения их концентрации, различную скорость гидролиза сложных эфиров слабыми и сильными кислотами, действие нейтральных соединений (солевой эффект) и т. д. следует приписать образованию промежуточных соединений.

Литература по гидролизу сложных эфиров обширна, однако все попытки объяснить гидролиз простой реакцией обменного разложения или ионизации не приводили к удовлетворительным результатам и не выяснили механизм влияния катализаторов. Первые исследования механизма реакции гидролиза относятся к началу нынешнего столетия. Интерес представляют исследования Штиглица (1908 г.), который считал, что всякий сложный эфир может реагировать как слабо диссоциированное оксониевое основание, спо-

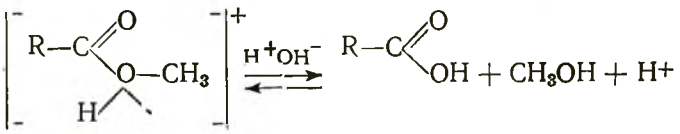
собное под действием кислот давать оксониевые соли:



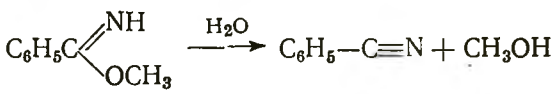
Такие соли диссоциируют на анион кислоты и органический катион:



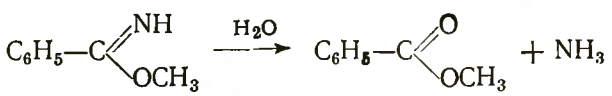
Катионы, как более реакционноспособные (реакционноспособнее исходного эфира), далее реагируют с водой:



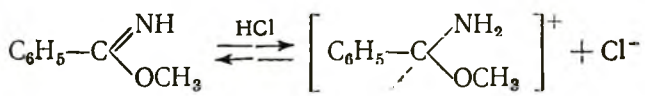
Эти положения основаны на опытах гидролиза имидоэфиров. Имидобензойный эфир водой медленно превращается в нитрил

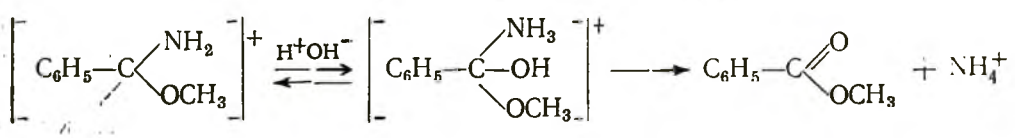


и лишь небольшая часть гидролизуется в бензоинометиловый эфир:

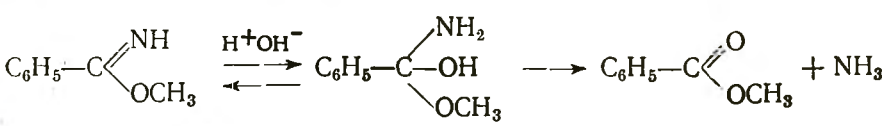


Прибавление минеральной кислоты полностью подавляет образование нитрила, ускоряя реакцию гидролиза, так как кислота способствует диссоциации на ионы:





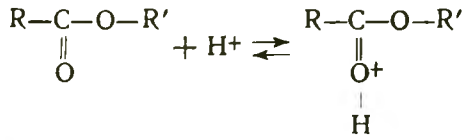
или



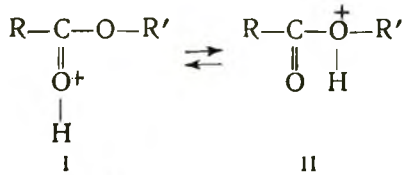
Далее сложный эфир гидролизуется по приведенному выше механизму.

По современным взглядам кислотный гидролиз сложных эфиров можно представить следующим механизмом [42].

В первой стадии протон кислоты присоединяется к карбонильному кислородному атому:

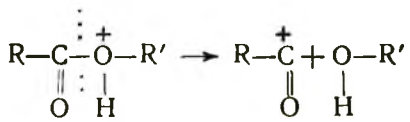


Образовавшийся катион, по-видимому, известен в таутомерных формах:

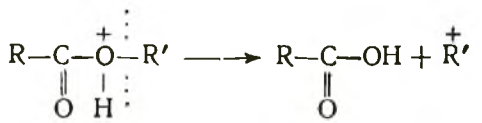


I II

Катион (II) в следующей стадии может распадаться либо с разрывом связи ацил—кислород



либо с разрывом связи алкил—кислород:



Значительную ясность в понимание процессов кислотного и щелочного гидролиза в гомогенной фазе внесли исследования Дж. Брэнстеда [43] и независимо от него Т Лоури с сотрудниками [44]. Эти исследователи выдвинули новый взгляд на кислоты и основания. С их точки зрения кислоты являются донорами протонов, а основания—акцепторами протонов. Вода, являющаяся активным участником каталитических процессов гидролиза, представляет собой амфотерное соединение, действующее при ионизации как кислота или как основание:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$ (основание, гидроксил-ион)

$$H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+$$ (кислота, гидроксоний-ион)

Суммарно можно представить в таком виде:

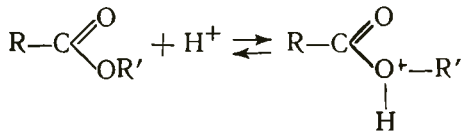
$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Сила кислот представляет собой количественное выражение электронодонорной способности, сила щелочей—электроноакцепторной. Под действием ионов H^+ и OH^- или H_3O^+ при гидролизе сперва происходит ионизация двойной связи по карбонильной группе и присоединение указанных ионов. Принципиально реакция за-

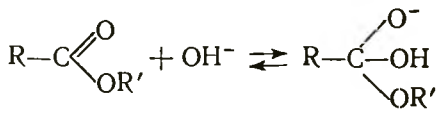
ключается в присоединении двух молекул воды с образованием комплексного соединения эфир·$2H_2O$. Такой комплекс был экспериментально установлен Дж. Кендаллом и В. Кингом [45].

Кислота определяется, как вещество, обладающее измеримой способностью отщеплять водородные ионы. С этой точки зрения сила кислот представляет собой количественное выражение этой способности. Гидролиз, по Т. Лоури, протекает через предварительную ионизацию двойной связи, т. е. обычная форма эфира под действием ионов H^+ или OH^- переходит в амфотерную молекулу. Принципиально реакция заключается в присоединении элементов воды с образованием приведенного выше комплекса эфир·H_2O.

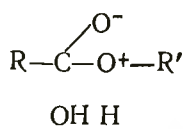
При кислотном гидролизе эфира начальной стадией является присоединение иона H^+ к алкоксильному кислороду:



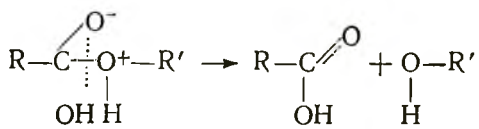
При щелочном гидролизе имеет место присоединение иона OH^- к карбонильному кислороду:



Первый комплекс присоединяет к себе гидроксил-ион, второй — водород-ион, причем в обоих случаях получается один и тот же биполярный комплекс



который распадается на спирт и кислоту:



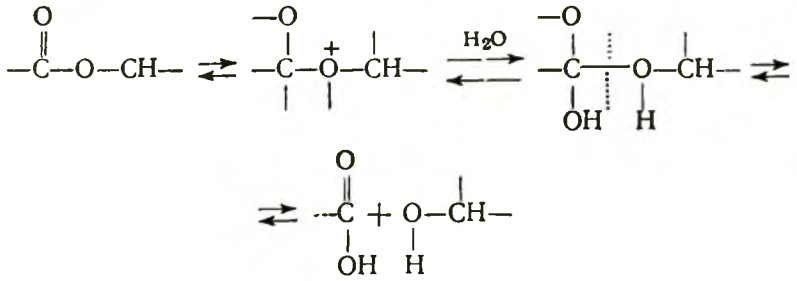
Эфиры карбоновых кислот амфотерны и потому расщепляются кислотами и щелочами. Катализ щелочами заключается в индуцированной поляризации неполярной или слабо полярной связи.

Более детально биохимический гидролиз представляется следующим образом. Сперва происходит соединение фермента с кислотным и спиртовым остатком молекулы эфира, результатом чего является электронная индукция—продвижение электрона от спиртового к кислотному радикалу. Вследствие перехода электрона карбонильная группа заряжается отрицательно, эфирная—положительно. Образование биполярной структуры облегчает присоединение элементов

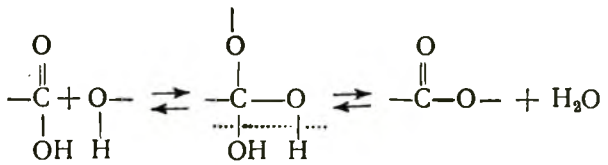
воды и дальнейший распад на кислоту и спирт. При синтезе сложного эфира электрон под влиянием фермента отдает гидроксил спирта и присоединяет карбонильный углерод, что способствует образованию промежуточного комплекса, стабилизирующегося путем отщепления молекулы воды.

Биохимический гидролиз можно изобразить схемами.

I. Гидролиз эфира



II. Синтез эфира



На основании изучения механизма гидролиза сложных эфиров установлено, что процесс действительно протекает в две стадии: 1) образование комплекса сложный эфир—вода, 2) распад на конечные продукты под действием катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hennel, Phylos. Trans., 385 (1828).
2. А. М. Бутлеров, В. Горяйнов, ЖРФХО, 5, 302 (1873).
3. В. Гутыря, М. Далин, Р. Шендеров, Азерб. нефт. хоз., № 5, 72 (1936).
4. М. Далин, В. Гутыря, Азерб. нефт. хоз., № 3, 66 (1933).
5. А. М. Бутлеров, ЖРФХО, **9**, 38 (1877); **11**, 147 (1879).
6. А. А. Введенский, Л. Ф. Фельдман, ЖОХ, **15**, 37 (1945).
7. А. В. Фрост, ХТТ, **7**, 178 (1937).
8. Б. А. Кренцель, Усп. хим., **XX**, 771 (1951).
9. K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel, Angew. Chem., **67**, 425 (1955).
10. М. Г. Кучеров, ЖРФХО, **13**, 542 (1881); **14**, 326 (1882).
11. А. П. Эльтеков, ЖРФХО, **9**, 235 (1877).
12. А. Е. Фаворский, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1940.
13. А. Я. Якубович, А. А. Данилевич, Н. А. Мездыховская, ЖПХ, **19** (9), 923 (1946).
14. Н. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 223, 453, 545 (1940); 314 (1941).
15. Н. Н. Назаров и др., ЖОХ, **19**, 2148 (1949); Усп. хим., **XX**, 71 (1951).
16. А. П. Эльтеков, ЖРФХО, **14**, 335 (1882).
17. П. В. Зимаков, Окись этилена, Госхимиздат, 1946.

18. А. А. Петров, ЖОХ, **9**, 2232 (1939); **10**, 1013 (1940); **11**, 713 (1941).
19. D. Killefer, Ind. Eng. Chem., **9**, 750 (1917).
20. McEstroy, ам. пат. 1466665 (1925); A. Groll, G. Hearn, Ind. Eng. Chem., **31**, 1530 (1939).
21. Н. Н. Ворожцов мл., Хим. пром., **6**, 23 (1947); Н. Н. Ворожцов мл., А. Г. Ошуев, Анилинокрасочная промышленность, **3**, 224 (1933); Н. Н. Ворожцов мл., В. А. Кобелев, ЖОХ, **8**, 1330 (1938).
22. Д. В. Тищенко и др., ЖПХ, **4**, 685 (1931).
23. А. А. Ваншейдт, М. Лозовская, ЖОХ, **3**, 329 (1933).
24. М. Я. Каган, И. М. Россинская, С. М. Чернцов, ЖОХ, **3**, 337 (1933).
25. А. А. Зиновьев, Химия жиров, Пищепромиздат, 1939.
26. E. Twitchell, Ind. Eng. Chem., **13**, 806 (1921); Л. Гольде, Жиры и масла, т. 2, НХТИ, 1933, стр. 69, 202.
27. Г. С. Петров, Seifensieder Ztg., **42**, 93 (1915).
28. L. Wilhelmy, Pogg. Ann., **81**, 413, 499 (1850).
29. Г. С. Кирхгоф, Технологический журнал, **9**, ч. 1, 3 (1812).
30. И. Ф. Сукневич, Химия и технология органических соединений жирного ряда, Химтеорет, 1936; Н. Я. Солечник, Гидролиз древесины, Гослестехиздат, 1933.
31. H. Zahn, Angew. Chem., **64**, 295 (1952).
32. Б. А. Рубин, Проблемы биохимии в мичуринской биологии, Изд. АН СССР, Сб. I, 1949, стр. 113.
33. Н. Д. Зелинский, В. С. Садиков, Biochem. Z., **178**, 156 (1926).
34. М. С. Резниченко, Усп. хим., **VII**, 545 (1938).
35. Н. Д. Зелинский, В. С. Садиков, Biochem. Z., **176**, 241 (1926); **179**, 326 (1926).
36. Н. Д. Зелинский, Н. И. Гаврилов, Вестник МГУ. № 7, 57 (1947).
37. Н. И. Гаврилов, А. В. Коперина, ЖОХ, **17**, 335 (1947).
38. Л. Н. Акимова, Н. И. Гаврилов, ЖОХ, **17**, 2101 (1947).
39. Л. Н. Акимова, О строении белка и его микромолекулы, Усп. хим., **XIX**, 697 (1950).
40. D. Peppard, W. Brown, W. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **68**, 77 (1946).
41. R. Iler, P. Pinkley, Ind. Eng. Chem., **39**, 1379 (1947).
42. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, 1956, стр. 293.
43. J. Bronsted, Rec. Trav. chim., **42**, 718 (1923); Z. phys. Chem., **102** 169 (1922); Chem. Rev., **5**, 531 (1928); Trans. Far. Soc., **24**, 630 (1928).
44. T. Lowry, J. Chem. Soc., **1925**, 1371; **1927**. 2554.
45. J. Kendall, V King, J. Chem. Soc., **1925**, 1778.
46. Л. Х. Фрейндлин, Усп. хим., **XXIII**, 581 (1954).

Глава X

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ

При изомеризации происходит перестройка органических молекул без изменения молекулярного веса. Такие реакции очень распространены в органической химии и органической технологии. Они включают миграции двойных и тройных связей, сужение и расширение циклов, перемещение функциональных групп, изомеризацию углеродного скелета и т. д. Эти процессы можно проводить некаталитически и каталитически. Изомеризация является доказательством динамичности атомов в молекулах. Изомеризация играет огромную роль в органической технологии топлива, синтетических каучуков, химии поверхностно-активных веществ, химии душистых веществ, биохимии и т. д. Из-за громадного числа и разнообразия реакций изомеризации в этой главе будут рассмотрены лишь каталитические изомеризации углеводородов с учетом их практического значения.

В настоящее время природные и технические газы являются новым видом органического сырья для самых разнообразных превращений и синтезов. Газы нефтеперегонки содержат до 70% предельных и непредельных углеводородов, причем при гидрировании нефтяных остатков и при каталитических крекингах образуются главным образом пропан и бутаны. Примерный состав газов нефтеперегонки приведен в табл. 54 (в объемн. %).

Процессы химической переработки газов очень разнообразны и все возможные направления еще не изучены. Основными направлениями являются: окисление, гидрирование, гидратация, алкилирование, полимеризация, изомеризация.

Направление и глубина изомеризации зависят от характера углеводородов, от условий процесса, от катализаторов, времени реакции, температуры, давления, растворителей и других факторов.

1. Изомеризация парафиновых углеводородов

Изомеризация парафиновых углеводородов термодинамически возможна при низких температурах (даже ниже комнатной) при условии наличия катализаторов [1]. Эта изомеризация представ-

ТАБЛИЦА 54

Компоненты	Жидкофазный крекинг	Парофазный крекинг	Пиролиз
H_2	6,0	8,0	15,0
CO	0,5	0,0	0,5
CH_4	30,5	32,0	45,0
C_2H_6	18,0	14,0	7,0
C_3H_8	15,0	6,0	1,0
C_4H_{10}	8,0	2,0	0,2
Сумма . .	78,0	62,0	68,7
C_2H_4	4,5	12,0	17,0
C_3H_6	7,5	15,0	8,0
C_4H_8	6,0	6,0	2,8
C_5H_{10}	6,0	5,0	2,0
C_4H_6	—	—	1,5
Сумма	24,0	38,0	31,3

ляет большой практический интерес, так как разветвленные структуры имеют более высокое октановое число.

Простейший из способных к изомеризации парафинов—*н*-бутан—получается в огромных количествах при крекинге нефтей и масел, при стабилизации бензинов. Превращение его в изобутан, обладающий подвижным атомом водорода у третичного углеродного атома, очень важно для получения (методами алкилирования олефинами) углеводородов с высоким октановым числом ряда неопарафинов (неогексан, неогептан, изооктан).

Термическая изомеризация *н*-бутана в изобутан протекает недостаточно глубоко—при 527° получается равновесная смесь, содержащая лишь 13% изобутана. Однако можно сместить равновесие применением катализаторов, лучшим из которых является $AlCl_3$ на носителях (каолине, пемзе, силикагеле, угле, цеолитах). Так, Б. Л. Молдавский и Т. В. Низовкина [2] нашли, что над $AlCl_3$ из *н*-бутана при 79° получается 79%, а при 18°—58% изобутана. Над $AlBr_3$ при 27° образуется равновесная смесь, содержащая 75—80% изобутана. Такая изомеризация сопряжена с крекингом, так как всегда одновременно с изобутаном получается немного C_3H_8, C_2H_6 и CH_4. В настоящее время изомеризацию *н*-бутана в изобутан проводят в заводском масштабе, пропуская над безводным $AlCl_3$ *н*-бутан или богатые им фракции газообразных углеводородов при 175—200° За пропуск образуется до 40% изобутана. Повторными пропусками степень изомеризации доводят до 90%.

Аналогично можно изомеризовать *н*-пентан, *н*-гексан, *н*-октан и другие парафины в разветвленные изомеры, являющиеся жидким моторным топливом, так как с разветвленностью изомера повышается октановое число (табл. 55).

ТАБЛИЦА 55

Углеводороды	Октановое число (без ТЭС)
Пентаны:	
н-пентан	62
2-метилбутан	92
Гексаны:	
н-гексан	26
2-метилпентан	74
3-метилпентан	74
2,3-диметилбутан	94
2,2-диметилбутан	94

Изомеризацию *н*-пентана в присутствии $AlCl_3$ с добавкой $CuSO_4 \cdot 2HCl$ или HCl при 0—25° изучали Б. Л. Молдавский и Т. В. Низовкина. Они установили, что процесс сопровождается побочными реакциями крекинга, конденсации, и наряду с изопентанами получается до 30—50% бутанов и 25—40% углеводородов, кипящих выше пентанов. Как правило, с увеличением молекулярного веса нормальных парафинов степень изомеризации закономерно снижается за счет образования продуктов крекинга и вторичных реакций полимеризации, сополимеризации, сильно затрудняющих определение степени самой изомеризации. Однако спектроскопическим методом анализа было точно установлено содержание изомеров в молярных процентах, образующихся из нормальных парафинов при разных температурах [3].

В табл. 56 приведено примерное содержание изомеров в молярных процентах при разных температурах реакции [3].

Из таблицы видно, что степень изомеризации обратно пропорциональна температуре процесса и максимальна при температурах, близких к комнатной. Сложность процесса повышается с увеличением молекулярного веса углеводородов.

Механизм изомеризации парафинов во многом еще неясен. Предложены следующие схемы.

1. Крекинг исходного углеводорода на парафин и олефин с последующей рекомбинацией их в новом направлении (по типу алкилирования):

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + CH_3CH_3 \rightarrow CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$$

2. Дегидрирование с образованием в качестве промежуточного соединения трехчленного цикла и деструктивное гидрирование выделившимся водородом:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{-H_2} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ H_2C\text{—}CH_2 \end{array} \xrightarrow{H_2} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ H_3C \quad CH_3 \end{array}$$

ТАБЛИЦА 56

Углеводороды	Содержание изомеров (в мол. %) в равновесных смесях парафинов при разных температурах (в °К)					
	298°	400°	500°	600°	800°	1000°
Бутаны:						
н-бутан	28,0	44,0	54,0	60,0	68,0	72,0
метилпропан	72,0	56,0	46,0	40,0	32,0	28,0
Пентаны:						
н-пентан	3,0	44,0	18,0	24,0	32,0	37,0
2-метилбутан	44,0	65,0	69,0	67,0	63,0	59,0
2,2-диметилпропан	53,0	24,0	13,0	8,7	4,8	3,4
Гексаны:						
н-гексан	1,3	6,1	13,0	19,0	26,0	31,0
2-метилпентан	7,1	16,0	24,0	27,0	28,0	27,0
3-метилпентан	2,5	7,5	12,0	15,0	18,0	20,0
2,2-диметилбутан	84,0	61,0	41,0	29,0	18,0	13,0
2,3-диметилбутан	5,4	8,2	10,5	10,4	9,6	8,8
Гептаны:						
н-гептан	0,9	3,2	6,2	9,2	14,0	17,0
2-метилгексан	6,8	12,0	15,0	16,0	17,0	18,0
3-метилгексан	5,6	13,0	18,0	22,0	26,0	29,0
3-этилпентан	6,4	1,3	2,0	2,7	3,5	3,9
2,2-диметилпентан	30,0	15,0	10,0	6,8	4,4	3,3
2,3-диметилпентан	27,0	31,0	29,0	27,0	22,0	18,0
2,4-диметилпентан	9,0	7,9	6,8	5,6	4,3	3,7
3,3-диметилпентан	10,0	10,2	8,5	7,4	6,1	5,3
2,2,3-триметилбутан	10,3	6,8	4,6	3,5	2,4	1,9

3. Первичный крекинг с образованием радикалов и последующей рекомбинацией их в новом направлении (аналогично цепному механизму крекинга по Ф. О. Райсу):

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3$$

$$CH_3CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow \dot{C}H_3 + CH_2{=}CH_2$$

$$-CH_2-CH_2- \longrightarrow CH_3CH<$$

$$CH_3CH< + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_3\dot{C}HCH_3$$

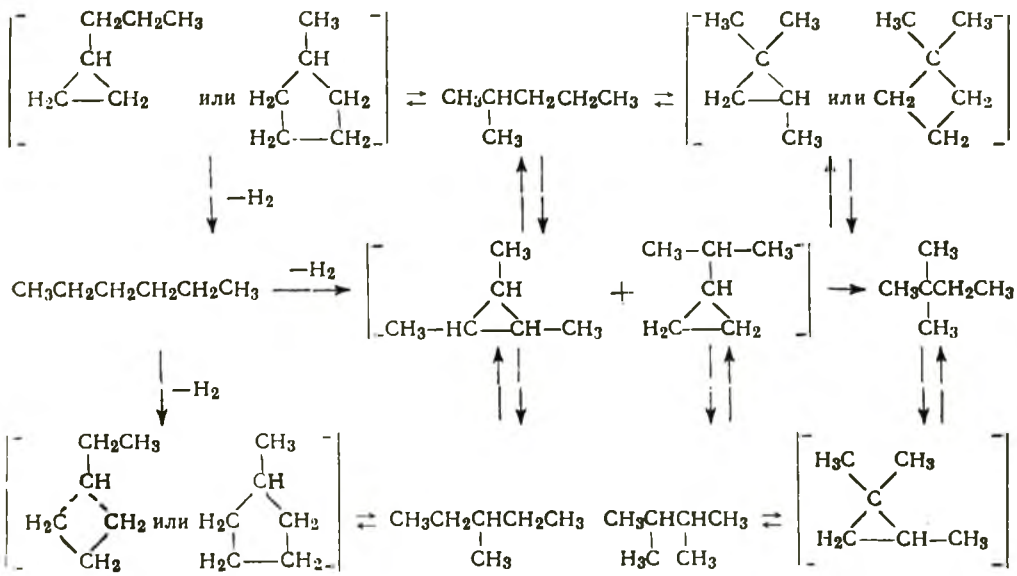
$$CH_3\dot{C}HCH_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_3$$

4. Образование промежуточных соединений с катализатором, деформирующим молекулы и снижающим энергии активации реакции изомеризации:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + K \longrightarrow \begin{matrix} CH_3CH_2CHCH_3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad H\cdot\cdots K \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3CH_2CHCH_3 \\ \quad\quad | \\ H\cdots K \end{matrix} \xrightarrow{\text{обмен}} \begin{matrix} CH_3CHCH_3 \\ \quad\quad | \\ CH_3\cdots K \end{matrix} \xrightarrow{\text{десорбция}} \begin{matrix} CH_3CHCH_3 + K \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH_3 \end{matrix}$$

Ни один из этих механизмов не доказан. Например, неизвестно, по какой причине в каталитической схеме (4) происходит обмен между H и CH_3 (напоминающий перегруппировку Бекмана). Вероятно, ближе к истине—радикальный механизм, допускающий первоначальный крекинг молекул, так как при изомеризации всегда наблюдаются некоторые количества низших и высших углеводородов. Тем не менее даже в новых работах изомеризация трактуется в духе этих условных схем. Например, изомеризация *н*-гексана объясняется Г Эглоффом, Г Хулла и В. Комаревским [4] через промежуточные трехчленные циклы:



Особого внимания заслуживают теории цепных механизмов через промежуточное образование иона карбония. По одной из таких схем, предложенных Х. Блохом, Х. Пайнсом и Л. Шмерлингом [5], изомеризация *н*-бутана в изобутан происходит по следующей схеме:

а) $CH_3CH_2CH_2CH_3 + R^+ \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}H_2CHCH_3 + RH$

б) $CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \rightleftarrows CH_3\underset{CH_3}{\overset{+}{C}HCH_2} \rightleftarrows CH_3\underset{CH_3}{\overset{+}{C}CH_3}$

в) $CH_3\underset{CH_3}{\overset{+}{C}CH_3} + CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightleftarrows CH_3\underset{CH_3}{CHCH_3} + CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3$

Для инициирования цепи по реакции (а) необходимы лишь небольшие количества ионов R^+. Последние, вероятнее всего, обра-

зуются присоединением HCl к олефинам, всегда присутствующим в небольших количествах в изомеризуемых парафинах в виде загрязнений или в качестве продуктов частичного крекинга, или, наконец, в виде специально введенных добавок. Экспериментально установлено, что изомеризация *н*-бутана в отсутствие олефинов совершенно не идет, но достаточно лишь 0,6% бутенов, чтобы образовалось 66% изобутана (по схеме Х. Пайнса и Р. Уокера) [6]:

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HAlCl_4 \rightleftarrows CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3 + AlCl_4^-$$

Во время второй мировой войны *н*-бутан нашел широкое применение для изомеризации в изобутан, из которого алкилированием (стр. 654) получали высокооктановые бензины. Было разработано несколько способов изомеризации *н*-бутана в изобутан. Так, напри-

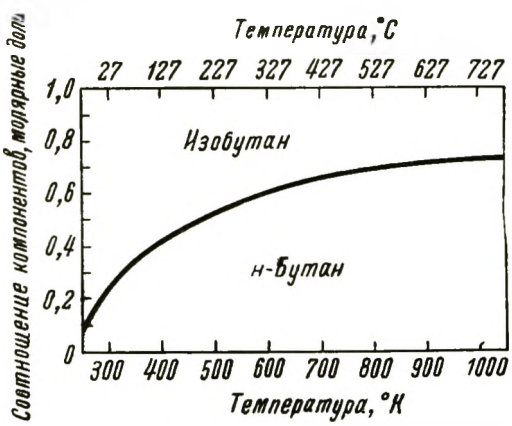


Рис. 56. Равновесные концентрации бутанов.

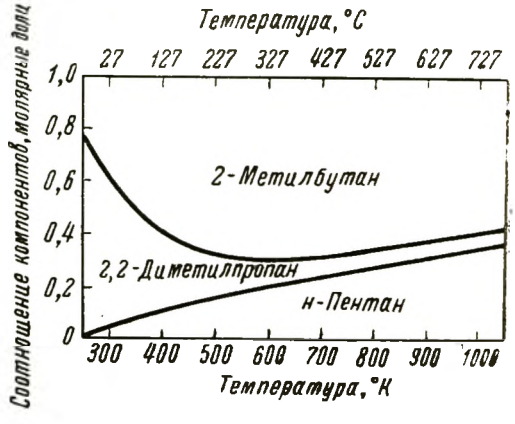


Рис. 57. Равновесные концентрации пентанов.

мер, С. Мак-Аллистер, В. Росс и другие [7] безводный $AlCl_3$ растворяли вместе с HCl в треххлористой сурьме и процесс проводили при непрерывном удалении отработанного катализатора и замене его свежим. Условия такой жидкофазной изомеризации следующие: температура 80—90° давление 20 *ат*, 9—10% $AlCl_3$ в катализаторе, среднее время контакта 12 мин. За пропуск в изобутан превращается 54% *н*-бутана.

Примерно в таких же условиях проводят изомеризацию *н*-пентана и *н*-гексана в разветвленные изомеры. Для предотвращения разложения обычно применяют «подавители крекинга», к ним относятся добавки 0,5—10% бензола, алкилбензолов, циклогексана и его гомологов, дифенила, нафталина и их производных.

На рис. 56, 57 и 58 приведены равновесные концентрации бутанов, пентанов и гексанов, полученных при изомеризации в присутствии $AlCl_3$ при разных температурах. По характеру кривых и по соотношению компонентов в молярных долях видно, что изомери-

зация с образованием наиболее разветвленных структур имеет место лишь при низких температурах. С повышением температуры интенсивность изомеризации снижается.

В результате сопоставления этих данных, полученных при изомеризации парафиновых углеводородов в паровой фазе над $AlHal_3$, можно сделать следующие выводы:

1) при низких температурах порядка 25° термодинамически наименее стоек нормальный изомер, поэтому изомеризацию лучше всего вести при этих температурах;

2) стабильность молекул растет с разветвленностью их строения;

3) изомеризация происходит, вероятнее всего, путем переноса или миграции CH_3-групп по цепной реакции;

4) при 25° наиболее стабильны 2,2-диметил-изомеры, но с повышением температуры стойкость их быстро снижается;

5) при высоких температурах (до 1000° К) наиболее устойчивыми являются нормальные изомеры.

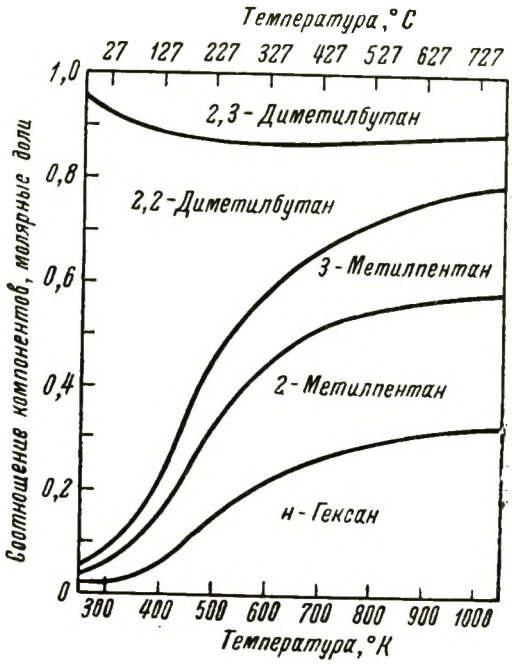


Рис. 58. Равновесные концентрации гексанов.

Изомеризацию *н*-пентанов и *н*-гексанов проводят в заводском масштабе [8]. Парафинистое сырье с добавкой HCl контактируется в реакторах с комплексными катализаторами из $AlCl_3$ с маслом. Сырье вводится снизу реактора и подымается вверх; катализатор вводится сверху. Так как катализатор не растворим в углеводородах, он легко отделяется и поступает на рецикл. Получаемый в результате изомеризации продукт, называемый «изомат» [изом(ериз)ат], промывается щелочью для удаления HCl и поступает на фракционирование.

Прежде всего проводят дебутанизацию, т. е. «выделяют C_4-фракцию, ча 75% состоящую из изобутана. Затем в депентанизаторах» отделяют пентаны с 75% содержанием изопентанов, достигающих после повторного фракционирования 95%-ной чистоты. Выделенный *н*-пентан подвергается повторной изомеризации. Остаток состоит из высокоизомеризованных гексанов. Смесь изопентанов с изогексанами образует 100-октановое авиатопливо. В последнее время изопентан приобрел практическое значение для получения изопрена—дегидрированием и изомеризацией.

2. Изомеризация олефиновых углеводородов

Изомеризация олефиновых углеводородов была отмечена еще Ф. М. Флавицким [9]. Он показал, что продажный амилен, получаемый из амилового спирта брожения действием цинка, состоит главным образом из триметилэтилена. Ф М. Флавицкий объяснял это изомеризацией *н*-пентана, считая, что вообще олефиновые углеводороды стремятся к образованию изомеров с возможно большим числом CH_3-групп.

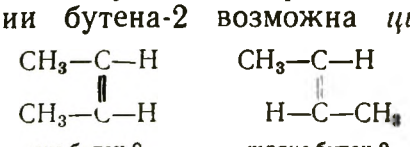
А. П. Эльтеков [10] придерживался другого взгляда, полагая, что наиболее устойчивыми из всех изомеров являются симметричные двузамещенные этилена. Таким образом, из трех возможных изомеров бутилена наиболее стабильным будет *симм*-диметилэтилен (бутен-2).

Простейшие случаи изомеризации олефинов подробно были изучены в позднейшее время с разными жидкими и твердыми катализаторами. Особенно детально исследована изомеризация низших олефинов. При изучении изомеризации бутена-1 в бутен-2 В. Н. Ипатьев, Н. А. Орлов и А. Д. Петров [11] применяли хлористый цинк, бензолсульфоновую или хлорную кислоту и реакцию проводили при нормальном давлении и температуре 21, 76 и 100° Они получали смеси бутенов, содержащие до 21% бутена-2. Другие авторы для этого же процесса применяли твердые катализаторы: диатомит, глины, фарфор, боксит, силикаты, пемзу, окислы тория, титана и др. Из большого числа работ следует указать на исследования В. Н. Ипатьева и Х. Пайнса [12], проводивших изомеризацию бутена-1 в бутен-2 над различными кислыми катализаторами.

Пропусканием бутена-1 над Al_2O_3, пропитанным фосфорной кислотой, при 427° они получили смесь из 20—30% бутена-1 и 70—80% бутена-2.

Авторы утверждают, что под давлением 3—8 *ат* в интервале 100—250° получается от 36 до 100% бутена-2, причем выходы последнего растут с температурой. Процесс сопровождается всегда побочными реакциями полимеризации, для предотвращения которых Е. К. Серебрякова и А. В. Фрост [13] добавляли к смеси газов некоторое количество водяного пара.

Вопрос изомеризации бутена-1 теоретически интересен потому, что при образовании бутена-2 возможна *цис-транс*-изомерия:



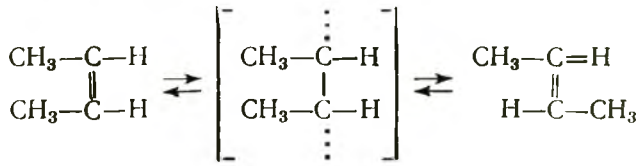
цис-бутен-2 *транс*-бутен-2

В. А. Кистяковский установил, что при 350° получается равновесная смесь из 47,3% *цис*- и 52,7% *транс*-бутенов-2 [14]. Составы равновесных смесей, состоящих из бутена-1. *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2 при разных температурах, приведены в табл. 57 (исходя из бутена-1) [15].

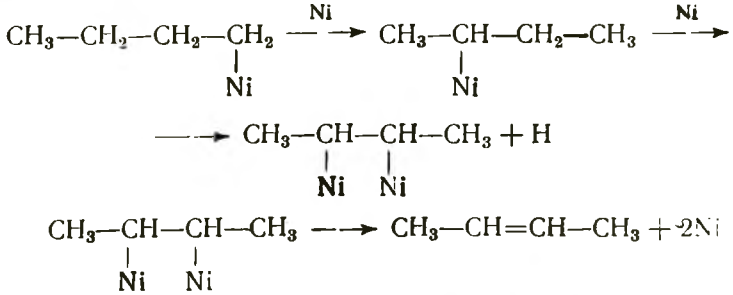
ТАБЛИЦА 57

Температура, °С	Состав равновесной смеси, объемн. %			Температура, °С	Состав равновесной смеси, объемн. %		
	бутен-1	*транс*-бутен-2	*цис*-бутен-2		бутен-1	*транс*-бутен-2	*цис*-бутен-2
210	12,8	54,6	32,6	450	27,4	40,5	32,1
250	15,0	49,0	36,0	495	29,0	39,4	31,6
350	21,4	44,8	33,8	553	31,9	38,5	29,6

Из таблицы видно, что с повышением температуры изомеризация бутена-1 в бутены-2 снижается и что во всех случаях в тройной смеси преобладает наиболее устойчивый *транс*-бутен-2. Изомеризацию *цис*-изомера в *транс*-изомер можно объяснить разрывом двойной связи, поворотом одного из тетраэдров на 180° и повторным замыканием двойной связи по схеме:



Вероятно, так же можно объяснить образование *цис*- и *транс*-форм для случаев изомеризации высших олефинов. Для гетерогенной изомеризации бутена-1 в бутен-2 над никелевым катализатором при 133°, как отмечает Г Твигг [16], необходимо присутствие водорода, без чего процесс не идет. Г Твигг предлагает для объяснения следующий механизм с промежуточным образованием полугидрированной формы:



Не рассматривая вопрос каталитической изомеризации пентенов, гексенов, гептенов и других олефинов, следует отметить следующие общие закономерности:

1) с увеличением молекулярного веса олефина процесс изомеризации усложняется, так как одновременно с первичным процессом изомеризации нарастают вторичные реакции крекинга, что приводит к образованию смесей углеводородов с меньшим и бо́льшим молекулярным весом;

2) образующиеся изомеры обладают различной стойкостью: наиболее стойкими при относительно низких температурах являются разветвленные изомеры в *транс*-формах, с повышением температуры количества их снижаются в сторону преобладания нормальных изомеров с перемещением двойной связи внутрь цепи;

3) интенсивность изомеризации нормальных олефинов максимальна при низких температурах, суммарное количество продуктов крекинга растет с температурой.

Свойство олефинов при изомеризации перемещать двойную связь к центру молекулы является практически важным, так как это сильно повышает антидетонационные свойства и октановое число. Так, например, октановые числа для изомерных нормальных октенов составляют:

Октен-1	.25
Октен-2	.55
Октен-3	.73
Октен-4	.91

Механизм изомеризации олефинов остается еще не достаточно ясным. Р. Я. Левина отмечает, как общее правило для случаев алкенов-1, перемещение двойной связи из положения 1 в положение 2 [17]:

$$C{-}C{-}C{-}C{=}C \longrightarrow C{-}C{-}C{=}C{-}C$$

Она считает вероятной аргументацию Ф. О. Райса и К. К. Райса [18], по которой двойная связь оказывает сильное влияние на химическую активность смежных с нею атомов водорода. Атомы водорода у углерода с двойной связью в α-положении неактивны, но атомы водорода в β-положении очень активны:

$$\begin{array}{l} \quad H\ H \\ \quad |\ \ | \\ C{=}C{-}C \\ \quad \alpha\ \ \beta \end{array}$$

Следовательно, C—H-связи в α-положении очень прочны, в β-положении лабильны: энергия β-C—H-связи на 6 *ккал* меньше энергии C—H-связей в парафинах, в то время как α-связи на такую же величину больше. Если принять эти данные, то механизм изомеризации сводится к подвижности β-атома водорода и миграции его по схеме:

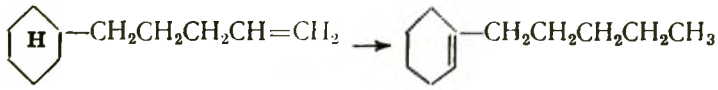
$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$$

Такая изомеризация может быть представлена по дуплетной схеме мультиплетной теории:

$$\begin{array}{l} CH_3CH{-}CH \\ \quad |\ \ \ \| \\ \quad H\ \ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3CH{=}CH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

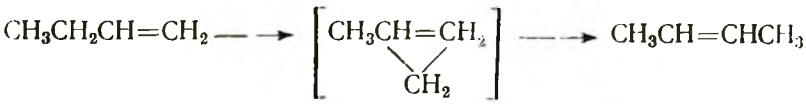
Аналогично двойная связь может быть перемещена и дальше к центру молекулы. Это особенно наглядно показала в своих работах

Р. Я. Левина на примерах необратимого катализа циклогексилалкенов, когда двойная связь с конца боковой цепи перемещается внутрь кольца. Так, например, при последовательной изомеризации двойной связи с конца молекулы внутрь из 5-циклогексилпентена-1 образуется амилциклогексен-1 [19]:



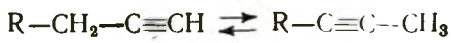
(подробнее см. стр. 443).

По мнению некоторых авторов, такую изомеризацию следует представлять через промежуточное образование трехчленного кольца, что, однако, не доказано:

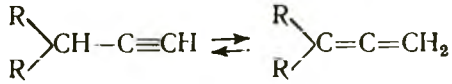


3. Изомеризация ацетиленовых углеводородов

Изомеризация ацетиленовых углеводородов была открыта А. Е. Фаворским в 1887 г. [20] и развита далее им и его учениками. Он показал, что при действии на однозамещенные ацетилены спиртовой щелочью, как катализатором, при 140—170° получаются, в зависимости от характера углеводородного радикала, следующие продукты: если радикалы первичные, то происходит изомеризация в двузамещенные ацетилены:

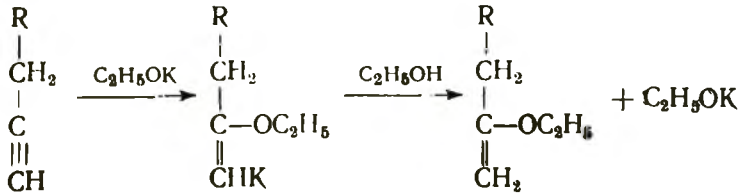


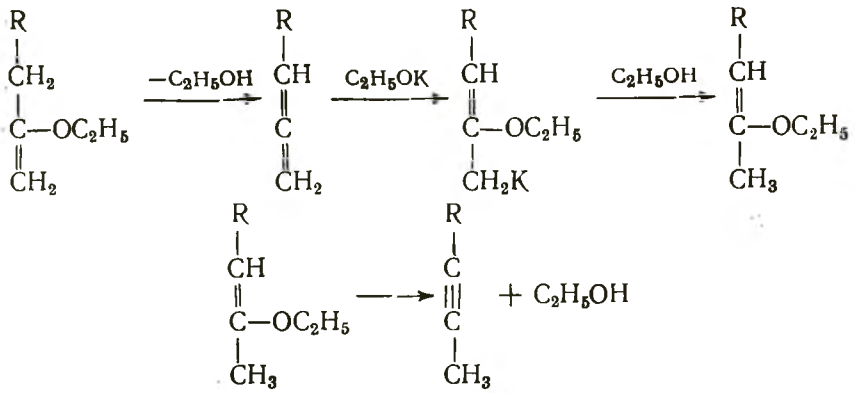
в случае вторичного радикала образуются несимметрично замещенные аллены



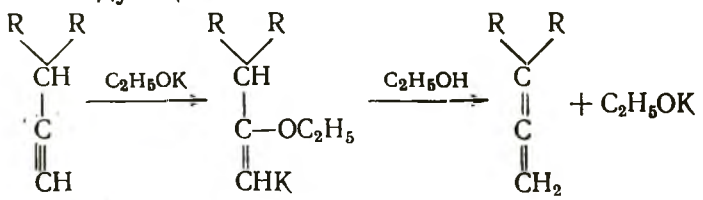
наконец, в случае третичных радикалов, по ранним работам А. Е. Фаворского, изомеризации не происходит.

А. Е. Фаворский считал, что спиртовый раствор едкого кали, «присоединяясь к одному изомеру, вновь выделяется в другом направлении» [21]. Для изомеризации монозамещенных ацетиленов типа R—C≡CH им приведена такая схема изомерных превращений:



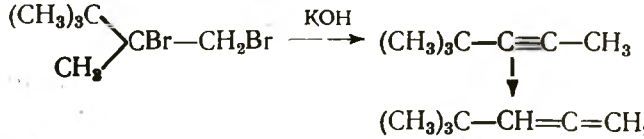


В случае вторичного радикала действие C_2H_5OK ограничивается лишь первой стадией, что приводит к образованию алленового углеводорода по следующей схеме:

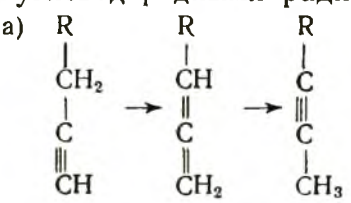


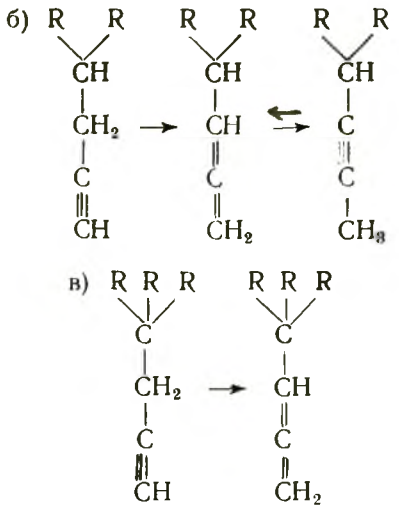
При таких изомеризациях происходит «обогащение водородом одних углеродных атомов за счет других», т. е. диспропорционирование водорода или внутримолекулярная дегидрогидрогенизация (стр. 447). А. Е. Фаворский считает, что при изомеризации система стремится принять более устойчивую форму, поэтому, как и в случае олефинов, тройная связь перемещается с конца цепи молекулы внутрь, и на конце молекулы вместо CH образуется группа CH_3 или CH_2.

Е. Оппель [22] нашла, что при действии спиртовой щелочи на *несимм*-метил-*трет*-бутилдибромэтан образуется не метил-*трет*-бутилацетилен, а *трет*-бутилаллен по схеме:



Видимо, в данном случае ацетиленовый углеводород не способен к существованию и изомеризуется полностью в более стойкий аллеиовый изомер. На основании этого А. Е. Фаворский [23] расширяет свою общую схему изомеризации ацетиленов с первичными, вторичными и третичными углеводородными радикалами:





По схеме (а) все монозамещенные ацетиленовые углеводороды с первичными алкильными или арильными радикалами превращаются в метилалкил(арил)ацетилены. По схеме (б) монозамещенные ацетиленовые углеводороды с первичными изорадикалами дают смесь ацетиленовой и алленовой форм, в случае же (в)—стабильна лишь алленовая форма.

Аналогичные изомеризации можно осуществить в присутствии и других катализаторов. Так, например, гептин-2 при пропускании над пемзой при 350° изомеризуется в гептин-3. Установлено, что 3-метилбутин-1 над Al_2O_3 при 400° изомеризуется в изопрен

$$CH{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

тогда как над флоридином получается лишь *несимм*-диметилаллен:

$$CH{\equiv}C{-}CH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_2{=}C{=}C(CH_3)_2$$

А. Е. Фаворский в своих классических работах установил, что изомеризация ацетиленовых углеводородов может быть очень разнообразна. Действие спиртовой щелочи, пемзы, флоридина и других катализаторов приводит к перемещению тройной связи внутрь молекулы и к образованию алленов. Наоборот, под действием металлического натрия или амида натрия изомеризация протекает в обратном направлении с перемещением тройных связей к концу цепи молекул. Так, например, нагревание при 100° пентина-2 с натрием приводит к образованию натрийпентин-1:

$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow{Na} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CNa + \frac{1}{2}H_2$$

Аналогично ведут себя гептин-2 и гептин-3 при действии на них амида натрия (нагревание при 160° в течение 12 час.).

Таким образом, изомеризующее действие спиртовой щелочи, натрия или амида натрия—обратно по направлению:

$$R{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 \underset{C_2H_5ONa}{\overset{Na}{\rightleftharpoons}} R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$

Механизм таких изомеризаций очень сложен, но в основе их лежит общая схема:

$$C{\equiv}C{-}C{-}C \rightleftharpoons C{=}C{=}C{-}C \rightleftharpoons C{-}C{\equiv}C{-}C$$

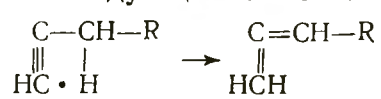
А. Е. Фаворский высказывает следующие обобщения: «...если придется отказаться от гипотезы промежуточных реакций, то остается признать тогда эти превращения за интрамолекулярные, вызываемые каталитическим воздействием спиртовой щелочи и температуры, и тогда их механизм представит перемещение внутри молекулы одного или двух атомов водорода от одного углеродного атома к другому, в этом случае находящемуся в β-положении».

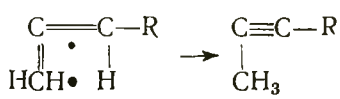
Подвижность водородных атомов допускает и Я. М. Слободин. В одной из своих работ по изомеризации ацетиленовых углеводородов [24] он считает (бездоказательно), что на катализаторе происходит отщепление водородных атомов, находящихся в β-положении к ацетиленовой связи, в результате чего образуются свободные радикалы, которые изомеризуются и обратно присоединяют водород:

$$R{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \overset{-H}{\rightleftharpoons} R{-}\dot{C}H{-}C{\equiv}CH \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R{-}CH{=}C{=}\dot{C}H \overset{H}{\rightleftharpoons} R{-}CH{=}C{=}CH_2$$

По мультиплетной теории изомеризацию ацетиленовых углеводородов через промежуточное образование алленовых углеводородов можно представить следующей схемой:





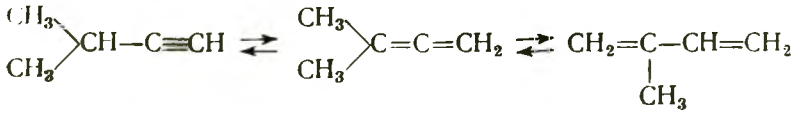
Р. Я. Левина с сотрудниками [25] установили аналогичную изомеризацию гексина-1 над Al_2O_3 при 250° получив до 55% дипропенила:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \rightleftharpoons CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

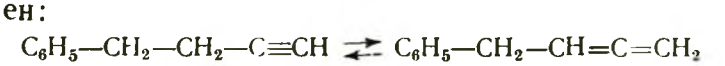
Я. М. Слободин [26] доказал, что такие изомеризации протекают через промежуточное образование алленовых углеводородов. Так, из этилацетилена над флоридином при 275° получается смесь метилаллена и дивинила

$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \rightleftharpoons CH_3{-}CH{=}C{=}CH_2 \rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

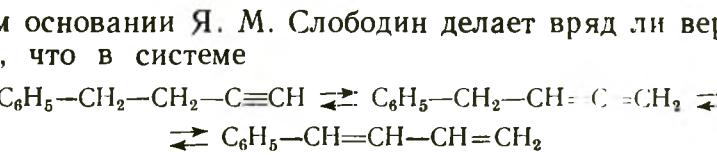
из изопропилацетилена—*несимм*-диметилаллен и изопрен:



Я. М. Слободин [27] нашел, что 4-фенилбутин-1 над флоридином даже при 250° очень стоек и лишь незначительно превращается в бензилаллен:



На этом основании Я. М. Слободин делает вряд ли верное предположение, что в системе

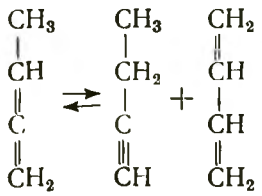


равновесие сдвинуто влево, и ацетиленовая структура в данном случае является самой устойчивой.

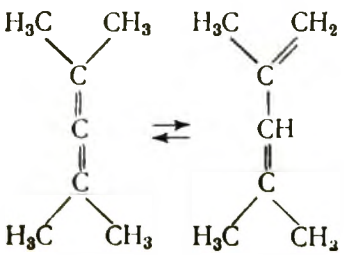
Эти работы указывают на легкую изомеризацию ацетиленовых и алленовых связей в зависимости от условий реакции и избирательного действия катализаторов.

4. Изомеризация диеновых и более непредельных углеводородов

Углеводороды с кумулированными связями. Алленовые углеводороды под действием водных растворов щелочей изомеризуются в ацетилены. По данным Я. М. Слободина [28], действие флоридина отлично от действия щелочи, например метилаллен превращается в смесь этилацетилена и дивинила:



Стабильность алленовых углеводородов повышается со степенью их замещенности у двойных C=C=C-связей. В случае тетраметилаллена, вероятно в силу симметричности молекулы, последняя настолько устойчива, что над флоридином при 275° изомеризация в углеводород с сопряженными двойными связями протекает незначительно [28]:



Углеводороды с сопряженными двойными связями. Исследования изомерных превращений дивинила, изопрена и других углеводородов с сопряженными двойными связями показало, что из всех диенов они являются наиболее устойчивыми. Однако введение заместителей, нарушающих симметрию молекулы диенов, делает и их способными к изомеризации.

Углеводороды с изолированными двойными связями. Такие углеводороды имеют явно выраженную способность к изомеризации в более устойчивые системы с сопряженными двойными связями. А. Е. Фаворский [29] установил, что гексадиен-1,5 при нагревании со спиртовой щелочью (6 час. при 170°) превращается в гексадиен-2,4:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \rightleftarrows CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

Гептадиены, октадиены над Al_2O_3 при 365° подвергаются аналогичной изомеризации:

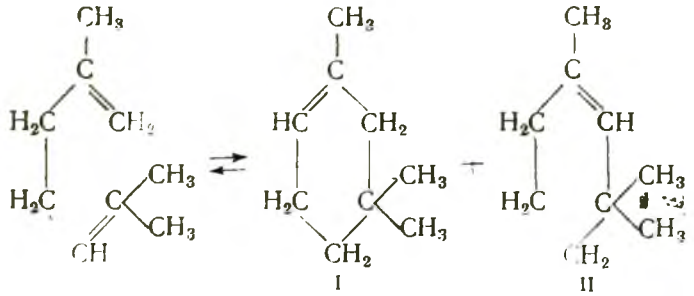
$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \quad (6\%)$$
$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \rightleftarrows CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3 \quad (58\%)$$
$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \quad (4\%)$$

Р. Я. Левина при изучении изомеризации диаллила и диизобутенила над платиной или палладием установила [30], что эти углеводороды изомеризуются в соответствующие диены с сопряженными двойными связями:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \rightleftarrows CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3 \quad (39\%)$$
$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH_2 \rightleftarrows CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_3 \quad (75\%)$$

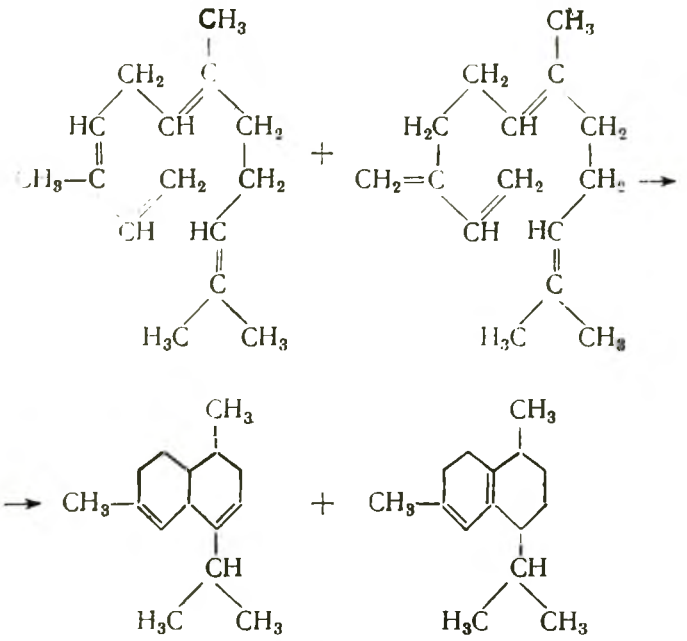
Исследования изомеризации этих же углеводородов при разных температурах над Al_2O_3 показали, что диизобутенил при 225° полностью изомеризуется в диизокротил, а диаллил лишь при 300° образует 69% дипропенила [31].

Диены с изолированными двойными связями в присутствии кислых катализаторов, благодаря внутримолекулярному алкилированию, подвергаются циклизации. Так, например, 2,6-диметилгептадиен-1,5 (гераниолен) с 60—66% H_2SO_4 при 100° превращается в изомерные α- (I) и β-циклогераниолены (II):

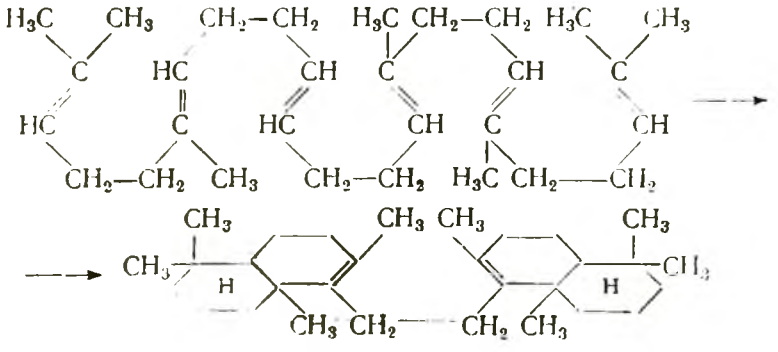


I II

Таким же циклизациям подвергаются при нагревании с серной, уксусной, муравьиной и другими кислотами различные полиены. Например, установлено [32], что α- и β-фарнезены при нагревании с уксусной кислотой с добавкой серной циклизуются в изомерные гексагидрокадалены:



Сквален подвергается циклизации при кипячении с 98% муравьиной кислотой, образуя изомерный тетрациклосквален:



Углеводороды с двумя изолированными тройными связями. Эти соединения, по данным А. Е. Фаворского [33], при действии спиртовой щелочи частично разлагаются и осмоляются. Например, дипропаргил образует некоторое количество диметилдиацетилена по схеме:

$$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \rightleftarrows CH_3{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

В результате изомеризации гексадиина-1,4 получается гексадиин-2,4:

$$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \rightleftarrows CH_3{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

Такие же закономерности наблюдаются и при изомеризации более сложных диацетиленовых углеводородов изостроения. Так, например, при изомеризации диацетиленовых углеводородов изостроения, содержащих две алкинильные группы, путем нагревания со спиртовой щелочью при 100° наблюдалось образование алленовых связей по схеме:

$$\begin{matrix} RC{\equiv}C{-}CR_2 \\ \vdots \\ RC{\equiv}C{-}CR_2 \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} RC{=}C{=}CR_2 \\ | \\ RC{=}C{=}CR_2 \end{matrix}$$

5. Изомеризация циклических углеводородов

Полиметиленовые углеводороды. Полиметиленовые углеводороды могут подвергаться различным изомеризациям, связанным с разрывом или изомеризацией циклов, с миграцией или перестройкой боковых цепей, с превращением *цис-* в *транс*-изомеры и т. д. Такие изомерные превращения происходят под действием различных катализаторов.

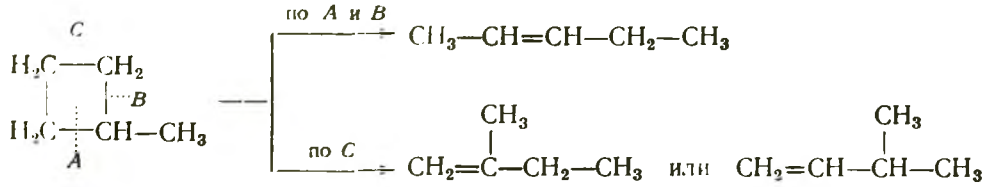
Известно, что относительная стабильность циклов нарастает при увеличении в них числа углеродных атомов с трех до шести. Циклопропан подвергается изомеризациям, связанным с разрывом трехчленного цикла, превращаясь в пропилен. Так, например, по С. Танатару [34], циклопропан при обычной температуре в присутствии платины и влаги воздуха через 6 месяцев, а при 100° через 5 суток на 45% превращается в пропилен. При пропускании циклопропана над железными стружками при 600° образуется 60—65%, а над Al_2O_3 при 380°—30% пропилена. По Нефу [35], механизм образования пропилена заключается в разрыве цикла и стабилизации образовавшегося бирадикала в пропилен путем перемещения одного атома водорода:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ H_2C{-}{-}CH_2 \end{matrix} \longrightarrow -CH_2{-}CH_2{-}CH_2- \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2$$

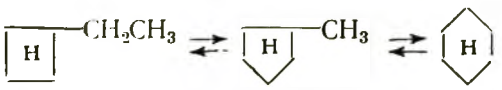
Аналогично ведут себя и алкилпроизводные циклопропана.

Изомеризация циклобутана в бутилен с разрывом цикла не установлена. По Н. А. Розанову [36], метилциклобутан над Al_2O_3 при

400° образует смесь изомерных пентенов в зависимости от места разрыва кольца:

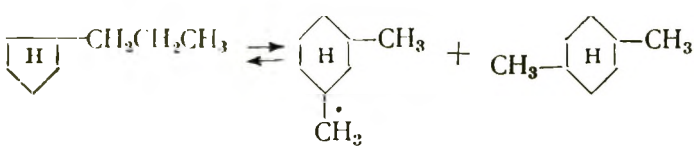


М. Б. Турова-Поляк [37] открыла интересную реакцию превращения этилциклобутана над $AlCl_3$ в циклогексан и метилциклопентан. Она считает, что имеет место равновесная изомеризация с расширением цикла:

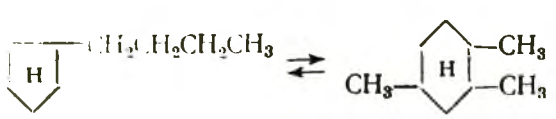


Циклопентан, циклогексан и их гомологи легко подвергаются изомеризации с изменением числа атомов углерода в цикле, причем лучшим катализатором является безводный $AlCl_3$. Сам циклопентан не изомеризуется, но его алкилзамещенные реагируют тем легче, чем больше число замещающих алкильных групп или чем длиннее боковая цепь. Известно, что при действии $AlCl_3$ или $AlBr_3$ на метилциклопентан образуется некоторое количество циклогексана. Н. Д. Зелинский и М. Паппе [38] еще в 1905 г. установили, что этилциклопентан превращается в метилциклогексан.

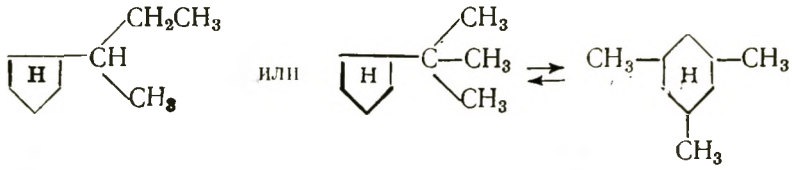
Большое число работ по изомерным превращениям различных гомологов циклопентана провели М. Б. Турова-Поляк с сотрудниками [39]. Было установлено, что при 100° в присутствии $AlCl_3$ любые алкилциклопентаны изомеризуются в соответствующие производные циклогексана. Одновременно с такой изомеризацией происходит диспропорционирование длинных боковых углеводородных цепей с образованием метилированных циклогексанов как наиболее стабильных продуктов реакции. Так, например, *н*-пропилциклопентан образует смесь 1,3- и 1,4-диметилциклогексанов:



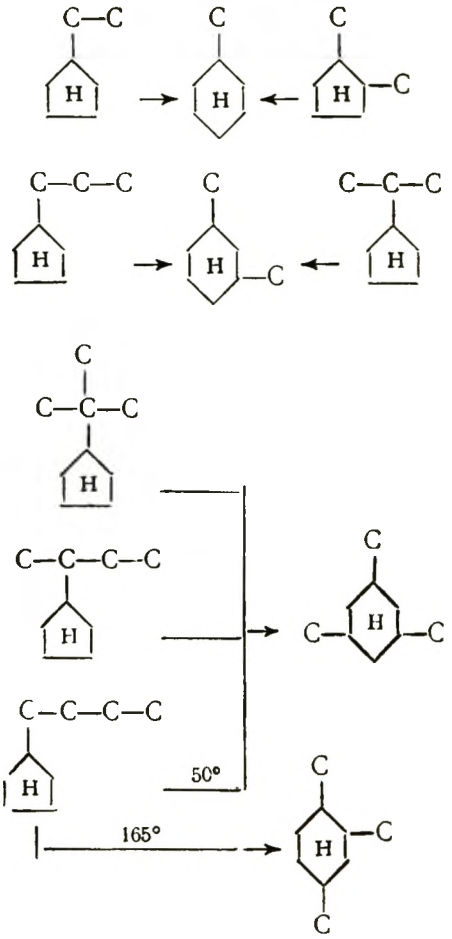
н-Бутилциклопентан превращается в 1,2,4-триметилциклогексан и другие углеводороды:



Аналогично Х. Пайнс и В. Н. Ипатьев [40], исследуя реакции изомеризации различных алкилциклопентанов в присутствии $AlCl_3$ со следами воды (HCl катализирует $AlCl_3$), подтвердили все выводы М. Б. Туровой-Поляк, а также установили диспропорционирование боковых разветвленных цепей в метильные группы: из вторичных и третичных бутилциклопентанов был получен 1,3,5-триметилциклогексан:



Общий механизм изомерных превращений производных циклопентана можно представить следующей общей схемой [4]:



Аналогично ведут себя и двузамещенные циклопентаны. Эти работы имеют большой теоретический интерес, так как они могут

быть применены к бензиновым фракциям нафтенистых нефтей для изомеризации производных циклопентана в циклогексан, т. е. для увеличения потенциального содержания в них ароматических углеводородов.

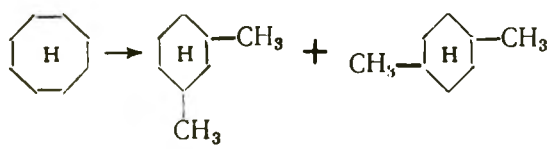
О. Аскан [41] наблюдал впервые, что циклогексан под действием $AlCl_3$ при температуре кипения через 48 час. изомеризуется в метилциклопентан. Дальнейшие исследования установили, что таким путем можно получать циклопентан с высокими выходами. Так, например, П. В. Пучков и А. Ф. Николаева [42] нашли, что при нагревании циклогексана при 400° с MoS_2 под давлением водорода до 350 *ат* образуется 62% метилциклопентана. Аналогично установлено ,что при 500° и давлении водорода 100 *ат* с CoS и MoS_2 циклогексан на 67% превращается в метилциклопентан.

Измерение констант равновесия реакции изомеризации циклогексана в метилциклопентан и обратно было выполнено при 25—77° в жидкой фазе в присутствии $AlCl_3$ (табл. 58) [43].

ТАБЛИЦА 58

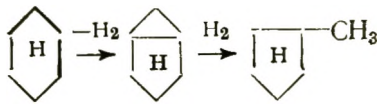
Температура, °С	Равновесное содержание метилциклопентана в циклогексане, мол. %		Среднее содержание метилциклопентана, %	K_p
	для циклогексана	для метилциклопентана		
25	11,70	13,30	12,5	0,143
35	13,95	15,00	14,5	0,170
45	16,15	16,15	16,2	0,193
55	18,95	19,50	19,2	0,238
65	21,10	21,70	21,4	0,272
77	25,60	25,60	25,6	0,344

Полиметиленовые соединения с циклами из 7 или 8 атомов углерода под действием $AlCl_3$ изомеризуются в гомологи циклогексана. Так, например, циклогептан превращается в метилциклогексан, метилциклогептан—в 1,3-диметилциклогексан, этилциклогептан—в 1,3,5-триметилциклогексан и т. д. Аналогично циклооктан с $AlCl_3$ с саморазогреванием изомеризуется в смесь 1,3- и 1,4-диметилциклогексанов:

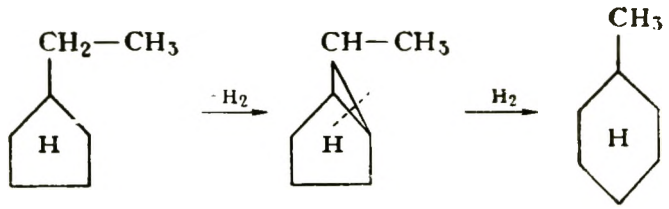


Для объяснения механизма изомеризации полиметиленовых циклов Н. Д. Зелинский предложил гипотезу дегидрогидрирования с промежуточным образованием трехчленных циклов. Так, изоме-

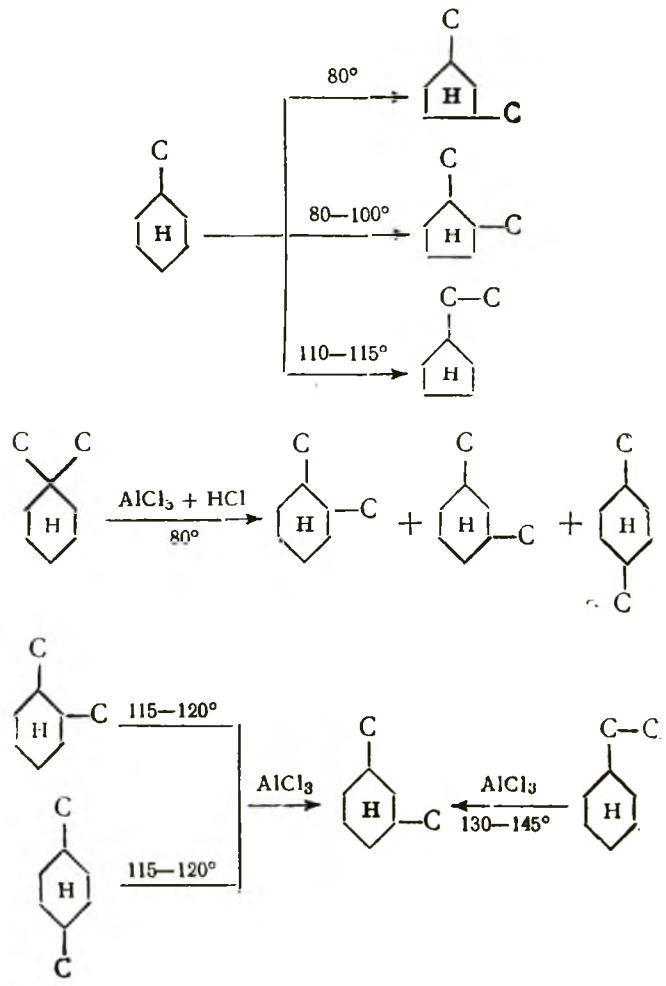
ризацию циклогексана в метилциклопентан можно представить схемой

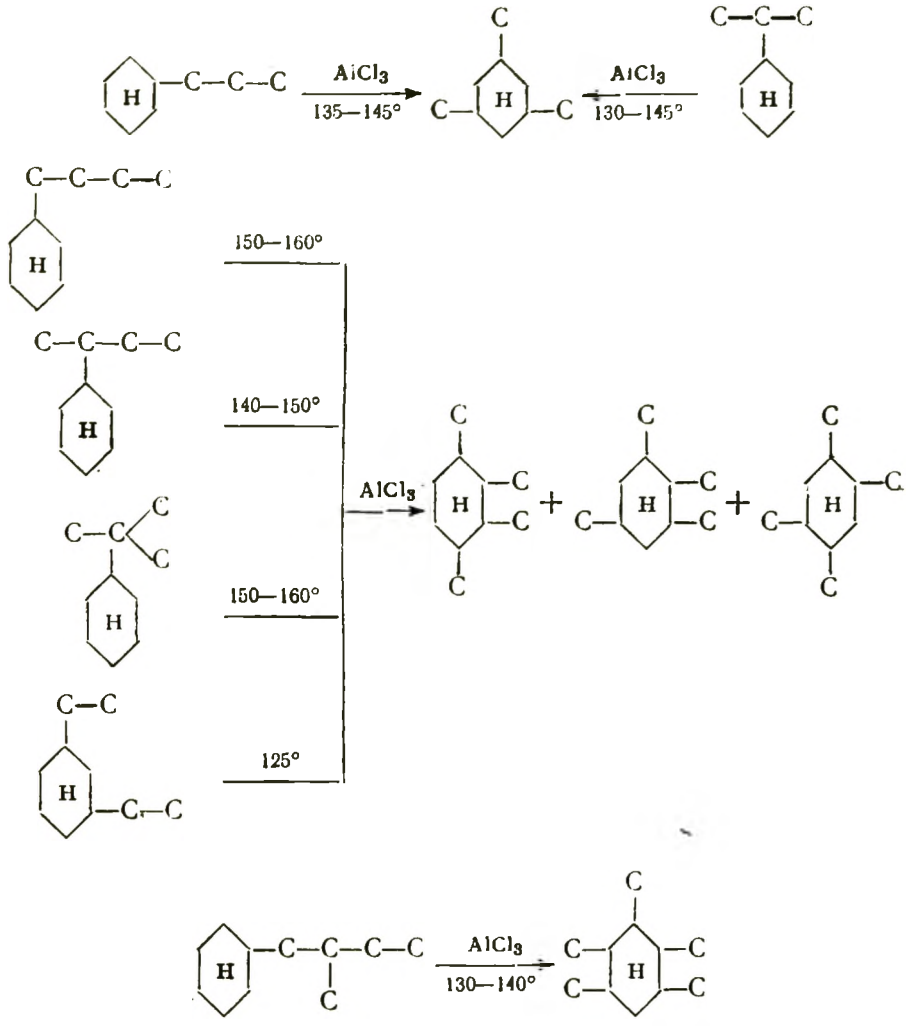


изомеризацию же этилциклопентана в метилциклогексан—схемой:



Общую схему изомеризации различных замещенных циклогексана, по Г Эглоффу, Г. Хулла и В. Комаревскому [4], в присутствии катализатора $AlCl_3$ можно представить следующими схемами:





Из приведенных схем видно, что изомеризация производных циклогексана с боковыми алкильными цепями разной длины и строения приводит к образованию наиболее стабильных изомеров—метилированных производных циклогексана.

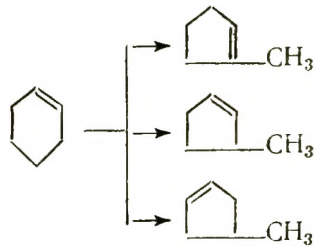
Изомеризация протекает легко и почти необратимо с выделением тепла.

Метилированные циклогексаны способны к изомеризации, приводящей к наиболее устойчивым изомерам, из которых в получаемых смесях преобладают 1,3-диметил- и 1,3,5-триметилциклогексан.

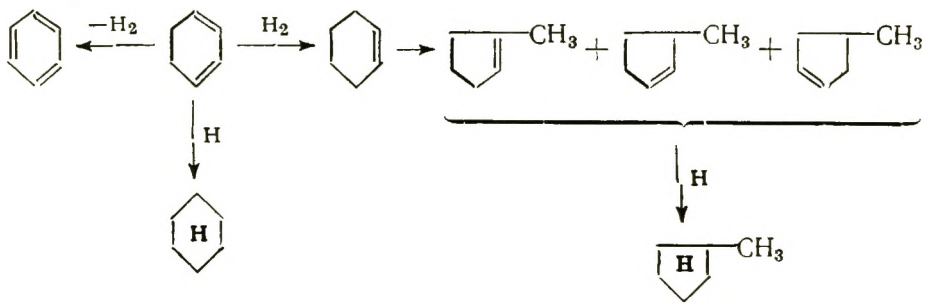
Чистый циклогексан способен, как уже указано, изомеризоваться в метилциклопентан.

Аналогично протекает изомеризация и не полностью гидрированных полиметиленовых углеводородов. Так, Н. Д. Зелинский [44] установил, что циклогексен при 400—450° над Al_2O_3, BeO и силикагелем изомеризуется в метилциклопентены, из которых пре-

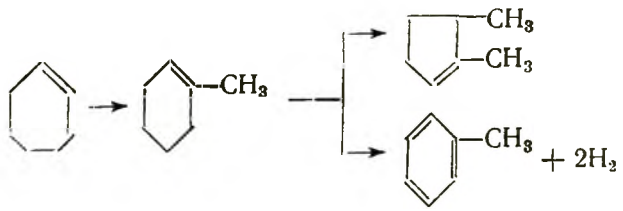
обладает 1-метилциклопентен-1, частично далее изомеризующийся в 3-метил- и 4-метилциклопентен-1:



В случае циклогексадиена-1,3 процесс изомеризации протекает сложнее [45, 46], с образованием бензола и циклогексена, а последний изомеризуется в смесь различных метилциклопентенов. Благодаря выделяющемуся водороду циклогексен и метилциклопентены частично гидрируются до циклогексана и метилциклопентана соответственно:



Аналогично циклогептен изомеризуется в метилциклогексен-1, который частично дегидрируется до толуола, частично же превращается в 1,2-диметилциклопентен:

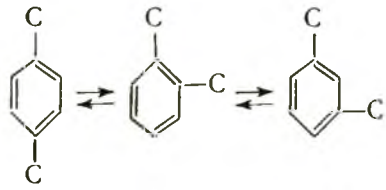


Интересные результаты были получены при исследовании изомеризации производных циклогексана с боковой непредельной связью. Эти работы проводились Р. Я. Левиной для изучения механизма необратимого катализа Зелинского [47, 48]. Она установила, что при необратимом катализе независимо от положения непредельной C=C-связи сперва протекает постепенная изомеризация с перемещением двойной связи внутрь молекулы цикла (стр. 443).

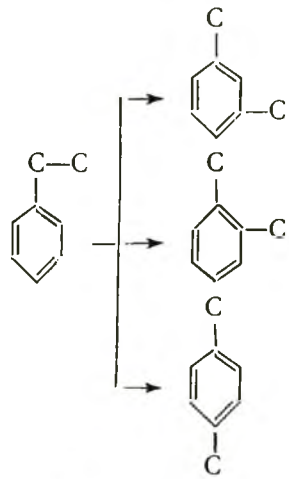
По такой же схеме происходит изомеризация циклогексана с ацетиленовой связью в боковой цепи, изомеризация декалинов с непредельными боковыми цепями и т. д.

Изомеризация ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды с боковыми алкильными цепями могут подвергаться различным превращениям, главнейшие из которых следующие:

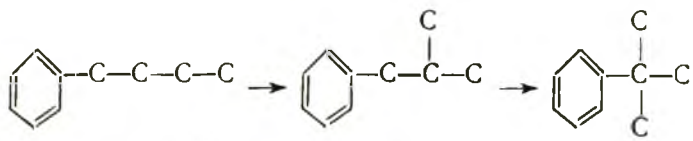
1) миграция заместителей:



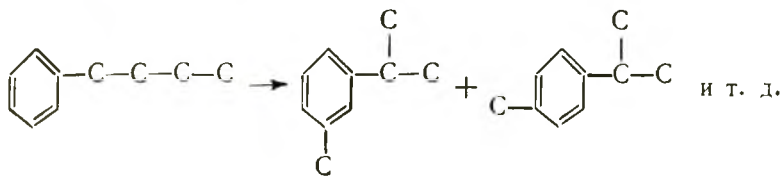
2) изомеризация с укорочением боковой цепи и введение заместителя (чаще всего метилирование) в кольце:



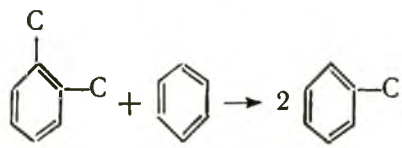
3) изомеризация боковой цепи:



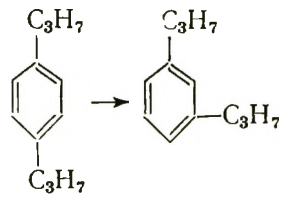
4) миграция боковой цепи с одновременной изомеризацией:



5) миграция радикалов с одних колец на другие (диспропорционирование радикалов):



Миграция радикалов бензольного кольца известна давно. Впервые такую изомеризацию описал Р. Аншютц [49] в 1886 г. на примере ксилола под действием $AlCl_3$. При последующем подробном изучении этой реакции было установлено, что главным продуктом изомеризации ксилолов всегда является *м*-ксилол. Изомеризация такого типа исследована на большом числе других диалкилбензолов, причем установлено, что $AlCl_3$ или $AlBr_3$ направляют второй заместитель преимущественно в мета-положение. Так, например, *п*-дипропилбензол по истечении 2-часового нагревания с $AlBr_3$ на 67% изомеризуется в мета-изомер:



Аналогично ведут себя и трехзамещенные бензола. 1,2,4-Триметилбензол (псевдокумол) под действием $AlCl_3$ изомеризуется в 1,3,5-триметилбензол (мезитилен), 1,2,4-трипропилбензол—на 28% в 1,3,5-трипропилбензол и т. д. Такая симметризация наблюдается в случае любых трехзамещенных бензолов с одинаковыми или различными заместителями.

Боковые цепи нормального строения при действии $AlCl_3$ обладают способностью превращаться в разветвленные, т. е. более стабильные цепи. Например, *н*-бутилбензол или изобутилбензол превращаются в *трет*-бутилбензол, *н*-пропилбензол—в изопропилбензол и т. д.

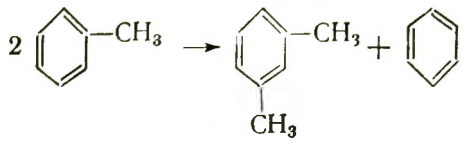
Равновесные концентрации продуктов в присутствии $AlCl_3$, получающихся при изомеризации этилбензола, приведены в табл. 59 (в мол. % от состава равновесной смеси). Из данных таблицы видна тенденция к образованию мета-изомера.

ТАБЛИЦА 59

Температура, °К	Этилбензол	*о*-Ксилол	*м*-Ксилол	*п*-Ксилол	Температура, °К	Этилбензол	*о*-Ксилол	*м*-Ксилол	*п*-Ксилол
298	0,5	16,2	59,6	23,7	700	8,3	22,4	47,8	21,5
300	0,5	16,3	59,5	23,7	1000	15,5	23,2	42,3	19,0
400	1,8	18,6	59,8	23,8	1300	21,5	23,1	38,5	17,1
500	3,7	20,7	52,4	23,2	1500	24,6	22,9	36,4	16,1
600	5,9	21,6	50,1	22,4					

Особый интерес и значение имеют реакции миграции радикалов с одних колец на другие (переалкилирование); простейшим примером является действие $AlCl_3$ на диалкилбензолы, в результате чего образуется бензол и смесь различных изомеров алкилбензолов. Так, этилбензол превращается в смесь бензола, моно-, ди-, три-, тетра-

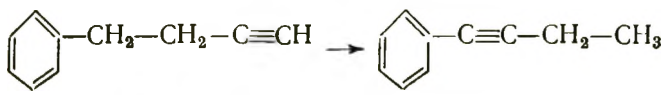
и пентаэтилбензолов. Толуол под действием $AlCl_3$ образует смесь *м*-ксилола и бензола:



В случае гомологов бензола с длинными алкильными группами такие перегруппировки связаны с изомеризацией боковых цепей. Например, *н*-пропилбензол образует смесь различных полиизопропилбензолов. Если такие переалкилирования проводить в присутствии бензола или других ароматических углеводородов, то происходит перераспределение алкилов между обоими веществами.

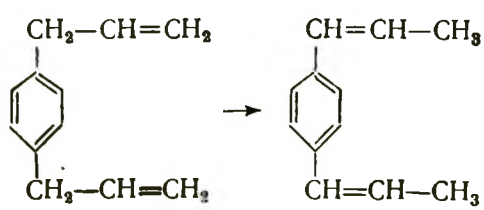
Вероятно, при таких реакциях образуются равновесные смеси, потому что их можно проводить и в обратном направлении. Так, из полиэтилбензолов при нагревании с 20% $AlCl_3$ и бензолом получают хорошие выходы моноэтилбензола. Н. И. Шуйкин и М. С. Прохорова [50] при пропускании паров бензола и ксилола через $AlCl_3$ при 250—300° получили толуол.

Изомеризацию гомологов бензола с непредельными боковыми алкильными цепями, как уже указывалось, подробно изучала Р. Я. Левина. Она установила, что над Cr_2O_3, платинированным углем и другими катализаторами имеет место перемещение двойной связи «ползком», т. е. постепенная изомеризация с продвижением непредельной связи от конца цепи внутрь до образования сопряженного с C=C-связью бензольного кольца. Так же ведут себя и алкилзамещенные бензолы с тройной связью [51]: 4-фенилбутин-1 изомеризуется над Cr_2O_3 в 4-фенилбутин-3:

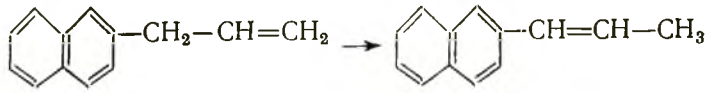


Присутствие тройной связи усложняет реакцию из-за побочных процессов; одновременно получается значительное количество полимерных продуктов. Образование полимеров Р. Я. Левина объясняет получением на одной из промежуточных стадий изомеризации 1-фенилбутадиена-1,3, который и полимеризуется.

Общность изомеризации в случаях ароматических углеводородов с ненасыщенными алкильными цепями доказана превращением *п*-диаллилбензола в *п*-дипропенилбензол



и изомеризацией β-аллилнафталина в β-пропенилнафталин:

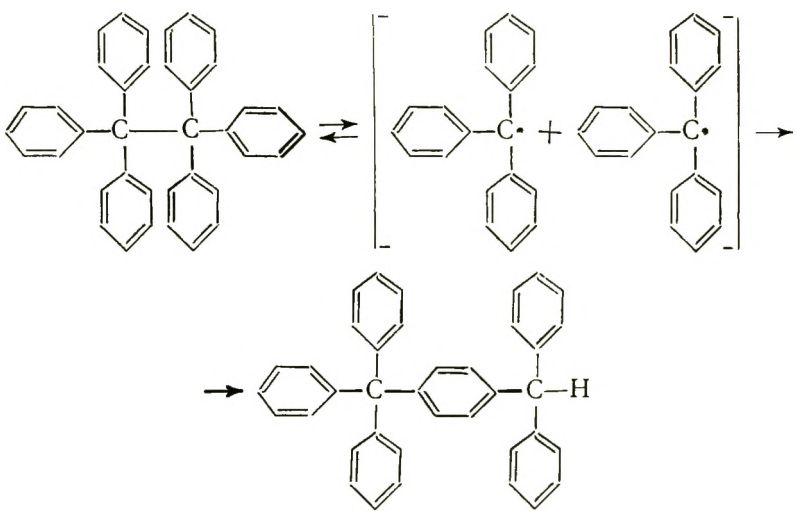


В случае диарилпарафинов эти реакции приводят к переарилированию. В. В. Коршак и Г С. Колесников [52] установили, что нагревание 1,2-дифенилэтана с $AlCl_3$ приводит к образованию полимера с молекулярным весом 2480—4080 и выделению свободного бензола. Процесс, вероятно, идет по схеме:

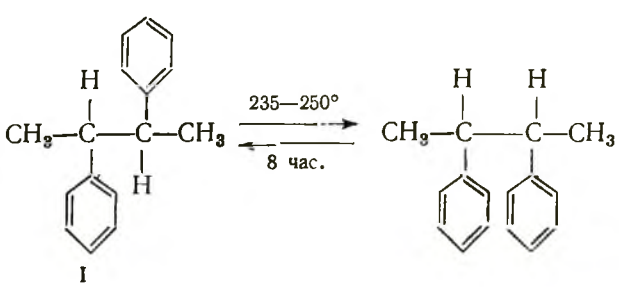
$$n C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2(C_6H_4CH_2CH_2)_{n-1}C_6H_5 + (n-1)\,C_6H_6$$

Такие же результаты получены В. В. Коршаком и Г С. Колесниковым [53] для дифенилметана.

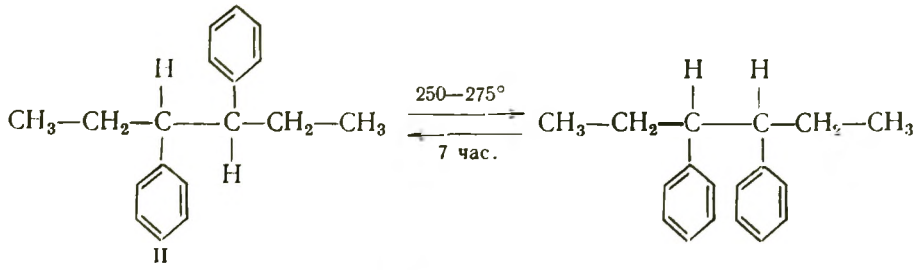
Сильно выраженные изомеризующие свойства $AlCl_3$ проявляются и на более сложных молекулах. Так, М. Гомберг [54] нашел, что гексафенилэтан при действии HCl или $AlCl_3$ изомеризуется, вероятно, через промежуточную диссоциацию на два радикала трифенилметила по схеме:



А. И. Лепинь [55] открыла интересные изомеризации жидких *транс*-2,3-дифенилбутана (I) и *транс*-3,4-дифенилгексана (II) в твердые *цис*-формы и обратно по равновесной реакции:

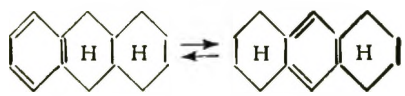


I

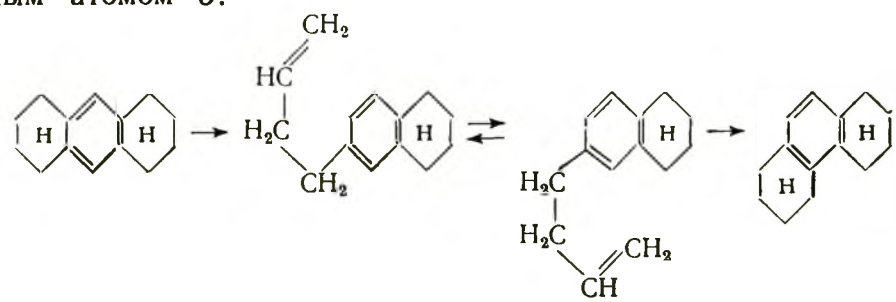


Гомологи нафталина под действием катализаторов изомеризуются из α- в β-формы. Так, α-метил- или α-этилнафталин над силикагелем при 420° превращаются в β-изомеры. Аналогично 1,6-диметилнафталин в этих же условиях образует 2,6-диметилнафталин. Такая перегруппировка α-изомеров в β-изомеры является, вероятно, общей реакцией в нафталиновом ряду. Например, α-динафтил при спекании с $AlCl_3$ и NaCl, по Х. Шоллю [56], почти полностью изомеризуется в β-динафтил.

Тенденция к стабилизации молекул путем их изомеризации отчетливо проявляется на примерах поликонденсированных циклических систем. При гидрировании антрацена под давлением обнаружено образование *симм-* и *несимм-*октагидроантраценов:



Последний при более высоких температурах (390°) превращается на 34% в октагидрофенантрен,—вероятно, через промежуточный разрыв крайнего кольца, которое затем снова циклизуется с углеродным атомом 5:



В данном случае имеет место явная тенденция к переходу в более термодинамически устойчивую форму, так как известно, что ангулярные системы стабильнее линейных.

6. Техническое значение процесса изомеризации

Изомеризация парафиновых и олефиновых углеводородов имеет большое практическое значение, так как превращение углеродного скелета нормального строения в углеродный скелет изостроения

связано с повышением октанового числа, т. е. с улучшением качественных показателей жидкого моторного топлива (стр. 187). Поэтому разработано много технических способов каталитической изомеризации низкооктановых бензинов. Такими катализаторами, применяемыми на практике, чаще всего являются смеси Al_2O_3 с Cr_2O_3 в разных соотношениях, а в последнее время появились очень активные и стабильные платиновые катализаторы.

Изомеризацию *н*-бутана в изобутан в производственной практике проводят различными методами, из которых наиболее часто применим жидкофазный способ с твердыми катализаторами. При жидкофазном способе через безводный $AlCl_3$, растворенный вместе с HCl в треххлористой сурьме, при 80—90° и 20 *ат* продувают сухой *н*-бутан, в результате чего за пропуск получается 54% изобутана. После отделения от изобутана *н*-бутан возвращается в реактор, чем достигается полное превращение.

По другому способу над твердым катализатором из $AlCl_3$ на боксите при 120—150° и 14—17 *ат* пропускают *н*-бутан (1 объем жидкого *н*-C_4H_{10} на 1 объем боксита в 1 час), превращающийся на 40—50% в изобутан. Подача свежего $AlCl_3$ в реактор осуществляется пропусканием перегретого *н*-бутана через сосуд с $AlCl_3$; часть хлористого алюминия испаряется и вместе с газообразным *н*-бутаном поступает в реактор.

Изомеризацию бензинов или лигроиновых фракций проводят при помощи процессов *риформинга*, которые заключаются в обработке под давлением 30—70 *ат* и 450—550°, в результате чего происходит изомеризация парафинов, обогащение ароматическими углеводородами. При этом октановое число повышается с 40—50 до 75—84. В настоящее время термический гидроформинг вытеснен каталитическим. В качестве катализаторов чаще всего применяют, как уже отмечено выше, сероустойчивые смеси Al_2O_3 с Cr_2O_3 и добавками Sb, W. V. Zr и других металлов в виде промотеров. Так как при риформинге получается много кокса, что снижает выход бензина, то процесс лучше вести под давлением водорода (*гидроформинг*) с применением активных дегидрирующих катализаторов, обладающих в то же время и высокой изомеризующей способностью. *Гидроформ-бензины* содержат большое количество ароматических углеводородов (до 40% и больше), главным образом бензол и толуол. Изомеризация парафинов при гидроформинге протекает в меньшей степени, вследствие чего этот процесс применяют для синтеза ароматических углеводородов.

С 1950 г. технически осуществлен новый вариант каталитического риформинга низкооктановых бензинов, так называемый *платформинг*; процесс ведут при температуре 450° и давлении водорода 50—60 *ат* над катализаторами из платины на алюмосиликатном крекирующем носителе, благодаря чему парафины и нафтены изомеризуются избирательно. Так, например, *н*-гептан на 75% превращается в толуол. При платформинге реакции идут в сторону аромати-

зации в результате дегидрирований и изомеризаций. Необходимым условием проведения процесса является соответствие между сырьем и продуктами по размеру молекул и числу углеродных атомов. Так, для получения бензола необходимы бензины, богатые C_6, для получения толуола—C_7 и т. д. В таких условиях достигаются очень высокие выходы ароматических углеводородов. Например, лигроиновая фракция (94—107°), состоящая из 59,3% нафтенов, 31,9% алканов и 8,8% ароматических углеводородов, в результате платформинга образует 94% ароматических углеводородов. Судя по литературным данным, указанные платиновые контакты достаточно стабильны, и в результате можно получать бензины с октановыми числами выше 100, с низким содержанием серы и поэтому очень приемистые к ТЭС.

Платформинг отличается от обычного риформинга, так как дает выходы бензина на 20—25% выше и с гораздо большим октановым числом. При термическом риформинге 60% парафинов и 40% нафтенов превращаются главным образом в олефины и лишь 2% в ароматические углеводороды. При платформинге 80% нафтенов конвертируется в ароматические углеводороды.

В последнее время разработаны новые варианты процесса риформинга [57].

Жидкий гидроформинг—двустадийный процесс, при котором на первой стадии в реакторах при 500° и 15—20 *ат* проводится каталитический крекинг с плавающим катализатором, на второй стадии в регенераторе при 600° катализатор отделяется на керамиковых фильтрах и перетекает в реактор в силу собственной тяжести. Процесс ведется под давлением водорода; получаются моторные бензины с октановым числом 94—100.

Термофор-риформинг—процесс, аналогичный каталитическому термофор-крекингу (стр. 314), но с применением CrAl-катализатора, который регенерируется при более низких температурах, чем обычные алюмосиликаты.

Гудриформинг—каталитический риформинг нефтей и получение ароматических углеводородов. Применяются катализаторы, используемые для дегидрирования C_6-циклов, дегидроизомеризации C_5-циклов и изомеризации парафинов. При этом процессе крекинга не происходит, и поэтому катализаторы не дезактивируются.

Гиперформинг—каталитический гидроформинг в присутствии CoMo-катализаторов.

Риформинг-процессы совершенно новы; они указывают на важность применения реакций каталитических изомеризаций в современной технике жидкого моторного топлива и органической технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Фрост, Изв. АН СССР, ОХН, № 10, 3 (1942).
2. Б. Л. Молдавский, Т. В. Низовкина, Изв. АН СССР, ОХН, 912 (1939).

3. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, 1949, стр. 347.
4. G. Egloff, G. Hulla, W. Komarevsky, Isomerisation of pure Hydrocarbons, 1942.
5. H. Bloch, H. Pines, L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc., 68, 153 (1946).
6. H. Pines, R. Wacker, J. Am. Chem. Soc., 68, 2518 (1946).
7. S. McAllister, W Ross и др., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 42, 33 (1946).
8. B. Evering, N Frager, G. Weems, Petroleum Ref., 23, 423 (1944).
9. Ф. М. Флавицкий, ЖРФХО, 7, 124 (1875).
10. А. М. Эльтеков, ЖРФХО, 9, 235 (1877).
11. В. Н. Ипатьев, М. А. Орлов, А. Д. Петров, Окись алюминия как катализатор, НХТИ, 1929, стр. 91.
12. W. Ipatieff, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., 56, 2696 (1934).
13. Е. К. Серебрякова, А. В. Фрост, ЖОХ, 7, 122 (1937).
14. В. А. Кистяковский, J. Am. Chem. Soc., 58, 1766 (1936).
15. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, 1949, стр. 355.
16. G. Twigg, Trans. Far. Soc., 35, 934 (1939).
17. Р. Я. Левина, Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов, Изд. МГУ, 1949, стр. 60.
18. Ф. О. Райс, К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, Химтеорет, 1937, стр. 112.
19. Р. Я. Левина, Г. Б. Голуб, К М. Смирнов, ЖОХ, 9, 825 (1939).
20. А. Е. Фаворский, ЖРФХО, 19, 414 (1887).
21. А. Е. Фаворский, ЖРФХО, 39, 469 (1907).
22. Е. Оппель, ЖРФХО, 50, 67 (1918).
23. А. Е. Фаворский, ЖРФХО, 50, 557 (1918).
24. Я. М. Слободин, ЖОХ, 8, 1221 (1938).
25. Р Я. Левина, Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов, Изд. МГУ, 1949, стр. 74.
26. Я. М. Слободин, ЖОХ, 7, 2376 (1937).
27. Я. М. Слободин, ЖОХ, 6, 1806 (1936).
28. Я. М. Слободин, ЖОХ, 9, 972 (1939).
29. А. Е. Фаворский, J. prakt. Chem., 44, 208 (1891).
30. Р. Я. Левина, ЖОХ, 6, 1092 (1936); Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов, Изд. МГУ, 1949, стр. 63.
31. Р. Я. Левина, там же, стр. 65.
32. L. Ruzička, Helv. chim. Acta, 8, 259 (1925).
33. А. Е. Фаворский. Диссертация, 1891, стр. 41.
34. S. Tanatar, J. prakt. Chem., 32, 702 (1885).
35. Nef, J. Am. Chem. Soc., 26, 1549 (1904).
36. Н. А. Розанов, ЖРФХО, 61, 2291 (1929).
37. М. Б. Турова-Поляк, ЖОХ, 18, 179 (1948); ДАН СССР, 60, 807 (1948).
38. Н. Д. Зелинский, М. Паппе, ЖРФХО, 37, 625 (1905).
39. М. Б. Турова-Поляк и др., ЖОХ, 13, 353 (1943); 14, 337 (1944); 17, 137 (1947); 18, 179 (1948); 21, 250 (1951).
40. H. Pines, W. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., 61, 1076 (1939).
41. O. Aschan, Ann., 324, 1 (1902).
42. П. В. Пучков, А. Ф. Николаева, ЖОХ, 8, 1153 (1938).
43. А. А. Введенский. Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, 1949, стр. 350.
44. Н. Д. Зелинский, Ю. А. Арбузов, ДАН СССР, 23, 793 (1939).

45. Н. Д. Зелинский, Ю. А. Арбузов, ДАН СССР, **24**, 542 (1939).
46. Н. Д. Зелинский, Ю. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, 486 (1945).
47. Р Я. Левина, Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов, Изд. МГУ, 1949, стр. 45.
48. Р. Я. Левина, там же, стр. 80.
49. R. Anschütz, Ann., **235**, 350 (1886).
50. Н. И. Шуйкин, М. С. Прохорова, ЖОХ, **16**, 835 (1946).
51. Р. Я. Левина, Н. А. Щеглова, ЖОХ, **11**, 527 (1941).
52. В. В. Коршак, Г С. Колесникова, ДАН СССР, **70**, 625 (1950).
53. В. В. Коршак, Г С. Колесников, ДАН СССР, **76**, 69 (1951).
54. M. Gomberg, Ber., **36**, 376 (1903).
55. А. И. Лепинь, ЖРФХО, **44**, 1190 (1912).
56. H. Scholl, Tschirtsch, Monatsh., **32**, 997 (1911).
57. V. Haensel, M. Sterba, Ind. Eng. Chem., **44**, 2073 (1952).

Глава XI

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Молекулы органических соединений с ненасыщенными связями путем взаимного насыщения способны образовывать более сложные молекулы, превращаясь в высокомолекулярные вещества [1]. По определению С. В. Лебедева [2] «...полимеризация—это процесс соединения двух, трех и большего числа молекул мономера в вещества того же состава, что схематически представляется так:

$$nA \rightarrow (A)_n \quad \text{или} \quad \cdots—A—A—A—A—\cdots$$

При совместной одновременной полимеризации двух или нескольких веществ (сополимеризация)[1] образуются продукты, не являющиеся смесью индивидуальных полимеров и отличающиеся от полимеров каждого вещества в отдельности:

$$nA + nB \rightarrow (AB)_n \quad \text{или} \quad \cdots—A—B—A—B—\cdots$$

Фактически закономерного чередования в цепи $A—B$ не наблюдается.

При полимеризации, в отличие от конденсации, образование более сложных соединений не связано с выделением молекул H_2O, HCl, NH_3 и т. д. Реакции полимеризации экзотермичны, поэтому скорость и глубина их снижаются с повышением температуры вследствие обратных реакций деполимеризации; полимеры наибольшего молекулярного веса получаются обычно при низких температурах. Полимеризация связана с уменьшением объема, поэтому высокие давления действуют на этот процесс положительно. Наконец, все реакции полимеризации протекают каталитически или аутокаталитически с различными индукционными периодами и ведут к образованию более устойчивых в данных условиях форм.

При полимеризации путем постепенной надстройки образуются ряды *полимергомологов*. Такие полимергомологические ряды аналогичны обычным гомологическим рядам.

---

[1] Сополимеризацию называют иногда также кополимеризацией.

Все органические соединения можно подразделить на низкомолекулярные и высокомолекулярные. К первым принадлежат соединения, которые могут быть выделены в чистой мономолекулярной форме, ко вторым—соединения, кажущиеся внешне однородными, но представляющие собой смеси полимергомологов; последние некоторые авторы классифицируют так, как это показано в табл. 60.

ТАБЛИЦА 60

Вещество	Молекулярный вес	Число атомов С в молекуле
Метан	16	1
Низкомолекулярные соединения	16—6000	1—500
Полимеры, или полимергомологические вещества		
гемиколлоиды	1000—10000	100—1000
эйколлоиды	10^4—10^6	10^3—10^5
нерастворимые высокомолекулярные соединения	10^4—10^x	10^3—10^{x-1}

Полимергомологи не удается разделить фракционированием на индивидуальные вещества, поэтому их характеризуют средним молекулярным весом. Гемиколлоиды представляют собой линейные образования из 50—100 структурных единиц. Они обладают вязкостью, мало зависящей от температуры, и низкой точкой размягчения; осадители выделяют их в виде аморфных порошков. *Эйколлоиды* образуются при более глубокой полимеризации, содержат полимергомологи с цепями из 3000 и более структурных единиц. Из растворов эйколлоиды выделяются в виде волокнистых масс, растворы их очень вязки, причем вязкость зависит от температуры. Как уже указывалось, глубина полимеризации зависит и от температуры и от скорости реакции—при больших скоростях яснее выражена склонность к образованию гемиколлоидов.

В результате полимеризации могут получаться высокомолекулярные вещества, обладающие пластическими свойствами (синтетические каучуки, полиизобутилен или оппанол, тиокол и т. д.), которые объединяют под названием *эластомеров*, или же твердые (растворимые или нерастворимые, плавкие или неплавкие) полимеры, известные под названием *пластомеров*. К последним относятся так называемые пластмассы (целлулоид, бакелиты, глифтали, коросил, полистиролы, акрилоиды и т. д.). Некоторые считают, что термопластичные полимеры—акрилаты и метакрилаты, полистиролы, поливиниловые эфиры и т. д.—занимают промежуточное место, и называют их *эластопластиками* [3].

Высокополимерные вещества получили широкое распространение в различных областях техники, народного хозяйства и быта.

Первыми известными полимерами являются: целлулоид, открытый как заменитель слоновой кости Дж. Гиаттом в 1868 г., полидиметилбутадиеновый углеводород, полученный впервые И. Л. Кондаковым в 1901 г., и бакелиты, полученные Л. Бейкелендом в 1909 г.

В настоящее время, благодаря теоретическим и практическим достижениям химии высокомолекулярных соединений, взгляды на органические полимеры резко изменились. Еще недавно многие считали их суррогатами или заменителями, не имеющими особой ценности и перспектив. Теперь химия высокомолекулярных соединений завоевала себе прочное место в промышленности и в быту, так как разнообразие свойств и применений этих соединений по существу безгранично. Благодаря развитию химии высокомолекулярных соединений разработаны различные пластические материалы, разнообразные синтетические каучуки, не уступающие по свойствам природным каучукам, а по ряду свойств и превосходящие их. Особое значение получили такие полимеры, как полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен (тефлон), полиамидные синтетические волокна—найлон, капрон, энант, различные трелоны (эфтрелон, ветрелон и др.), лавсан, флорон и многие другие. Большое развитие приобрели продукты поликонденсаций кремнеорганических соединений, известные под названием полисилоксанов, или силиконов, и т. д. Следует отметить, что значение и перспективы дальнейшего развития химии высокомолекулярных соединений расширяются тем, что в настоящее время разработаны методы синтеза привитых и блок-сополимеров с заранее заданными свойствами, чего еще недавно достигать не удавалось.

Получение новых высокополимерных соединений и установление строения их приближает нас к познанию природы и структуры многих очень сложных природных соединений, например белков, полисахаридов, сложных производных политерпенов, различных растительных продуктов еще не известного строения. Изучение химии органических и элементоорганических высокополимерных соединений позволит расширить пределы познаваемого нами мира.

Многочисленные реакции полимеризации можно классифицировать следующим образом:

А) истинная полимеризация, или гомополимеризация,—превращение однородных молекул в полимеры, имеющие тот же процентный состав, что и исходные молекулы;

Б) совместная полимеризация (сополимеризация), или гетерополимеризация,—превращение разнородных молекул в высокополимерные соединения;

В) теломеризация— внедрение полимеризованных молекул между фрагментами исходного мономера (оборванная в начале пути полимеризация).

Некоторые исследователи рассматривают поликонденсацию (стр. 487) как разновидность полимеризации.

А. ИСТИННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

1. Общие сведения

Ненасыщенные молекулы, склонные к полимеризации, содержат группы C=C, C≡C, C=O и т. д., а также различные комбинации их: >C=C—C=C<, >C=C—C≡C—, C=C—C=O, O=C—C=O, C=C=C и т. д. Легкость и глубина полимеризации зависят от характера связей, условий реакции, структуры молекул, катализатора. С повышением степени непредельности склонность к полимеризации обычно растет, как, например, в случае диенов с сопряженными кратными связями. Для олефинов и кислородсодержащих соединений это можно иллюстрировать следующим сопоставлением свойств (табл. 61) [4].

ТАБЛИЦА 61

Соединения	Свойства
$CH_2=CH_2$	Стоек при 150°
$CH\equiv CH$	Стоек при 150°
$CH_3CH=CH-CH=CHCH_3$	Полимеризуется на 68% через 15 дней при 150°
$CH_3CH=C=CHCH_3$	Полимеризуется через 4—5 дней при 150°
$CH_2=CH-CH=CH_2$	В запаянной трубке полимеризуется при 150° через 10 дней
$CH\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	Быстро полимеризуется при комнатной температуре
$CH_2=CH-C\equiv C-CH=CH_2$	Быстро полимеризуется при 80°
$CH_2=CH-CH=CH-C\equiv C-CH=CH_2$	Полимеризуясь, кипит при 40° и 20 *мм* рт. ст.
$CH_2=CH-CH=CH-C\equiv CH$	Полимеризуется очень легко
$CH\equiv C-C\equiv CH$	Быстро полимеризуется при 60°

Увеличение числа кратных, особенно сопряженных, связей сильно повышает способность к полимеризации. Повышение молекулярного веса мономера снижает склонность к полимеризации. Замещение атомов водорода у непредельных связей на галоген, винил, фенил, ацетиленил, эфирные группы часто стимулирует скорость полимеризации. Соединения с сопряженными двойными связями полимеризуются легко и быстро, с изолированными—не полимеризуются.

Введение атома галогена повышает склонность к полимеризации, причем в такой последовательности:

$$J > Br > Cl > F$$

Почти во всех случаях процессам полимеризации сильно способствуют различные катализаторы. Наиболее эффективными ката-

лизаторами являются: 1) кислоты и соединения кислотного характера (серная и фосфорная кислоты, галогенокислоты, галогены, муравьиная и уксусная кислоты); 2) соли, содержащие галоген (хлористый алюминий, фтористый алюминий, хлористый цинк, хлорное железо, галогениды титана, меди, олова, кобальта, сурьмы и т. д.); 3) различные металлы, особенно щелочные; 4) окислы и особенно перекиси (ацетила, бензоила), а также активные силикаты (каолин, флоридин, алюмосиликаты).

2. Полимеризация олефинов

Олефины при температурах ниже 425° термодинамически неустойчивы, выше 425°—склонны к разложению. Поэтому при низких температурах они могут полимеризоваться, переходя с выделением тепла в более стабильные формы.

Склонность к полимеризации возрастает от этилена к амиленам и зависит от структуры изомеров. Наиболее трудно полимеризуется этилен, который в отсутствие катализаторов при 400° образует лишь небольшое количество бутилена:

$$CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

Интересна недавно описанная Х. Шенэ [5] реакция димеризации этилена в бутилены. Для этой цели этилен пропускают при 90—100° над окисью кобальта на древесном угле при 50—150 *ат*, в результате чего до 50% этилена переходит в смесь изомеров бутен-1 и бутен-2 без образования изобутилена. Кроме бутиленов, продукты реакции содержат 15% гексенов и 10% высших олефинов. Механизм процесса, вероятно, протекает с переходом атома водорода.

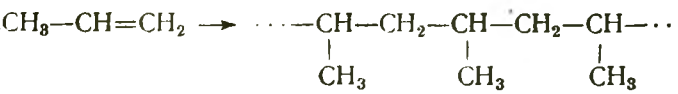
Образование бутена-2 объясняется изомеризацией бутена-1 с перемещением двойной связи внутрь молекулы.

Термическая полимеризация этилена зависит, в значительной степени, от давления. При 275° и 70 *ат* образуется смесь высших олефинов, парафинов и нафтенов, что указывает на сложность механизма полимеризации. Под давлением выше 1000 *ат* при 200° в присутствии следов кислорода этилен превращается в *политен* (или *алкатен*)—полимер с молекулярным весом 3000—50 000, имеющий вид рогообразного прозрачного вещества. Политен довольно гибок, инертен к коррозии и обладает высокими изоляционными свойствами. Выше 70° политен становится растворимым во многих органических растворителях, а между 100—115° превращается в вязкую жидкость, что указывает на его линейное строение.

Применение катализаторов снижает температуру полимеризации этилена: в присутствии $AlCl_3$ или BF_3 он превращается в сложную смесь высокомолекулярных углеводородов. Таким путем из этилена получают смазочные масла.

Пропилен полимеризуется каталитически, образуя смесь газообразных и жидких углеводородов.

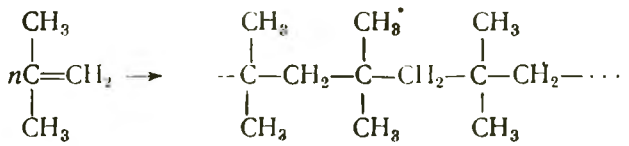
В последние годы в условиях, близких к получению полиэтилена по К. Циглеру, разработаны методы получения полипропилена, что имеет большие перспективы. Такие полимеры имеют структуру:



Полипропилен имеет температуру плавления ~170°, вместо 125° для полиэтилена, и получаемые из него волокна более прочны. Это определяет его дальнейшее применение.

Из трех изомерных бутиленов легче всего полимеризуется изобутилен (под действием серной кислоты, трехфтористого бора), что впервые доказано А. М. Бутлеровым (1873 г.) [6], а позднее изучено И. Л. Кондаковым (1893 г.) [7] и другими. Из димеров изобутилена большое значение имеет 2,4,4-триметилпентен-2, который гидрируют затем в 2,4,4-триметилпентан (изооктан)—моторное топливо с октановым числом 100.

При пропускании изобутилена с BF_3 в присутствии $AlCl_3$ при 30—70° в течение нескольких секунд образуется каучукоподобный полимер (полиизобутилен) с молекулярным весом до 200 000 следующего строения:



Молекулярный вес этого полимера тем выше, чем ниже температура полимеризации: при —80° он имеет молекулярный вес 70 000, при—103°—до 230 000. Полиизобутилен (его называют также *вистанексом*, или *оппанолом*) плавится при 200° и разлагается при 350° На холоду исключительно стоек к действию концентрированных растворов щелочей и кислот (за исключением концентрированной азотной кислоты), но при 80° разлагается ими. Окислители, озон и галогены на полиизобутилен не действуют. Он широко применяется для модификации каучуков и повышения устойчивости их к химическим агентам, для изготовления кислотоупорных футеровок, изоляционных и вяжущих материалов, лаков, покрытий и т. д.

Амилены подвергаются термической полимеризации при 500° с образованием высших и низших углеводородов. Под давлением полимеризация идет лучше при более низкой температуре, что позволяет получать больше жидких полимеров и меньше газообразных продуктов распада.

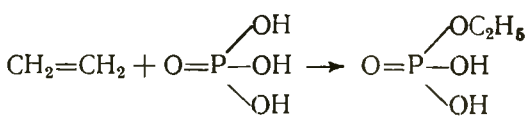
Изучение полимеризации индивидуальных амиленов показало, что наиболее активен 2-метилбутен-2, в который часто изомеризу-

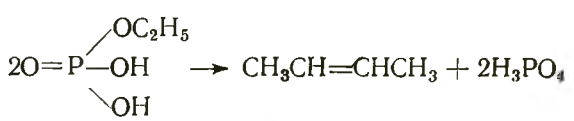
ются другие амилены, содержащиеся в амиленовых фракциях. Установлено, что миграция двойной связи внутри молекулы стабилизует молекулу олефина. Поэтому бутен-2 и 2-метилбутен-2 более стабильны, чем бутен-1 и 2-метилбутен-3. Это объясняет, почему в смеси амиленов преобладает 2-метилбутен-2. Такому правилу подчиняются и высшие олефины.

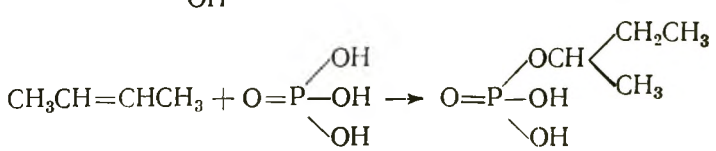
Полимеризация приводит к образованию соединений, более устойчивых к действию реагентов; поэтому высшие олефины, представляющие собой димеры и тримеры низших олефинов, значительно более устойчивы к действию полимеризующих агентов, в первую очередь к серной кислоте. Следует отметить, что с ростом цепей возрастает тенденция к крекингу, поэтому высшие олефины при полимеризации образуют, кроме полимеров, насыщенные и ненасыщенные углеводороды меньшего молекулярного веса, а также нафтены.

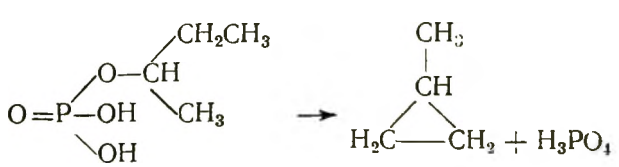
В настоящее время полимеризация низших олефинов в присутствии различных катализаторов изучена достаточно хорошо. Процессы полимеризации используют для получения бензина (полимербензины), смазочных масел, синтетических каучуков, синтетических волокон и, как уже было указано выше, твердых полимеров типа полиэтилена. Катализаторами являются чаще всего H_2SO_4, H_3PO_4, $AlCl_3$, BF_3 и HF

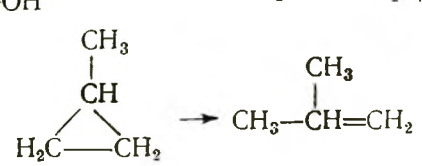
По В. Н. Ипатьеву и Х. Пайнсу [8] полимеризацией этилена в присутствии фосфорной кислоты при 150 *ат* и 330° получают смесь из псевдобутилена, изобутилена и метилциклопропана, образование которых авторы представляют следующим образом:



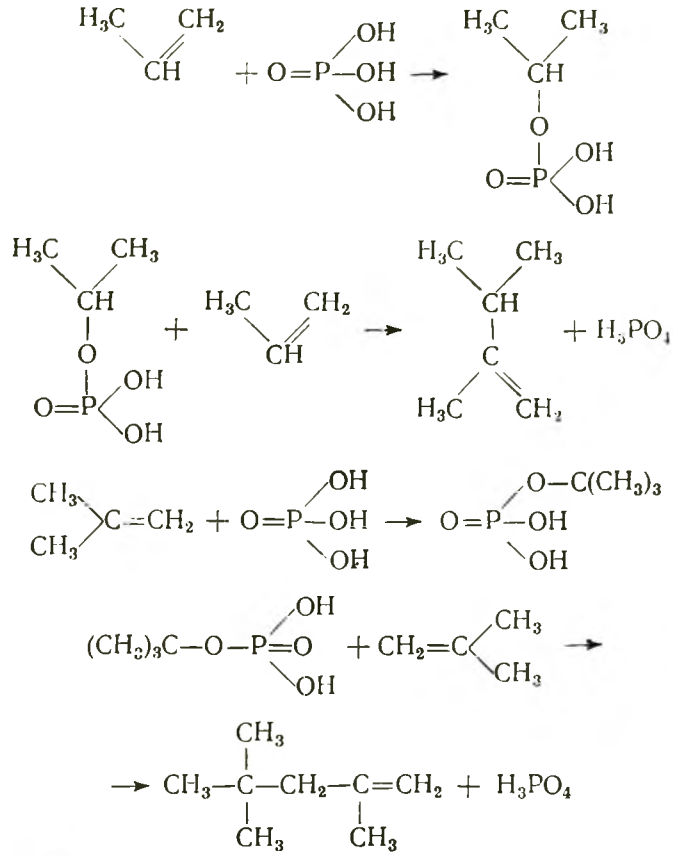








Пропилены и бутилены полимеризуются еще легче, приводя к образованию сильно разветвленных гексенов и октенов:



Получающийся изооктен подвергают гидрированию в изооктан над никелевым катализатором при 160° и 5 *ат*.

Сырьем для полимеризационных процессов являются различные крекинг-газы, которые подвергают предварительной обработке водой и раствором соды для удаления сероводорода, аминов и других примесей. Примерный состав нескольких образцов крекинг-газа и выходы полимербензинов приведены в табл. 62.

ТАБЛИЦА 62

Состав, мол. %	1	2	3	4	5
Водород	4,1	1,8	0,3	0,1	—
Парафины (C_1—C_4)	70,6	73,9	66,3	57,6	55,9
Олефины:					
этилен	5,3	2,6	4,0	3,7	2,3
пропилен	15,0	17,1	17,9	23,4	17,8
бутилены	4,2	5,8	11,5	14,8	23,2
Выход полимербензина, *л* $/м^3$ газа	0,5	0,6	0,8	1,0	1,3

Из таблицы видно, что количество олефинов в крекинг-газах может колебаться в довольно широких пределах, но выходы полимербензинов закономерно растут с повышением содержания олефинов. Применяемые катализаторы достаточно стабильны и могут работать более 6 месяцев, давая до 1 *т* полимербензина с октановым числом 80—84 на 1 *кг* катализатора [9].

Полимеризацию олефинов можно проводить и термическим путем. Чтобы получить полимербензины, необходима длительная обработка олефинов при 500—700° и давлениях до нескольких сот атмосфер. Каталитическая же полимеризация пропилена и бутилена позволяет при 200° и давлении около 25 *ат* получать почти теоретические выходы полимербензина. Этот пример хорошо иллюстрирует преимущества каталитических методов.

Полимеризацию олефинов над фосфорной кислотой можно проводить и селективно, т. е. таким путем, чтобы в смеси олефинов реагировали лишь бутилены с изобутиленом, образуя 90—95% изооктенов, превращаемых затем гидрированием в изооктаны.

Олефины в присутствии серной кислоты могут либо гидратироваться в соответствующие спирты, либо полимеризоваться, что зависит от их молекулярного веса, строения, концентрации серной кислоты и температуры опыта. Этилен при температуре до 100° под действием 99—100% H_2SO_4, особенно в присутствии активаторов (солей серебра), гидратируется. Повышение давления, нагревание выше 100° и добавление к серной кислоте солей меди или ртути способствуют полимеризации этилена в масла. Аналогично ведут себя пропилен, *н*-бутилены, *н*-амилены и *н*-гексилены. Так, пентен-1 и пентен-2 70—75% H_2SO_4 лишь гидратируются, но не полимеризуются, *н*-гептилен также превращается лишь в гептанол, но высшие олефины нормального строения уже не гидратируются, а превращаются в димеры.

Разветвленность олефинов способствует полимеризации. Взаимодействие изобутилена с серной кислотой было подробно исследовано А. М. Бутлеровым еще в 1873 г [10].

Известно, что 50% H_2SO_4 на холоду только гидратирует изобутилен в триметилкарбинол, но при нагревании до 100° превращает его в диизобутилен; в тех же условиях 80% H_2SO_4 превращает изобутилен в триизобутилен, а более концентрированная кислота образует высшие полимеры. Аналогично ведут себя и изомерные амилены: 80—90% H_2SO_4 димеризует пентен-1 и пентен-2, изомеры же с разветвленной цепью полимеризуются уже под действием 70—75% H_2SO_4 на холоду или 50—60% H_2SO_4 при 100°. С повышением молекулярного веса олефинов стойкость их к действию серной кислоты возрастает, особенно для олефинов нормального строения. Так, например, $C_{16}H_{32}$ при 20° с 85% H_2SO_4 совершенно не полимеризуется и лишь с 95% H_2SO_4 образует смесь полимеров.

Полимеризацией различных крекинг-дистиллатов, содержащих значительное количество олефинов, с помощью концентрированной

серной кислоты при низких температурах (от 0 до —50°) получают полимеризаты, представляющие собой более или менее вязкие масла, близкие к смазочным.

В последнее время замечательные работы по полимеризации олефинов были проведены К. Циглером. Он нашел [11], что этилен полимеризуется в высшие α-олефины при 180—200° в присутствии $LiAlH_4$, растворенного в эфире или другом органическом растворителе. Катализатором являлся тетраэтиллитийалюминий, образующийся при 120° из этилена и литийалюминийгидрида:

$$LiAlH_4 + 4C_2H_4 \longrightarrow LiAl(C_2H_5)_4$$

Далее было показано, что процесс димеризации олефинов катализируется гидридом алюминия и триэтилалюминием, образующимся из AlH_3 и C_2H_4. Димеризацию этилена и пропилена можно представить следующим образом:

$$\text{а)}\ CH_2{=}CH_2 + alH \longrightarrow CH_3{-}CH_2al$$

$$CH_3{-}CH_2al + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2al$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2al \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + alH$$

$$\text{б)}\ CH_3{-}CH{=}CH_2 + alH \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2al$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2al + CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}{-}CH_2al$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}{-}CH_2al \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{C}{=}CH_2 + alH$$

где $alH = {}^1/_3AlH_3$.

Особый интерес представляет метод получения бутена-1 из этилена путем димеризации его при 100—110° и каталитическом воздействии триэтилалюминия в присутствии 0,1—0,2% коллоидального никеля. Это открывает новый путь для получения дивинила и полибутадиеновых каучуков из этилена [11, 12].

Аналогично бутен-1 образует димер $C_4H_9(C_2H_5)C{=}CH_2$. К такой димеризации склонны лишь α-олефины (β-олефины не реагируют). Процесс представляет практический интерес, так как димерные олефины можно дегидроциклизовать в ароматические углеводороды—толуол, этилбензол, *о*- и *п*-ксилолы.

Таким образом, открыт совершенно новый, простой и удобный путь для получения ароматических углеводородов из C_2-, C_3- и C_4-олефинов. Окислением *п*-ксилола получают терефталевую кислоту, применяемую для синтеза полиэфирных синтетических волокон. Гидратацией α-олефинов и их димеров получают соответствующие спирты.

Еще больший интерес представляет контролируемая полимеризация олефинов в высокомолекулярные олефины по общей схеме [13]:

$$nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow H(C_2H_4)_{n-1}{-}CH{=}CH_2$$

В одной из последних работ К. Циглер и Х. Геллерт [14] описы-

вают новый метод глубокой полимеризации этилена при нормальном давлении. Применяя металлорганические катализаторы, эти авторы разработали очень простой способ для получения полиэтиленов с молекулярным весом 1 000—3 000 000 из этилена в присутствии $(C_2H_5)_3Al$ с добавкой небольшого количества $TiCl_4$ в качестве катализатора. Полимеризация проводится в парафиновых или ароматических углеводородах, служащих растворителями. Лучше всего процесс идет в дизельном масле (когазин-II), полученном при синтезе углеводородов по Фишеру и Тропшу.

Полимеризация этилена, пропускаемого через катализатор, начинается уже при обычной температуре, которую постепенно повышают до 70° В этих условиях полимеризация протекает быстро (200 *л* поглощенного этилена в 1 час на 1 *л* раствора). Низкомолекулярные полиэтилены имеют нормальную структуру и по своим свойствам похожи на полиамиды; из них можно получать хорошие прочные синтетические волокна.

Принципиально процесс полимеризации этилена протекает в две стадии:

1) присоединение молекул этилена к триэтилалюминию

$$C_2H_5al + nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow C_2H_5(C_2H_4)_nal$$

что имеет место при 100—120° причем алкильные цепи, соединенные с атомом алюминия, могут достигать произвольной длины;

2) вытеснение триэтилалюминия и образование полиэтиленов

$$C_2H_5(C_2H_4)_nal \longrightarrow H(CH_2{-}CH_2)_{n-1}{-}CH{=}CH_2 + C_2H_5al$$

происходит при 180—200°

Проведение полимеризации этилена при 180—200° приводит сразу к образованию полиэтиленов, т. е. триэтилалюминий является катализатором.

Активность триэтилалюминия сильно повышается от добавок таких катализаторов, как летучие хлориды некоторых металлов или коллоидальный никель (0,1—0,2%). Полимеризации способствуют также ничтожные добавки ацетиленовых углеводородов, например фенилацетилена.

Получение полиэтиленов при нормальном давлении по К. Циглеру сразу же вызвало огромный практический интерес. В ряде стран сооружены промышленные установки для получения полиэтилена Циглера, который дешевле, чем полиэтилен высокого давления.

Следует отметить, что существуют методы синтеза полиэтилена и без применения металлорганических катализаторов. Так, например, американская фирма Филлипс [15] разработала катализатор из Cr_2O_3 на носителе из SiO_2 и Al_2O_3. Процесс полимеризации этилена в полиэтилен (с 100% превращением) проводится при 135—190° и 35 *ат* в присутствии таких растворителей, как *н*-пентан или *н*-октан. Продукт полимеризации известен под маркой «марлекс». Он плавится при 113—117° имеет молекулярный вес 5000—30 000

и среднюю плотность 0,952; характеризуется высокой механической прочностью и морозостойкостью.

Полиэтилен Циглера отличается высокой степенью кристалличности и рядом важных преимуществ перед полиэтиленом, получаемым при высоком давлении: механической прочностью, гибкостью, высокой температурой размягчения, способностью давать прочные нити, прекрасными электроизоляционными и антикоррозионными свойствами.

Значительный интерес представляют кристаллические полимеры пропилена, полученные Г Натта [16]. Процесс идет в условиях, разработанных К. Циглером, и с теми же катализаторами. Полимеризацией амиленов, гексенов и гептенов в присутствии $Al(CH_3)_3$ и $TiCl_4$ Г Натта [17] также получил кристаллические и аморфные полимеры.

Реакции Циглера открывают совершенно новые пути использования олефинов : синтез полиэтиленов и димеров олефинов для превращения в синтетические каучуки и ароматические углеводороды, получение первичных спиртов, синтетического волокна и т. д.

Полимеризация этилена в смазочные масла в Германии проводится с 95—99% этиленовой фракцией путем обработки ее, после очистки от кислорода и сернистых примесей, хлористым алюминием при 180—200° и 10—25 *ат*. Давление в автоклавах при этом процессе приходится регулировать, так как оно непрерывно растет из-за образования газов (метана, этана и других углеводородов). Сырой полимеризат после дегазации нейтрализуют при 80—90° взвесью извести в метаноле (разложение $AlCl_3$-комплекса), фильтруют и центрифугируют. Из остаточных газов выделяют этилен, который поступает обратно на полимеризацию. Для обеспечения низкой температуры застывания и пологой температурной кривой вязкости к таким смазочным маслам прибавляют эфиры адипиновой кислоты или другие добавки [18].

Еще в 1873 г А. М. Бутлеров и В. Горяйнов [10] открыли, что BF_3 вызывает полимеризацию пропилена. Но только с 30-х годов нашего столетия применение BF_3 для этой цели получило широкое распространение. Появились многочисленные патенты, рекомендующие BF_3, его гидраты, соединения с минеральными кислотами или органическими кислородсодержащими веществами для получения высокооктанового топлива, смазочных масел, каучукообразных продуктов.

Так, А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин [19] установили, что C_2H_4 и C_3H_6 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ не полимеризуются, но свободный BF_3 превращает их в масла с высокой вязкостью и хорошими смазывающими свойствами. Особенно гладко полимеризуется изобутилен. В присутствии BF_3 и $AlCl_3$ он дает оппанол (стр. 591). В зависимости от термических условий изобутан в смеси с олефинами или диолефинами в процессе полимеризации превращается в димеры, тримеры, сиропообразные жидкости, каучукообразные

продукты или, наконец, в твердые полимеры с т. пл. 70—150° и молекулярным весом до 500 000. Особенно важен бутилкаучук (сополимер изобутилена с дивинилом или изопреном), имеющий C=C-связи, которых примерно в 100 раз меньше, чем в натуральном каучуке. Бутилкаучук стоек при низкой температуре к действию минеральных кислот и кислорода.

М. Ф. Шостаковский с сотрудниками [20] изучили каталитическую полимеризацию виниловых эфиров и установили следующий ряд катализаторов по полимеризующей активности:

$$BF_3 > FeCl_3 > AlCl_3 > SnCl_2 > SiCl_4 > PCl_3 > ZnCl_2 > CuCl_2 > (C_2H_5O)_2SiCl_2$$

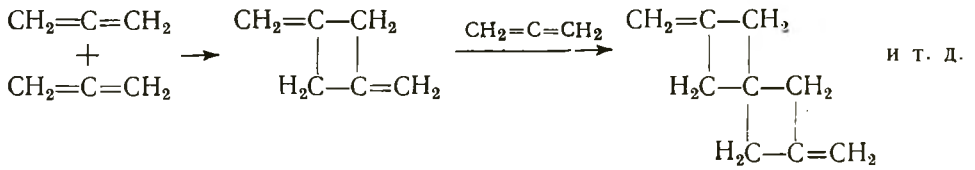
И. П. Лосев, О. Я. Федотова и Е. Б. Тростянская [21] установили, что феноксиэтилен в присутствии BF_3 (если вести реакцию при температурах от —80 до —10°) превращается в клеи, каучукообразные соединения или твердые полимеры.

3. Полимеризация алленовых диолефинов

Углеводороды с двумя кратными связями обладают еще большей склонностью к полимеризации, чем олефины. Решающую роль играет здесь взаимное положение двойных связей. Углеводороды с изолированными двойными связями относительно мало активны, соединения с кумулированными или сопряженными кратными связями гораздо активнее. Полимеризация, как и в случае олефинов, стимулируется светом, нагреванием, катализаторами.

Сам аллен при 140° под давлением превращается на 50% в смесь полимеров, содержащую 5% димера, 15% тримера, 25% тетрамера, 18% пентамера, 10% гексамера и 25% высших полимеров в виде твердой смолы (С. В. Лебедев, 1913 г.).

Образование полимеров, по данным С. В. Лебедева, вероятно идет по схеме:



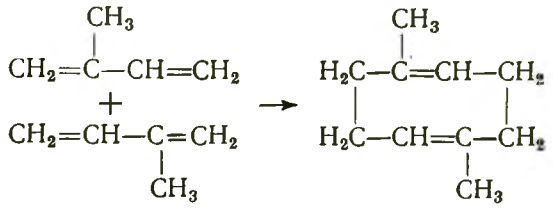
Ди-, три- и тетраметилаллены полимеризуются аналогично, давая смеси изомеров.

4. Полимеризация диолефинов с сопряженными двойными связями

Такие углеводороды, как бутадиен-1,3 (дивинил) и 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен), имеют огромное практическое значение для получения синтетического каучука.

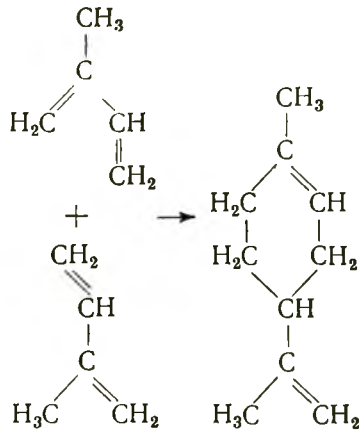
Эти диены могут полимеризоваться различно, образуя, в зависимости от условий, циклические или линейные полимеры. Так, например, изопрен способен к следующим типам полимеризации:

а)



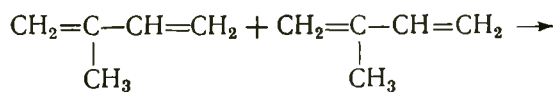
(за счет связей 1,4 и 1,4)

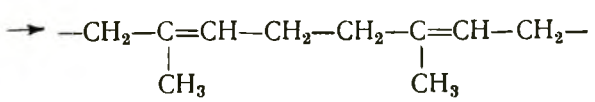
б)



(за счет связей 1,4 и 1,2)

в)





(за счет связей 1,4 и 1,4)

Из этих типов полимеризации диенов наибольшее значение имеет линейная (в), ведущая к образованию каучукоподобных соединений; при этом широко применяются различные катализаторы: $SbCl_5$, BF_3, $AlCl_3$, $SnCl_4$, Na, сильные кислоты, окислы, озониды, органические перекиси, металлалкилы и т. д.

5. Синтетические каучуки

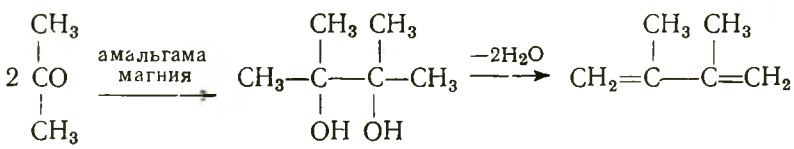
Ведущая роль в разрешении проблемы получения синтетического каучука принадлежит русским химикам: И. Л. Кондакову, И. И. Остромысленскому, Б. В. Бызову, С. В. Лебедеву, А. Е. Фаворскому и др.

Исследования в этой области явились закономерным развитием тех научных проблем, которые были поставлены работами А. М. Бутлерова в области полимеризации непредельных соединений. Установив полимеризующее действие хлористого цинка и серной кислоты на изобутилен и трехфтористого бора на пропилен,

А. М. Бутлеров изучил строение получающихся продуктов. Он справедливо считал, что успех в области получения высокомолекулярных продуктов может быть обеспечен лишь в том случае, если будет известен механизм образования димеров и тримеров. Несколько позже А. Н. Вышнеградский [22] и М. Д. Львов [23] изучили полимеризующее действие серной кислоты на изоамилен.

В конце XIX в. существовало мнение, что каучук можно синтезировать только из изопрена. Однако в многочисленных работах было показано, что для этой цели пригодны любые диены с сопряженными связями. Еще в 1889 г Н. Н. Мариуца [24] получил 2,3-диметилбутадиен-1,3 и отметил склонность его к превращению в полимеры. В 1900 г. И. Л. Кондаков [25] открыл, что 2,3-диметилбутадиен-1,3 при нагревании (150°) со спиртовой щелочью через 5 час. превращается в белую эластичную массу, очень похожую на каучук. В другой работе И. Л. Кондаков [26] сообщает, что 2,3-диметилбутадиен-1,3 после годичного хранения в запаянной трубке превратился в белую губчатую массу аутополимера, обладающего большим молекулярным весом.

В результате работ И. Л. Кондакова был разработан способ получения 2,3-диметилбутадиена-1,3 из ацетона по следующей схеме:



Для полимеризации 2,3-диметилбутадиена-1,3 применяли: 1) холодный метод, при котором 2,3-диметилбутадиен-1,3 в присутствии небольших количеств полимера в течение 3—4 месяцев превращается в каучукоподобный продукт; 2) метод с нагреванием до 70°, при котором полимеризация заканчивается через несколько дней.

Особое значение приобрело открытие С. В. Лебедевым [27] полимеризации дивинила в каучукообразные полимеры. Уже к 1909 г накопилось столько фактического материала, что С. В. Лебедев выступил с обобщающим докладом, в котором отметил, что полимеризоваться с превращением в каучукоподобные соединения способны все диены, содержащие сопряженные двойные связи.

Внимание химиков особенно привлекали синтезы дивинила, которые удалось разработать и положить в основу одного из современных методов получения синтетического каучука. Первые успехи в этом направлении были достигнуты О. Г Филипповым, который получил дивинил [28] путем каталитического разложения диэтилового эфира над металлическим алюминием. Н. И. Остромысленский [29] предложил одностадийный процесс: пропускание паров этилового спирта с уксусным альдегидом над Al_2O_3 при 450°. Одновременно он разработал многостадийный процесс, в котором спирт превращается в альдегид, а последний—через альдоль и 3-бутилен-

гликоль—в дивинил. Исходный этиловый спирт можно получать реакцией Кучерова из ацетилена (о методе Кучерова—Остромысленского см. стр. 457). Однако наиболее простой способ получения дивинила путем каталитического разложения этилового спирта был разработан С. В. Лебедевым [30].

Каучук, полученный из дивинила, обладает рядом ценных качеств. При первых испытаниях автомобильные шины из такого каучука свободно покрыли расстояние более 27 000 *км*.

Метод получения синтетического каучука по Лебедеву оказался настолько совершенным, что уже в 1932 г (в этом году был пущен первый отечественный завод синтетического каучука) эта новая отрасль промышленности стала интенсивно развиваться. Синтетический каучук начали широко применять в народном хозяйстве.

Получение полибутадиенового каучука по методу С. В. Лебедева из этилового спирта приобрело огромное значение, особенно после перевода промышленных методов синтеза на этиловый спирт из непищевого сырья. В настоящее время считается более эффективным и экономически выгодным базировать получение дивинила на методах каталитического дегидрирования бутана из газов нефтепереработки, что сокращает стоимость полибутадиенового каучука. Ресурсы бутана в нашей стране огромны.

Известны так называемые «номерные» бутадиеновые каучуки, выпускавшиеся под марками буна 85 и буна 115;[1] они также получались полимеризацией из дивинила в присутствии натрия. Цифровые индексы указывают молекулярные веса, равные 85 000 и 115 000.

Несмотря на сравнительно высокое качество бутадиенового каучука, исследовательская мысль продолжала поиски способов получения синтетического каучука из изопрена, идентичного природному каучуку. Синтез изопрена без катализатора был осуществлен В. Н. Ипатьевым в 1897 г. [31], а затем М. Н. Дояренко [32], который получил изопрен пропусканием метиленциклобутана над Al_2O_3 при 400—430°:

$$\begin{array}{l} H_2C-C=CH_2 \\ \quad\;| \quad\; | \\ H_2C-CH_2 \end{array} \longrightarrow CH_2=C-CH=CH_2 \quad (CH_3)$$

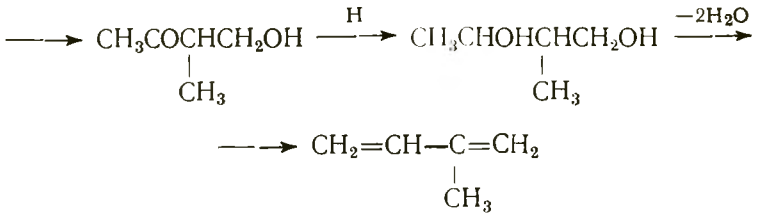
Способ этот, конечно, непригоден для получения изопрена в производственном масштабе.

Позже был разработан метод получения изопрена из ацетилена по схеме:

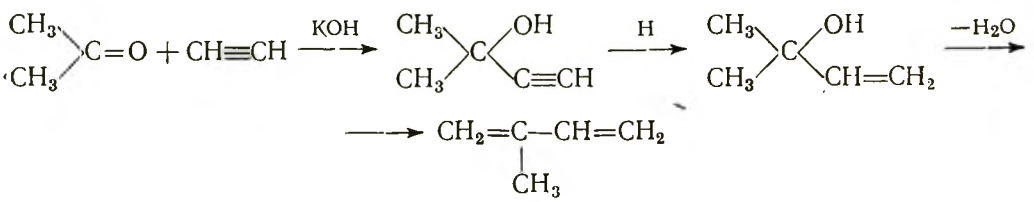
$$CH{\equiv}CH \longrightarrow CH_3CHO \longrightarrow CH_3CHOHCH_2CHO \xrightarrow{H} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CHOHCH_2CH_2OH \xrightarrow[150^\circ]{Cu} CH_3COCH_2CH_3 \xrightarrow{CH_2O} \longrightarrow$$

[1] Название «буна» составлено из первых слогов слов бутадиен и натрий.



Другой метод получения изопрена из ацетилена был открыт А. Е. Фаворским [33]. Ацетилен конденсируют с ацетоном под действием порошкообразного едкого кали. Образующийся диметилацетиленилкарбинол гидрируют в диметилвинилкарбинол, а последний дегидратируют в изопрен:



Полученный таким образом изопрен полимеризуют почти количественно (на 99%) в каучук.

Метод А. Е. Фаворского в СССР практического применения не получил ввиду сложности условий. В настоящее время повсеместно принят, как более простой и экономически выгодный, метод получения изопрена дегидрированием пентан-пентеновых фракций газов крекинга. Изопрен отделяют от других компонентов разгонками над окисью бария, натрием или иными методами, а потом полимеризуют в присутствии натрия, лития, гидрида лития, триэтилалюминия или иных агентов. По зарубежным сведениям особо эффективными являются алфиновые катализаторы—трехкомпонентные системы (например, изопропиловый спирт, аллилхлорид и натрий).

Все эти пути приводят к образованию полимера, имеющего звенья изопрена (состоящие на 88% из звеньев 1,4-, что очень близко к природному каучуку). А. А. Коротков и Г А. Панфилов при полимеризации изопрена получили прекрасные полиизопреновые *цис*-каучуки СКИ [34].

6. Полимеризация ацетилена, хлоропрена, фторопрена

В настоящее время хорошо изучены реакции полимеризации ацетиленовых углеводородов и влияние на их протекание различных катализаторов. Все эти процессы связаны с получением продуктов, имеющих большое промышленное значение. Сам ацетилен термодинамически нестоек, что проявляется в легком распаде (например, взрыв при сжатии) и в склонности к полимеризации. Извест-

но, что при умеренном нагревании ацетилен полимеризуется в бензол и его гомологи а также различные углеводороды с конденсированными кольцами (что было найдено М. Бертело в 1860 г.).

Процесс полимеризации ацетилена в ароматические углеводороды был усовершенствован Н. Д. Зелинским [35], проводившим его над активированным углем. Реакция протекает с уменьшением объема, поэтому повышенные давления должны способствовать полимеризации. Н. Д. Зелинский заменил давление введением в процесс пористого угля, учитывая, что газы в адсорбированном состоянии имеют в порах адсорбента давление до нескольких атмосфер. Действительно, опыты показали, что при 600° ацетилен в трубке без катализатора полимеризуется неполностью, над березовым же активированным углем выход конденсата с 27,5 *г* на 100 *л* пропущенного ацетилена повышается до 116,5 *г*.

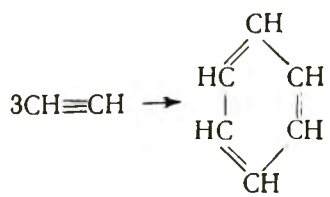
Оказалось, что лучше всего реакцию над активированным углем проводить при 650° когда количество жидкого конденсата достигает 75% от пропущенного ацетилена (70—80 *г* на 100 *л* C_2H_2).

Ацетилен может подвергаться и более глубокой полимеризации, образуя неплавкие твердые полимеры (особенно под действием различных металлических катализаторов).

При пропускании ацетилена над Cu, Cu_2O, CuO, Cu_2Cl_2 и другими катализаторами образуется твердый аморфный полимер, называемый *купреном* (см. также стр. 352). Одновременно образуется купреновая смола—зеленоватая жидкость, состоящая из ароматических углеводородов с примесью олефиновых и парафиновых углеводородов.

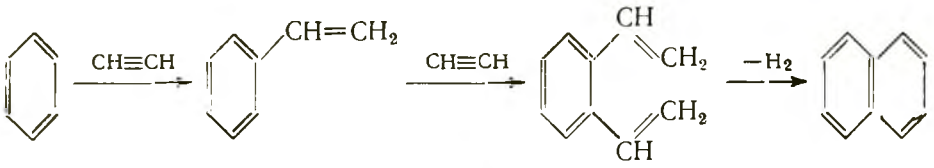
Образование купренов из гомологов ацетилена изучали А. И. Акопян и Р. С. Гюли-Кевхян [36]. Они установили, что в присутствии CuO-катализатора при 275° из ацетилена образуется купрен с выходом 87%. Из винилацетилена купрен, вероятно, образуется лишь при 350°; но если вести процесс сначала на ацетилене, а потом пропускать винилацетилен, то последний образует купрен при 275° Аналогичным образом купрен получается и из смесей ацетилена с винилацетиленом.

Механизм циклической полимеризации ацетилена мало известен, хотя и были предложены различные схемы его. М. Бертело, например, для объяснения образования ароматических углеводородов принимал полимеризацию трех молекул ацетилена в бензол:



В результате полимеризации ацетилена образуются (кроме бензола) конденсированные ароматические углеводороды, вероятно,

по следующей схеме:



и т. д.

Считают, что при ступенчатой полимеризации ацетилена сначала образуется винилацетилен. Этой реакции предшествует ослабление одной из С—Н-связей, благодаря чему ко второй молекуле присоединяются Н и C_2H:

$$CH{\equiv}CH + H....C{\equiv}CH \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

Далее аналогично получается либо тример—дивинилацетилен

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + CH{\equiv}CH \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

либо активированный ацетилен присоединяется по месту двойной связи винилацетилена с образованием дипропаргила (а), или метилдиацетиленилметана (б), или ацетиленилдивинила (в):

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{CH{\equiv}CH} \begin{cases} \rightarrow CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH & \text{(а)} \\ \rightarrow CH{\equiv}C{-}CH(CH_3){-}C{\equiv}CH & \text{(б)} \\ \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH & \text{(в)} \end{cases}$$

И. Ньюлэнд нашел, что если вести полимеризацию ацетилена при комнатной температуре, пропуская его через раствор полухлористой меди в хлористом аммонии (в настоящее время эту реакцию ведут с добавкой меди), то при этом образуются винил-ацетиленилдивинил и дивинилацетилен, а также тетрамер, вероятно, октатриен-1,5,7-ин-3 [37]. Предполагают, что первая стадия полимеризации заключается во взаимодействии ацетилена с изоацетиленом:

$$CH{\equiv}CH + C{=}CH_2 \rightarrow CH_2{=}C{=}C{=}CH_2$$

Образующийся бутатриен изомеризуется в винилацетилен:

$$CH_2{=}C{=}C{=}CH_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

Винилацетилен образует в качестве побочных продуктов ацетиленилдивинил и дивинилацетилен:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{CH{\equiv}CH} \begin{cases} \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH \\ \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \end{cases}$$

Тетрамер может получиться при взаимодействии обычной и активной форм винилацетилена:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + H\cdots\cdots C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

А. Л. Клебанский, М. Л. Цюрих и И. М. Долгопольский [38] предложили схему, учитывающую действие катализатора. Они считают, что ацетилен образует соединение с комплексом из полухлористой меди и хлористого аммония, сам при этом ионизируясь:

$$n Cu_2Cl_2 + n NH_4Cl \longrightarrow [Cu_2Cl_2 \cdot NH_4Cl]_n$$

$$C_2H_2 + [Cu_2Cl_2 \cdot NH_4Cl]_n \longrightarrow H^+ \cdots C_2H^- [Cu_2Cl_2 \cdot NH_4Cl]_n$$

Вследствие этого активность молекулы ацетилена повышается, и она становится способной реагировать с другой молекулой, образуя винилацетилен:

$$CH{\equiv}CH + H^+ \cdots C_2H^- \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

Винилацетилен при нагревании или под влиянием различных агентов легко полимеризуется в вязкие высыхающие масла и твердые смолы. Все эти полимеры дают реакцию на ацетиленовый водород, т. е. все они линейны. Дивинилацетилен и ацетиленилдивинил легко образуют взрывчатые перекиси.

В присутствии полухлористой меди винилацетилен реагирует с хлористым водородом, образуя 2-хлорбутадиен-1,3 (*хлоропрен*) [39]:

$$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$$

Скорость полимеризации дивинила, его производных и некоторых непредельных олефиновых углеводородов и их производных зависит от характера, числа и положения заместителей в цепи. Для дивинила и его гомологов эти вопросы были выяснены С. В. Лебедевым [40], который пришел к следующим выводам: 1) при перемещении заместителей от крайних атомов сопряженной системы к средним скорость полимеризации в рядах изомеров возрастает, при обратном перемещении—убывает; 2) циклизация цепи, имеющей сопряженную систему двойных связей, повышает скорость полимеризации; 3) увеличение в гомологическом ряду массы заместителей у средних атомов сопряженной системы повышает скорость полимеризации, если нагревание вести при соответствующих температурах. Эти выводы, проверенные рядом других исследователей, оказались правильными.

Результаты работы С. В. Лебедева показаны графически на рис. 59 (стр. 606).

Руководствуясь этими данными, полимеризацию непредельных соединений можно вести следующими методами: 1) без растворителя, 2) в растворах, 3) эмульсионным способом.

Полимеризацию дивинила без растворителей проводят при 50—60° и 7—8 *ат*, применяя в качестве катализаторов щелочные металлы. Полимеризующее действие натрия было впервые отмечено М. Г Кучеровым [41] для изопрена. Для успешности полимериза-

ции необходимо, чтобы дивинил был химически чистым (при 0,05% CO полимеризация не идет). В результате полимеризации получается сплошной каучуковый блок. С. С. Медведев и А. Д. Абкин [42] считают, что в основе такой полимеризации лежит цепной механизм с промежуточным образованием натрийорганических соединений:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{2Na} NaCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Na$$

$$NaCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Na + CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NaCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Na \text{ и т. д.}$$

Полимеризацию в растворах проводят в присутствии различных растворителей: CH_3OH, $C_2H_4Cl_2$, C_6H_5Cl, $CH_3COOC_2H_5$, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $(CH_3)_2CO$ и т. д. Катализаторами в этом случае являются озон или органические перекиси.

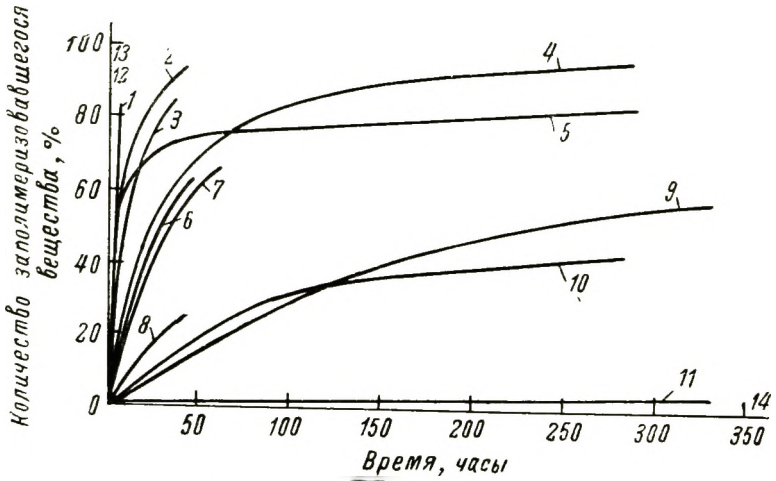


Рис. 59. Скорость полимеризации диеновых углеводородов при 150°:

1—1,2-диметиленил-3,3,4,4-тетраметилциклобутан; *2*—изопрен; *3*—*несимм*-диметилаллен; *4*—диизопропенил; *5*—мирцен; *6*—циклогексадиен-1,3; *7*—пиперилен; *8*—гексадиен-2,4; *9*—1-метиленил-2-изопропилиденил-4,4-диметилциклобутан; *10*—неочищенный гексадиен-2,4; *11*—1,2-диизопропилиденилциклобутан; *12*—циклопентадиен-1,3; *13*—фенилбутадиен-1,3 (кривые *12* и *13* сливаются с осью ординат); *14*—диизокротил (кривая сливается с осью абсцисс) [40].

В настоящее время широко применяют эмульсионную полимеризацию, впервые исследованную Б. И. Догадкиным в 1935 г. [43]. При этом сначала получают каучук в виде эмульсии, похожей на природный латекс, после чего проводят коагуляцию. Эмульсионный метод очень удобен тем, что такой процесс легко контролировать, причем можно проводить полимеризацию до любой глубины, получая каучуки различных свойств и качеств. Эмульсионную полимеризацию изопрена, дивинила, хлоропрена ведут в примерно аналогичных условиях.

Полимеризация проводится в жидкой фазе под давлением 6—7 *ат* в присутствии 60—80% чистой воды и следующих агентов:

1) эмульгатор для образования коллоидной дисперсии мономера (мыла канифольные или обычные, соли алкилсульфатов); 2) стабилизатор для предупреждения разрушения эмульсии (защитные коллоиды—желатина, крахмал, декстрин, казеин); 3) регулятор поверхностного натяжения, поддерживающий нужную дисперсность эмульсии (C_6—C_8-спирты, ароматические амины); 4) активатор—агент, ускоряющий образование цепей (перекиси); 5) регулятор (модификатор)—вещество, способствующее полимеризации в нужном направлении (различные органические хлоропроизводные или меркаптаны); 6) буфер—регулятор pH системы (фосфаты, карбонаты) [30]. Полученные латексы коагулируют добавкой кислот, спирта, ацетона или солей. Часто, для предотвращения окисления, вводят различные антиоксиданты, например фенил-β-нафтиламин.

При полимеризации дивинила образуются линейные полимеры за счет связей 1,4

$$\cdots—CH_2—CH=CH—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_2—\cdots$$

но процесс сопровождается образованием и поперечных связей 1,2 и 2 3.

При преобладании полимеризации по связям 1,2 получаются цепи с боковыми винильными группами:

$$\cdots—CH_2—\underset{\displaystyle CH=CH_2}{CH}—CH_2—\underset{\displaystyle CH=CH_2}{CH}—CH_2—\cdots$$

При смешанной полимеризации по связям 1,4 и 1,2 получаются полимеры примерного строения:

$$\cdots—CH_2—CH=CH—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH=CH_2}{CH}—CH_2—CH=CH—CH_2—\cdots$$

В результате полимеризации образуются длинные молекулы следующего строения [44]:

$$\cdots—\left[\begin{array}{l}—CH_2—CH—\\ \quad\;\;|\\ \quad CH\\ \quad\;\;\|\\ \quad CH_2\end{array}\right]—(—CH_2—CH=CH—CH_2—)_{y_n}—\left[\begin{array}{l}—CH_2—CH—\\ \quad\;\;|\\ \quad CH\\ \quad\;\;\|\\ \quad CH_2\end{array}\right]_{x_m}—\cdots$$

Изопрен полимеризуется, главным образом, за счет связей 1,4. Поэтому природный или синтетический изопреновый каучуки представляют собой линейные полимеры:

$$\cdots—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{C}=CH—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{C}=CH—CH_2—\cdots$$

Молекулы хлоропрена также полимеризуются, главным образом, за счет связей 1,4 (α-полихлоропрен, растворимый в бензоле):

$$\cdots—CH_2—CH=\underset{\displaystyle Cl}{C}—CH_2—CH_2—CH=\underset{\displaystyle Cl}{C}—CH_2—\cdots$$

При дальнейшей полимеризации в результате хранения или нагрева образуется нерастворимый, но набухающий μ-полимер.

Значительный интерес вызвали полимеры фторопрена [45], который получается с выходом 70—80% при взаимодействии винилацетилена с безводным HF при пропускании над нитратом ртути на активированном угле:

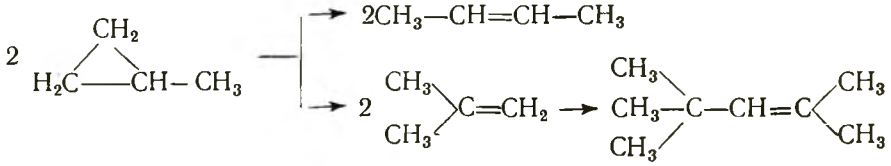
$$CH{\equiv}C-CH{=}CH_2 + HF \rightarrow CH_2{=}CF{-}CH{=}CH_2$$

Фторопрен при обычной температуре представляет собой газ (т. кип. 12°). Он полимеризуется несколько медленнее хлоропрена, но в 25 раз быстрее, чем дивинил, образуя полифторопрены, обладающие свойствами высококачественных каучуков. Полифторопреновые каучуки, полученные методом эмульсионной полимеризации, отличаются высокой морозостойкостью и диэлектрическими свойствами, хорошей стойкостью к озону и солнечному свету, имеют прочность на разрыв 200—225 *кг/см*^{2} и дают удлинение 400—500%, т. е. близки по этим свойствам к GR-S.

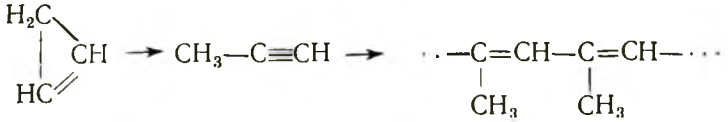
Фторопрен легко сополимеризуется с акрилонитрилом, образуя после вулканизации морозо- и маслоустойчивые каучуки. Сополимеры фторопрена с 5% диметилвинилэтинилкарбинола или 10% стирола обладают высокой эластичностью (удлинение 540%) и сопротивлением на разрыв более 300 *кг/см*^{2}, по остальным свойствам близки к полихлоропрену.

7. Полимеризация циклоолефинов

Многие алициклические углеводороды подвергаются сложным реакциям разрыва кольца, изомеризации и полимеризации при высоких температурах или в присутствии катализатора. Так, метилциклопропан над Al_2O_3-катализатором при 340—360° образует *симм*-диметилэтилен и изобутилен, а также диизобутилен [32]:

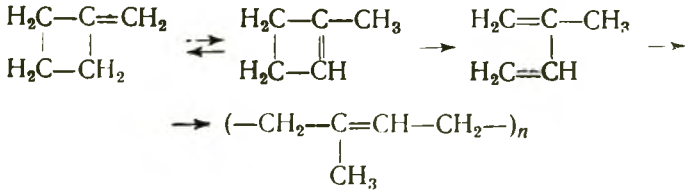


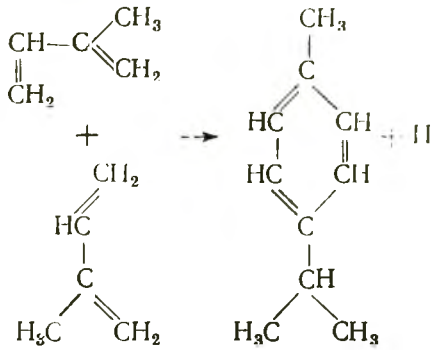
Циклопропен при 310—350° образует смесь полимеров, вероятно, в результате полимеризации образующегося метилацетилена:



Метиленилциклобутан над Al_2O_3-катализатором при 400° образует смесь продуктов дегидрирования, изомеризации и полимеризации. При полимеризации и дегидрировании образуется *п*-цимол,

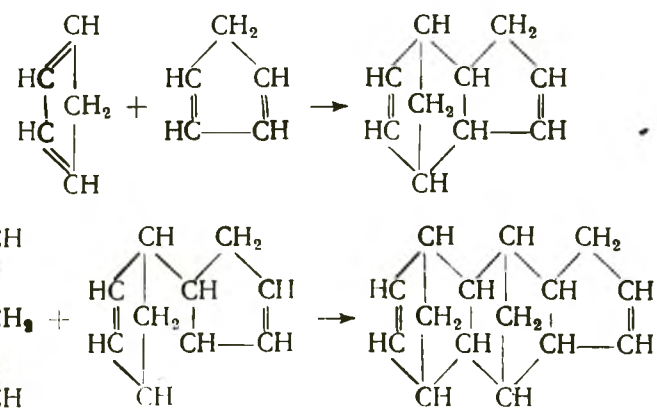
а также каучукообразная масса—полимеры изопрена, полученного в результате изомеризации [32]:





Особый интерес представляет циклопентадиен, обладающий высокой склонностью к полимеризации. Было замечено, что при хранении он образует димер $C_{10}H_{12}$. При нагревании полимеризация идет дальше с образованием непрозрачной маслообразной массы, твердые компоненты которой плавятся с разложением. Такие полимеры состоят из 20 и более молекул циклопентадиена.

Полимеризация циклопентадиена медленно протекает и в случае хранения при обычной температуре, особенно в присутствии воздуха или кислорода, но нагревание ускоряет процесс. При 135° образуется, главным образом, димер, при дальнейшем же повышении температуры—тример, тетрамер, пентамер и гексамер. По-видимому, механизм полимеризации заключается в соединении молекул циклопентадиена по связям 1,4 и 1,2:



По такому механизму полимеризация может идти и дальше:

8. Полимеризация этеноидов

Соединения общего типа $CH_2=CHR$ (этеноиды), где R—галоген, OH, CN, C_6H_5, COOH, COOR, $CONH_2$ и т. д., очень склонны к полимеризации. Это объясняется поляризующим действием заместителей на двойную связь, которая, благодаря этому, легко активируется. Дальнейшее замещение водорода при двойной связи не снижает способности к полимеризации. Так, например, хлористый винил $CH_2=CHCl$, хлористый винилиден $CH_2=CCl_2$, тетрафторэтилен $CF_2=CF_2$ полимеризуются легко.

При полимеризации хлористого винила, как показал еще И. И. Остромысленский (1912 г.), получаются твердые полимеры, для одного из которых он установил формулу $C_{32}H_{48}Cl_{16}$. В настоящее время из хлористого винила получают в производственном масштабе полимеры в виде белого негорючего порошка с высокой химической стойкостью. Он термопластичен и на холоду не растворим во многих органических растворителях. Полимеризацию хлористого винила можно вести при высокой температуре, но лучше и быстрее—каталитически в присутствии растворителей. В качестве катализатора обычно применяют перекись бензоила.

Представляет значительный интерес и имеет разнообразное применение термопластичная каучукообразная масса, которую получают пластификацией полимеров хлористого винила с трикрезилфосфатом в присутствии стабилизаторов ($PbCO_3$, $PbCrO_4$ и др.). Пластики этого типа (за рубежом их выпускают под различными названиями—*коросил*, *хлоронин*, *Е-25* и др.) могут иметь различную гибкость, эластичность, сопротивляемость, водонепроницаемость, маслоупорность, химическую инертность, коррозионную стойкость и т. д. в зависимости от добавляемых пластификаторов и стабилизаторов. Они применяются для футеровки аппаратуры на химических заводах, обмотки подводных кабелей, изоляции, в качестве упаковочного материала, для непромокаемых плащей и т. д.

Хлористый винил раньше получали из дихлорэтана действием спиртовой щелочи при 90° но этот устаревший способ вытеснен каталитическими методами. Теперь хлористый винил получают из дихлорэтана путем пропускания его паров через активированный уголь при 300°. В последнее время более рациональным считают получение хлористого винила взаимодействием ацетилена с хлористым водородом:

$$CH{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2=CHCl$$

Эту реакцию предложено проводить при 20—30° над силикагелем или при 200° над активированным углем. Одним из катализаторов для этой цели может быть сулема, нанесенная на окись титана или тория, позволяющая получать очень высокие выходы хлористого винила при 95—100° [46]. Очень хорошими катализаторами, по литературным данным, являются также активированный уголь

или силикагель, содержащие 10% $HgCl_2$. Предполагают [47], что процесс протекает через промежуточное образование ртутноорганических соединений по возможной схеме:

$$CH{\equiv}CH + HgCl_2 \longrightarrow CHCl{=}CHHgCl$$
$$CHCl{=}CHHgCl + HCl \longrightarrow CHCl{=}CH_2 + HgCl_2$$

Подобно хлористому винилу, полимеризуется и хлористый винилиден, образуя бесцветные твердые полимеры, но чаще его сополимеризуют с хлористым винилом (см. *саран*, стр. 638).

В 1946 г. был открыт продукт полимеризации тетрафторэтилена (*тефлон*):

$$CF_2{=}CF_2 \longrightarrow \cdots{-}CF_2{-}CF_2{-}CF_2{-}CF_2{-}\cdots$$

Тетрафторэтилен (т. кип. —76°) был впервые получен О. Руфом и О. Брейтшнейдером [48] по реакциям:

$$CHCl_3 + 2HF \longrightarrow CHClF_2 + 2HCl$$
$$2CHClF_2 \xrightarrow[600-800^\circ]{\text{Pt-трубка}} CF_2{=}CF_2 + 2HCl$$

Тетрафторэтилен пытались сперва применять в виде хладоагента (как фреон), но обратили внимание на то, что при этом происходит полимеризация в воскообразное вещество, отличающееся исключительной инертностью к разнообразным химическим агентам.

Тефлон не реагирует с царской водкой, концентрированными минеральными кислотами, включая хлорную и хлорсульфоновую, со щелочами и не растворим в органических растворителях. При 100° тефлон эластичен, при 300° еще не размягчается. Он отличается также исключительно высоким удельным диэлектрическим сопротивлением (10^{16} *ом/см*^{2}). Особой ценностью тефлона, кроме его химической инертности и диэлектрических свойств, является возможность использования при высоких температурах, так как разлагаться он начинает лишь с 385° Из тефлона изготовляют шланги, пластины, кислотоупорные трубы, вентили, детали радаров, конденсаторы, изоляторы и т. д. [45].

Аналог тефлона—трифторхлорэтилен $CFCl{=}CF_2$ (т. кип. —28°) получают по схеме:

$$CF_2{=}CF_2 \xrightarrow{Cl_2} CF_2Cl{-}CF_2Cl \xrightarrow{Zn,\ Fe} CF_2{=}CFCl + FCl$$

При полимеризации под давлением образуется белый порошок политрифторхлорэтилена—*фторотен* (*гостафлон*), совершенно негорючий и столь же химически инертный, как тефлон, но с еще большим удельным сопротивлением (10^{18} *ом/см*^{2}). Гостафлон имеет перед тефлоном большое преимущество—он термопластичен. Порошок гостафлона формуют в прессформах при 240—280°. Регулируемой полимеризацией можно получать в присутствии CCl_4 (обрыватель цепей) гостафлоны от маслообразной до воскообразной консистенции.

Аналогичные полимеры получают и из других фторхлоролефинов.

9. Полимеры стирола и других ароматических производных

Среди высокомолекулярных соединений значительную роль играет *стирол* (фенилэтилен). Он широко применяется для полимеризации в *полистиролы* и для сополимеризации с дивинилом в бутадиен-стирольные каучуки типа буна S и буна SS. Кроме того, известны другие сополимеры стирола, например с акрилонитрилом, фумаронитрилом, *п*-бромстиролом. Исключительное внимание уделяется получению производных стирола (метилстирол, галогенпроизводные, нитропроизводные, алкоксистиролы, алкилстиролы и т. д.). Введение заместителей позволяет изменять скорости полимеризации и свойства получаемых полимеров. Интересно отметить, что введение заместителей возможно также и в молекулы различных полистиролов [49].

Большое значение имеют полистиролы, образующиеся при полимеризации стирола в различных условиях. Раньше превращение стирола в твердое состояние считали окислительным процессом и образующийся продукт неверно называли «окисью стирола». Впоследствии строение полистирола изучали многие исследователи. Установлено, что полимеризация стирола протекает аддитивно по цепному механизму, причем образуется полимер следующего строения:

$$n\mathrm{CH_2{=}CH} \longrightarrow \cdots\mathrm{CH_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}}\cdots$$

Полимеры могут быть различной степени сложности и с различной длиной цепей, причем линейная структура их доказывается рентгеноскопически, а также растворимостью во многих органических растворителях.

Свойства полимеров стирола приведены в табл. 63.

ТАБЛИЦА 63

Полимер	Формула	Молекулярный вес	Степень полимеризации	Растворимость в эфире	Температура размягчения, °С
Димер	$C_{16}H_{16}$	208	2	Растворим	—
Тример	$C_{24}H_{24}$	312	3	То же	—
Гемиколлоид . .	$C_{240}H_{240}$	3 000	20	»	105—110
Полимер при 150° (в азоте)	$C_{1840}H_{1840}$	23 000	230	Частично растворим	120—130
Полимер при 100° (в азоте)	$C_{9600}H_{9600}$	120 000	1 200	Нерастворим	160—180
Полимер при 20° (на воздухе) .	$C_{16000}H_{16000}$	200 000	2 000	То же	>180
Полимер при 0° (в азоте)	$C_{48000}H_{48000}$	600 000	6 000	»	>180

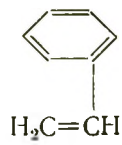
Полимеризация стирола протекает легко при нагревании (не выше 300° так как иначе наступает деполимеризация), фотокаталитически на свету или под действием активных лучей, а также в присутствии различных катализаторов—особенно перекиси бензоила, четыреххлористого олова, хлористого алюминия и т. п. Особенно активно четыреххлористое олово (1—3%), которое вызывает быструю полимеризацию стирола даже при —10° Полистиролы каталитической полимеризации прозрачны и бесцветны, тогда как при термической полимеризации смола имеет более темный цвет. Твердые полистиролы химически стойки, в растворе их можно гидрировать, сульфировать, нитровать, хлорировать и т. д. за счет водородов фенильных радикалов.

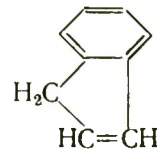
Стирол и полистиролы имеют разнообразное применение. Полистиролы широко используют для электроизоляции, для образования прочных и стойких пленок, для получения лаков и красок (полистиролы хорошо окрашиваются), для пропитки тканей, для изготовления прессованных и литых изделий, стекла триплекс и т. д. Применяют смешение (компаундирование) стирола и полистиролов с эфирами фталевой и других кислот, арилфосфатами, пластификаторами, наполнителями. Способность стирола вступать в сополимеризацию позволяет расценивать полистирольные смолы, как один из самых ценных материалов в химии пластмасс и синтетических каучуков.

Громадная потребность в стироле стимулировала поиски дешевых методов его получения. Стирол может быть получен дегидрохлорированием хлорэтилбензола или дегидрированием этилбензола. В заводском масштабе стирол получают алкилированием бензола этиленом с последующим каталитическим дегидрированием этилбензола.

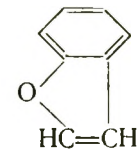
Аналогично стиролу, полимеризуются α- и β-винилнафталины, α-фурилэтилен и другие соединения.

Некоторый интерес представляют структурно близкие к стиролу инден (I) и кумарон (II):



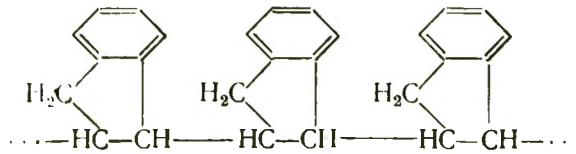


I

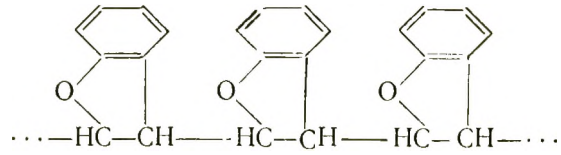


II

Из них в настоящее время получают различные смолы—полииндены (III) и поликумароны (IV) общей структуры



III

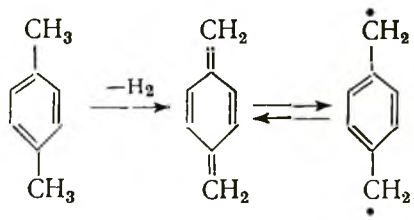


IV

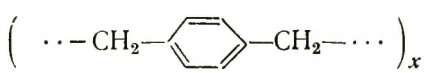
Поликумароны применяют для получения лаков, в качестве добавки к каучукам, для получения замазок, формованных изделий и т. д.

Из гомологов и аналогов стирола интерес представляет *n*-винилбензамид $n\text{-}CH_2{=}CH{-}C_6H_4{-}CONH_2$, который при 180° превращается в твердый прозрачный полимер (температура его размягчения—около 200°—является очень высокой для органических полимеров). Он легко сополимеризуется со стиролом в стеклообразное вещество. Аналогичный высокоплавкий полимер получают из винилкарбазола (температура размягчения около 200°). Еще более термостойкие полимеры дает винилбензофуран, образующий твердые термопластичные и прозрачные массы с т. пл. 285—290°

Недавно было открыто, что при пиролизе *n*-ксилола (1000°) получаются прозрачные или просвечивающие поли-*n*-ксилилены. Предполагают, что при пиролизе в результате дегидрирования сначала образуется 1,4-диметенилциклогексадиен-2,5, находящийся в равновесии с бирадикалом:



Далее бирадикал полимеризуется в поли-*n*-ксилилен:



Пленки поли-*n*-ксилилена отличаются рядом интересных свойств: они имеют очень высокую температуру плавления (375—475°) и в пластифицированном состоянии способны растягиваться на 600%.

Не менее интересный полимер получен при нагревании *n*-дихлорбензола со сплавом калия и натрия в диоксане. При этом образуется полифенил с молекулярным весом 2700—2800, растворимый в бензоле и не плавящийся при 550°. В цепи полифенила содержатся 34 бензольных кольца, возможно хиноидной структуры.

10. Виниловые смолы

В последнее время громадное распространение и значение приобрели пластические вещества, получаемые полимеризацией различных виниловых производных и известные под общим названием *виниловых смол* [50].

Винилацетат, получающийся при взаимодействии ацетилена с ледяной уксусной кислотой (стр. 517), при нагревании или действии катализаторов легко полимеризуется в поливинилацетат:

$$CH{\equiv}CH + CH_3COOH \longrightarrow CH_2{=}CHOCOCH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \cdots{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH}{-}\cdots$$

Полимеризация происходит настолько легко, что в летнее время к винилацетату необходимо прибавлять стабилизатор. Винилацетат является исходным материалом для получения различных поливиниловых смол.

Поливинилацетат обладает наибольшим молекулярным весом 80 000, обычные же технические смолы этого типа имеют более низкий молекулярный вес, не превышающий 20 000, т. е. содержат не более 230 молекул мономера в цепи.

Полимеризация винилацетата, как показано экспериментально, может протекать двумя путями:

1) полимеризация «голова к хвосту»

$$\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH_2{=}CH} + \underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH_2{=}CH} \longrightarrow \cdots{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH}{-}CH_2{-}\cdots$$

2) полимеризация «голова к голове»

$$\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH_2{=}CH} + \underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH{=}CH_2} \longrightarrow \cdots{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3COO}{CH}{-}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH}{-}CH_2{-}\cdots$$

Наряду с этим может существовать и беспорядочная полимеризация.

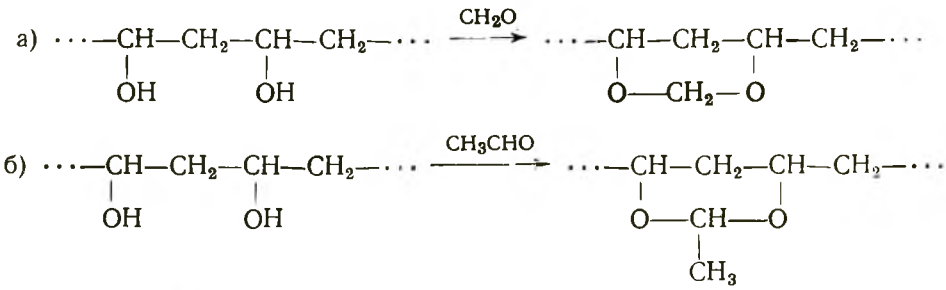
Поливинилацетаты при гидролизе в кислой или щелочной среде превращаются в поливиниловый спирт. Химическое и рентгенографическое исследование его строения позволило установить, что полимеризация винилацетата идет по типу «голова к хвосту» т. е. поливиниловый спирт имеет строение:

$$\cdots{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{CH}{-}\cdots$$

Поливиниловый спирт представляет собой белый порошок, стойкий до 140° (выше 140° он темнеет). Его можно прессовать с добавкой пластификаторов для получения пластичного полимера, стойкого против действия большинства реагентов. Трубы из поливинило-

вого спирта очень гибки и их используют в авто- и авиапромышленности. Некоторые полимеры винилового спирта растворимы в воде; такие растворы применяют для покрытия бумаги, дерева, металла и т. д.

Конденсацией с альдегидами в кислой среде поливиниловый спирт превращается в поливинилацетали: формвар (а) и альвар (б):



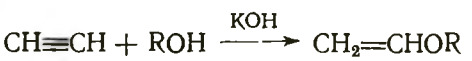
Аналогичный продукт—*бутвар* (поливинилбутираль)—получается с масляным альдегидом.

Эти продукты при нагревании с пластификаторами становятся пластичными. Так, например, при действии трикрезилфосфата из поливинилацеталей образуются каучукообразные пластики.

Бутвар применяют для изготовления стекла триплекс, защитных покрытий, дождевых плащей, прозрачных пленок (при реставрациях) и т. д.

11. Поливиниловые простые эфиры

Особое значение за последнее время приобрели продукты полимеризации простых виниловых эфиров. Эти эфиры стали доступными, благодаря исследованиям А. Е. Фаворского и М. Ф Шостаковского [51], которые разработали простой и удобный метод получения их путем взаимодействия спиртов с ацетиленом под влиянием порошкообразного едкого кали:



Виниловые эфиры могут быть получены аналогичным методом и под действием алкоголята при 150°

Синтез виниловых эфиров по В. Реппе [52] проводится в больших колоннах—при нормальном давлении, если температура кипения эфира выше температуры реакции (150—200°), при повышенном давлении, если температура кипения эфира ниже температуры реакции. Процесс ведут с ацетиленом, разбавленным азотом: 80—95% ацетилена при нормальном давлении, 50% ацетилена при 25 *ат*. Катализатор (едкое кали) в количестве 10—25% растворен в реагирующем спирте. Таким путем ежемесячно получали до 1000 *т* виниловых эфиров при расходе 500—600 $м^3$ ацетилена в 1 час.

Ненасыщенные по своей природе виниловые эфиры легко полимеризуются под действием кислых катализаторов: $AlCl_3$, BF_3, SO_2, минеральных кислот. Свойства полимеров бутилвиниловых эфиров приведены в табл. 64.

ТАБЛИЦА 64

Полимер	Степень полимеризации	Физическое состояние	Молекулярный вес
$[CH_2{=}CHOCH_2CH_2CH_2CH_3]_x$	Низкая	Твердое вещество	219 000
$[CH_2{=}CHOCH_2CH(CH_3)_2]_x$	Средняя	Вязкая жидкость	118 000
$[CH_2{=}CHOCH_2CH(CH_3)_2]_y$	Высокая	Резинообразное вещество	545 000
$[CH_2{=}CHOCH_2CH(CH_3)_2]_z$	То же	Твердое вещество	810 000

Полимеры виниловых эфиров растворимы в органических растворителях и, следовательно, имеют линейное строение:

$$n CH_2{=}CH{-}OR \rightarrow \cdots{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}{-}\cdots$$

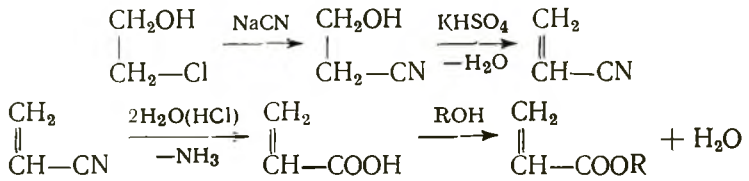
Поливиниловые эфиры выпускают под различными условными названиями и применяют для пластификации, модификаций смол, сополимеризации, тепловой сенсибилизации бутадиенового каучука (например, буна N) и обработки кожи. Многие виниловые эфиры полимеризуются в прозрачные бальзамообразные жидкости или стеклообразные массы. Особый интерес представляет винилбутиловый эфир, известный под названием «бальзам Фаворского». Он обладает замечательной способностью стерилизовать раны, стимулировать заживление их, регенерировать ткани при тяжелых ожогах и т. д.

12. Полиакрилаты

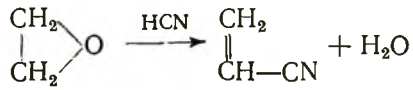
Полиакрилаты—продукты полимеризации акриловой или метакриловой кислот, их эфиров, галогенпроизводных, нитрилов и т. д. [50]. Способность акриловой кислоты полимеризоваться была установлена еще в 1843 г Однако систематические исследования полимерных эфиров акриловой кислоты были осуществлены значительно позже. Полученные прозрачные полимеры стали известны под названием *акрилоидов*. Акриловая кислота при этерификации различными спиртами дает разнообразные сложные эфиры, которые могут быть затем полимеризованы. Следует отметить, что с повышением молекулярного веса спиртового радикала полимеры акриловых эфиров становятся все более мягкими и эластичными.

Акриловую кислоту получают различными методами. Так, например, исходным материалом может служить хлоргидрин гликоля, который превращают в этиленциангидрин, а затем в акрилонитрил.

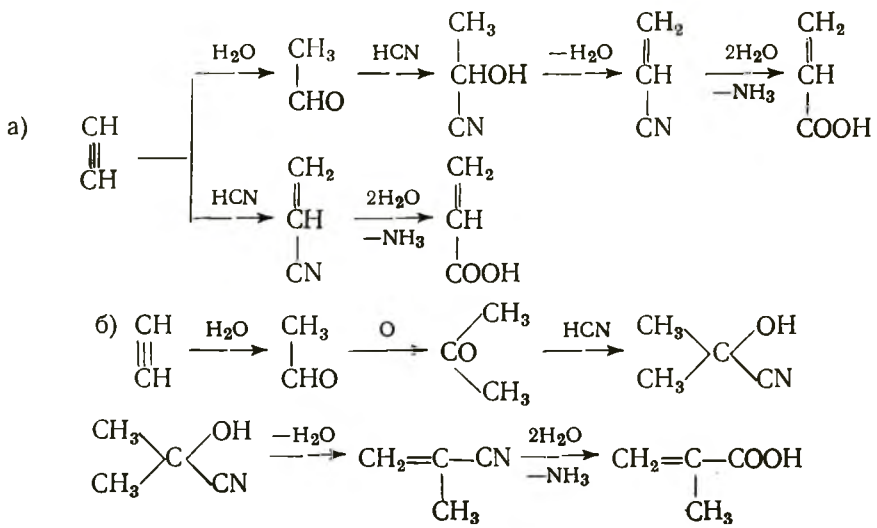
Последний можно гидролизовать в акриловую кислоту, а затем этерифицировать:



Для получения акрилонитрила применяют также и прямую реакцию:



Акриловая (а) и метакриловая (б) кислоты могут быть получены из ацетилена по схеме:



Полимеризацию акриловых эфиров в настоящее время проводят по эмульсионному методу. Эмульгируя жидкие мономерные эфиры с водой и полимеризуя их при нагревании, получают стойкие латексы. Из последних, в зависимости от условий полимеризации, образуются твердые термопласты, каучукообразные продукты или полужидкие полимеры. Полимеры метилакрилата очень эластичны, каучукообразны и могут растягиваться на 100%. Полимеры этилакрилата еще мягче и эластичнее, а бутилакрилат дает полимеры, похожие на каучук. Все полиметакрилаты термопластичны, весьма стойки к различным химическим агентам и прозрачны.

Акриловые и метакриловые полимеры—совершенно бесцветные и прозрачные—применяют для изготовления стекла триплекс, различных имитаций цветных стекол, драгоценных камней и т. д. Такое «органическое стекло» в разных странах выпускают под различными названиями (*плексиглас*, *перплекс* и др.).

13. Полимеризация карбонильных соединений

Низшие альдегиды при хранении или действии катализаторов легко подвергаются полимеризации, ведущей к образованию полимеров различного строения и сложности. Как известно, уксусный альдегид под действием небольших количеств хлористого водорода, концентрированной серной кислоты, двуокиси серы, хлористого цинка и др. при обычной температуре превращается в жидкость с т. кип. 124° называемую *паральдегидом* и представляющую собой циклический тример. В случае действия тех же катализаторов на уксусный альдегид при низких температурах полимеризация идет глубже с образованием порошкообразного *метальдегида*, который неправильно принимают за тетрамер $(CH_3CHO)_4$; на самом деле он, вероятно, представляет собой смесь полимеров, отличающихся по степени сложности, так как в различных растворителях показывает разный молекулярный вес. Так же ведут себя и другие альдегиды, дающие жидкие и твердые полимеры аналогично паральдегиду и метальдегиду (поэтому им условно приписывают структуры тримера и тетрамера). Образование полимеров проверено для пропионового, *н*-масляного, энантового и других альдегидов. С повышением молекулярного веса альдегидов метаполимеры образуются труднее, чем параполимеры.

Простейший из альдегидов—*формальдегид*—образует сложные циклические и линейные полимеры [1]. Точное строение установлено только для циклических три- и тетраоксиметиленов, которые подобны паральдегиду и метальдегиду. Порошкообразный *параформ*, или *полиоксиметилен*, представляет собой высокополимерное соединение линейной структуры. Он получается путем аддитивной полимеризации молекул формальдегида с образованием кислородных мостиков без перемещения атомов водорода (о конденсационной полимеризации формальдегида см. стр. 623):

$$n CH_2O \longrightarrow n(-CH_2-O-) \longrightarrow (CH_2O)_n$$

В результате полимеризации образуются длинные полимерные молекулы со свободными валентностями на концах. Концы цепей насыщаются различными группами, в зависимости от условий и среды, что сказывается на свойствах полимеров. Так, при выпаривании водного раствора формальдегида образуется параформ, или полиоксиметилен-α, растворимый в Na_2SO_3. Этот продукт представляет собой полиоксиметилендигидрат, концы цепей которого насыщены водными остатками:

$$HOCH_2-O-CH_2-\cdots-O-CH_2OH$$

При действии на формальдегид концентрированной серной кислоты образуется полиоксиметилен-β, или полиоксиметилендисульфат:

$$HO_3S-CH_2-O-CH_2-\cdots-O-CH_2-SO_3H$$

Последний более реакционноспособен, чем дигидрат, и также растворим в Na_2SO_3.

При действии на формальдегид метанола образуется не растворимый в Na_2SO_3 полиоксиметилен-γ—мало реакционноспособный диметиловый эфир полиоксиметилена:

$$CH_3O—CH_2—O—CH_2—\cdots—O—CH_2—OCH_3$$

Таким же путем можно получать диэтиловые, дипропиловые и другие эфиры, диацетаты и т. д. Все эти соединения представляют собой смеси полимеров различной длины. Исследование полиоксиметилендиацетатов показало, что низшие полимеры содержат до 20 остатков формальдегида, высшие—более 100.

Сопряжение карбонильной группы с непредельной связью резко повышает способность к полимеризации, что хорошо изучено на примере акролеина. Установлено, что существуют два типа полимеризации акролеина: 1) быстрая полимеризация с образованием соединения, известного под названием «дисакрил»; 2) полимеризация с переходом в растворимую смолу. Дисакрилом называют бесцветный нерастворимый высокополимерный продукт, образование которого особенно заметно катализируется действием света и кислорода. Дисакрильная полимеризация стимулируется даже 1/5000 кислорода в темноте. Полимеризация акролеина может быть замедлена или полностью прекращена добавками антиокислителей, из которых самым активным является гидрохинон: он полностью задерживает полимеризацию при концентрации 1/20000 и сильно снижает ее даже при 1/100000.

В настоящее время разработан заводской метод получения акролеина уплотнением ацетальдегида с формальдегидом в газовой фазе при 300° над катализатором [53]. Для этой цели применяют силикагель, пропитанный 10% раствором силиката натрия, который через каждые 150 час. регенерируют при 500—550° смесью водяного пара и воздуха. Выход акролеина составляет 75—80%. Для подавления полимеризации акролеина в систему вводят 0,1% гидрохинона.

Получаемый акролеин может быть переработан на следующие продукты: 1) эфиры акриловой кислоты, 2) аллиловый спирт, 3) гликоли и полиамины, 4) синтетические смолы типа плексигласа и т. д.

Альдольным уплотнениям могут подвергаться и кетоны, на чем основан хорошо известный метод получения диацетонового спирта из ацетона под действием гидрата окиси бария как катализатора:

$$CH_3COCH_3 + OC(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3COCH_2COH(CH_3)_2$$

Аналогично, при щелочном уплотнении альдегидов с кетонами образуются β-кето-спирты, а из них—непредельные кетоны:

$$RCHO + CH_3COR' \longrightarrow RCHOHCH_2COR' \longrightarrow RCH{=}CHCOR' + H_2O$$

Альдолизация и родственные с ней процессы происходят под действием различных катализаторов, например HCl, HCN, Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_2SO_3, CH_3COONa и др. [54].

Альдолизации подвергаются все алифатические альдегиды, за исключением тех, у которых α-углеродный атом не имеет водорода. При альдолизации водород одной молекулы мигрирует во вторую молекулу всегда от α-углеродного атома, причем скорость реакции изменяется по ряду:

$$CH_2 > CH_3 > CH$$

Реакции альдолизации альдегидов имеют большое техническое значение. Альдолизацию уксусного альдегида используют для синтеза дивинила (по И. И. Остромысленскому, стр. 457) при получении *н*-бутанола из ацетилена (стр. 519), а кротонизацию (в результате отщепления воды от альдоля)—для полимеризации в смолы, растворимые в органических растворителях. Для этой цели на альдоли действуют HCl или NaOH. Альдольные смолы заменяют шеллак, являются прекрасными связующими и склеивающими веществами в электротехнике, на их базе получают спиртовые и изоляционные лаки, политуры и т. д.

Образующиеся высшие альдоли дегидратируются в диеновые альдегиды, легко затем полимеризующиеся:

$$CH_3CHOHCH_2CHO \rightarrow CH_3CH{=}CHCHO + H_2O$$

$$CH_3CH{=}CHCHO + CH_3CHO \rightarrow CH_3CH{=}CHCHOHCH_2CHO$$

$$CH_3CH{=}CHCHOHCH_2CHO \rightarrow CH_3CH{=}CHCH{=}CHCHO + H_2O$$

Аналогичные реакции альдолизации происходят при конденсации альдегидов с кетонами, альдегидов с ангидридами кислот (реакция Перкина) и т. д. Этот процесс может идти и глубже. При стоянии или под действием катализаторов обычный альдоль переходит в паральдоль с т. пл. 80—90°; под действием же HCl неизвестным путем образуются диальдан $C_8H_{14}O_3$ и тетральдан $C_{16}H_{28}O_6$—продукты невыясненной структуры, лишенные альдегидных свойств.

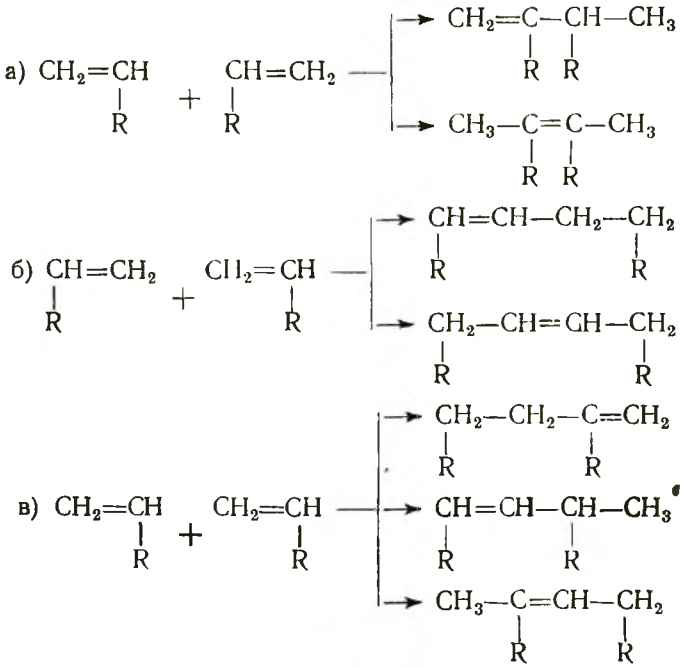
14. Механизм полимеризации непредельных соединений

Процессам полимеризации посвящено большое число статей и книг, в которых обсуждаются экспериментальные материалы, а также предложенные различными авторами механизмы и теории полимеризации [53].

Принципиально полимеризация заключается во взаимном насыщении двух или многих непредельных молекул за счет двойных связей. Это может происходить под действием различных катализаторов через образование промежуточных соединений или свободных радикалов.

В результате полимеризации часто получаются смеси разных полимеров—поэтому выяснение структуры полимера и механизма

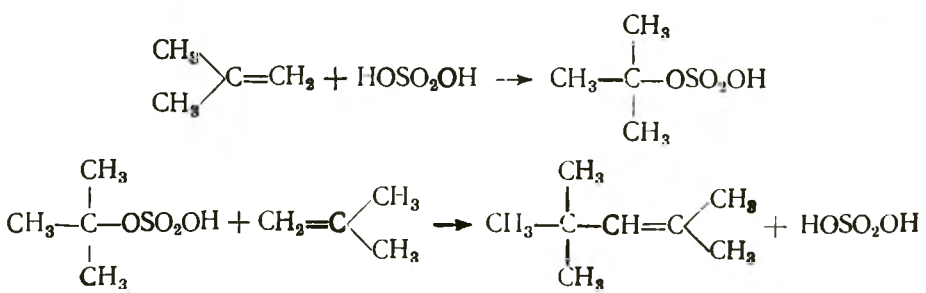
полимеризации является очень сложной задачей. Реагирующие молекулы непредельных соединений могут соединяться друг с другом различно. Простой пример образования димера из двух непредельных молекул показывает, что возможны следующие случаи—«голова к голове» (а), «хвост к хвосту» (б), «голова к хвосту» (в):

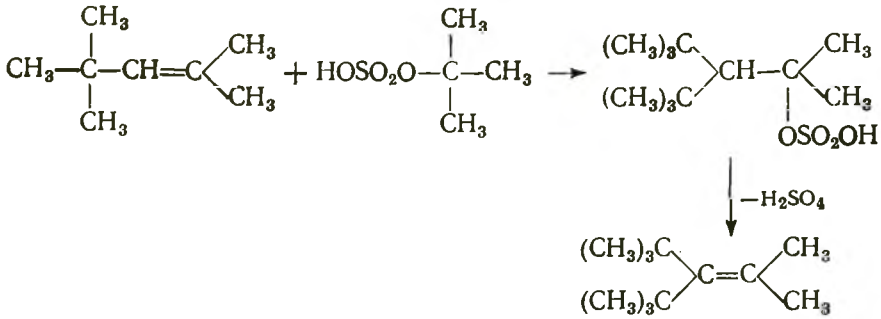


Эти 7 изомеров могут, в свою очередь, реагировать между собой «головами», «хвостами» или «головой к хвосту» и т. д., что дает в результате очень сложную смесь продуктов. Диены могут полимеризоваться в положениях 1,4 и 1,4 или 1,4 и 1,2 и давать линейные или циклические полимеры. Ни одна из предложенных теорий не в состоянии предсказать конфигурацию многих получающихся полимеров (особенно, если процесс идет глубоко).

Для объяснения процесса полимеризации многие авторы выдвигали свои предложения и гипотезы.

А. М. Бутлеров, открывший полимеризацию изобутилена и других олефинов действием серной кислоты, считал что реакция протекает через стадию образования алкилсерных кислот:

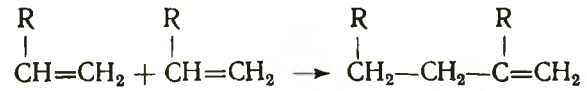




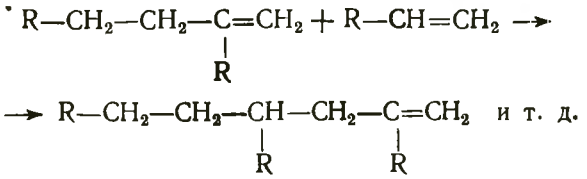
Далее триизобутилена полимеризация не идет из-за отсутствия водорода у центральных атомов углерода.

Несколько позже были предложены теории ступенчатой полимеризации и радикально-цепной полимеризации.

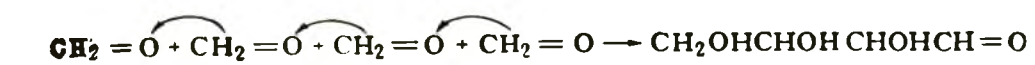
Теория *ступенчатой полимеризации* впервые была предложена И. И. Остромысленским [55]. В основе ее лежит положение, что низкомолекулярная полимеризация представляет собой ряд последовательных стадий, или ступеней, с образованием стойких промежуточных продуктов в результате перемещения атома водорода от одной молекулы к другой. Например:



Далее полученный димер реагирует с новой молекулой мономера:



К этому же типу относится классическая реакция Бутлерова [56]—образование моноз из формальдегида. При этой реакции молекулы моноз образуются через альдолизацию нескольких молекул формальдегида путем последовательного переноса атомов водорода. Например, тетроза получается следующим образом:

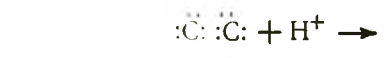


что хорошо объясняет механизм полимеризации формальдегида до гексоз через стадии гликолевого альдегида, глицеринового альдегида и т. д. Так же образуются и сложные полиоксиметилены.

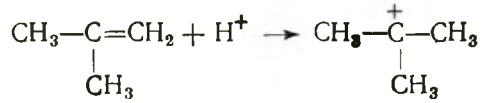
Для объяснения механизма ступенчатой полимеризации олефинов и других непредельных соединений наибольший интерес представляет карбониево-ионная теория Уитмора, предложенная им в 1934 г [57] и интерпретирующая процессы полимеризации с электронной точки зрения. Эта теория объясняет протекание полиме-

ризации олефинов под действием кислот, являющихся донорами протона (H^+).

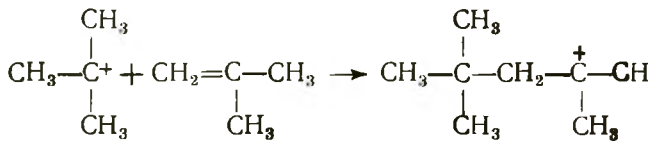
Первой ступенью, по данным Ф. Уитмора, является присоединение Н-иона кислоты (H_2SO_4, H_3PO_4, HF и др.) к электронной паре двойной связи:



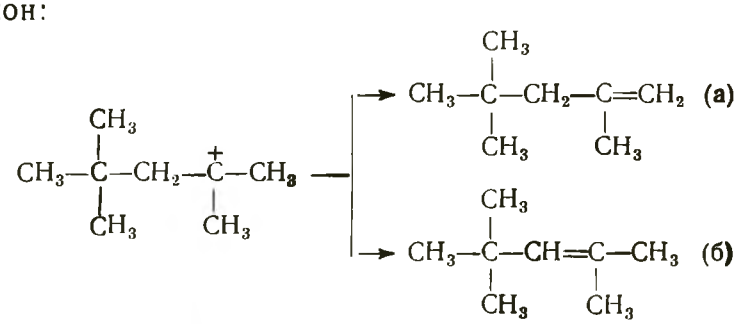
При этом образуется ион карбония с положительным зарядом у того атома углерода, который имеет лишь электронный секстет. Такой ион может: 1) соединиться с отрицательным ионом кислоты (образование алкилкислоты), 2) потерять какой-либо протон, что даст исходный или изомерный олефин, способный полимеризоваться. В последнем случае, например, изобутилен реагирует следующим образом:



Получающийся ион *трет*-изобутилкарбония реагирует с изобутиленом

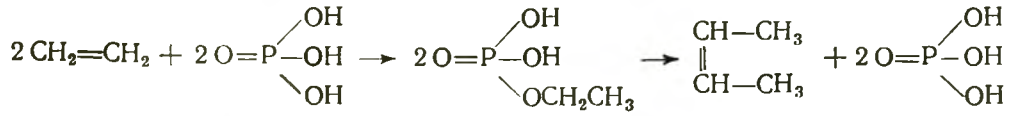


образуя ион изооктилкарбония, который может реагировать далее, давая тример, или переходить в изомерные изооктилены, теряя при этом Н-ион:



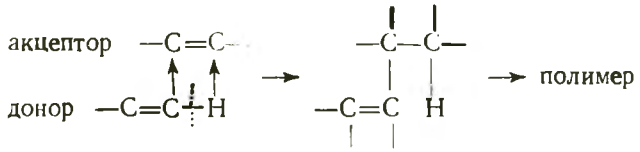
Правильность этого механизма подтверждается тем, что диизобутилен, полученный А. М. Бутлеровым, состоит из смеси 80% полимера (а) с 20% полимера (б). По схеме Ф. Уитмора полимеризация изобутилена может идти дальше образования триизобутилена, что подтверждается получением полиизобутиленов.

В случае полимеризации под действием фосфорной кислоты при 330° и 50 *ат* этилен, пропилен и бутилены дают смеси жидких полимеров, которые образуются через алкилфосфаты, разлагающиеся в условиях реакции. Полимеризация этилена в бутилены протекает по следующей схеме:



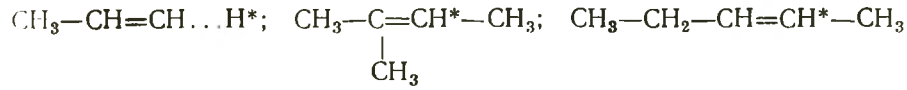
На основании сопоставления фактического материала были даны схемы кислотной полимеризации олефинов и выведен ряд эмпирических правил.

Согласно этим схемам, первичный процесс полимеризации двух молекул олефина заключается в присоединении по C=C-связи атома водорода и алкенильного радикала другой молекулы. Одна молекула олефина является таким образом акцептором, другая—донором:

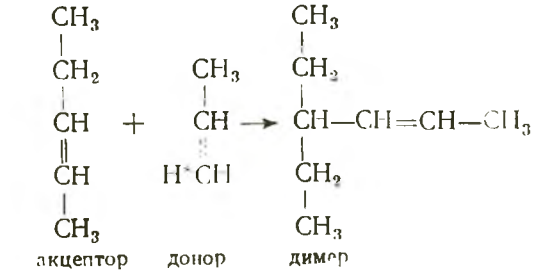


Для правильного понимания первичного процесса необходимо знать, какая из молекул является акцептором и какая—донором. Это определяется следующими правилами А. Вахтера [58].

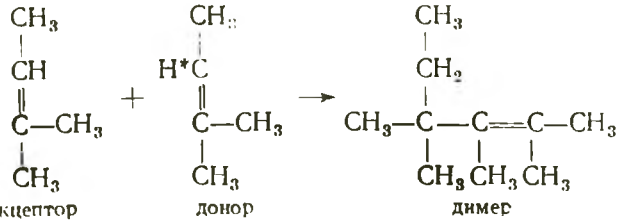
Правило 1. Двойная связь акцептора насыщается атомом водорода и олефиновым радикалом донора. Активный атом водорода отрывается от конечной $C{=}CH_2$-группы или от C=C-связи со стороны меньшего алкильного радикала (H*—отрывающийся атом):



Правило 2. В молекуле акцептора атом водорода присоединяется: а) к конечному атому углерода с двойной связью или б) со стороны меньшего алкильного радикала, а олефиновый радикал—к прилегающему атому углерода кратной связи:



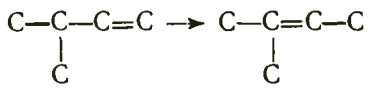
или



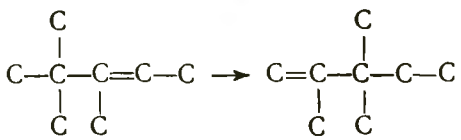
Первичные продукты полимеризации олефинов очень часто подвергаются изомеризации, особенно в присутствии катализаторов. Такая изомеризация подчиняется следующим закономерностям:

1) олефины C....C—C=C менее стабильны, чем C...C=C—C; поэтому при нагревании или под действием катализаторов двойная связь имеет тенденцию мигрировать с края цепи внутрь;

2) вторичные олефины изомеризуются в третичные, когда третичный атом углерода находится в α-положении к C=C-связи:



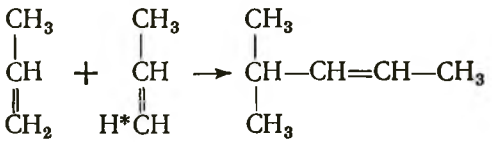
3) при наличии четвертичного атома углерода происходит перегруппировка типа пинаколиновой:



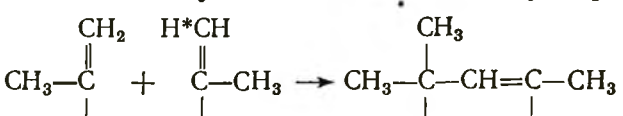
Эти правила подтверждены большим числом примеров полимеризации олефинов и показывают, почему в такого рода процессах не получаются полимеры нормального строения. Правила эти применимы и к полимеризации и сополимеризации.

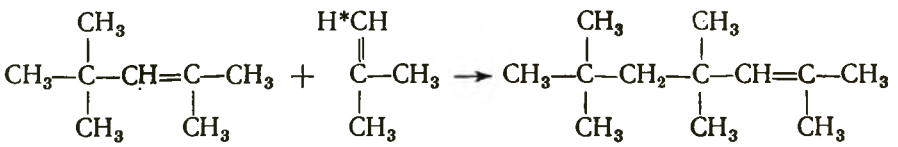
Приведем несколько примеров.

1. Полимеризация пропилена:



2. Полимеризация изобутилена по А. М. Бутлерову:





Теория ступенчатой полимеризации обладает рядом недостатков, из которых основным является следующий. Кинетически такая полимеризация должна быть процессом затухающим и должна останавливаться на образовании низких полимеров, так как с ростом цепи скорость присоединения новых молекул мономера снижается. Однако фактически полимеризация проходит с большими скоростями вплоть до образования полимеров, состоящих из тысяч молекул мо-

номеров и имеющих молекулярный вес до миллиона и больше. В большинстве случаев остановиться на образовании полимеров P_x с заранее предусмотренной величиной x молекул мономера не удавалось. Однако в последние годы К. Циглер и другие осуществили регулируемую полимеризацию.

В настоящее время большинство исследователей придерживается теории *цепного механизма реакций полимеризации*. Теория эта разработана Н. Н. Семеновым [59] и развита в работах С. С. Медведева с сотрудниками [60].

В основе цепной теории лежит представление, что процесс полимеризации складывается, по крайней мере, из четырех стадий: 1) образование начальных активных центров, 2) рост цепи, 3) передача цепи, 4) обрыв цепи. Таким образом подтверждается свободно-радикальный механизм, где свободные радикалы, инициирующие и проводящие цепные реакции, образуются путем действия света, тепла или катализаторов на различные органические молекулы. Последними могут быть исходные активированные молекулы, алкилы (CH_3 или C_2H_5), перекиси и т. д.

Первой стадией полимеризации, инициируемой перекисью, является разложение ее с образованием свободных радикалов.

Далее свободный радикал реагирует с олефином по следующей схеме:

$$Alk{-}CH{=}CH_2 + R^{\bullet} \longrightarrow Alk{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}R$$

$$R{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}Alk + (n+1)\,CH_2{=}CH{-}Alk \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}}{-}(CH_2{-}\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}})_{n-2}{-}CH_2{-}\dot{C}H$$

Полимерный свободный радикал может насытиться за счет водорода мономера, полимера или растворителя:

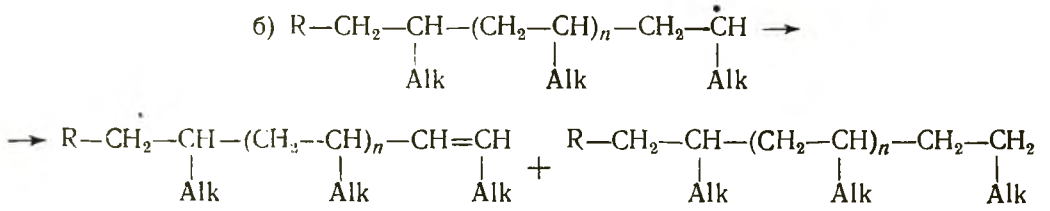
$$R{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}}{-}(CH_2{-}\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}})_n{-}CH_2{-}\dot{C}H + R'{-}CH_2{-}Alk \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}}{-}(CH_2{-}\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}})_n{-}CH_2{-}CH_2 + R'{-}\dot{C}H{-}Alk$$

Свободные радикалы (одинаковые или разные) могут рекомбинироваться (а) или диспропорционироваться (б):

$$\text{а)}\ R{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}}{-}(CH_2{-}\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}})_n{-}CH_2{-}\dot{C}H \longrightarrow$$

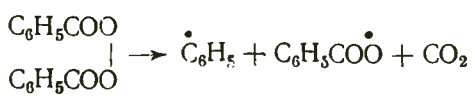
$$\longrightarrow R{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}}{-}(CH_2{-}\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}})_n{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{(CH}}{-}CH_2)_n{-}\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}R$$

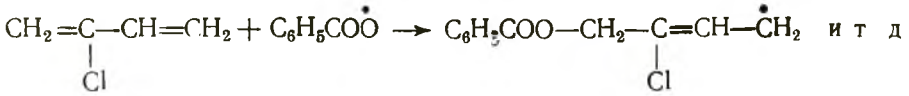


Активированная молекула может образовать с мономером димер, сохраняющий свою активную форму. Последний аналогичным образом превращается в тример и т. д. Таким путем цепь продолжается дальше и растет, пока не наступит обрыв, т. е. дезактивация конечной активной группы. Причинами обрыва цепи могут быть: изомеризация в устойчивую форму, реакция между двумя растущими цепями, рекомбинация радикалов и т. д. Длина цепей может быть различной. Так, например, для случаев винильной полимеризации установлено, что каждый свободный радикал полимеризует до 550 молекул.

Таким образом, реакции полимеризации являются аутокаталитическими.

Особый интерес представляет катализирующее действие перекисей на процессы полимеризации. Вопрос этот был разработан С. С. Медведевым [60], который считает, что, например, перекись бензоила, катализирующая полимеризацию хлоропрена, распадается, образуя свободный радикал; этот радикал инициирует, главным образом, цепную реакцию:





Реакции поликонденсации (стр. 487), в отличие от полимеризации, протекают часто по ступенчатому механизму [61]; поэтому их скорость значительно меньше, и они требуют нагрева.

Значительную ясность в сложный механизм полимеризации вносит ионно-цепная теория, которая, в первую очередь, удачно интерпретирует бутлеровские реакции получения ди- и триизобутилена из изобутилена с помощью серной кислоты.

По мнению А. Р. Гантмахера и С. С. Медведева [62] каталитическая полимеризация, протекающая под действием BF_3, $AlCl_3$, $TiCl_4$ и других агентов, по своему механизму отличается от полимеризации под действием света или перекисей, где активными центрами являются свободные радикалы. Галогениды металлов, катализирующие полимеризацию, способствуют возбуждению электро-

нов двойных связей на сингулетные уровни; поэтому вначале происходит образование ионного соединения

$$MX_n—CH_2—\overset{+}{C}H—R$$

где M—металл, X—галоген, n—число атомов галогена.

Распространение цепи идет дальше по карбониевому механизму, и растущие цепи содержат на конце не радикал, а ион карбония $\geqslant\overset{+}{C}$:

$$MX_n—CH_2—\underset{R}{\underset{|}{C}}H\ldots\ldots CH_2—\overset{+}{C}H—R$$

Так, например, полимеризация стирола в присутствии $SnCl_4$ протекает следующим образом. Процесс начинается с инициирования реакции [63]

$$SnCl_4 + 2CH_2{=}\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}H \rightarrow SnCl_4{\cdot}CH_2—\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}H—CH_2—\overset{+}{\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}}H$$

после чего идет развитие цепи:

$$SnCl_4{\cdot}CH_2—\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}H—CH_2—\overset{+}{\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}}H + CH_2{=}\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}H \rightarrow$$

$$\rightarrow SnCl_4{\cdot}CH_2—\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}H—CH_2—\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}H—CH_2—\overset{+}{\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}}H$$

Обрыв цепи может произойти в результате перемещения водорода:

$$SnCl_4{\cdot}CH_2—\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}H—\ldots\ldots—CH_2—\overset{+}{\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}}H \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3—\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}H—\cdots\cdots—CH{=}\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}H + SnCl_4$$

Б. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

1. Общие сведения

Молекулы двух или более различных мономерных ненасыщенных соединений, склонных в отдельности к полимеризации, могут полимеризоваться совместно, образуя *сополимер*:

$$xA + yB \rightarrow (AB)_{x+y}$$

Этот процесс называют *сополимеризацией*, *кополимеризацией*, а также *гетерополимеризацией*.

Наряду с сополимеризацией могут происходить следующие реакции:

$$xA \rightarrow (A)_x$$

$$yB \rightarrow (B)_y$$

$$(A)_x + (B)_y \rightarrow (AB)_{x+y}$$

Все сополимеры, содержащие два мономерных звена A и B, можно разделить на следующие группы:

1) сополимеры с нерегулярным расположением звеньев A и B

$$\ldots AABBBAAABAABBBBBAAABBABBB\ldots$$

2) сополимеры с регулярным расположением звеньев A и B

$$\ldots ABABABABABABABABABABA\ldots$$

3) привитые сополимеры (графт-полимеры), в которых основная цепь состоит из молекул только одного компонента реакции, а боковые цепи—только из молекул второго

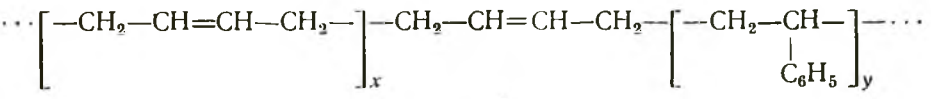
$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\

Явление сополимеризации несравненно сложнее, чем простая полимеризация. При смешении двух способных к полимеризации компонентов в присутствии какого-либо инициатора (катализатора), как уже было указано, в результате цепной реакции образуются и полимеры и сополимеры. Выяснение кинетики и механизма этих процессов является, в большинстве случаев, очень сложной задачей. При бинарной сополимеризации вместо одной реакции роста цепи имеются, по меньшей мере, четыре; вместо двух возможных реакций обрыва цепи (диспропорционирование) обнаруживаются, по меньшей мере, семь различных обрывов и т. д.[1]

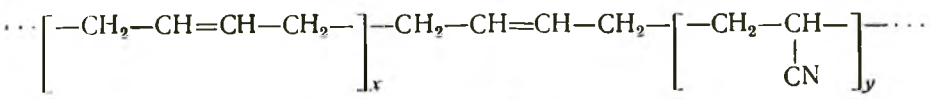
В последнее время сополимеры в области получения синтетических каучуков приобретают большее значение, чем полимеры.

2. Сополимерные каучуки и другие аналогичные вещества

Сополимеризацией диенов (дивинила, хлоропрена) со стиролом, акрилонитрилом или аналогичными соединениями получают каучуки повышенного качества. Кроме «номерных» каучуков буна 85 и буна 115, применяются каучуки буна S и буна SS (I), буна N и буна NN (II) и др., представляющие собой сополимеры дивинила со стиролом или акрилонитрилом:



I



II

Буна S получают эмульсионной сополимеризацией дивинила с 15% стирола, буна SS—с 25% стирола.

Вулканизованные пербунаны очень походят на природный каучук. Они получаются в присутствии 2% серы при 125—150° При большом содержании серы (до 30%) образуются твердые материалы, более стойкие к растворителям и нагреванию, чем обычный эбонит.

Полимеры изобутилена (стр. 591) вулканизоваться не могут, но значительно изменяют свои свойства от присутствия небольших количеств дивинила. Так, продукт полимеризации изобутилена с 2% дивинила уже приобретает способность к вулканизации.

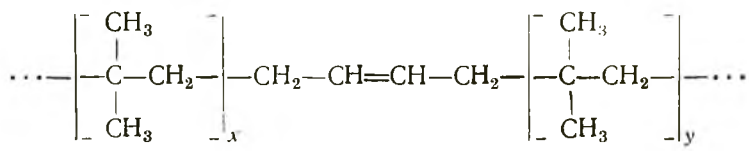
Сополимеры изобутилена с различными количествами дивинила называют *бутилкаучуками*. Они представляют собой мягкую белую

[1] О теории сополимеризации см. Т. Алфей, Дж. Борер, Г. Марк Сополимеризация, ИЛ, 1953.

массу, после вулканизации превращающуюся в эластичный каучук. Молекулярный вес бутилкаучуков значительно меньше, чем полимеров изобутилена (40 000—80 000 вместо 200 000).

Для получения бутилкаучука, известного под названием *флексон*, сополимеризацию проводят при низкой температуре (от —78 до —95°). Для полимеризации берут 70—90% изобутилена и 30—10% дивинила. Катализаторами являются BF_3 или $AlCl_3$ (5% раствор в C_2H_5Cl). С увеличением содержания в сополимерах дивинила эластичность и гибкость их снижаются.

Бутилкаучук имеет примерно такую структуру:



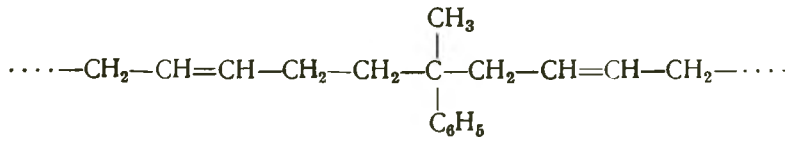
Получены и другие каучукообразные сополимеры дивинила. Хотя в настоящее время известно много различных сополимеров, обладающих самыми разнообразными свойствами, строение их изучено еще очень мало.

Исследование сополимера дивинила со стиролом методом озонирования [66] показало, что примерно половина продукта состоит из чередующихся в цепи молекул дивинила, а около одной трети—из 1 молекулы дивинила на 2—3 молекулы стирола. Аналогичное исследование сополимера дивинила с метакрилонитрилом показало, что его цепь состоит, главным образом, из чередующихся молекул мономеров, связанных по связям 1,4 дивинила. Озонирование образца буна S с последующим окислением продуктов озонолиза дало смесь ряда карбоновых кислот—муравьиной, янтарной, фениладипиновой и др. На основании расчета соотношений кислот было установлено, что сополимер состоит из следующих продуктов: 31,2% стирола соединены последовательно с дивинилом через связи 1,4; 40% стирола соединены в цепь, где две молекулы его связаны с одной или несколькими молекулами дивинила; 29% стирола соединены с дивинилом по связям 1,4 и 1,2. Вообще 23,3% стирола сополимеризуются по связям 1,2, а 76,7%—по связям 1,4.

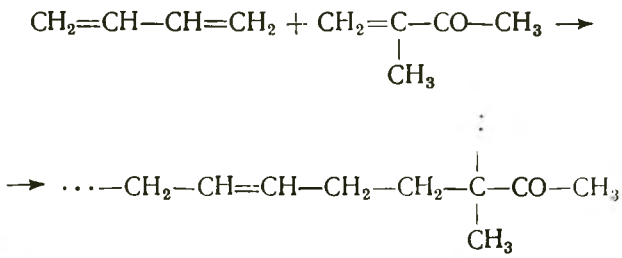
Стирол сополимеризуют также с хлористым винилом, акриловыми эфирами, хлоропреном, ненасыщенными двухосновными кислотами и т. д., получая таким образом смолы различных свойств и состава. Все это значительно расширяет возможности специального применения таких сополимеров.

В настоящее время для сополимеризации дивинила начинают применять и α-метилстирол, который получают простым и удобным способом из изопропилбензола (стр. 212). По литературным данным лучше всего сополимеризовать смеси из 34 вес. % α-метилстирола и 66 вес. % дивинила в присутствии гидроперекиси изопропилбензола,

персульфата калия или иных катализаторов. Получаются каучуки с прочностью 220—250 *кг/см*^{2} и удлинением до 650%:



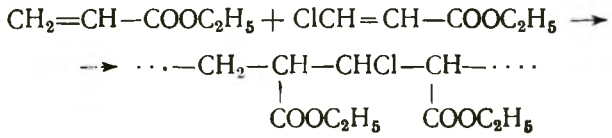
Для сополимеризации с дивинилом были предложены самые разнообразные непредельные органические соединения, например метилвинилкетон, метилизопропенилкетон, диметилвинилацетиленилкарбинол, 2-винилтиофен и др. Из получаемых при этом каучуков некоторый интерес представляет сополимер дивинила с метилизопропенилкетоном примерного строения



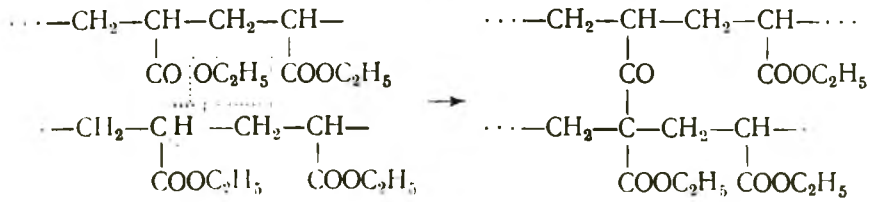
превосходящий по прочности на разрыв дивинил-стирольный каучук (GR-S) и очень легко вулканизующийся.

Некоторое значение имели *лактопрены*, образующиеся при сополимеризации акрилатов с хлоракрилатами, или хлорвиниловыми эфирами.

Так, например, этилакрилат сополимеризуют с 5% 2-хлорэтилакрилата, или 2-хлорэтилвинилового эфира, а затем сополимер вулканизуют в присутствии серы и некоторого количества хлора, облегчающего полимеризацию. Образующиеся сополимеры отвечают следующей структуре:



Известны лактопрены, не содержащие хлора, которые вулканизуются с помощью метасиликата натрия. В основе таких реакций лежат клайзеновские конденсации с участием карбэтоксигрупп одной молекулы и водорода другой по вероятной схеме:



Этот механизм окончательно не доказан, но в пользу его говорит, то, что полиэтилакрилаты, не имеющие α-водородных атомов, метасиликатом не вулканизуются.

Таких эластичных полимеров акриловых и метакриловых кислот известно довольно много под названием *хайкары* разных марок. Их латексы с наполнителями и вулканизаторами легко превращаются в каучукоподобные материалы, инертные к маслам при 150° и обладающие высокой термо- и озоностойкостью.

Новая техника предъявляет к каучукам ряд особых требований, которым не удовлетворяют натуральные каучуки и большинство каучуков, синтезируемых на базе дивинила. Главнейшими из этих требований являются: 1) сохранение физико-механических и эластических свойств в широком диапазоне температур (от —60° до 300° и выше); 2) стойкость к органическим растворителям, маслам, нефтепродуктам, агрессивным средам и активным окислителям; 3) износоустойчивость при длительной эксплуатации в тяжелых условиях. Таким образом, необходимо, чтобы новые типы каучуков отличались морозо-, термо-, бензостойкостью, озоноустойчивостью и длительно работали без изнашивания. Оказывается, что таким требованиям могут отвечать сополимеры, получаемые на базе дивинила и изопрена.

В настоящее время разработан ряд морозостойких каучуков особого назначения. Для этой цели применяют сополимеры дивинила с небольшими количествами стирола, α-метилстирола, октадецилметакрилата и т. д. Б. А. Долгоплоск [67] получил таким путем сополимеры, температура стеклования которых снижается до —103°

Бензо-, масло- и морозостойкость заметно повышаются введением в молекулы полимера различных полярных групп, например —CN, —OH, —COOH, атомов Cl, S и др. Одними из лучших в этом отношении являются *нитрильные каучуки*, получаемые эмульсионной сополимеризацией 10—80% акрилонитрила с 90—20% дивинила и введением 5—10% стирола или акрилатов. Однако они имеют узкие температурные интервалы эксплуатации (от 15—35° до 120—150°).

К термостойким каучукам относятся в первую очередь диметилполисилоксановые каучуки (силастики) с температурой стеклования ниже 120° и эластичные до 200° Они не стареют при нагревании и хранении. Их бензостойкость растет от введения полярных групп или атомов фтора. Вероятно, еще более стойки при высоких температурах (до 500°) различные неорганические эластомеры, получаемые на основе соединений азота, фосфора, бора и других элементов, но этот вопрос еще не разработан. Из чисто органических сополимеров наиболее термостабильными являются, вероятно, описанные выше лактопрены, сохраняющие основные физико-химические свойства неизменными после длительных выдерживаний в маслах при 170—200°

Быстрое развитие химии синтетических каучуков и повышение технических требований к ним явились мощными стимулами для

создания новых более совершенных типов. Сюда следует отнести *вулколланы* [68], получаемые из этиленгликоля и адипиновой кислоты:

$$m\mathrm{CH_2OH{-}CH_2OH} + m\mathrm{HOOC(CH_2)_4COOH} \xrightarrow{-\mathrm{H_2O}}$$

$$\longrightarrow \mathrm{CH_2OH{-}CH_2O[CO(CH_2)_4COOCH_2{-}CH_2O]}_n\mathrm{CO(CH_2)_4COOCH_2{-}CH_2OH}$$

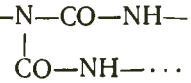
Полученный поликонденсат обрабатывают 1,5-нафтилендиизоцианатом, в результате чего образуется полимер с молекулярным весом около 15 000, имеющий следующую структуру:

$$\mathrm{OCNC_{10}H_6NHCOOXO[CONHC_{10}H_6NHCOOXO]}_n\mathrm{CONHC_{10}H_6NCO}$$

где

$$\mathrm{X = CH_2{-}CH_2O[CO(CH_2)_4COOCH_2{-}CH_2O]}_n\mathrm{CO(CH_2)_4COOCH_2{-}CH_2OH}$$

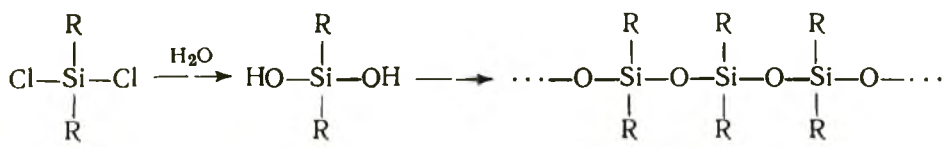
Концевые изоцианатные группы (—N=CO) реагируют с водой, в результате чего происходит удлинение молекул с образованием поперечных связей:



Так образуется конечный твердый полимер, который можно вальцевать, шприцевать и т. д.

Вулколланы очень эластичны: они дают удлинение до 900% и имеют прочность на разрыв до 350 *кг/см*^{2}, превосходящую прочность GR-S. Это обеспечивает им разностороннее применение.

Большое значение получили в последнее время силиконовые эластомеры, представляющие собой полимеры диалкилсилоксанов и образующиеся при поликонденсации по общей схеме:



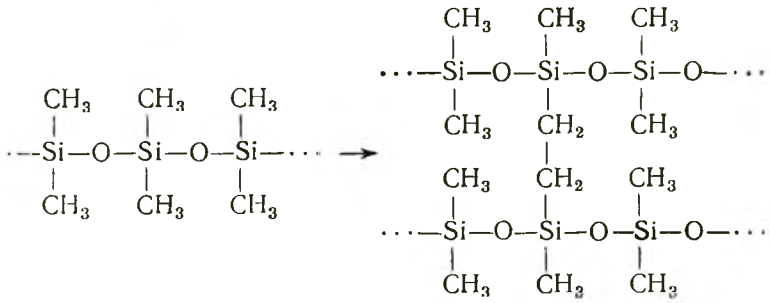
Эластические свойства таких полимеров—силастиков—зависят от многих факторов: величины алкильных групп, длины цепей, количества поперечных сшивок. Было установлено, что с увеличением веса алкильных групп эластические свойства этих полимеров резко снижаются, поэтому силастики получают главным образом из диметил- или диэтилдихлорсиланов. Большое значение имеет чистота исходных соединений: примеси триалкилсиланов действуют отрицательно, так как они тормозят образование длинных цепей, от которых и зависит эластичность кремнекаучуков. Примеси триалкилхлорсиланов обрывают образование длинных цепей по схеме:

$$2\mathrm{R_3SiCl} + \mathrm{HO(SiR_2O)}_n\mathrm{SiR_2OH} \longrightarrow \mathrm{R_3SiO(SiR_2O)}_n\mathrm{{-}SiR_2OSiR_3}$$

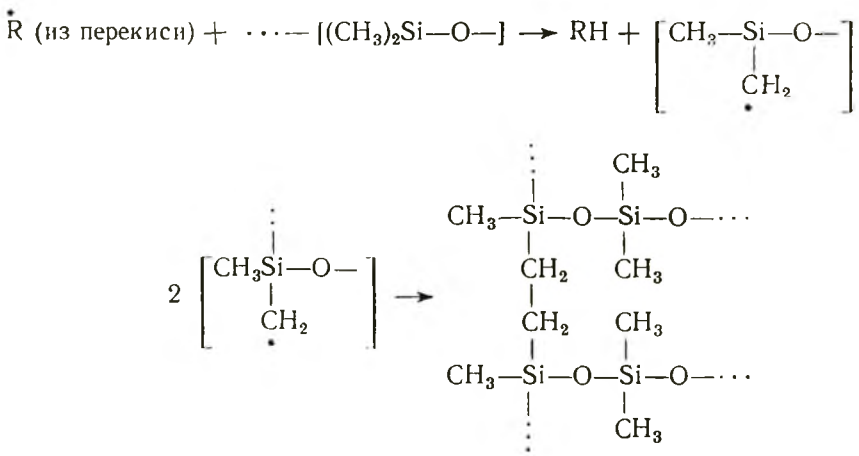
Молекулярные веса таких полимерных молекул достигают величины 2 000 000—3 000 000.

В результате нагревания или действия вулканизаторов происходит частичная сшивка получающихся полимерных молекул, что способствует повышению эластичности, но высокая степень сшивки снижает эластические свойства кремнекаучуков, переводя их в высокомолекулярные неплавкие и неэластичные полимеры.

В своей монографии [69] К. А. Андрианов пишет, что линейные диалкилсилоксаны при нагревании сшиваются поперечными связями по общей схеме:



Этот процесс протекает под действием катализаторов (наиболее эффективным из которых является перекись бензоила) по радикальному механизму, примерно по следующей схеме:



Упругость полисилоксановых эластомеров зависит от числа элементарных звеньев $(CH_3)_2SiO$— и от числа поперечных связей. Чем выше средний молекулярный вес эластомера, тем больше его эластичность. Наличие даже незначительных количеств $(CH_3)_3SiCl$ в $(CH_3)_2SiCl_2$ лимитирует рост цепей и величину полимеров.

В последнее время на силастики обращено большое внимание потому, что они обладают рядом ценных свойств, которыми органические синтетические каучуки пока еще не обладают. Прочность связи Si—O в силастиках составляет 89,3 *ккал/г-мол*, тогда как в обычных каучуках прочность связи C—C лишь 62,8 *ккал/г-мол*.

Полная насыщенность связей в силастиках делает их исключительно стойкими к действию кислорода, температур и времени.

Кремнеорганические эластомеры благодаря своей насыщенности вулканизуются иначе, чем обычные дивиниловые или изопреновые полимеры и их сополимеры. Лучшими вулканизаторами являются органические перекиси, позволяющие сшивать молекулы по приведенному выше механизму.

Кремнекаучуки (силастики) в интервале температур минус 80—плюс 200° сохраняют свои эластические свойства, не стареют при длительном нагреве, обладают масло- и бензостойкостью, инертны к окислителям, ультрафиолетовым лучам и озону, чем они резко отличаются от обычных каучуков. Их широкому внедрению препятствует еще высокая стоимость и низкая механическая прочность на разрыв. Однако разрабатываемые сейчас перфторированные силастики в значительной мере лишены и этого недостатка. Силастикам бесспорно принадлежит большая будущность. В Советском Союзе диметилсилоксановый каучук (СКТ) получают поликонденсацией октаметилциклотетрасилоксана $[(CH_3)_2SiO]_4$ в присутствии сульфата алюминия. Чистые циклические полисилоксаны для этой цели получают по И. К. Ставицкому [70] путем гидролиза ректификата диметилдихлорсилана в присутствии этилового спирта с последующей отгонкой их из продуктов гидролиза.

В заключение приведена табл. 65 (стр. 638, 639), заимствованная из статьи Н. П. Апухтиной [71], где даны свойства вулканизатов синтетических каучуков специального назначения.

Высокомолекулярные сополимеры можно получать и путем взаимодействия хлористого винила с различными ненасыщенными молекулами. В случае взаимодействия хлористого винила с винилацетатом в различных соотношениях при строго контролируемой температуре образуются сополимеры (молекулярный вес 20 000—22 000) в виде негорючих белых порошков, устойчивых к действию растворителей, масел и близких по свойствам к коросилу (стр. 610). Повышение содержания в сополимере ацетатных звеньев увеличивает растворимость. Если к таким сополимерам добавлять пластификатор (трикрезилфосфат, дибутилфталат), они приобретают свойства, приближающие их к каучукам. Эти продукты известны под названием *винилиты*. Примерами могут служить винилит VJNW—сополимер, состоящий из 95% хлористого винила и 5% винилацетата, и винилит VJHH—сополимер с меньшим содержанием хлористого винила. Винилиты применяются как сами по себе, так и в смеси с другими веществами. Из них изготовляют совершенно прозрачные, бесцветные или окрашенные листы, трубы различного диаметра для специальных целей, электроизоляцию проводов и кабелей и т. д.

Сополимер, получающийся из 89% хлористого винила и 11% винилацетата в виде нитей, применяют в текстильной промышленности (*винион*) для получения тесьмы, лент, ткани и т. д.

Каучуки	Сопротивление разрыву, *кг/см²*	Относительное удлинение, %	Морозостойкость, °С	Термостойкость, °С	
				сухой нагрев	в масле
Нитрильные каучуки с содержанием акрилонитрила:					
15—20%	170—280	450—750	—30÷—35[а]	120	—
25—30%	—	—	—20÷—25	150	—
Силиконовый каучук	30—65	150—300	—65	275	Плохая
Тиокол-ST	85	300	—55		120
Бутилкаучук	160—230	500—650	—50÷—55	100—120	—
Лактопрен BN	100—135	270—380	—30	200[б]	175[б]
Вулколлан	270—350[в]	600—700[в]	—35	120	100
Фторкаучук Кель-Ф	170—250	450—700	—15÷—20	200	250[г]
Фильпрен VP (винилпиридиновый каучук)	150—200	250—320	—60÷—65	150	200

Примечание. *а*—без пластификаторов; *б*—в течение 28 дней; *в*—ненаполненные

Весьма интересный по своим свойствам сополимер хлористого винила с хлористым винилиденом известен под названием *саран*. Он представляет собой прозрачное или непрозрачное твердое вещество, не растворимое в органических растворителях, инертное ко всем кислотам и щелочам, не адсорбирующее воду, совершенно негорючее, размягчающееся только при 200—240° и не электропроводное. Из сарана изготовляют прозрачные трубопроводы для корродирующих паров или жидкостей, синтетические волокна для получения тканей с исключительно высоким сопротивлением разрыву и изгибу. Такие ткани широко применяют в технике.

3. Привитые сополимеры

Вопросам получения и технического применения сополимеров этого типа посвящена обширная литература, так как методы синтеза привитых сополимеров (как и блок-сополимеров) в значительной степени позволили разрешить проблему контролированных полимеризаций для получения высокомолекулярных соединений с заданными свойствами и заданной структуры [72]. Так, например, прививка водорастворимых боковых цепей к макромолекулам маслорастворимых полимеров, или наоборот, позволяет получать новые высокоактивные эмульгаторы и детергенты. Полиамидные волокна значительно повышают свои эластические свойства после прививки к ним боковых полиэтиленовых цепей. Тефлон (политетрафторэтилен), обладающий очень плохой адгезией к различным материалам,

ТАБЛИЦА 65

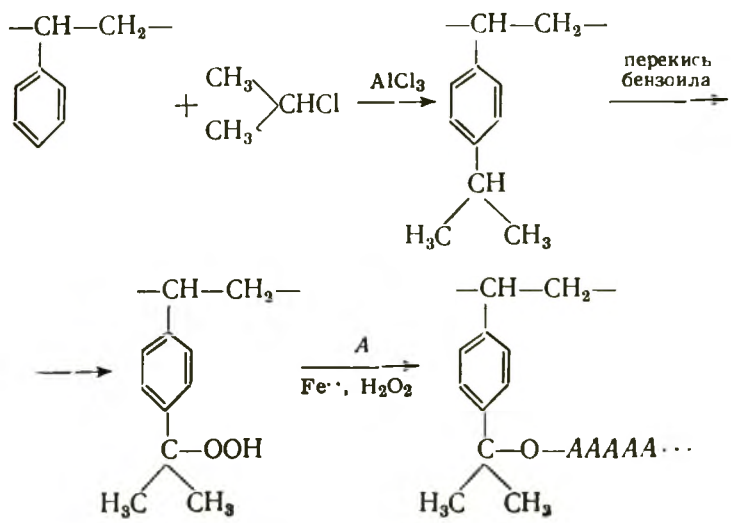
Стойкость к набуханию			Стойкость к действию концентрированных кислот	Стойкость к озону и ультрафиолетовым лучам
в нефтяном топливе	в гидравлических жидкостях	в воде		
Хорошая	Плохая	Удовлетворительная	Плохая	Плохая
—	—	Хорошая	—	—
Плохая	Плохая	Хорошая	Плохая	Отличная
Отличная	Хорошая	Хорошая	Плохая	Хорошая
Плохая	Хорошая	Хорошая	Удовлетворительная	Хорошая
Хорошая	Удовлетворительная[д]	Плохая	Плохая	Хорошая
Отличная	Отличная	Удовлетворительная	Удовлетворительная	Отличная
Отличная	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная
Хорошая	Хорошая	Удовлетворительная	Плохая	Плохая

смеси; *г*—кратковременно; *д*—в эфирах кремневой кислоты.

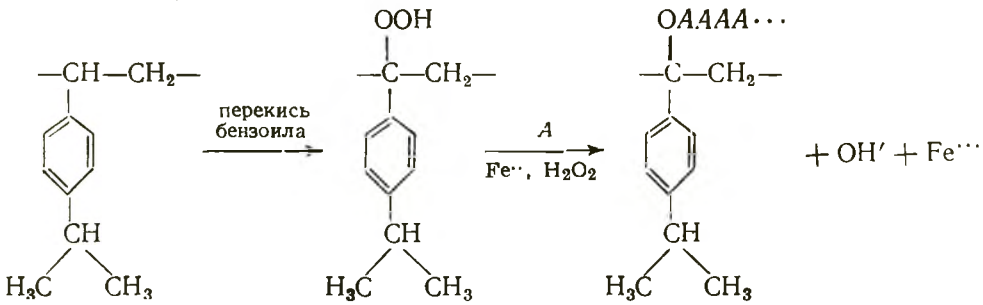
сильно ее повышает благодаря прививке боковых поливинилацетатных цепей и т. д.

Процессы привитой полимеризации протекают очень сложными путями, из которых сейчас определено три.

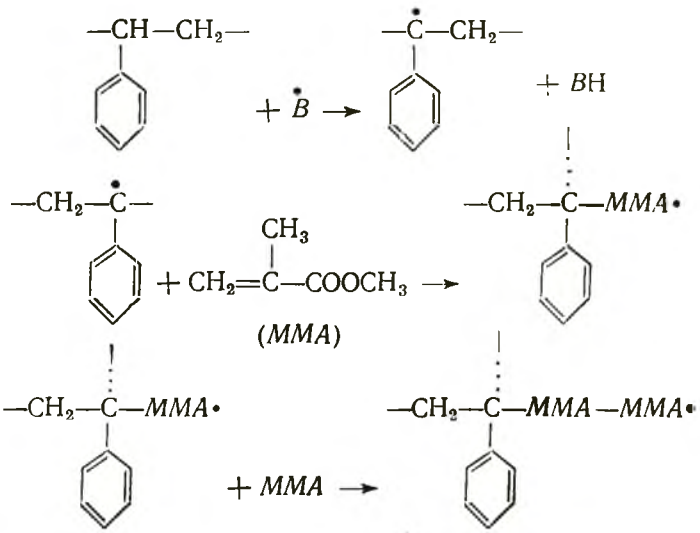
1. Полимеризация мономера *B* в присутствии мономера *A*, обладающего химически активными группами. Последними чаще всего являются гидроперекисные группы в основной цепи. Так, например, образуется привитой полимер полистирола и метилметакрилата (*A*) по схеме:



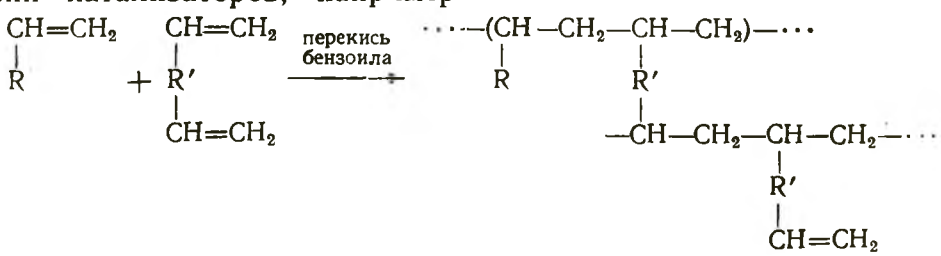
Такой механизм приведен М. С. Акутиным [73], но Э. Иммергут и Г Марк [74] придерживаются иного механизма, считая, что из двух третичноуглеродных групп окисляется в первую очередь водород в стирольной цепи:



2. Передача реакционных цепей. Реакция протекает в среде мономера *B* в присутствии катализатора *K* и полимера *A*. Катализатор *K* (перекиси, $NaHSO_3$, $K_2S_2O_8$, различные органические молекулы) превращает молекулы мономера *B* в радикалы *B*, которые при встрече с макромолекулами полимера *A* отрывают от них атом водорода, превращая их в свободные микрорадикалы:



3. Получение полимера *A* с ненасыщенными боковыми группами облегчает дальнейшую полимеризацию с мономером *B* в присутствии катализаторов, например



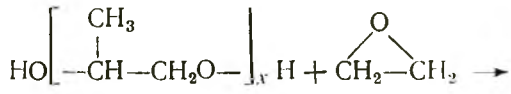
где R — $OCOCH_3$ или $COCH_3$; R′—углеводородная группа.

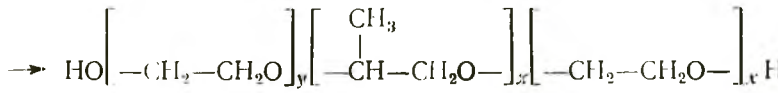
4. Блок-сополимеры

Для получения блок-сополимеров также существует несколько путей.

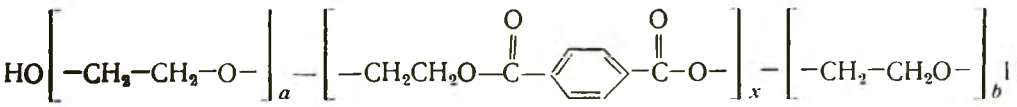
1. Наиболее распространен метод синтеза полимерных блоков с реакционноспособными концевыми группами, которые затем связывают действием бифункциональных соединений. Примером таких блок-сополимеров является синтез *плюроникса*, проведенный Р Хартом [75] из α-пропиленгликоля, окиси пропилена и окиси этилена:





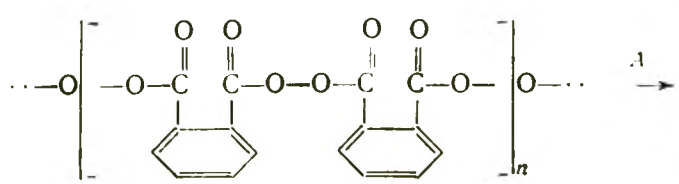


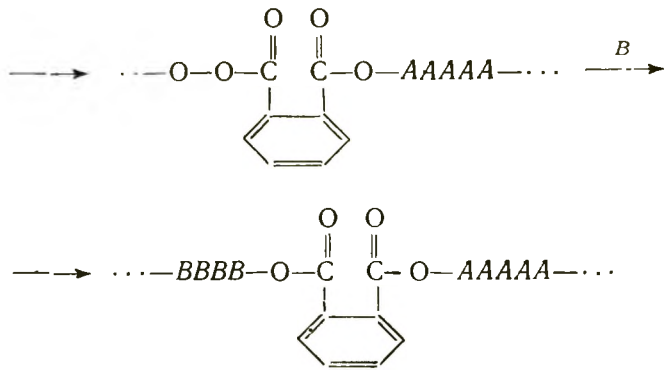
Другим примером является блок-полимеризация терилена (полиэфира этиленгликоля и терефталевой кислоты) с карбоваксом (полиэтиленоксидом):



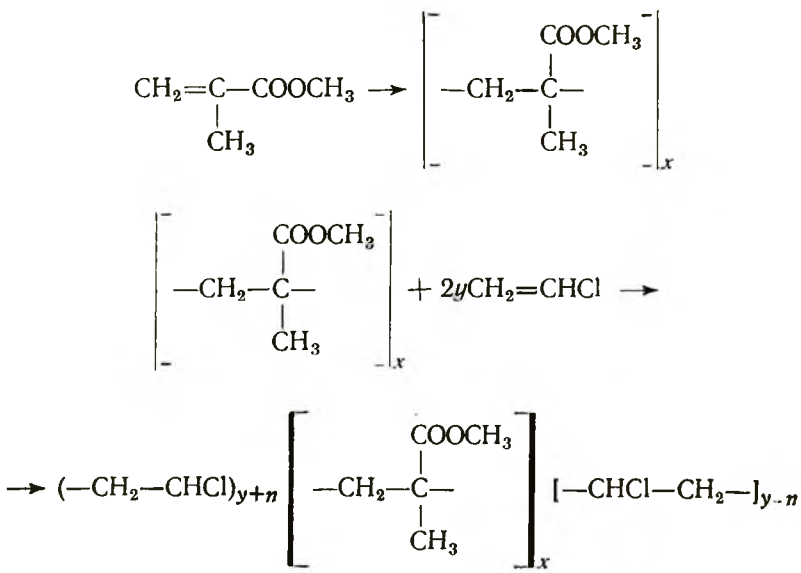
Для получения такого блок-сополимера, обладающего повышенной чувствительностью к красителям, нагревают полиэтиленоксид, этиленгликоль и диметиловый эфир терефталевой кислоты с небольшим количеством PbO при 200° в течение 4—5 час. для завершения этерификации; затем нагревают в течение 1 часа при 275° в атмосфере азота и еще 5 час. при давлении 0,3 *мм* рт. ст.

2) Получение блок-сополимера *A* с перекисными группами на концах макромолекулы, которые активируют полимеризацию мономера *B* за счет распада пероксидных групп. Примером этого типа реакций является действие полимерной перекиси эфира фталевой кислоты на мономеры *A* и *B*:



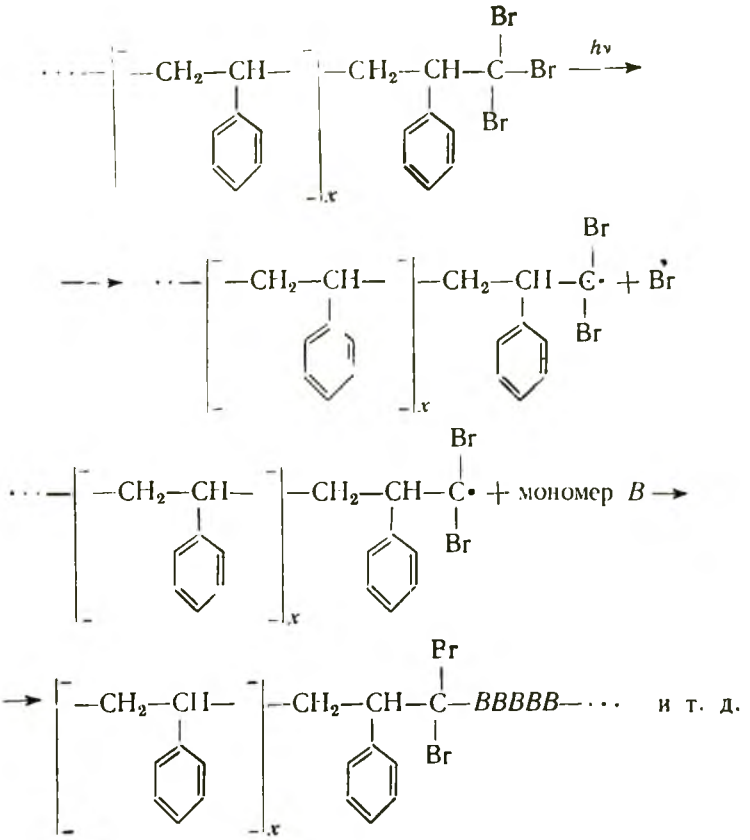


3) Инициирование полимеризации мономера A в макрорадикалы $\dot{A}AA$...., а затем введение B, в которых радикалы $\dot{A}AA$.... вызывают полимеризацию B с образованием блок-сополимеров. Таким путем, например, проводят сополимеризацию винилхлорида с метилметакрилатом. Первой стадией процесса является получение активного полимера, содержащего свободные полимерные радикалы, под действием ультрафиолетового облучения. Эти радикалы, находящиеся на стенках реакционного сосуда, инициируют полимеризацию других мономеров с образованием блок-сополимеров:



4) Проведение полимеризации блок-сополимера A с легко отщепляющимися (при активном облучении) группами для образования свободного макрорадикала. Последний вызывает полимеризацию B и образование блок-сополимера. Так, например, сперва полимеризуют стирол в присутствии CBr_4, затем раствор полученного полимера в метилметакрилате подвергают действию ультрафиолетовых лучей. Про-

цесс образования блок-сополимеров протекает по радикальному механизму:



$$\dot{Br} + nB \longrightarrow Br\mathit{BBBB}\bullet$$

В настоящее время установлено, что многие природные высокомолекулярные соединения (белки, желатина, коллаген и др.) имеют структуру блок-сополимеров с чередующимися линейными и разветвленными участками молекул. Проведено значительное число работ по получению привитых и блок-сополимеров из натурального каучука, углеводов, белков. Принцип некоторых из этих реакций, осуществленных М. Мишеелем [76], заключается в том, что сперва из метилизотиомочевины и углеводов получают соответствующие производные, на которые действуют белковыми молекулами. Такие сополимеризации протекают за счет групп HO—, H_2N— или HS— в молекулах белков:

$$(C_6H_{10}O_5)_xNH{-}\underset{\displaystyle SCH_3}{\underset{|}{C}}{=}NH + H_2N{-}\text{белок} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_6H_{10}O_5)_xNH{-}\overset{\displaystyle NH}{\overset{\|}{C}}{-}NH{-}\text{белок} + CH_3SH$$

С. Н. Ушаков [77] синтезировал привитые сополимеры на основе целлюлозы, получив аллил-, этилаллил- и этилвинилцеллюлозы.

Наконец, интересна работа М. Мишееля и Дж. Эверса [78] по получению привитых сополимеров с основной цепью из целлюлозы, но с белковыми боковыми цепями. Такая реакция имеет место, если сперва получить азид оксиполисахарида, который может реагировать с аминогруппами белковых молекул, создавая новые пептидные связи:

$$\text{Целлюлоза} \xrightarrow[\text{реактив Швейцера}]{KMnO_4} \text{целл.} - COOH \xrightarrow{CH_3OH;\ HCl} \text{целл.} - COOCH_3 \xrightarrow{N_2H_4}$$

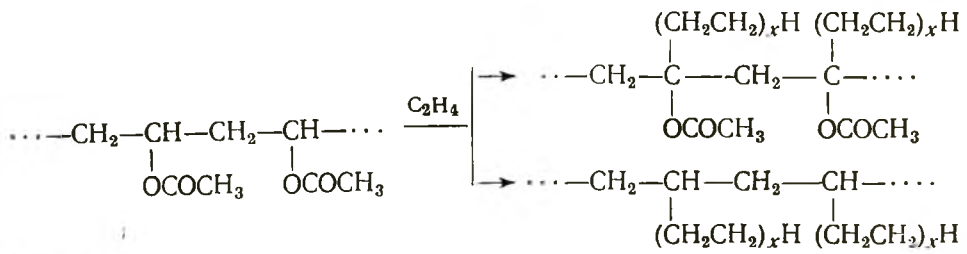
$$\longrightarrow \text{целл.} - CON_3$$

$$\text{целл.} - CON_3 + H_2N - \text{белок} \longrightarrow \text{целл.} - CONH - \text{белок}$$

Аналогичных работ проведено значительное количество. Они открывают широкие перспективы для создания новых полимерных соединений и познания природных высокомолекулярных соединений, в частности белков, являющихся основой жизненных процессов.

В. ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ

Реакции теломеризации представляют собой особый тип полимеризации, когда полимеризующиеся молекулы внедряются между частями какой-то исходной молекулы, создавая новый тип полимеров. Эта реакция характерна для многих органических соединений, содержащих активный атом водорода или атомы галогена. Л. Роланд и Л. Ричардс [79] нашли, что при полимеризации этилена в присутствии поливинилацетата при повышенном давлении и температуре под действием перекиси этила образуется продукт, который содержит полиэтиленовые боковые цепи, заменяющие атомы водорода или ацетильные группы, в результате следующих реакций:



Далее было показано, что аналогичным путем можно получать из этилена низкомолекулярные полимеры, содержащие звенья другой химической природы. Типичным примером является выше описанная реакция К. Циглера (стр. 595) по получению полиэтиленов при взаимодействии триэтилалюминия с этиленом. По реакции

$$alC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_4} al(C_2H_4)_nC_2H_5$$

(где a! $=^1/_3$ Al) образуются телополимеры в результате внедрения молекул этилена между Al- и C_2H_5-группами. Таким путем при нормальном давлении был поставлен промышленный синтез полиэтилена.

Теломеры этилена можно представить общей формулой в виде $X(C_2H_4)_nY$ где X и Y—звенья исходной молекулы XY В качестве примеров можно привести следующие реакции.

При теломеризации хлороформа с этиленом образуются теломеры состава: $H(CH_2CH_2)_nCCl_3$, где n—число этиленовых групп, доходящее до 40. Такие реакции приобретают сейчас большое значение, так как они дают возможность получать новые полимеры с заранее заданными свойствами и контролированной величины.

Превосходным примером реакции теломеризации является синтез нового волокна *энанта* (пеларгона, ундекана), разработанный А. Н. Несмеяновым с сотрудниками. Процесс протекает по общей схеме:

$$3CH_2{=}CH_2 + CCl_4 \longrightarrow Cl(CH_2CH_2)_3CCl_3$$

$$Cl(CH_2CH_2)_3CCl_3 \xrightarrow{\text{гидролиз}} Cl(CH_2CH_2)_3COOH$$

$$Cl(CH_2CH_2)_3COOH \xrightarrow{\text{аминирование}} H_2N(CH_2CH_2)_3COOH$$

$$H_2N(CH_2CH_2)_3COOH \xrightarrow{\text{поликонденсация}} \cdots{-}HN(CH_2CH_2)_3CONH(CH_2CH_2)_3COO{-}\cdots$$

Новое волокно энант по своим свойствам и качеству превосходит найлон и капрон.

Аналогично, по А. М. Сладкову, А. А. Берлину, П. Г Сергееву и Т. А. Сладковой [80] протекает теломеризация пропилена с CCl_4, для инициирования которой авторы применяли перекись бензоила и другие аналогичные катализаторы в количестве 1% от взятого в реакцию CCl_4. Авторам удалось получить продукт теломеризации трех молекул пропилена с CCl_4 и некоторые его производные.

Реакции теломеризации представляют по существу прерванную в начале пути полимеризацию, имеющую большую будущность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Штаудингер, Химия высокомолекулярных соединений, Химтеорет, 1935.
2. С. В. Лебедев, Жизнь и труды, Химтеорет, 1938, стр. 254.
3. H. Fischer, Ind. Eng. Chem., **31**, 941 (1939).
4. R. Burk, Ind. Eng. Chem., **30**, 1054 (1938).
5. H. Cheney и др., Ind. Eng. Chem., **42**, 2580 (1950).
6. А. М. Бутлеров, ЖРФХО, **9**, 38 (1877); **11**, 197 (1879).
7. И. Л. Кондаков, J. prakt. Chem., **62**, 172 (1900); **64**, 109 (1901).
8. V. Ipatieff, H. Pines, Ind. Eng. Chem., **27**, 1364 (1935).
9. С. Беркман, Л. Морреллл, Г. Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, кн. 1, Гостоптехиздат, 1949, стр. 690.
10. А. М. Бутлеров, В. Горяйнов, Ann., **169**, 147 (1873); **189**, 44 (1877).

11. K. Ziegler, Brennst. Chem., **33**, 193 (1952).
12. K. Ziegler, Brennst. Chem., **35**, 321 (1954).
13. K. Ziegler, Angew. Chem., **64**, 323 (1952).
14. K. Ziegler, H. Gellert, Angew. Chem., **67**, 541 (1955).
15. Chem. Week, № 19, 16 (1955); № 20, 101 (1955).
16. G. Natta, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1708 (1955).
17. G. Natta, Atti Accad. Linc., **19**, 397 (1955).
18. А. Д. Петров, Синтез и изомерные превращения алифатических углеводородов, Изд. АН СССР, 1947, стр. 257.
19. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Усп. хим., **XVI**, 664 (1947).
20. М. Ф. Шостаковский и др., ЖОХ, **14**, 889 (1944).
21. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Е. Б. Тростянская, ЖОХ, 15, 353 (1945).
22. А. Н. Вышнеградский, ЖРФХО, **7**, 165 (1875).
23. М. Д. Львов, ЖРФХО, 7, 246 (1875).
24. Н. Н. Мариуца, ЖРФХО, **21**, 434 (1889).
25. И. Л. Кондаков, J. prakt. Chem., **62**, 166 (1900).
26. И. Л. Кондаков, Ученые записки Юрьевского университета, № 3 (1902).
27. С. В. Лебедев, ЖРФХО, **42**, 949 (1910); **43**, 1124 (1911).
28. О. Г. Филиппов, ЖРФХО, **42**, 364 (1910).
29. П. И. Остромысленский, ЖРФХО, **47**, 1742 (1915).
30. Н. И. Смирнов, Синтетические каучуки, Госхимиздат, 1954.
31. В. Н. Ипатьев, J. prakt. Chem., **55**, 4 (1897).
32. М. Н. Дояренко, ЖРФХО, **58**, 1 (1926).
33. А. Е. Фаворский, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1940.
34. А. А. Коротков, Г А. Панфилов, Труды ВНИИСК, вып. III (1951).
35. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, ЖРФХО, **55**, 140 (1923).
36. А. И. Акопян, Р. С. Гюли-Кевхян, ЖОХ, **17**, 1533 (1947).
37. I. Nieuwland, W. Calcott, F Downing, A. Carter, J. Am. Chem. Soc., **53**, 4197 (1931).
38. А Л. Клебанский, М. Л. Цюрих, И. М. Долгопольский, Изв. АН СССР, ОХН, 189 (1935).
39. H. Garothers и др., J. Am. Chem. Soc., **53**, 4203 (1931).
40. С. В. Лебедев, Исследования в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов, 1913.
41. М. Г. Кучеров, ЖРФХО, **45**, 632 (1913).
42. С. С. Медведев, А. Д. Абкин Trans. Farad. Soc., **32**, 286 (1936).
43. Б. И. Догадкин и др., Изв. АН СССР, ОХН, 397, 423, 707 (1935).
44. А. И. Якубчик, А. А. Васильев, В. М. Жабина, ЖПХ, **17**, 105 (1944).
45. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, Усп. хим., **XX**, 410 (1951).
46. Англ. пат. 672740, 1947; Chim. et ind., **15**, 278 (1951).
47. D. Barton, M. Mugdan, J. Am. Chem. Soc., **69**, 75 (1947).
48. O. Ruff, O. Breitschneider, Z. anorg. Chem., **210**, 173 (1933).
49. М. М. Котон, Усп. хим., **XXIV**, 901 (1955).
50. И. П. Лосев, Г С. Петров, Введение в химию искусственных смол, ОНТИ, 1938.
51. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **13**, 1 (1943).
52. W. Reppe, Chem. Ingr. Techn., **22**, 20, 437, 527 (1950).
53. К. Эллис, Химия углеводородов нефти и их производных, Госхимиздат, 1938; Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, ИЛ, 1949, стр. 796; Л. Шмерлинг, Механизм полимеризации алкенов, статья в сб. Катализ в органической химии, ИЛ, 1953; В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950.

54. А. П. Бородин, ЖРФХО, **4**, 207 (1872).
55. И. И. Остромысленский, ЖРФХО, **44**, 204 (1912); **47**, 1472, 1928 (1915); **48**, 1132 (1916).
56. А. М. Бутлеров, Z. Chem., 549 (1861).
57. F. C. Whitmore, Ind. Eng. Chem., **26**, 94 (1934).
58. A. Wachter, Ind. Eng. Chem., **30**, 822 (1938).
59. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954.
60. С. С. Медведев, С. Корицкая, Е. Алексеева, ЖФХ **17**, 391 (1943).
61. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Труды III конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1948, стр. 158.
62. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Сб. Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 56.
63. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, 1956.
64. С. В. Лебедев, ЖРФХО, **42**, 949 (1910).
65. И. Л. Кондаков, ЖРФХО, **45**, 408 (1913).
66. Е. И. Алексеева, Р. М. Белицкая, ЖОХ, **11**, 358 (1941).
67. Б. А. Долгоплоск, Вестник АН СССР, **26**, № 12, 3 (1956).
68. Г. С. Уитби, К. К. Дэвис, Р. Ф. Данбрук, Синтетический каучук, Госхимиздат, 1957, стр. 904.
69. К. А. Андрианов, Химия кремнийорганических соединений, Госхимиздат, 1955.
70. И. К. Ставицкий, Хим. наука и пром., **II**, № 3, 331 (1957).
71. Н. П. Апухтина, Хим. наука и пром., **II**, № 3, 323 (1957).
72. Успехи химии и технологии полимеров, Сб. 2, Госхимиздат, 1957.
73. М. С. Акутин, Хим. наука и пром., **II**, № 5, 585 (1957).
74. E. Immergut, H. Mark, Macromol. Chem., **18/19**, 322 (1956).
75. R. Hart, Ind. chim. belge, **22**, 1, 39 (1957).
76. M. Micheel, J. Polymer Sci., **12**, 577 (1954).
77. С. Н. Ушаков, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1945, стр. 35.
78. M. Micheel, J. Evers, Macromol. Chem., **3**, 200 (1949).
79. L. Roland, L. Richards, J. Polymer Sci., **9**, 61 (1952).
80. А. М. Сладков, А. А. Берлин, П. Г. Сергеев, Т. А. Сладкова, Хим. наука и пром., **II**, № 5, 669 (1957).

Глава XII

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ И АРИЛИРОВАНИЕ

1. Общие сведения

Реакциями алкилирования и арилирования принято называть химические процессы, ведущие к внедрению алкильных или арильных групп в различные органические молекулы. Алкилированием можно наращивать углеводородные цепи путем замены атомов водорода на разные радикалы, вводить заместители в ароматические молекулы и различные группы по кратным связям. Реакции алкилирования очень разнообразны. Их применяют для получения разветвленных углеводородов на базе алкилирования парафинов олефинами, а также для получения ароматических углеводородов с боковыми цепями и ряда других производных на базе реакций с хлористым алюминием и другими катализаторами.

Основные реакции алкилирования можно классифицировать по характеру получающихся связей:

1) алкилирование углеводородов (образование связей C—R);

2) алкилирование кислородсодержащих соединений (образование связей C—O—R);

3) алкилирование азотсодержащих соединений (образование связей C—N—R);

4) алкилирование кремнеорганических соединений (образование связей Si—R) и т. д.

2. Алкилирование углеводородов

Реакциям алкилирования могут быть подвергнуты самые разнообразные углеводороды по следующим основным направлениям: 1) взаимодействие ароматических углеводородов с алкилгалогенидами по реакции Фриделя—Крафтса; 2) прямое взаимодействие парафинов или ароматических углеводородов с олефинами (при высокой температуре или в присутствии катализаторов); 3) взаимодействие олефинов с олефинами.

Алкилирование ароматических углеводородов галогеналкилами изучали Г Г Густавсон [1], Ш. Фридель и Дж. Крафтс [2], приме-

няя для этой цели хлористый или бромистый алюминий (безводный). Реакции протекают по общей схеме:

$$ArH + RX \rightarrow ArR + HX$$

где Ar—ароматический радикал; R—алифатический радикал; X—галоген.

Несмотря на кажущуюся простоту этой схемы, алкилирование в присутствии $AlCl_3$ протекает значительно сложнее благодаря вторичным реакциям: миграции радикалов и изомеризации боковых цепей. Так, например, взаимодействие CH_3Cl или C_2H_5Cl с бензолом в присутствии $AlCl_3$ всегда связано с образованием не только моноалкилбензолов, но и полиалкилзамещенных, вплоть до гексаалкилбензолов:

$$C_6H_6 + RCl \rightarrow C_6H_5R + HCl$$

$$2C_6H_5R \rightarrow C_6H_6 + C_6H_4R_2$$

$$C_6H_5R + C_6H_4R_2 \rightarrow C_6H_6 + C_6H_3R_3 \quad \text{и т. д.}$$

В случае более длинных углеводородных радикалов, кроме миграции, происходит изомеризация алкильных цепей. Так, М. И. Коновалов с сотрудниками [3] установили, что бензол с хлористым изоамилом дает смесь изомерных изоамилбензолов:

$$C_6H_6 + (CH_3)_2CHCH_2CH_2Cl \xrightarrow{-HCl} \begin{cases} \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2CH(CH_3)_2 \\ \rightarrow C_6H_5\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH(CH_3)_2 \\ \rightarrow C_6H_5\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 \end{cases}$$

Процесс алкилирования сопровождается также миграцией углеводородных радикалов из боковых цепей в кольцо:

$$C_6H_6 + (CH_3)_3CCl \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_3 + 1,3,5\text{-}C_6H_3(CH_3)_3$$

Образование полиалкилированных производных незначительно—выходы их зависят от количеств $AlCl_3$, введенных в реакцию, и от характера алкилгалогенидов (с повышением молекулярного веса количества изомеров и полизамещенных увеличиваются).

Алкилирование бензола в моноалкилбензолы имеет в настоящее время большое техническое значение. Таким путем из бензола и хлористого этила или из бензола и этилена получают этилбензол, который затем дегидрируют в стирол. Аналогично получают толуол и изопропилбензол, применяемые как высокооктановое топливо или присадки для повышения качества бензинов, для получения фенола и т. д.

С помощью $AlCl_3$ можно алкилировать и такие углеводороды, как дифенил, дифенилметан, нафталин и т. д. и их производные. Алкилирование с помощью дигалогенпроизводных протекает значительно глубже—до образования би- или полициклических соединений и даже смол.

В. В. Коршак с сотрудниками, А. Ф. Добрянский и Ю. И. Корнилова [4] подробно изучили взаимодействие дихлорэтана с бензолом в присутствии $AlCl_3$. Было установлено, что при этом получается главным образом дибензил, но одновременно протекают и более глубокие реакции конденсации:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix} + 2C_6H_6 \rightarrow \begin{matrix}CH_2{-}C_6H_5\\|\\CH_2{-}C_6H_5\end{matrix} + 2HCl$$

$$2\ \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix} + 3C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2C_6H_5 + 4HCl$$

$$n\ \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix} + (n+1)\,C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2\,(C_6H_4CH_2CH_2)_{n-1}\,C_6H_5 + 2nHCl$$

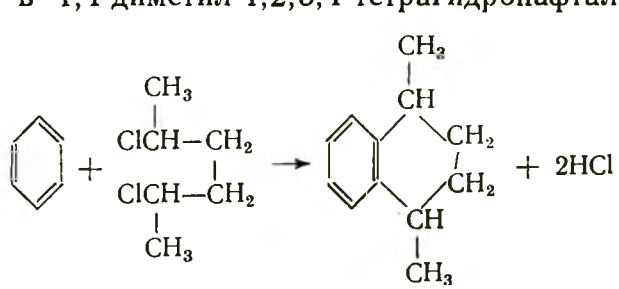
Выходы дибензила растут с уменьшением количества $AlCl_3$ и снижаются с уменьшением количества бензола за счет образования смол, которые могут стать единственными продуктами реакции. При окислении продуктов конденсации получается терефталевая кислота, что является доказательством наличия заместителей в пара-положении. Образовавшаяся смола имеет следующее строение

$$(-C_6H_4-CH_2-CH_2-)_n$$

поэтому и называют ее *полифенилэтиленом*.

Аналогично реагируют с дихлорэтаном толуол и ксилол.

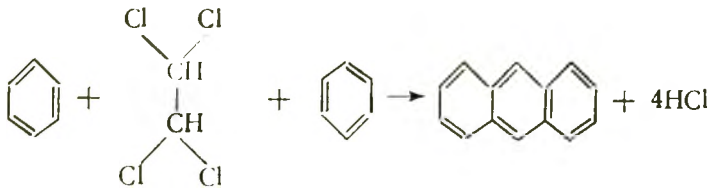
Алкилирование может приводить и к образованию новых циклов. Так, например, 2,5-дихлоргексан с бензолом под влиянием $AlCl_3$ превращается в 1,4-диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин:



На направление реакции алкилирования сильно влияет не только соотношение реагентов, но и температура.

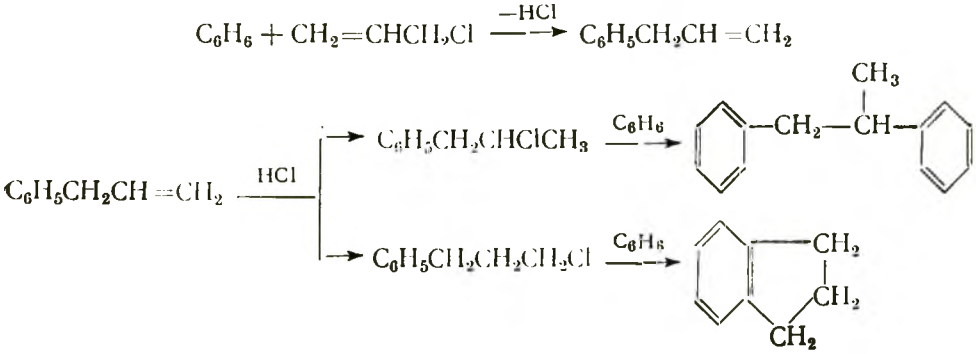
Алкилирование полигалогенпроизводных бензолов в присутствии $AlCl_3$ или $AlBr_3$ протекает очень сложно с образованием смеси продуктов. Встречающаяся в руководствах по органической химии

реакция синтеза антрацена из *симм*-тетрахлорэтана и бензола в присутствии $AlCl_3$



идет и в других направлениях, так как антрацена получается немного, а продуктами реакции являются смолы. Например, при взаимодействии 1,2,3,4-тетрабромбутана с бензолом образуются тетралин и 2-фенил-1;2,3,4-тетрагидронафталин, вероятно, в результате сложных диспропорционирований атомов водорода. Так же сложно проходят и реакции алкирования галогеналкенов.

И. П. Лосев, О. В. Смирнова и Т. А. Пфейфер [5] из продуктов взаимодействия хлористого аллила с бензолом и хлористым алюминием выделили аллилбензол, изомерные диаллилбензолы, а также хлорпропилбензол, гидринден, 1,2-дифенилпропан и 9-метил-9,10-дигидроантрацен. Они предлагают следующую схему реакции:



Для реакции алкилирования обычно берется в эквимолекулярных (или еще больших) количествах готовый $AlCl_3$, что не всегда удобно вследствие его гигроскопичности. Эти неудобства исчезают при работе с $AlCl_3$, полученным по методу Радзивановского [6]. Небольшое количество алюминиевой стружки под слоем бензола или другого растворителя обрабатывают хлористым водородом при комнатной температуре. При этом выделяется водород и стружка превращается через несколько часов в $AlCl_3$, изолированный от влаги воздуха и поэтому высокоактивный. Для проведения алкилирования необходимо лишь 2—3% $AlCl_3$, полученного по методу Радзивановского. Активность его была проверена на примере синтеза этилбензола из бромистого этила и бензола, а также дифенилметана. Во всех случаях получались высокие выходы продуктов реакции.

Этот простой и удобный метод алкилирования был незаслуженно забыт, пока в 1948 г. Б. Н. Долгов с сотрудниками не начали применять его для реакции алкилирования [7]. В случае конденсации бен-

зола с бромистым этилом в присутствии 2—3% алюминиевой стружки, обработанной хлористым водородом, выходы этилбензола при комнатной температуре достигают 73%. В таких же условиях из изопропил-, изобутил- и изоамилхлоридов получается соответственно 45, 41 и 40—42% изопропил-, изобутил- и изоамилбензолов. Применение бромидов снижает выходы на 2—8%.

Эти реакции можно рекомендовать для препаративного получения алкилбензолов. Реакции сопровождаются образованием полиалкилированных производных, количество которых зависит от условий синтеза. Например, при взаимодействии CH_3J с бензолом получаются значительные количества пента- и гексаметилбензола. Очень любопытно протекает алкилирование хлороформа бензолом—главным продуктом реакции является дифенилметан (до 40%), тогда как трифенилметана образуется лишь 3—4%. Этим же методом можно успешно проводить многочисленные реакции алкилирования непредельными галогенпроизводными и полигалогенпроизводными. Большое практическое значение имеют реакции алкилирования парафиновых углеводородов олефинами, что дает возможность получать высокооктановое индивидуальное топливо (*алкилаты*).

Реакции алкилирования можно осуществлять при высокой температуре (*термическое алкилирование*) или в присутствии катализатора (*каталитическое алкилирование*).

При термическом алкилировании олефина надо брать немного, чтобы избежать полимеризации. Процесс термического алкилирования имеет практическое значение для получения неогексана из изобутана и этилена при 500° и 320 *ат*.

При каталитическом алкилировании в качестве катализаторов применяют H_2SO_4, $AlCl_3$, BF_3, HF и т. д. Возможность таких реакций была установлена сначала термическим путем. При нагревании под давлением пропана с 5% этилена была получена смесь пентанов нормального и изостроения, образующихся в зависимости от того, который из атомов водорода пропана участвует в реакции:

$$CH_2{=}CH_2 + CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_2{=}CH_2 + CH(CH_3)_2 \rightarrow CH_3CH_2CH(CH_3)_2$$

Фактически процесс протекает гораздо сложнее. Первичным реакциям алкилирования сопутствуют процессы изомеризации.

Алкилирование при участии этилена долго не удавалось осуществить каталитически. Затем было установлено, что прекрасным катализатором для проведения жидкофазного алкилирования является концентрированная серная кислота [8].

Парафины, подвергаемые каталитическому алкилированию, должны иметь третичный атом углерода: изобутан, изопентан, 2-ме-

тилпентан алкилируются хорошо; *н*-бутан и *н*-пентан почти не алкилируются. Углеводороды типа изобутана хорошо алкилируются всеми олефинами, за исключением этилена, причем образуются разветвленные парафины, кипящие в интервале 27—185° и имеющие октановое число выше 90. Так, например, неогексан кипит при 58° и имеет октановое число 94. Он обладает высокой приемистостью к ТЭС; поэтому из смесей бензина с неогексаном и другими разветвленными парафинами можно получать жидкое моторное топливо с октановым числом 115 и даже 125.

Механизм каталитического алкилирования изопарафинов олефинами окончательно не выяснен. Однако в общих чертах он, по-видимому, заключается в следующем [8а].

В первой стадии образуется ион карбония

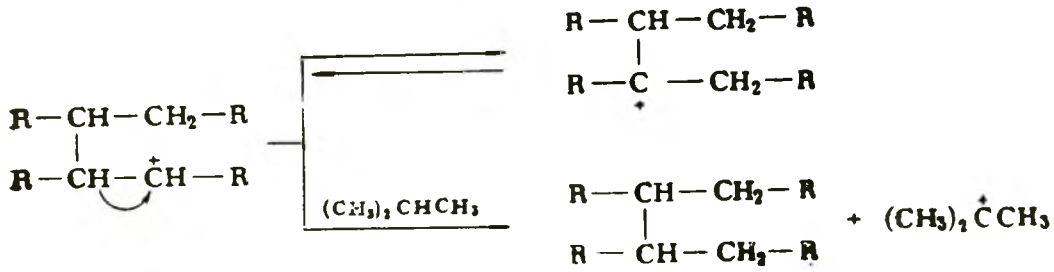
$$HCl + AlCl_3 \rightarrow H^+ + AlCl_4^-$$

$$R{-}CH{=}CH{-}R + H^+ \rightarrow R{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}R$$

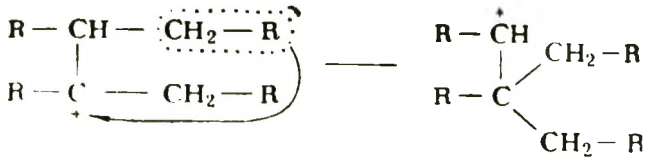
который присоединяется ко второй молекуле олефина:

$$R{-}CH{=}CH{-}R + R{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}R \rightarrow \begin{matrix} R{-}CH{-}CH_2{-}R \\ | \\ R{-}\overset{+}{C}H{-}CH{-}R \end{matrix}$$

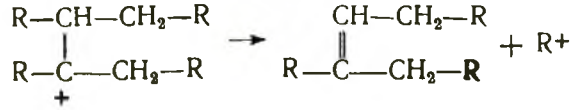
Образовавшийся новый ион карбония может подвергаться следующим превращениям:



К иону карбония с четвертичным углеродным атомом может мигрировать алкильная группа с электронной парой от β-углеродного атома:



Помимо миграции, может происходить диссоциация с образованием иона карбония и олефина:



Конденсацию олефинов с парафинами следует вести при низкой температуре (между —10 и 30°) с постепенным прибавлением олефина к сильно размешиваемой реакционной смеси (парафина с 97% H_2SO_4). Плохое размешивание (недостаточное эмульгирование) приводит к полимеризации олефинов, но не к алкилированию. Реакция протекает экзотермично, поэтому для достижения высоких выходов необходимо отводить тепло. При работе с изобутаном, ввиду низкой температуры его кипения, процесс следует вести в автоклаве при 20° Хотя для алкилирования стехиометрически требуется молярное соотношение олефина и парафина, повышение количества последнего в 4—8 раз сказывается очень благоприятно—при этом снижается температура полного выкипания, значительно повышаются выход и октановое число. Образующиеся алкильные производные совершенно бесцветны, обладают характерным для изопарафинов приятным запахом и очень низким бромным числом (<10).

Сернокислотное алкилирование бутилена или изобутилена при помощи изобутана дает в качестве главного продукта 2,2,4-триметилпентан и смесь других изомерных октанов (т. кип. 108—115°) с примесью низших изопарафинов. Пропилен с изобутаном образует смесь изомерных гептанов, среди которых преобладают 2.3- и 2,4-диметилпентаны. Пропилен с изопентаном дает смесь изооктанов с преобладанием 2,3-. 2,4- и 2,5-диметилгексанов. Бутен-2 с изопентаном образует изононаны с преобладанием 2,2,5-триметилгексана. При алкилировании для снижения до минимума полимеризации олефинов применяют отношения алкен : алкан$\approx$ $\approx$1 : 4—1 : 8.

Алкилированию можно подвергать не только индивидуальные олефины, но и технические смеси, из которых наибольшее практическое значение имеют бутиленовые фракции для получения изооктана.

Кроме серной кислоты, для алкилирования пригодны и другие катализаторы, например $AlCl_3$, BF_3, HF и др. Над безводным $AlCl_3$, благодаря его исключительной реакционной способности, проходит алкилирование парафинов и изопарафинов этиленом, которое при сернокислотном процессе невозможно. Так, например, этилен хорошо алкилирует *н*-гексан с 10% $AlCl_3$ и HCl при 50—60° Так же, как и *н*-гексан, реагируют с этиленом и другие парафины:

$$C_nH_{2n+2} + C_2H_4 \longrightarrow C_nH_{2n+1}C_2H_5$$
$$C_nH_{2n+2} + 2C_2H_4 \longrightarrow C_nH_{2n}(C_2H_5)_2$$

Однако все эти реакции сопряжены с глубокими перестройками исходных молекул—изомеризацией, полимеризацией, миграцией радикалов, разложением,—приводящими часто к образованию циклических углеводородов.

Кроме $AlCl_3$, в качестве алкилирующего реагента в последнее время применяют различные производные алюминия. Прекрасные результаты получаются при использовании жидких «отстоев» $AlCl_3$,

растворенного или диспергированного в комплексах хлористого алюминия с олефинами (*отстойные катализаторы*). Эти катализаторы получают, например, при алкилировании изобутана этиленом или действием $AlCl_3$ на изооктан, парафины или олефины. Отстойные катализаторы не растворимы в дистиллатах, поэтому их можно легко отделять и снова использовать. Активность катализаторов поддерживается постоянной добавкой небольших количеств $AlCl_3$ или даже HCl. При таких условиях алкилирование, например, изобутилена этиленом при непрерывном 54-дневном процессе давало выход алкилата 753 *л* на 1 *кг* $AlCl_3$. Полученный алкилат содержал 80,7% гексанов, из которых 92% составлял 2,3-диметилбутан [9].

Применим также кристаллический комплекс хлористого алюминия с метанолом ($AlCl_3 \cdot CH_3OH$); он не разлагается при температуре до 70° и легко алкилирует бензол, в котором растворяется. Характерно, что другой комплекс хлористого алюминия с метанолом ($AlCl_3 \cdot 2CH_3OH$) для алкилирования совершенно непригоден. Наконец, некоторое применение имеют растворы $AlCl_3$ в нитропарафинах, являющихся катализаторами для алкилирования изобутана. В данном случае активным комплексом является $AlCl_3 \cdot RNO_2$ [10].

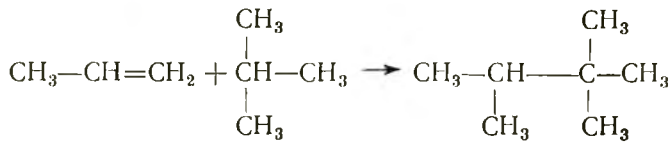
Метод прямого алкилирования имеет преимущество перед процессами полимеризации олефинов с последующим гидрированием, так как при алкилировании получается сразу изобензин. Во время второй мировой войны суточное производство алкилатов в США достигало почти 19 000 000 *л* [11].

В последнее время большое внимание уделяют алкилированию при помощи фтористого водорода, который, как и серная кислота, легко катализирует реакцию взаимодействия изопарафинов с различными изоолефинами. Он отличается, однако, от серной кислоты тем, что не дает побочных реакций, благодаря чему достигаются высокие выходы продуктов. Фтористый водород представляет собой легко сжижаемый газ с т. кип. 19,5° Жидкий фтористый водород является прекрасным растворителем для большинства органических соединений. Устойчивость его позволяет проводить процессы при высоких температурах и давлениях. Промышленным методом получения фтористого водорода является обработка чистого плавикового шпата концентрированной серной кислотой при 300—800° Фтористый водород (как жидкий, так и газообразный) сильно ядовит, и при работе с ним надо соблюдать ряд предосторожностей.

Из всех алкилирующих катализаторов фтористый водород является наиболее активным и дает выходы 80% и выше. Процесс чаще всего проводят при температуре от —20 до 30° под давлением 7—10 *ат* при времени контакта 1—3 мин.

При каталитическом (кислотном) алкилировании бутилены и пропилен реагируют легко, а этилен с большим трудом, при термическом,—наоборот, легче всего реагирует этилен, труднее—бутилены. Кислотное алкилирование протекает избирательно: например, реагируют только изопарафины с третичным углеродным ато-

мом. При термическом алкилировании одинаково легко реагируют нормальные бутаны и изопентаны; пропан реагирует несколько труднее, этан—с трудом. Таким образом, каталитическое и термическое алкилирование дополняют друг друга и являются методом для получения индивидуального моторного топлива. Так, например, термическим путем из этилена и изобутана получают *неогексан*, т. е. 2,2-диметилбутан—углеводород с т. кип. 49,7° и октановым числом 94. Вероятно, таким же путем получают из пропилена и изобутана *триптан* (2,3,3-триметилбутан)—углеводород с октановым числом 116:



Термодинамические расчеты термического алкилирования изобутана различными олефинами проведены А. А. Введенским [12].

В табл. 66 и на рис. 60 (стр. 657) приведено вычисленное содержание (в мол. %) продуктов алкилирования в равновесных смесях для следующих реакций:

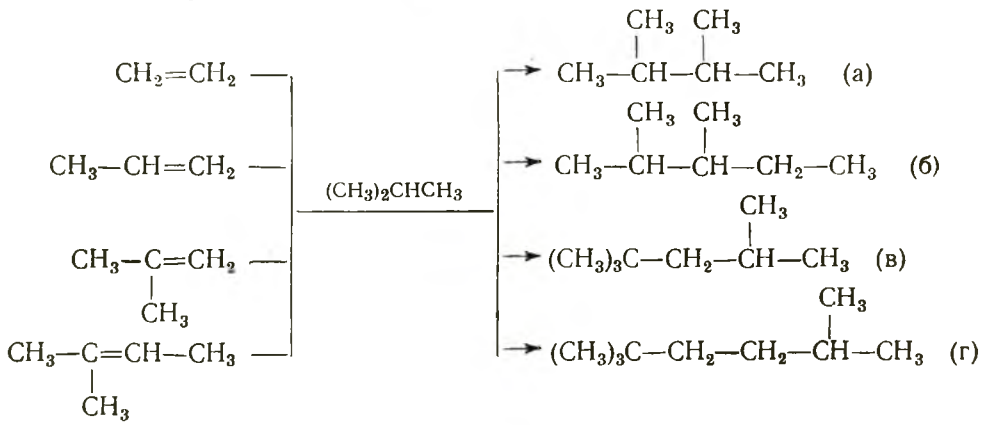


ТАБЛИЦА 66

Реакции	300° К	400° К	500° К	600° К	700° К	800° К	900° К
а	100	97	89	46	8	—	—
б	100	96	70	18	2	—	—
в	100	78	12	1	—	—	—
г	97	40	3,5	—	—	—	—

Из таблицы видно, что температура алкилирования изобутилена должна быть тем ниже, чем больше молекулярный вес олефина, и что самые высокие температуры необходимы лишь для получения неогексана. Практически алкилирование смеси 95% изобутана с 5% этилена проводят при 250—300 *ат*.

В последнее время большое внимание уделяют получению высокоароматизированных бензолов, которые стали конкурировать с техническим изооктаном и высокооктановыми бензинами. Изменение в связи с этим режима каталитического крекинга и разработка изомеризующих и циклизующих контактов породили новые процессы—каталитическую ароматизацию, гидроформинг и аналогичные процессы, связанные с изомеризацией (стр. 582).

С помощью кинетического исследования реакций алкилирования бензола олефинами над $AlCl_3$ установлено, что процесс идет либо через стадию образования алкилхлоридов, либо путем прямого присоединения. Низшие олефины и ароматические углеводороды являются технически вполне доступными, поэтому процессы прямого алкилирования бензола олефинами имеют очень большое практическое значение для синтеза этил-, пропил- и изопропилбензолов, а также других моно- и полиалкилированных бензолов и их производных.

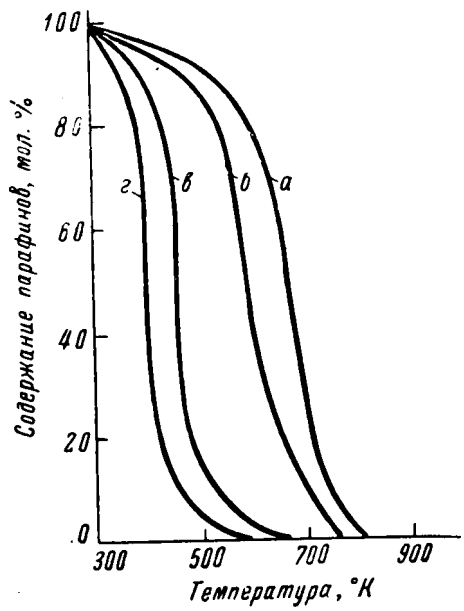


Рис. 60. Содержание парафинов в равновесных смесях, получающихся по реакциям (а), (б), (в), (г).

Изучение взаимодействия бензола с этиленом показало, что при соотношении $C_6H_6 : AlCl_3 = 1 : 1$ из первого моля введенного этилена лишь 27% идет на образование этилбензола и 18%—на образование гексаэтилбензола и других этилированных производных; с тремя молями этилена главными продуктами являются три- и тетраэтилбензолы, с пятью—пента- и гексаэтилбензолы. Присутствие следов воды до некоторой степени ускоряет процесс: образующаяся соляная кислота катализирует реакцию, но уже 2% H_2O подавляют ее. Во избежание влияния воды рекомендуется при получении этилбензола по реакции

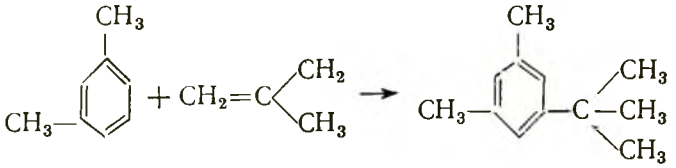
$$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5C_2H_5$$

предварительно насыщать бензол хлористым водородом, чем достигается непрерывность процесса. Эта реакция имеет особо важное значение для дальнейшего синтеза стирола путем дегидрирования.

Для получения изопропилбензола из пропилена и бензола в присутствии $AlCl_3$ процесс рекомендуется вести при 50°

По данным С. Н. Лурье и Л. Я. Головачевой [13] алкилирование м-ксилола изобутиленом в присутствии $AlCl_3$ очень активируют до-

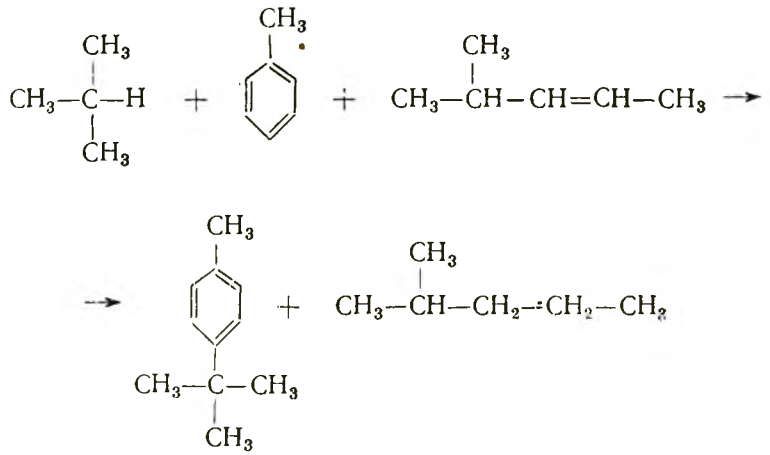
бавки CCl_4. В результате получается 1,3-диметил-5-*трет*-бутилбензол с выходом 60%:



Аналогично можно алкилировать олефинами и другие ароматические углеводороды, но эти реакции протекают сложнее и сопровождаются вторичными процессами диспропорционирования водорода. Например, 1,4-дигидронафталин и бензол образуют небольшое количество 2-фенил-1,2,3,4-тетралина, основной же реакцией является необратимый катализ дигидронафталина в тетралин и нафталин.

Проведены исследования и в области алкилирования ацетилена бензолом. Эти реакции протекают очень сложно. Из продуктов реакции изолированы этилбензол, дибензил, бутилбензол, диметилдигидроантрацен, изомерные ди-(α-этилфенил)-бензолы.

Дж. Келли и Р. Ли [14] разработали новый процесс алкилирования бензола и его гомологов изобутаном и другими парафинами с третичным углеродным атомом. Они назвали этот процесс *дегидроалкилированием*, так как для протекания его необходимо присутствие акцепторов водорода, которыми являются олефины. Реакции связаны с перераспределением водорода и с изомеризацией, в результате чего почти количественно получаются *трет*-алкилбензолы и разветвленные парафиновые углеводороды. Процесс проводится при 10—20° 4—5 *ат* и избытке изобутана. В качестве катализаторов применяют H_2SO_4, $AlCl_3$, HF BF_3, H_2O. Реакции протекают по следующей примерной схеме:



Алкилирование ароматических углеводородов можно проводить не только непосредственным действием олефинов, но и спиртами, как это показал И. П. Цукерваник с сотрудниками (стр. 475).

К алкилированию относятся также реакции Циглера (стр. 595) по получению димеров α-олефинов под действием триэтилалюминия, содержащего следы коллоидального никеля:

$$CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow [CH_2{=}CH- + -CH_2{-}CH_3] \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH{=}CH_2}} \rightarrow \left[CH_3{-}CH_2{-}CH- + -\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}CH_2\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}CH_2 \text{ и т. д.}$$

Эти реакции являются примерами алкилирования олефинов олефинами.

3. Механизм алкилирования углеводородов

Реакции алкилирования углеводородов протекают различно, в зависимости от природы катализаторов и условий процесса.

Алкилирование в присутствии серной кислоты протекает, согласно правилу Марковникова, по схеме:

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HOSO_2OH \rightarrow \begin{matrix} CH_3CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHOSO_2OH$$

$$\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHOSO_2OH + (CH_3)_3CH \rightarrow (CH_3)_3CCH(CH_3)CH_2CH_3 + HOSO_2OH$$

По этой схеме, вероятно, реагируют и другие углеводороды.

Алкилирование в присутствии $AlCl_3$ протекает значительно сложнее. Не приводя всех существующих мнений по поводу реакции, связанной с образованием многочисленных побочных продуктов, следует указать на работы Г. Г. Густавсона [1], который установил, что при взаимодействии $AlBr_3$ с бензолом образуются следующие комплексы: $AlBr_3 \cdot 3C_6H_6$; $AlBr_3 \cdot 3C_6H_5CH_3$; $Al_2Br_6 \cdot 6C_6H_6$; $Al_2Br_6 \cdot 6C_6H_5CH_3$.

Аналогичные комплексы получаются при взаимодействии олефинов с $AlCl_3$. Ш. Фридель и Дж. Крафтс [2], независимо от Г. Г. Густавсона, изучавшие действие $AlCl_3$, считали, что катализатор образует с углеводородами алюминийорганические соединения — промежуточные продукты реакции следующего строения:

$$C_6H_6 + AlCl_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot AlCl_2 + HCl$$

$$C_6H_5 \cdot AlCl_2 + RCl \rightarrow C_6H_5R + AlCl_3$$

В дальнейшем было точно установлено образование комплексов. Опуская многие исследования, проведенные в этом направлении (подробнее см. работы Н. Н. Лебедева [15] и Ч. Томаса [16]), можно привести данные В. В. Коршака.

В работах В. В. Коршака и Н. Н. Лебедева [17, 18] высказано предположение об образовании комплексов типа:

$$Al_2Cl_6 \rightleftharpoons \begin{cases} \overset{+}{\rightarrow} AlCl_2 + X^- + R^+ \\ \rightarrow AlCl_4^- + H^+ + C_6H_5^- \end{cases} \rightarrow \begin{cases} AlCl_2 \cdot X \ldots R \\ AlCl_4^- \cdot H \ldots C_6H_5 \end{cases} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5R + Al_2Cl_6 + HX$$

В последнее время В. В. Коршак нашел, что $AlCl_3$ с ароматическими углеводородами образует тройные комплексные соединения — $Al_2Cl_6 \cdot 6ArH \cdot HCl$, а с галогенпроизводными — $Al_2Cl_6 \cdot RCl\ AlCl_4$. Такие комплексы дипольны, что приводит к поляризации С—С-связей, в результате чего взаимодействие ароматического углеводорода с галогенпроизводными протекает по схеме:

$$\left.\begin{matrix} Cl_2Al \ldots Cl^- \ldots R \\ Cl_4Al \ldots H^+ \ldots Ar \end{matrix}\right\} \rightarrow Al_2Cl_6 + HCl + ArR$$

Для объяснения реакций алкилирования парафинов олефинами было предложено много различных схем. Так, например, С. Мак-Аллистер, Ж. Андерсон, С. Баллард и В. Росс [19] предложили следующий механизм алкилирования изобутана этиленом:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3-CH \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH_3 \end{matrix} + \dot{C}H_3$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH_3 \end{matrix} + \dot{C}H_3 + CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Механизм этот представляется не совсем правильным. Расщепления изобутилена на метильные и изопропильные радикалы при реакции не происходит, рекомбинация в 2-метилпентан путем тройного соударения статистически очень мало вероятна, при алкилировании изобутана этиленом образуется в качестве главного продукта не 2-метилпентан, а 2,2- и 2,3-диметилбутаны.

Несколько более близки к истине свободно-радикальные цепные механизмы, в основе которых лежит гипотеза взаимодействия с катализатором, в результате чего исходный изопарафин превращается в третичное алкильное производное. Так, например, по Л. Шмерлингу [20] изобутан в присутствии HCl (или $AlCl_3$) реагирует с этиленом в три стадии с миграцией метильной группы:

а) $(CH_3)_3CH + CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow (CH_3)_3CCl + CH_3-CH_3$

б) $(CH_3)_3CCl + CH_2=CH_2 \rightarrow (CH_3)_3C-CH_2-CH_2Cl$

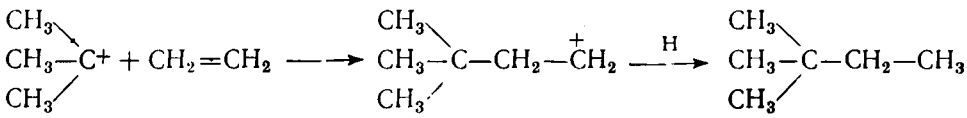
в) $(CH_3)_3C-CH_2-CH_2Cl + (CH_3)_3C-H \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + (CH_3)_3CCl$ и т. д.

Образующийся в последней стадии *трет*-хлористый бутил реагирует далее с этиленом по цепному механизму. Лучше всего об

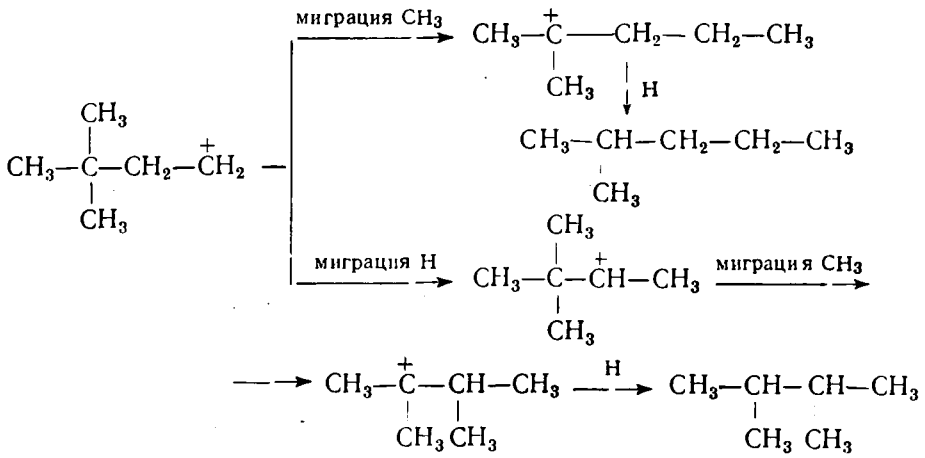
ют образование различных продуктов алкилирования в присутствии кислых катализаторов те механизмы, в основу которых положены принципы карбоний-ионной теории Уитмора [21]. По этой теории в первой фазе процесса происходит отщепление водородного атома с образованием иона карбония (стр. 623). Во второй фазе ион карбония присоединяется к олефину (к атому углерода двойной связи с бо́льшим числом водородных атомов), образуя положительный ион бо́льшего молекулярного веса. Происходящие затем молекулярные перегруппировки являются результатом: а) отрыва и миграции группы CH_3, которые зависят от положения ее в молекуле: $(CH_3)_3C- > (CH_3)_2CH- > CH_3CH_2-$; б) отрыва и миграции атома водорода от групп $-CH_2-$ или $-CH<$ (в случае группы CH_3 скорость выделения водорода ничтожна и ею можно пренебречь).

Примерами алкилирования являются синтезы неогексана и триптана при взаимодействии соответственно этилена или пропилена с изобутаном. Алкилирование идет хорошо при 20 *ат* и 300° в присутствии 1—2% хлора, хлороформа, фреона (CCl_2F_2), хлористого ацетила или хлористого бензоила.

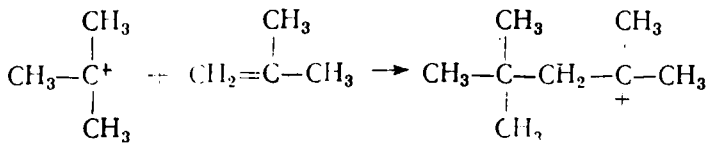
Механизм образования неогексана (по Ф. Уитмору):

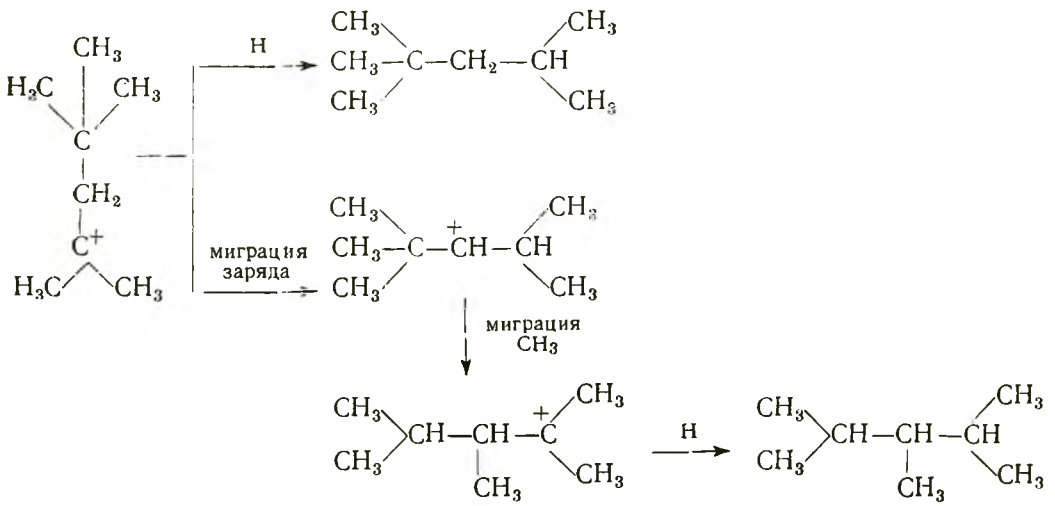


Одновременно протекают процессы, связанные с миграцией CH_3-группы и атома водорода:



Механизм алкилирования изобутилена изобутаном по Ф. Чиапетта [22] представляется аналогичным схеме Уитмора:





Аналогично реагируют и другие парафины с олефинами, причем миграция H и CH_3 всегда происходит в направлении к положительному иону карбония (C^+), что и обусловливает изомеризацию.

4. Алкилирование кислородсодержащих органических соединений

Алкилированием первичных спиртов олефинами при нормальном или несколько повышенном давлении можно получать высшие спирты. В. Юрри и Ф. Стэси [23] указывают, что эти реакции каталитически протекают под влиянием света или перекисей. Реакция идет по цепному свободно-радикальному механизму, причем с одной молекулой спирта может соединяться несколько молекул олефина. Активатором такой реакции являются перекись *трет*-бутила, тогда как перекись бензоила совершенно неактивна.

Например, при 125° в присутствии очень небольших количеств перекиси *трет*-бутила алкилирование этилового спирта этиленом протекает по следующему цепному механизму:

$$(CH_3)_3C{-}O{-}O{-}C(CH_3)_2 \rightleftarrows 2\,(CH_3)_3C{-}O\cdot \qquad \text{(а)}$$

$$(CH_3)_3C{-}O\cdot + CH_3CH_2OH \begin{cases} \rightleftarrows (CH_3)_3C{-}OH + CH_3\dot{C}HOH \\ \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_4 + CH_3\dot{C}HOH \end{cases} \qquad \text{(б)}$$

$$CH_3\dot{C}HOH + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3CHOHCH_2\dot{C}H_2 \qquad \text{(в)}$$

$$CH_3CHOHCH_2\dot{C}H_2 \begin{cases} \xrightarrow{CH_3CH_2OH} CH_3CHOHCH_2CH_3 + CH_3\dot{C}HOH & \text{(г)} \\ \xrightarrow{CH_2=CH_2} CH_3CHOHCH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 & \text{(д)} \end{cases}$$

$$CH_3\dot{C}HOH + X \xrightarrow{\text{обрыв цепи}} CH_3CHO + HX \qquad \text{(е)}$$

где X—акцептор водорода.

В этой схеме реакции (а) и (б) представляют собой начало цепи, (в), (г) и (д)—развитие цепей, (е)—возможный обрыв цепи.

Некоторые результаты реакции алкилирования спиртов приведены в табл. 67.

ТАБЛИЦА 67

Исходный спирт	Олефины	Конечные продукты
Метанол	Октен-1	Нонанол-1
Этанол	Этилен	Бутанол-2, гексанол-2
То же	Гексен-1	Октанол-2
»	Октен-1	Деканол-2
Пропанол-2	Этилен	2-Метилбутанол-2, 2-метилгексанол-2, 2-метилдеканол-2
То же	Пропен	2-Метилпентанол-2
»	Октен-1	2-Метилдеканол-2
»	Додецен-1	2-Метилтетрадеканол-2
Бутанол-1	Октен-1	Додеканол-4
Бутанол-2	Октен-1	3-Метилундеканол-3
Циклогексанол	Гексен-1	Гексилциклогексанол

К группе алкилирования кислородсодержащих соединений относятся такие известные реакции, как образование простых и сложных эфиров, где атом водорода в гидроксильной группе спирта или кислоты заменяется на алкильный или арильный радикал:

$$ROH + ROH \rightarrow ROR + H_2O$$

$$ROH + R'COOH \rightleftarrows R'COOR + H_2O$$

К этому же типу реакций относится получение ароматических и жирно-ароматических кетонов по Фриделю—Крафтсу

$$ArH + RCOCl \rightarrow RCOAr + HCl$$

а также другие реакции, хорошо известные из общего курса органической химии.

Представляют интерес каталитические реакции прямого алкилирования гидроксилсодержащих органических соединений олефинами. Такие процессы еще не получили технического оформления, но они очень перспективны, хотя и мало освещены в литературе. По патентным данным спирты с олефинами при 250° и повышенном давлении могут образовывать простые эфиры. В качестве катализаторов применяют окись алюминия, фосфаты или силикаты тяжелых металлов. Процесс протекает по следующей схеме:

$$ROH + R'CH{=}CH_2 \longrightarrow \begin{cases} \rightarrow ROCH_2CH_2R' \\ \rightarrow ROCHCH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad R' \end{cases}$$

Вероятно, таким же путем из низших кетонов можно получить высшие. Например, из ацетона с этиленом образуется метилпропилкетон:

$$CH_3COCH_3 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3COCH_2CH_2CH_3$$

Достаточно подробно исследованы реакции прямого получения эфиров из карбоновых кислот и олефинов. Эти реакции были предсказаны Н. А. Меншуткиным [24] и впервые осуществлены Д. П. Коноваловым [25] для алкилирования уксусной кислоты олефинами с третичными атомами углерода. И. Л. Кондаков [26] впервые предложил использовать для этих процессов $ZnCl_2$ в качестве катализатора. Несмотря на простоту, указанные реакции практически до сих пор не используются, так как не найдены соответствующие условия и активные катализаторы. Пропилен или бутилен с уксусной кислотой в присутствии хлористого цинка при 50 *ат* и 150° образует 25—27% пропил- или бутилацетата [27]. Из гептена с уксусной кислотой при 300° в этих условиях образуется гептилацетат. Амилен с уксусной кислотой в присутствии $ZnCl_2$ образует при обычной температуре амилацетат, но выход последнего невелик, так как значительная часть амиленов полимеризуется. Выходы эфиров зависят от констант диссоциации карбоновых кислот. Сравнительно сильная трихлоруксусная кислота CCl_3COOH настолько активна, что без катализатора в автоклаве при 100° через 1 час образует 88% соответствующего эфира.

Систематические исследования прямого синтеза сложных эфиров в присутствии BF_3 в качестве катализатора проводил С. В. Завгородний [28]. Он нашел, что в присутствии комплекса $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ олефины при нормальном давлении и мягких температурных условиях (от комнатной температуры до 150°) реагируют с карбоновыми кислотами, образуя (примерно через сутки) до 40—90% соответствующих сложных эфиров. В результате большого числа проведенных опытов было установлено, что выходы и скорость реакции зависят от структуры олефинов, из которых медленнее всех реагирует этилен. Скорость реакции нарастает только до бутиленов нормального строения. Во многих случаях сравнительно низкие выходы эфиров объясняются наличием побочных параллельных реакций.

Выход сложных эфиров зависит также от характера карбоновых кислот, например, увеличение константы диссоциации кислоты облегчает присоединение ее по C=C-связи. Легче всего идут реакции с муравьиной и уксусной кислотами. Двухосновные карбоновые кислоты менее активны в реакциях образования нормальных эфиров, чем одноосновные, причем активность их снижается с удлинением углеродной цепи. Ароматические кислоты активнее, чем алифатические. Скорость реакции взаимодействия карбоновых кислот с различными олефинами зависит помимо строения кислоты от времени, скорости размешивания, взаимной растворимости, растворителя, материала аппаратуры и т. д.

Результаты опытов, проведенных С. В. Завгородним, даны в табл. 68.

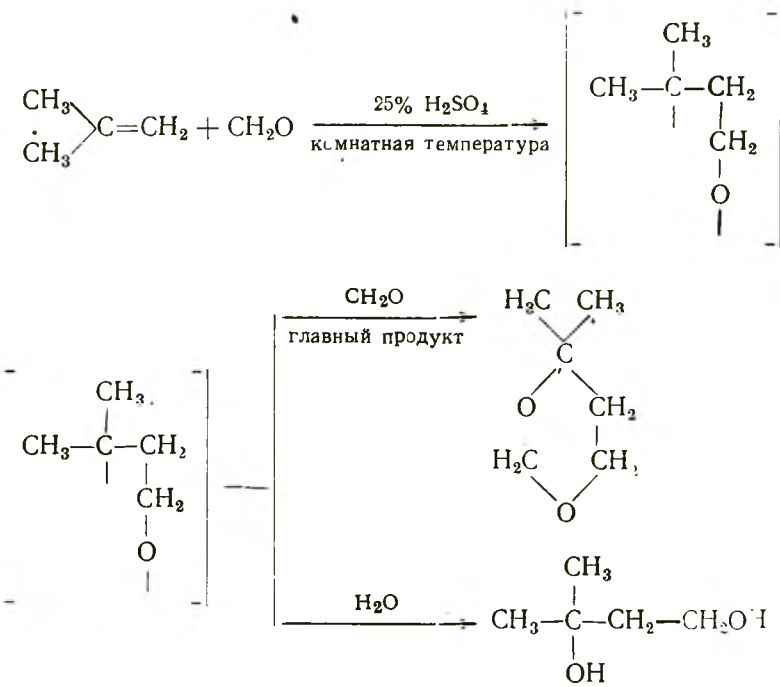
ТАБЛИЦА 68

Реагенты		Температура, °С	Продолжительность опыта, часы	Эфиры	Выход, %
олефины	кислоты				
Этилен	Бромуксусная	Комнатная	—	Этилбромацетат	8
Псевдобутилен	Уксусная	97	24	*втор*-Бутилацетат	66
То же	Пропионовая	97	24	*втор*-Бутилпропионат	57
»	Масляная	97	24	*втор*-Бутилбутират	40
»	Изовалериановая	97	24	*втор*-Бутилизовалерат	40
»	Щавелевая	150	2	Ди-*втор*-бутилоксалат	40
»	Янтарная	150	4	Ди-*втор*-бутилсукцинат	46
»	*d*-Винная	150	2	Ди-*втор*-бутилтартрат	42
»	Бензойная	97	24	*втор*-Бутилбензоат	89
»	Фталевая	150	4	Ди-*втор*-бутилфталат	61
»	Хлоруксусная	16—25	128 дней	*втор*-Бутилхлорацетат	86
»	Трихлоруксусная	52	4	*втор*-Бутилтрихлорацетат	92
Бутилен	Уксусная	97	8	*втор*-Бутилацетат	51
То же	Хлоруксусная	50	24	*втор*-Бутилхлорацетат	75
Изобутилен	Уксусная	12—16	2	*трет*-Бутилацетат	59
То же	Щавелевая	12—16	24	Ди-*трет*-бутилоксалат	13
»	Бензойная	50	24	*трет*-Бутилбензоат	14
Амилен	Уксусная	97	24	*втор*-Амилацетат	40
То же	Щавелевая	97	24	Ди-*втор*-амилоксалат	27
»	Бензойная	97	24	*втор*-Амилбензоат	53
»	Хлоруксусная	50	24	*втор*-Амилхлорацетат	63
»	Трихлоруксусная	50	24	*втор*-Амилтрихлорацетат	86
Гексилен	Хлоруксусная	97	2	*втор*-Гексилхлорацетат	6
Циклогексен	Уксусная	97	72	Циклогексилацетат	61
То же	Бромуксусная	50	6	Циклогексилбромацетат	78
»	Трихлоруксусная	50	34	Циклогексилтрихлорацетат	88
Стирол	Бромуксусная	Комнатная	23 дня	Фенилэтилбромацетат	15

Большой теоретический и практический интерес представляет конденсация альдегидов с олефинами под действием различных катализаторов кислотного типа. Такая конденсация впервые была описана О. Кривитцем [29], который при нагревании пинена или дипентена с параформальдегидом в запаянной трубке получил непре-

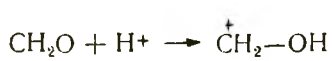
дельные терпеновые спирты. В 1917 г. Г Принс [30] нашел, что эта реакция имеет общее значение, и что все олефины и другие ненасыщенные соединения при взаимодействии с формальдегидом в водных (или неводных) растворах в присутствии серной кислоты образуют производные *м*-диоксана, которые можно легко гидролизовать в соответствующие гликоли или перевести в другие производные. Конденсация олефинов с формальдегидом известна в химической литературе как *реакция Принса*. Такие реакции легко протекают при комнатной или повышенной до 80—100° температуре в присутствии H_2SO_4 (пригодны и другие катализаторы—H_3PO_4, HCl, $ZnCl_2$, комплексы BF_3 с водой). В последние годы показано, что хорошими катализаторами для реакции Принса являются ионообменные сульфосмолы.

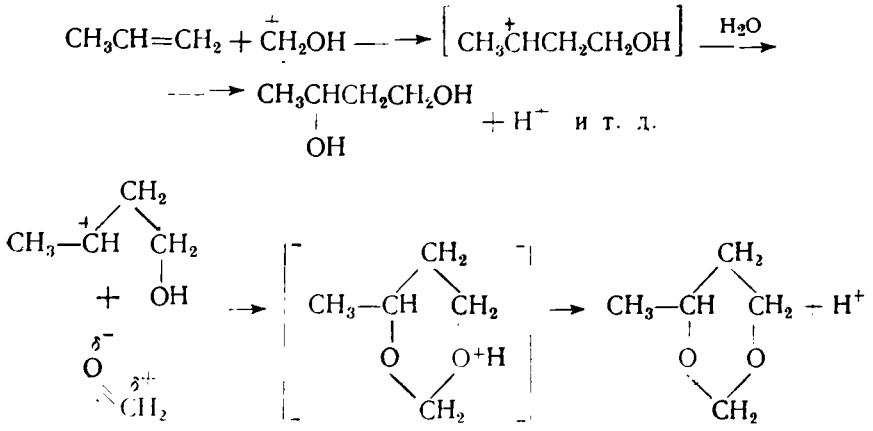
Путь конденсации ясен из следующего конкретного примера:



Арилалкены, терпены, диолефины, непредельные спирты и другие соединения в присутствии серной кислоты образуют с формальдегидом соответствующие производные *м*-диоксанов, иногда очень сложной структуры.

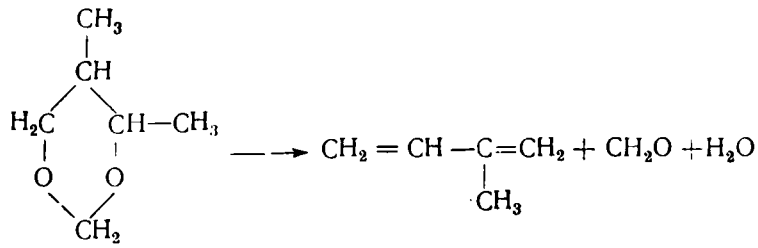
Для объяснения механизма реакции Принса было предложено несколько вариантов. В настоящее время считают, что процесс протекает через образование карбоний-иона из формальдегида и кислоты:



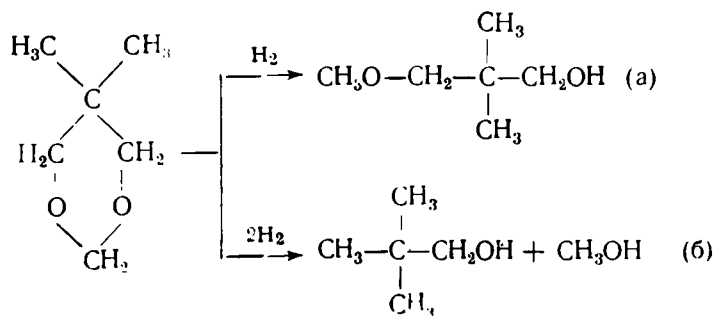


Из этой схемы видно, что *м*-диоксаны или β-гликоли образуются через промежуточный спирт с ионом карбония $[CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_2OH]$.

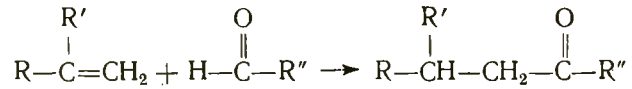
м-Диоксаны применяют как растворители лаков и смол, в качестве антидетонационных добавок, а также для депарафинизации смазочных масел. По своей химической природе *м*-диоксаны являются циклическими ацеталями β-гликолей, в которые легко превращаются кипячением с 2% H_2SO_4, что является удобным препаративным методом для получения последних. При термическом расщеплении над кислыми фосфатами *м*-диоксаны на 50—60% превращаются в соответствующие диены с сопряженными связями:



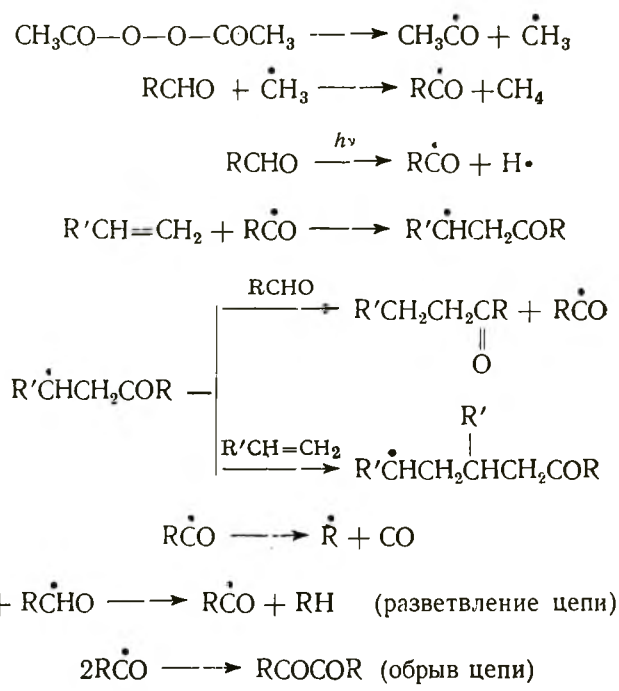
Гидрогенолизом над Ni, Co, Cu или Pd при 120—200° алкил-*м*-диоксаны превращаются в полуэфиры β-гликолей (а), а над Cu_2CrO_4 при 150 *ат* и 200°—в первичные спирты (б):



Судя по новым американским патентам [31], олефины при взаимодействии с альдегидами в присутствии органических перекисей превращаются в кетоны:

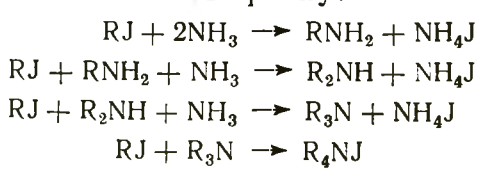


М. Караш, В. Юрри и Б. Кудерна [32], изучавшие эту интересную реакцию, придают ей свободно-радикальный цепной механизм:



5. Реакции алкилирования для получения азотсодержащих соединений

К этому типу реакций относятся замещения атомов водорода на алкильные группы в аммиаке и аминах, а также переходы от третичных аминов к четвертичным основаниям. Классическим примером некаталитического последовательного алкилирования является реакция получения аминов по Гофману:



К реакциям алкилирования относятся также взаимодействие аммиака с окисью этилена, N-метилирование в гетероциклических соединениях и т. д.

В последнее время значительное внимание уделяется прямому каталитическому синтезу аминов из аммиака с олефинами. Этилен с аммиаком реагирует даже под давлением с большим трудом и ничтожными выходами смеси аминов, но пропилен и другие амины реагируют легче. По данным А. Стивенсона [33] парафины с аммиаком при 450—475° над такими катализаторами, как V_2O_5/Al_2O_3 (2 : 8) или $(MoO_3+WO_3)/Al_2O_3$, образуют лишь 3—3,5% соответствующих нитрилов. Реакция облегчается при замене парафина на олефин.

Реакция взаимодействия аммиака с этиленом приводит к образованию ацетонитрила:

$$CH_2{=}CH_2 + NH_3 \rightarrow CH_3CN + 2H_2$$

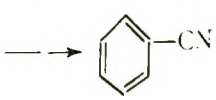
Аналогично реагируют пропилен и дивинил. Пропилен с аммиаком образует ацетонитрил (выход выше 30%) с примесью малых количеств пропионитрила в результате следующих реакций:

$$CH_3CH{=}CH_2 + NH_3 \rightarrow CH_3CH_2CN + 2H_2$$
$$CH_3CH_2CN + H_2 \rightarrow CH_3CN + CH_4$$
$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_3$$

В случае дивинила главным продуктом реакции также является ацетонитрил в смеси с пропио- и бутиронитрилом. Повышение содержания аммиака во всех случаях увеличивает выходы ацетонитрила: при отношении $C_3H_6 : NH_3 = 1 : 3$ и 450—500° получается 32% ацетонитрила. По невыясненным причинам следы влаги резко повышают выход нитрила, доводя его даже до теоретического. Для этих реакций особо рекомендуется катализатор $ZnO \cdot CrO_3/Al_2O_3$.

Аналогично ведут себя с аммиаком и ароматические углеводороды, дающие некоторые количества нитрилов. Из толуола, ксилолов или мезитилена с аммиаком (2 : 1) при 500° над катализатором $MoO_3 \cdot P_2O_5/Al_2O_3$ образуется соответственно 9—10% бензонитрила, толунитрила или ксилонитрила. При аминировании парафинов или олефинов, содержащих более 6 атомов углерода в цепи, имеет место дегидроциклизация, в результате чего получаются ароматические нитрилы. Из *н*-гептана с аммиаком образуется до 3% бензонитрила по следующей вероятной схеме:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 + NH_3 \xrightarrow{-3H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CN \xrightarrow{-4H_2}$$



Аналогично октен-1 с аммиаком образует бензонитрил и немного ацетонитрила:

$$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2 + NH_3 \rightarrow$$



$$+ CH_3CN$$

Таким образом, проблема прямого синтеза аминов методом алкилирования аммиака пока не разрешена.

Значительное количество работ посвящено взаимодействию ацетилена с аммиаком или аминами. В зависимости от катализаторов и условий реакции ацетилен с аммиаком образует ацетонитрил:

$$CH{\equiv}CH + NH_3 \rightarrow CH_3CN + H_2$$

и небольшие количества пиррола, пиридина и его гомологов (пиколины, коллидины).

С первичными алифатическими аминами ацетилен над пемзой или $ZnBr_2$ при 300° образует пиридиновые производные, а над Al_2O_3 или другими дегидратирующими контактами при 130—150°—до 70—80% нитрилов. С ароматическими аминами ацетилен каталитически образует хинолин, индолы, хинальдин и другие гетероциклические соединения.

Для алкилирования аммиака или аминов в некоторых случаях удобно пользоваться спиртами, альдегидами или кетонами. Ф. Мерц и К. Газиоровский в 1884 г. впервые наблюдали [34], что при нагревании спирта с аммиачным раствором хлористого цинка получается амин:

$$C_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow{ZnCl_2} C_2H_5NH_2 + H_2O$$

В дальнейшем П. Сабатье разработал каталитический метод получения аминов из спиртов путем совместного пропускания паров спирта и аммиака над Al_2O_3 или ThO_2 при 300—350° [35]. В результате получается смесь первичных, вторичных и третичных аминов:

$$RCH_2OH + NH_3 \rightarrow RCH_2NH_2 + H_2O$$
$$RCH_2NH_2 + RCH_2OH \rightarrow (RCH_2)_2NH + H_2O$$
$$(RCH_2)_2NH + RCH_2OH \rightarrow (RCH_2)_3N + H_2O$$

В настоящее время существуют методы для получения преимущественно первичных аминов.

В последние годы разработан метод получения аминов из спиртов действием аммиака при 50 *ат* и 380° над Al_2O_3 или гидроаминированием альдегидов при 200 *ат* и 320° над NiCr-катализатором.

Для синтеза аминов удобен также метод Миньонака [36]—восстановление альдегидов или кетонов водородом в присутствии аммиака над катализаторами:

$$RCHO + H_2 \rightarrow RCH_2OH$$
$$RCH_2OH + NH_3 \rightarrow RCH_2NH_2 + H_2O$$
$$\overline{RCHO + H_2 + NH_3 \rightarrow RCH_2NH_2 + H_2O}$$

Восстановлением альдегидов аммиаком, первичными или вторичными аминами получают соответственно первичные, вторичные или третичные амины. Кетоны в тех же условиях образуют преимущественно вторичные амины. Лучшим катализатором в данном случае является, видимо, никель Ренея, над которым реакции можно вести

при 40—100° что позволяет достигать высоких выходов за счет снижения побочных процессов.

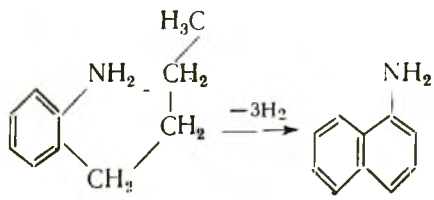
Для получения диэтиламина из уксусного альдегида смесь паров последнего с водородом и аммиаком (1 : 1) пропускают над NiCr-катализатором при 130—140° (выход 90—95%). Таким же путем из *н*-масляного альдегида получают *н*-бутиламин. При повышении температуры вместо аминов образуются нитрилы, являющиеся исходным материалом для дальнейших превращений.

По К. Лавровскому, А. Михновской и Л. Оленьченко [37] можно алкилировать ароматические амины. Над алюмосиликатным катализатором пропускают смесь анилина с *н*-бутиленом при 397° и 15 *ат*, в результате чего получается до 57% *п*-бутиланилина:

$$C_6H_5NH_2 + н\text{-}C_4H_8 \longrightarrow п\text{-}C_4H_9C_6H_4NH_2$$

Одновременно образуется и некоторое количество монобутиланилина $C_6H_5NHC_4H_9$.

Следует отметить, что в результате дегидроциклизации получается и α-нафтиламин:



6. Каталитическое алкилирование в кремнеорганической химии

Кремнеорганические соединения получили в настоящее время огромное значение для получения высокополимерных продуктов—*органополисилоксанов*. Органополисилоксаны применяют как инертные масла (с очень малым изменением индекса вязкости при нагреве), теплоносители, изоляционные материалы, термостойкие и антикоррозионные покрытия, гидрофобизаторы для самых разнообразных материалов, огнеупорные покрытия и пропитки, лаки, цементы, кремнекаучуки (силастики) и т. д.

Кремнеорганические соединения получают гидролизом различных алкил- или арилхлорсиланов типа $R_{4-n}SiCl_n$ (где $n=2$ или 3) с последующей мультиконденсацией образующихся алкилсиландиолов или триолов в линейные или сшитые полимеры. Раньше исходные алкилхлорсиланы получали из $SiCl_4$ магнийорганическим синтезом, что явилось значительным тормозом при переходе на большие производственные масштабы. Алкилхлорсиланы можно получать также непосредственно из кремния и алкилхлоридов по схеме

$$2RCl + Si \longrightarrow R_2SiCl_2$$

$$4RCl + 2Si \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow RSiCl_3 + R_3SiCl \\ \longrightarrow 2R_2SiCl_2 \end{cases}$$

но этот процесс требует высоких температур и сопряжен с образованием многочисленных побочных продуктов.

В 1945 г. Д. Херд [38] нашел, что при пропускании паров $SiCl_4$ или $R_{4-n}SiCl_n$ в смеси с алкилхлоридами через мелкодиспергированные цинк или алюминий образуется смесь различных алкилхлорсиланов в результате замены атомов Cl на R. Образование алкилхлорсиланов тем выше, чем больше содержится RCl в исходной смеси. Процесс протекает через промежуточное образование металлорганических соединений, реагирующих с кремнехлоридами. Например:

$$RCl + Zn \rightarrow RZnCl$$

$$RZnCl + SiCl_4 \rightarrow RSiCl_3 + ZnCl_2 \text{ и т. д.}$$

Эта реакция послужила стимулом для разработки каталитического процесса алкилирования кремния, который известен под названием *прямого синтеза*. Первые данные по этому вопросу опубликованы Е. Роховым [39] и Д. Хердом [38].

Прямой синтез заключается в пропускании паров алкилхлоридов через нагретую смесь или сплав кремния с медью (реже с серебром), в результате чего получается смесь алкилхлорсиланов, которую фракционируют.

Контактную массу приготовляют различными методами: сплавлением порошкообразных кремния и меди в восстановительной среде и размельчением в куски (10—15 *мм*) или пыль; прессованием порошков кремния и меди под давлением до 5000 *ат* с последующим восстановлением водородом при 1000° и выше («меднокремневая масса»); смешением порошков кремния и полухлористой меди последующим восстановлением при 300°:

$$Si + 2Cu_2Cl_2 \rightarrow SiCl_4 + 4Cu$$

Содержание меди в таких массах меняется от 2 до 45%, но чаще всего составляет 20—25%. Процесс ведут примерно при 300° причем в реакцию вступает 60—70% Si.

Механизм алкилирования кремния и образования $R_{4-n}SiCl_n$ еще недостаточно ясен, но бесспорно представляет собой свободнорадикальный цепной процесс с промежуточным образованием малостойких алкилмедных соединений. Е. Рохов [40] подробно исследовал механизм и кинетику образования метилхлорсиланов. Он считает, что медь дает нестойкую метилмедь, которая диссоциирует на метильный радикал и атом меди:

$$2CH_3Cl + 4Cu \rightarrow 2CH_3Cu + Cu_2Cl_2$$

$$CH_3Cu \rightarrow \dot{C}H_3 + Cu$$

Образующаяся Cu_2Cl_2 восстанавливается кремнием:

$$Cu_2Cl_2 + 2Si \rightarrow 2Cu + 2 \begin{array}{l} \diagdown \\ - \\ \diagup \end{array} SiCl$$

Таким образом, при этом цепном процессе атомы кремния в разных комбинациях насыщаются метильными группами и хлором, образуя метилхлорсиланы. Медь является генератором свободных метильных групп и все время регенерируется, т. е. представляет собой типичный катализатор. Состав получающегося конденсата несколько колеблется в зависимости от характера и состава применяемой меднокремневой массы и режима процесса. Например, Д. Херд и Е. Рохов в одной из своих работ [41] приводят такой состав конденсата: 42,1% диметилдихлорсилана, 36,8% метилтрихлорсилана и 11,8% метилдихлорсилана.

Благодаря побочным реакциям, конденсат получается очень сложным по составу и трудным для фракционирования, что можно иллюстрировать следующим примером (табл. 69).

ТАБЛИЦА 69

Компоненты конденсата	Формула	Температура кипения, °С	Выход, %
Трихлорсилан	$HSiCl_3$	32	3—5
Метилдихлорсилан	CH_3SiHCl_2	40,6	5
Тетрахлорсилан	$SiCl_4$	57,6	Следы
Триметилхлорсилан	$(CH_3)_3SiCl$	57,7	3—5
Метилтрихлорсилан	CH_3SiCl_3	66,1	10—40
Диметилдихлорсилан	$(CH_3)_2SiCl_2$	70,2	30—70
2-Метилпентан	$(CH_3)_2CHC_3H_7$	60,4	0,2—0,3
2-Метилгексан	$(CH_3)_2CHC_4H_9$	90,1	0,1
Хлористый этилиден	CH_3CHCl_2	57,4	Следы

Одновременно при прямом синтезе получаются водород и углерод (6—10% сажи в отработанном контакте).

Прямой синтез проводят в проточных контактных аппаратах (рис. 61); кроме того, есть указания на осуществление его с распыленной контактной массой по типу реакций «в кипящем слое» (флюид-процесс) рециклами хлористого метила и контактного порошка при 3—4 *ат* и 330—370° (рис. 62) [42].

В заводском масштабе прямым синтезом получают метил- и этилхлорсиланы. Получение фенилхлорсиланов протекает труднее. Реакция хлорбензола с меднокремневой массой идет хорошо лишь при 430° с образованием конденсата, содержащего 9—10% фенилтрихлорсилана и 20—24% дифенилдихлорсилана. Подробных литературных данных об этом важном процессе пока нет.

Прямой синтез представляет собой очень гибкий процесс, и все возможности его еще не разработаны. Разбавление реагирующей смеси азотом значительно повышает выходы диметилдихлорсилана, что очень существенно, так как последний является пока единственным источником для синтеза кремнекаучуков. Разбавление реагирующей смеси водородом приводит к повышению выхода и получению алкилгидрохлорсиланов, представляющих практический интерес. Д. Херд [43] описал метод прямого синтеза различных аллил-

хлорсиланов из хлористого аллила над меднокремневой массой. Применение высших алкилхлоридов для прямого синтеза не дает положительных результатов, так как они подвергаются крекингу.

Прямым синтезом можно получать соединения, включающие два атома кремния,—производные дисилметана $H_3SiCH_2SiH_3$ и *симм*-дисилэтана $H_3SiCH_2CH_2SiH_3$. Так, например, А. В. Топчиев,

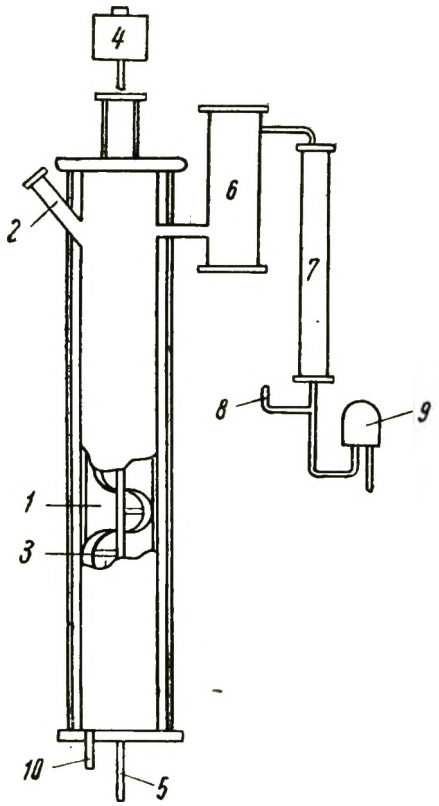


Рис. 61. Контактный аппарат для проведения прямого синтеза:

1—реактор; *2*—трубка для подачи контактной массы; *3*—ленточная мешалка; *4*—мотор; *5*—штуцер для подачи хлористого метила; *6*—фильтр; *7*—холодильник; *8*—штуцер для отвода газов; *9*—приемник; *10*—штуцер для выгрузки отработанной контактной массы.

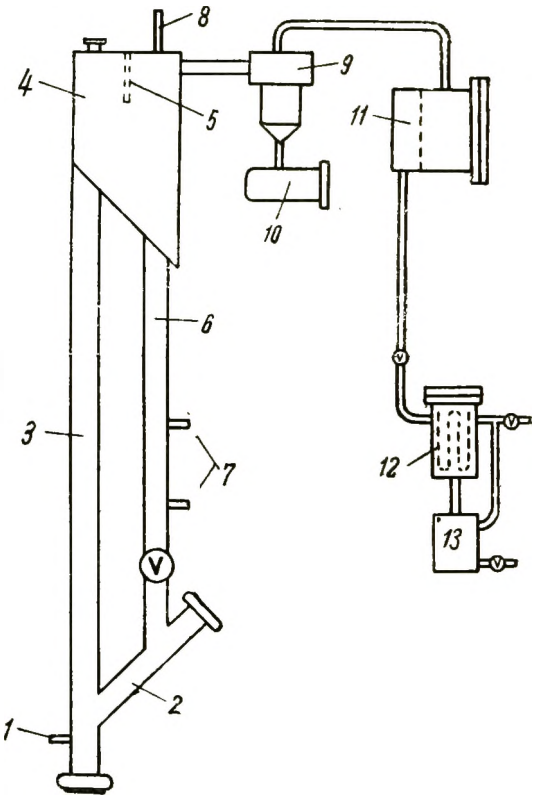


Рис. 62. Схема установки для проведения прямого синтеза метилхлорсиланов флюидным методом:

1—штуцер для подачи хлористого метила; *3*—трубка для подачи контактной массы; *3*—реактор; *4*—камера охлаждения; *5*—перегородка; *6*—трубка для возврата контактной массы; *7*—штуцеры для дополнительной подачи хлористого метила; *8*—трубка для подачи свежей контактной массы; *9*—циклон; *10*—сборник для отработанной контактной массы; *11*—фильтр; *12*—холодильник; *13*—приемник.

С. С. Наметкин и В. Н. Зеткин [44] пропусканием дихлорметана, разбавленного азотом, через 10% меднокремневый сплав при 300° получили конденсат, из которого выделили следующие соединения: $Cl_3SiCH_2SiCl_3$—гексахлордисилметан, $Cl_3SiCH_2SiHCl_2$ — пентахлордисилметан и $(Cl_2SiCH_2)_3$—циклический 1,3,5-трис-(дихлорсила)-циклогексан. Аналогично реагирует и дихлорэтан, из которого при прямом синтезе был получен в качестве главного продукта $Cl_3Si(CH_2)_2SiCl_3$—гексахлордисилэтан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Густавсон, ЖРФХО, **10**, 296, 390 (1878).
2. Ch. Friedel, J. Crafts, C. r., **100**, 692 (1885).
3. М. И. Коновалов и др., ЖРФХО, **30**, 1031 (1898).
4. В. В. Коршак и др., ДАН СССР, **56**, 169 (1947); А. Ф. Добрянский, Ю. И. Корнилова, Сб. статей по общей химии, Изд. АН. СССР, т. 1, 315 (1953).
5. И. П. Лосев и др., ЖОХ, **21**, 668 (1951).
6. К. Радзивановский, Ber., **28**, 1135 (1895).
7. Б. Н. Долгов, Н. А. Ларин, ЖОХ, **20**, 450 (1950); Б. Н. Долгов, Н. Н. Сорокина, А. С. Черкасов, ЖОХ, **21**, 509 (1951).
8. F. Birch, A. Dunstan, Ind. Eng. Chem., **31**, 884 (1939).

8а. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, 1956.

9. Сб. Катализ в органической химии, ИЛ, 1953, стр. 146.
10. Там же, стр. 147.
11. Там же, стр. 123.
12. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, 1949, стр. 371.
13. С. И. Лурье, Л. Я. Головачева, ЖОХ, **13**, 189 (1943).
14. J. Kelly, R. Lee, Ind. Eng. Chem., **47**, 757 (1955).
15. Н. Н. Лебедев, Усп. хим., **XXI**, 1455 (1952).
16. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в орган. химии, ИЛ, 1949.
17. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, ЖОХ, **20**, 226 (1950).
18. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, С. Д. Федосеев, ЖОХ, **17**, 575 (1947).
19. S. McAllister, J. Anderson и др., J. Org. Chem., **6**, 647 (1941).
20. L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1422 (1944).
21. F. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3274 (1932).
22. F. Ciapetta, Ind. Eng. Chem., **37**, 1210 (1945).
23. W. Urry, F Stacey и др., J. Am. Chem. Soc., **76**, 450 (1954).
24. Н. А. Меншуткин, ЖРФХО, **10**, 367 (1878); **14**, 292 (1882).
25. Д. П. Коновалов, ЖРФХО, **17**, 459 (1885); **19**, 616 (1887).
26. И. Л. Кондаков, ЖРФХО, **24**, 309 (1892); **25**, 439 (1893).
27. А. Д. Петров, Органический синтез, Изд. АН СССР, 1933, стр. **46**.
28. С. В. Завгородний, Усп. хим., **XVIII**, 302 (1949).
29. O. Kriewitz, Ber., **32**, 57 (1899); J. Chem. Soc., **76**, 298 (**1899**).
30. H. Prins, Proc. Acad. Sci., Amsterdam, **22**, 51 (1919), J. Chem. Soc., **118**, **42** (1920); Chem. Weekbl., **14**, 667, 932 (1917);
31. E. Ladd, ам. пат. 2517684, 1950; 2533944, 1951; 2577133 и 2560770, 1952; C. Stiteler, J. Little, ам. пат. 2517732 и англ. пат. 640479, 1950.
32. M. Kharash, W. Urry, B. Kuderna, J. Org. Chem., **14**, 248 (1949).
33. A. Stevenson, Ind. Eng. Chem., **41**, 1846 (1949).
34. V. Merz, K. Gasiorowsky, Ber., **17**, 623 (1884).
35. П. Сабатье, Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1932.
36. G. Mignonac, C. r., **169**, 239 (1919).
37. К. Лавровский, А. Михновская, Л. Оленьченко, ДАН СССР, **64**, 345 (1949).
38. D. Hurd, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1545 (1945).
39. E. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **67**, 963 (1945).
40. E. Rochow, An Introduction to the Chemistry of the Silicones, **2 изд.**, N. Y., 1951.
41. D. Hurd, E. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1057 (1945).
42. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955, стр. 255.
43. D. Hurd, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1813 (1945).
44. А. В. Топчиев и др., ДАН СССР, **82**, 327 (1952).

Глава XIII

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Успехи гетерогенного катализа позволили применить для химических процессов огромные количества газообразных парафинов, олефинов, ацетилена, окислов углерода, природных и других газов. Многие из них еще недавно применялись только в качестве светильного газа; в настоящее же время все эти газы можно рассматривать как новый вид химического сырья.

Вопросы химической переработки газов выделены в особую главу, где сжато рассматриваются:

1) использование природных газов и газов нефтепереработки;
2) синтезы на основе окислов углерода;
3) использование ацетилена.

А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Природные газы очень распространены на земной поверхности. Наиболее богаты ресурсами природных газов СССР и США. Источники природных газов имеются также и в других странах, например в Канаде, Польше, Румынии, Венгрии.

Главным компонентом природных газов является метан, количества которого колеблются в пределах 10—100%. Газы с высоким содержанием метана называют часто сухими природными газами. Примерами таких газов являются газы Дагестанской АССР (86—90% CH_4) и Ставропольского края (около 98% CH_4). Некоторые природные газы нефтяных месторождений содержат свыше 50% гомологов метана (до C_5H_{12} включительно) и называются влажными, или жирными, газами.

В табл. 70 приведены составы газов некоторых природных месторождений СССР [1].

Из таблицы видно, что газы Грозненского района являются типичными жирными газами, содержащими 40—50% гомологов метана.

Метан часто выделяется в угольных шахтах (рудничный газ, гризу), образуя взрывоопасные смеси с воздухом. В результате

Месторождения	Содержание, объемн. %							
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12} и высшие	CO_2	H_2S	N_2 и редкие газы
Азербайджанской ССР	75,5—93,3	0,6—2,7	0,4—2,9	—	—	1,6—19,5	—	—
Дагестанской АССР	85,8—89,7	1,9—3,0	0,4—0,9	0,1—0,2	—	5,2—9,1	—	2,2—2,6
Мелитопольского района	84,0—99,8	до 8,3	до 2,5		—	0,2—5,2		~ 1,8
Саратовского района	88,0—96,5	0,1—2,1	0,2—0,4	0,1—0,3	—	~ 0,1	0,02—1,1	2,3—11,7
Дашавское	94,1—96,3	0,4—1,5	0,1—0,8	0—0,3	—	~ 0,1	—	2,2—3,6
Ставропольское	97,7	—	—	—	—	0,7	—	1,6
Бугурусланское	76,8	4,4	1,7	0,8	0,6	0,2	1,0	13,5
Грозненского района	31,6—55,2	7,4—12,8	13,5—24,7	13,7—19,7	7,9—11,2		—	
Майкопского района	10,7—53,6	14,2—17,8	11,7—35,7	8,2—19,7	5,4—8,4	6,9—7,5	—	
Района Чусовских Городков	41,7	21,6	20,7	13,7	—	0,4		

анаэробного окисления клетчатки растений также образуются значительные количества метана (болотный газ). Метан содержится в значительных количествах и в различных технических газах—водяном, колошниковом, генераторном, коксовом, светильном, в газах сухой перегонки древесины, газах крекинга и т. д.

Природные газы представляют собой неисчерпаемый источник для получения различных органических соединений, причем катализ в этих процессах играет первостепенную роль. На базе природных газов и газов нефтепереработки промышленность получает топливо, растворители, хлор- и нитросоединения, каучуки, пластические массы, синтетические волокна и т. п. Некоторые природные газы содержат, кроме углеводородов, CO_2, N_2, H_2S, He. Природные газы и газы нефтепереработки, богатые CO_2, используют для получения сухого льда, богатые H_2S — для получения элементарной серы. Особое значение имеют газы, содержащие He (до 3—4%), который применяют для создания искусственной атмосферы при работах под давлением, в качестве примесей к анестезирующим веществам, для замены воздуха при электроплавке магния и т. д.

Значительные количества природного метана перерабатывают на сажу и водород, что является старейшим способом использования метана. Оказалось выгодно термически перерабатывать метан в ацетилен по реакции:

$$2CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2$$

Огромное значение имеет конверсия метана в газы, пригодные для различных синтезов: 1) прямая конверсия метана в смесь $CO + 3H_2$ пропусканием метана с водяным паром при 600—700° над никелевыми катализаторами или 2) окисление метана в смесь $CO + 2H_2$ при действии рассчитанных количеств кислорода (как при гайдрокол-процессе).

В настоящее время метан используется и в других процессах—окисление в метанол или формальдегид, ступенчатое хлорирование и т. д.

Природные газы и газы нефтепереработки содержащие гомологи метана (от C_2H_6 до C_5H_{12}), подвергают окислению для получения спиртов, альдегидов, кетонов и кислот. Некаталитической парофазной нитрацией окислами азота при 400—420° из газообразных парафинов получают смеси различных мононитропарафинов [2]. Этот процесс является, по существу, дальнейшим развитием реакции Коновалова [3].

Пентановую фракцию влажного нефтяного газа, выделенную глубоким охлаждением, применяют либо непосредственно как бензин, либо после хлорирования превращают в *пентазол* (стр. 766). В настоящее время особый интерес приобретает дегидрирование пентановой фракции для превращения в изопрен (исходное сырье для получения синтетического изопренового каучука).

Представляет интерес также превращение бутановых фракций в дивинил или высокооктановое топливо методами алкилирования

(стр. 656). Один из методов получения изооктана базируется полностью на использовании природного газа. Аналогично разрешается проблема получения других высокооктановых топлив. Этилен, необходимый для синтеза неогексана (2,2-диметилбутана), иногда получают крекингом природного пропана, а изобутан—изомеризацией *н*-бутана. Олефины, получаемые из природного газа, либо перерабатывают гидратацией в спирты, либо алкилируют с парафинами или ароматическими углеводородами.

При 250—300° над $CuSeO_3$ или $AgSeO_3$ олефины с дозированными количествами воздуха или кислорода превращаются в соответствующие непредельные альдегиды или кетоны [4]. Окислению в этих случаях подвергаются углеродные атомы, стоящие в α-положении к C=C-связи:

$$CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow{O} CH_2{=}CHCHO + H_2O$$

$$CH_2{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{O} CH_2{=}CHCOCH_3 + H_2O$$

Этот метод представляет значительный интерес для получения высокополимерных соединений из природных газов и газов нефтепереработки.

Б. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКИСЛОВ УГЛЕРОДА

Газы, содержащие окись углерода и водород, при наличии соответствующих катализаторов и условий могут быть переработаны в разнообразные органические соединения (см. схему, стр. 680).

I. СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Синтез метана

Каталитическое восстановление окиси углерода в метан было осуществлено П. Сабатье в 1902 г. с помощью никеля:

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$$

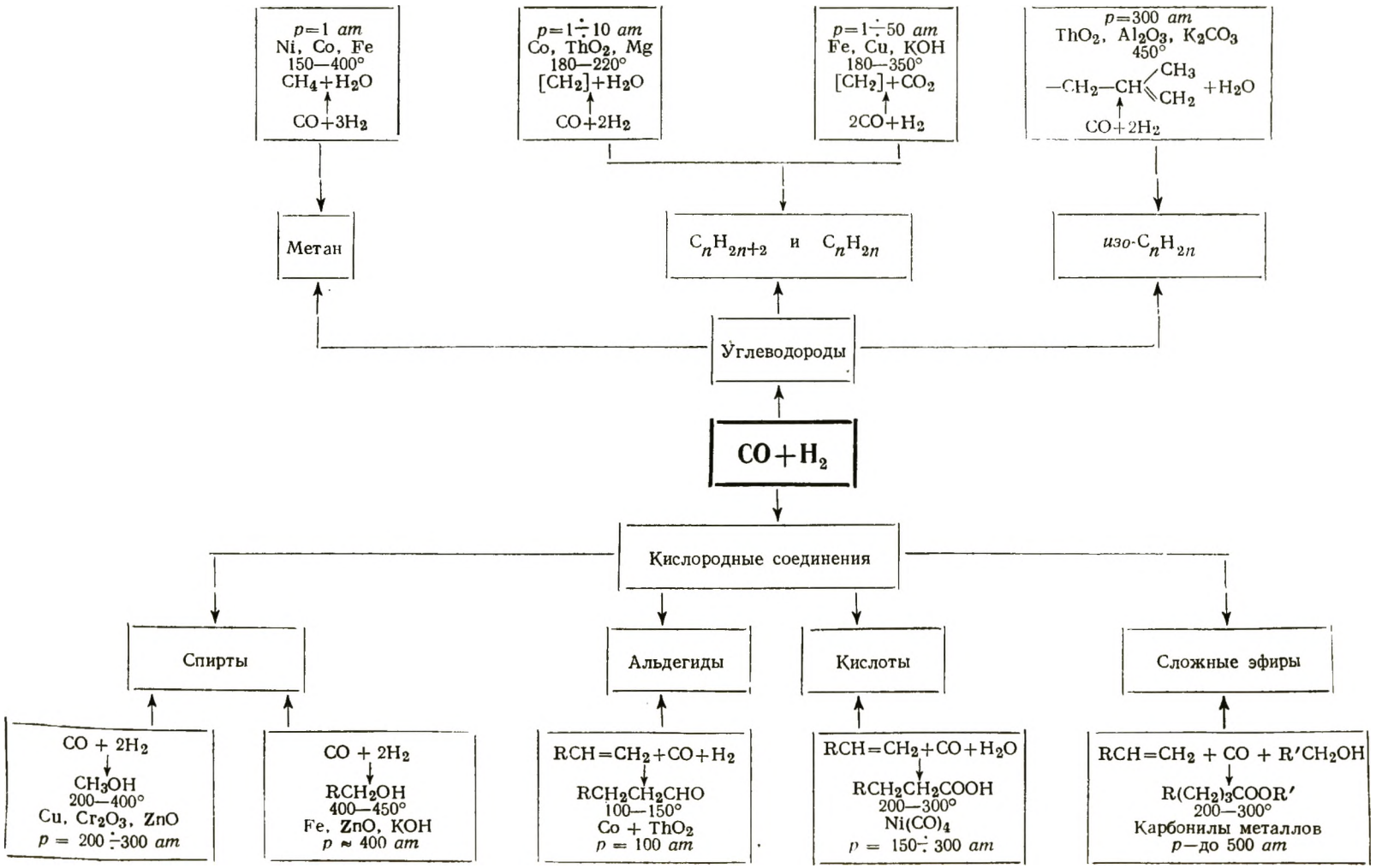
Стехиометрическая смесь газов начинает реагировать при 180°; при 250° компоненты реакционной смеси почти полностью переходят в метан. При чистых газах и отсутствии перегревов Ni-катализатор сохраняет активность достаточно долго. Повышение температуры (>250°) снижает выход метана, в конечных газах появляется двуокись углерода, а на катализаторе отлагается уголь вследствие ускорения реакции разложения окиси углерода:

$$2CO \rightarrow C + CO_2$$

Таким же путем над Ni-катализатором при 300—350° можно восстановить в метан и окись углерода:

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

СХЕМА СИНТЕЗОВ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА



Никель для этих реакций является наиболее подходящим катализатором. Кобальт менее активен и требует нагрева до 370—400° Были испробованы и другие катализаторы, которые по активности располагаются следующим образом:

$$Ru > Ir > Rh > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Mo > Pd > Ag$$

Максимально активен Ru-катализатор с добавкой 15% Al_2O_3, отличающийся высоким постоянством и малой чувствительностью к контактным ядам; синтез метана идет очень гладко даже на неочищенном газе, и активность Ru-катализатора начинает снижаться лишь через много часов. Вода, образующаяся при синтезе метана над этим катализатором, всегда содержит заметные количества аммиака (Ru—хороший катализатор для синтеза аммиака, который в данном случае образуется за счет азота, содержащегося в исходном газе). Высокой активностью отличается никель с добавкой 15% Al_2O_3, которая повышает скорость реакции в 14,5 раз. Синтез метана, как реакцию, связанную с уменьшением объема, можно ускорить применением высоких давлений.

Механизм синтеза метана изучался многими исследователями. Оригинальную схему процесса разработали Г и Т Бар (1931 г.), которые нашли, что на Ni-катализаторе реакция идет через промежуточное образование карбида никеля:

$$2Ni + CO \rightarrow NiC + NiO$$
$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$$
$$NiC + H_2 \rightarrow Ni + CH_2$$
$$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_4$$

Эта схема очень близка к механизму синтеза более сложных углеводородов из водяного газа (стр. 702).

Из газов, содержащих окись или двуокись углерода, метан можно получать бактериальным путем—пропусканием этих газов через водную суспензию водопроводного ила, где имеются метанообразующие бактерии *Plocamobacteria* [4а].

Легкость превращения ядовитой окиси углерода или негорючей двуокиси углерода в безвредный и высококалорийный метан в свое время вызвала значительный интерес и как возможность «обезвреживания» светильного или водяного газа. Так, например, для обеспечения населения безвредным бытовым газом был разработан следующий метод (*седфорд-процесс*). Водяной газ, обогащенный водородом в результате выделения части окиси углерода методом глубокого охлаждения и имевший средний состав 17% CO, 79% H_2, 4% N_2, пропускали через Ni+15% Al_2O_3-катализатор при 250° В результате получался газ состава 28—32% CH_4, 61—65% H_2, 2—7% N_2 с теплотворной способностью 4200—4700 *кал/м*^{3}. Процесс этот оказался связанным с рядом технических трудностей и поэтому не получил дальнейшего развития.

2. Синтез жидкого топлива (синтина)

Синтез метана навел исследователей на мысль о возможности получения таким же путем и его гомологов. Вначале работы в этом направлении были неудачны, хотя косвенные данные указывали на возможность такого процесса: на длительно работавших при синтезе метана катализаторах накапливались углеводородные масла, снижавшие их активность.

Возможность синтеза углеводородов из водяного газа впервые была доказана Е. И. Орловым [5], который в 1908 г. нашел, что из окиси углерода и водорода над Ni+Pd на коксе при 100° образуются небольшие количества этилена. Позднее работа Е. И. Орлова была повторена Г Фостером [6], который подтвердил его данные, показав, что при этой реакции образуются гомологи этилена.

В 1913 г. было показано, что из $CO+H_2$ в присутствии различных катализаторов под давлением образуются олефиновые и парафиновые углеводороды. Практически синтез углеводородов на базе окиси углерода и водорода был осуществлен в 1926 г. В этом году Ф Фишер и Г Тропш опубликовали результаты своих исследований [7] по синтезу углеводородов над $Fe_2O_3 \cdot ZnO$- и $CoO \cdot Cr_2O_3$-катализаторами при нормальном давлении и 250°, получив суммарно до 100 *мл/м*^{3} газообразных, жидких и твердых углеводородов за пропуск.

Полученный продукт был назван *когазином* (от Kohle—Gas—Benzin). Так возник синтез углеводородов из водяного газа—одно из замечательных достижений гетерогенного катализа. Работы Ф Фишера и Г Тропша явились стимулом для многочисленных исследований в этой области. В дальнейшем синтез углеводородов получил заводское оформление. В СССР проблеме синтеза углеводородов из водяного газа также было уделено много внимания. Этими вопросами занимались Н. Д. Зелинский и Я. Т Эйдус, И. Б. Раппопорт, Б. Н. Долгов с сотрудниками и др.

Катализаторы для синтеза. Было установлено, что для синтеза углеводородов из водяного газа пригодны в качестве катализаторов лишь элементы подгруппы железа—никель, кобальт и железо—в диспергированной форме с добавками активаторов, нанесенные на пористые носители.

Несколько позже Г Пихлером были открыты каталитические свойства рутения.

Различными авторами исследовано большое количество самых разнообразных катализаторов на базе никеля, кобальта и др. [8—11] (табл. 71).

Из таблицы видно, что металлические никель и кобальт без добавок мало активны. Добавки активаторов, стабилизаторов и осаждение на носители позволяют получать активные катализаторы для синтеза углеводородов. На этой базе разработаны современные очень активные катализаторы, содержащие в основе никель или

ТАБЛИЦА 71

Катализатор	Способ получения	Температура опыта, °С	Жидкие продукты, *мл/м³ газа*
Ni	Обжиг нитрата	200	0
Ni	Осаждение с содой	200	4
Co	Обжиг нитрата	210	44
Co	Осаждение с поташом	210	47,5
Co + 18% ThO_2	Осаждение на кизельгуре	195	142
Co + 15% Mn	То же	200	144,5
Co + 15% Mn + 5%Cu	»	205	118
Ni + 18% ThO_2	»	175	113
Ni + 15% Al_2O_3	»	220	100
Ni + 15% Al_2O_3 + 18% ThO_2	»	185	17
Ni + 10% Al_2O_3	»	190	130
Fe — Co — Cu	Совместное осаждение	290	63
Co — Cu — Mn	То же	265	92
Co — Cr — U	»	235	121,5
Co — Cr — Th — U	»	210	141
Ni — Co — Si	Выщелачивание	170	160
Ni — Al (1:1)	То же	195	75
Ni — Al (1:1) + 10% Cu	»	205	0
Co — Al (1:1)	»	205	43
Ni — Si (1:1)	»	205	54
Co — Si (1:1)	»	200	90

кобальт (катализаторы на железной основе считались сначала очень мало активными и мало стойкими).

Из никелевых катализаторов лучшим оказался «нормальный Ni-контакт» состава (Ni + 18%Mn + 10%Al_2O_3)/кизельгур.

Активность катализатора зависит не только от его состава, но также от метода получения и восстановления.

Катализаторы приготовляют либо обжигом солей, либо совместным осаждением из раствора с помощью соды или поташа на какой-либо пористый носитель—кизельгур, каолин и т. д. Осажденные катализаторы подвергают отмывке от щелочи с таким расчетом, чтобы небольшое количество ее (не больше 0,5%) осталось, так как она действует активирующе. Восстановление промытых и сформированных Ni- и Co-катализаторов проводится обычно водородом с примесью аммиака, так как присутствие последнего ускоряет процесс и дает более активные и стабильные контакты. Так, например, нормальный Ni-катализатор, восстановленный в течение 4 час. при 450° без аммиака, давал 138 *мл/м³* и через 619 час. дезактивировался на 22%; тот же катализатор, восстановленный в аналогичных условиях смесью водорода и аммиака, давал 150 *мл/м³* и через 619 час. дезактивировался лишь на 8,5%.

Так называемые скелетные катализаторы (стр. 57), получаемые сплавлением Ni с Si, Co с Si или Ni с Co и Si, после выщелачивания натриевой щелочью и промывки водой восстановления не требуют. Наиболее активный из этой серии NiCoSi-катализатор

(1 : 1 : 2) образует до 160 *мл* углеводородов на 1 $м^3$ газа за пропуск. Однако на практике эти катализаторы себя не оправдали.

Многие катализаторы, содержащие никель и кобальт, после восстановления не сразу становятся активными. При снижении температуры после восстановления до 180—190° т. е. до оптимальной температуры синтеза, эти катализаторы не дают высших углеводородов, а лишь CH_4 CO_2 и H_2O. Для возбуждения активности необходимо снизить температуру до 150° не прерывая тока реакционного газа, выдержать 1—3 часа, а затем постепенно поднять до 180° Только после такой обработки катализатора начинают образовываться углеводороды. Причина этого явления будет указана ниже (стр. 704).

Несмотря на большую дефицитность и высокую стоимость кобальта, германские заводы применяли и кобальтовые катализаторы. Заводские синтезы проводились как над стандартным катализатором ($Co+ThO_2$ на кизельгуре—100 : 18 : 100), так и над измененным ($Co+ThO_2+MgO$ на кизельгуре—100 : 5 : 8 : 200). Последний отличался высокой стабильностью в течение 8 месяцев непрерывной работы. Выход над такими катализаторами достигал 180 *г* углеводородов на 1 $м^3$ газа, т. е. 90% от теоретического.

Особый интерес представляют железные катализаторы, так как они весьма доступны и при дезактивации их даже не регенерируют, а просто заменяют новыми порциями. Такие катализаторы дают продукты с высоким содержанием олефинов (до 80%).

Показано, что железные катализаторы позволяют проводить синтезы под давлением с объемными скоростями до 1000 и более, т. е. в несколько десятков раз бо́льшими, чем в случае никелевых или кобальтовых катализаторов. Несмотря на то, что вначале катализаторы на железной основе не оправдали себя, внимание к ним не ослабевало и в настоящее время они полностью вытеснили более дорогие никелевые и кобальтовые катализаторы.

Железные катализаторы получают в разнообразных условиях. Очень активные катализаторы образуются, например, нагреванием железного порошка, полученного разложением пентакарбонилжелеза с добавкой 1—1,5% $NaBO_2$, в токе водорода при 850° Этот катализатор при 330° и 15 *ат* на смеси $CO : H_2=1 : 1,2$ дает 130 *г* жидких и твердых углеводородов на 1 $м^3$ газа. Предварительная обработка синтгазом (газовая смесь, идущая на синтез) повышает активность и длительность работы катализаторов. Для гайдрокол-процесса (стр. 698) катализаторы приготовляют из дешевых природных железных руд с присадками щелочей. Достаточно активны для синтеза углеводородов и железные катализаторы типа аммиачных.

Хорошие результаты дает также применение нитридов железа (Fe_2N, Fe_3N, Fe_4N), существующих в различных фазовых состояниях. Такие катализаторы при синтезах из окиси углерода и водорода при 20—25 *ат* и 250—260° образуют смеси углеводородов и кислородсодержащих органических соединений (примерно 60 и 40% соответственно). Нитридные катализаторы особо пригодны в мелкодис-

персном или взвешенном в масле состоянии и несомненно найдут широкое применение [12].

Характер конденсата, получаемого в присутствии железных катализаторов, часто зависит от щелочных добавок, увеличение содержания которых повышает выход спиртов и непредельных углеводородов:

	Выход спирта ROH, %	Выход олефинов C_nH_{2n}, %
Катализатор с 5% K_2CO_3	6	73
» 10% K_2CO_3	11	80
» 13% K_2CO_3	14	76

Для синтеза углеводородов при 300 *ат* и больших (выше 1000) объемных скоростях очень хорошие результаты дает оплавленный железный катализатор с 1% буры.

Условия синтеза. Синтез углеводородов из водяного газа принципиально исключительно прост, но для успешного проведения его необходимо учитывать ряд факторов, от изменения которых зависят выход и характер получающихся продуктов.

Синтезы над никелевыми или кобальтовыми катализаторами проводятся на смеси $CO : H_2 = 1 : 2{,}2$. Процесс идет по схеме:

$$CO + 2H_2 \rightarrow [CH_2] + H_2O$$

Для железных катализаторов требуются обратные по составу смеси $CO : H_2 = 2 : 1$ или $1 : 1$. При этом процесс протекает по другой схеме:

$$2CO + H_2 \rightarrow [CH_2] + CO_2$$

Колебания в соотношении компонентов сказываются на характере конечных продуктов. Повышение содержания H_2 в смеси увеличивает выход парафиновых углеводородов, способствует метанированию и образованию более летучих углеводородов. При избытке CO наблюдаются обратные явления: повышение процента выхода олефинов, углубление процесса с образованием более тяжелых продуктов. Обычно допускаются лишь небольшие колебания в стехиометрических смесях (±10%). Так как катализаторы чувствительны к отравлению сернистыми соединениями, имеющимися в технических газах, последние подвергают сероочистке до стандартной нормы 0,1—0,2 *г* на 100 $м^3$ газа. Количество инертных примесей (CO_2, CH_4, N_2), действующих разбавляюще и понижающих парциальное давление CO и H_2, не должно превышать 10—15%, так как в противном случае выходы линейно падают. В результате синтеза углеводородов конечный газ всегда обогащается инертными примесями; поэтому синтез проводят без циркуляции, хотя для лучшего использования газовой смеси применяют двух- и трехступенчатый процесс.

Решающим фактором является в данном случае температура. Каждый катализатор работает при свойственной ему оптимальной температуре, которая тем ниже, чем активнее катализатор. Над никелевыми и кобальтовыми катализаторами синтезы проводят при 170—200° Всякое увеличение температуры выше оптимальной (для данного промежутка времени) связано со снижением выхода и с необратимой дезактивацией катализатора.

Процесс синтеза углеводородов сильно экзотермичен, так как теплота образования парафинов возрастает с увеличением их молекулярного веса. Для правильного осуществления синтеза необходим быстрый и совершенный отвод тепла реакции из каждой точки катализатора, что являлось очень трудной задачей при проектировании заводских реакторов.

Большую роль играют также объемная скорость процесса и сопряженная с нею величина времени контакта. С повышением объемной скорости и, следовательно, с уменьшением времени контакта выходы и процент контракции (уменьшение объема газа) снижаются (поэтому чаще всего применяют небольшие объемные скорости порядка 80—120).

Данные о влиянии различных факторов на синтез углеводородов приведены в табл. 72.

ТАБЛИЦА 72

Фактор	Влияние на синтез углеводородов
Повышение содержания CO в газе	Снижение выхода углеводородов, замедление скорости реакции, повышение выхода олефинов
Повышение содержания H_2 в газе	Снижение выхода углеводородов, ускорение реакции, повышение выхода метана и парафинов
Повышение температуры	Ускорение реакции, повышение выхода метана
Повышение объемной скорости	Снижение выхода углеводородов, повышение летучести продуктов
Увеличение содержания инертных примесей	До 15% особого эффекта нет; выше 15% — линейное снижение выхода, повышение летучести продуктов
Продолжительность работы катализатора	Утомление, снижение общего выхода углеводородов (более быстро — для когазина II, медленнее — для когазина I), накопление парафина на контакте
Природа катализатора	По ряду Fe, Co, Ni соответственно повышение выхода парафинов, снижение октанового числа
Плохой теплоотвод	Сильное метанообразование, сильный разогрев катализатора, снижение выхода углеводородов до нуля; сажеобразование по реакции $2CO \rightarrow CO_2 + C$

Влияние давления. Можно было ожидать, что повышение давления будет способствовать образованию углеводородов, так как процесс идет с уменьшением объема. Однако уже первоначальные работы показали обратное: повышение давления способствует образованию кислородсодержащих соединений. При 7—10 *ат* над FeCu катализатором (4 : 1) была получена смесь синтола (стр. 708) и углеводородов в различных соотношениях. Синтезы с Ni-катализаторами привели к неожиданным результатам: при 150 *ат* выходы упали до нуля, так как никель из катализатора превратился в $Ni(CO)_4$. Однако было найдено, что Co-катализаторы ведут себя иначе. Катализатор Co+18% ThO_2 на кизельгуре работал под давлением лучше: при 1 *ат* выход продуктов составлял 117 *мл/м*³ газа, при 15 *ат*—150 *мл/м*³ газа; при 150 *ат* получался только синтол.

Повышение давления увеличивает общий выход и стабилизирует катализатор: так, при нормальном давлении над Co+ThO_2-катализатором выходы через месяц снизились со 130 до 100 *г/м*³, а при 10—15 *ат* составили около 115—120 *г/м*³.

Изменяя давление, можно получать различные по характеру продукты: при 1,5 *ат* образуется исключительно бензин, при 5 *ат*—маслообразные продукты, при 15 *ат*—твердый парафин. Так возник процесс, известный под названием *синтез при средних давлениях*: в заводском масштабе при трехступенчатом методе над Co-катализаторами можно получать до 180 *г* продуктов на 1 *м*³ газа.

Над специальными катализаторами синтезы углеводородов можно проводить и при очень высоких давлениях. Так, например, над Ru-катализатором можно получать твердые парафины с молекулярным весом до 23 000 и т. пл. до 133° (стр. 692). Такие парафины либо применяют как очень хороший изолирующий материал, либо путем окислительного крекинга превращают в твердые жирные карбоновые кислоты для мыл. Так называемый изосинтез (стр. 694) проводят при 450° и 300 *ат*. Некоторые Fe-катализаторы также работают при 100—300 *ат*.

Продукты синтеза. В результате синтеза из водяного газа получаются газообразные, жидкие (синтин) и твердые углеводороды, а также вода (при Ni- или Co-катализаторах) или двуокись углерода (при Fe-катализаторах). Продукты синтеза состоят из предельных углеводородов с различным содержанием олефинов, что зависит от катализатора и режима процесса. Ni-катализаторы, как наиболее гидрирующие, образуют конденсаты с 10—15% олефинов, Co-катализаторы—с 30—40% олефинов, Fe-катализаторы—с 60—80% олефинов.

В результате синтеза получают следующие технические продукты: газообразные углеводороды (газоль), бензин (когазин I), масло (когазин II) и парафин.

Газоль (не путать с газойлем) представляет смесь газообразных парафинов и олефинов (до 50%) и образуется с выходом 5—12%. В среднем он обладает теплотворной способностью до 23 000 *кал/м*³,

поэтому его применяют в сжатом виде как топливо для грузовых машин. Непредельные компоненты гидратируют в спирты или применяют для получения высокооктанового топлива, дивинила и т. д.

Бензин (*когазин I*) представляет собой бесцветную прозрачную жидкость приятного запаха, выкипающую полностью до 150—200°; он содержит переменные количества олефинов и является моторным топливом. Низкое октановое число такого бензина (40—45 в случае Ni-катализаторов, 60—62 в случае Co-катализаторов) обусловлено тем, что компоненты его (до нонанов включительно) имеют нормальное строение. Углеводородов изостроения в нем очень мало. Добавки ТЭС доводят октановое число бензина до 80 и выше. Бензины, полученные на новых Fe-катализаторах (стр. 684), имеют октановое число 88—90.

Масло (*когазин II*) представляет собой бесцветный прозрачный продукт, содержащий 5—30% олефинов, выкипающий в интервале 180—340° и на 30—40% состоящий из парафинов от *н*-$C_{10}H_{22}$ до *н*-$C_{18}H_{38}$. Когазин II применяют как хорошее дизельное топливо.

Парафин представляет собой застывающий остаток от перегонки когазина II с температурой плавления после перекристаллизации 50—60° Более высокомолекулярные парафины (твердые) экстрагируют из длительно работавших катализаторов.

В табл. 73 показано образование парафина на трех катализаторах.

ТАБЛИЦА 73

Катализатор	Продолжительность работы, часы	Бензин + масло, *г*	Твердый парафин, экстрагированный из катализатора, *г*	Выход парафина, вес. % от суммы бензин и масла
Co + 18% ThO_2	1600	540	11,6	2,1
CoNi + 18% ThO_2	590	122	10,2	8,3
Ni + 18% ThO_2	166	57,2	8,8	15,3

Твердые парафины похожи на церезин и имеют т. пл. 78—85 Подбором растворителей можно из парафина выделить фракции с т. пл. 90—110° и выше. Так, были выделены парафины с т. пл. 130 и молекулярным весом до 8500 (до 600 углеродных атомов в цепи) и с т. пл. до 150° и молекулярным весом до 23 000 (до 1640 углеродных атомов). Такие парафины в природе не встречаются.

В реакционной воде, составляющей почти 50% от жидких углеводородов, содержится 1,5—2% кислородсодержащих соединений: спирты, альдегиды и кетоны, а также жирные карбоновые кислоты (от уксусной до ундециловой).

Теоретически из чистой смеси $CO+2H_2$ (безбалластный газ) можно получить 208 *г* углеводородов на 1 $м^3$ газа, а из газа с 15% балласта (CO_2, CH_4, N_2)—177 $г/м^3$ Практически достигнутый выход для Co- или Fe-катализаторов в случае чистого газа составляет

170—180 *г/м*³ т. е. до 90% от теоретического. Соотношение продуктов синтеза колеблется в широких пределах для различных катализаторов. В качестве примера можно привести средний выход продуктов, который, по литературным данным, удавалось получать над стандартным Со-катализатором (табл. 74).

Как уже было отмечено, продукты синтеза обладают низким октановым числом. Повысить качество бензина можно, например, следующими методами: 1) смешением с бензолом или с абсолютным спиртом, что дает мототопливо с октановым числом до 77; 2) добавлением ТЭС, что повышает октановое число до 80; 3) дегидроциклизацией над Со-катализаторами и т. д. Для повышения выхода бензина часть масла (когазина II) подвергают крекингу, что дает бензины с октановым числом 66—70. Значительным дефектом данного процесса является отсутствие продуктов типа смазочных масел. Были, однако, разработаны методы синтеза смазочных масел когазина II, который для этого сперва хлорируют, а затем конденсируют с ароматическими углеводородами в присутствии $AlCl_3$. Такие синтетические смазочные масла отличаются хорошим качеством.

ТАБЛИЦА 74

Продукт	Синтез при 1 *ат*, %	Синтез при 15 *ат*, %
Газоль	13	7
Бензин	52	38
Масло	26	30
Парафин	9	25

В настоящее время применением Fe-катализаторов удается получать бензины, имеющие октановые числа 80 и выше.

При синтезах под давлением (стр. 695, 708, 715) обычно получаются конденсаты, состоящие из углеводородов и кислородсодержащих органических соединений с преобладанием спиртов нормального или изостроения. Так, например, при синтезах над нитридными железными катализаторами получаемый конденсат состоит на 60% из различных органических кислородных производных; из них 34% приходится на нормальные первичные спирты, среди которых превалирует этанол.

На рис. 63 приведены типичные выходы парафинов и олефинов, получаемые над Со-катализатором на кизельгуре при нормальном давлении и под давлением 7 *ат*. На рис. 64 для сравнения приведены выходы углеводородов и кислородных соединений над одним из железосодержащих катализаторов ($Fe+Cu+K_2SiO_3$—10 : 10 : 3). См. также рис. 70 (изосинтез) и рис. 71 (синол-процесс).

3. Техническое развитие процесса синтеза углеводородов

Самым трудным при разработке процесса синтеза углеводородов в большом производственном масштабе была конструкция реакторов. Синтез идет при температуре 180—190° и теплота реакции легко мо-

жет перегреть контактную массу на несколько сот градусов (тем более, что наносные катализаторы очень мало теплопроводны). Поэтому основным условием нормальной работы реактора является возможность быстрого отвода тепла с любой точки катализатора. После испытания нескольких десятков реакторов были разработаны рациональные конструкции их.

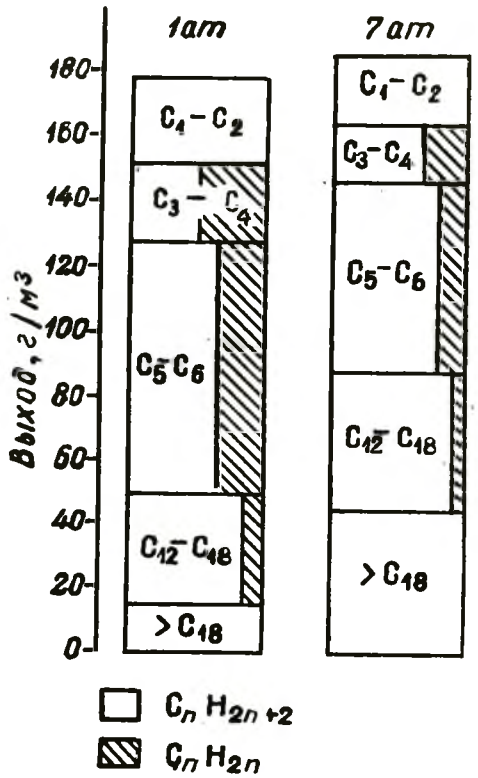


Рис. 63. Выходы углеводородов над Со-катализатором при различных давлениях.

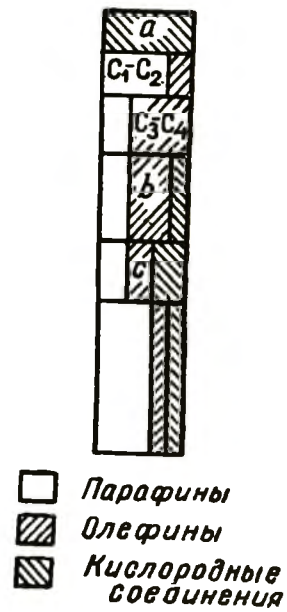


Рис. 64. Продукты синтеза над Fe-катализатором:
a—спирты; *b*—бензин; *c*—дизельное масло.

Принцип работы реактора заключается в том, что катализатор распределяется тонкими слоями (не более 20 *мм*), через которые проходит система труб с циркулирующей водой, нагретой до температуры синтеза (180—190° под давлением 16—18 *ат*) и поглощающей избыточное тепло реакции. На рис. 65 и 66 изображены схематически реакторы нормального и среднего давления. Такие реакторы представляют собой прямоугольные ящики (5,7×2,6×1,7 *м*), расположенные батарейно. Между пластинами реактора загружают 1—2 *т* катализатора.

Схема одноступенчатого синтеза бензина из окиси углерода и водорода показана на рис. 67

После сероочистки газ поступает в реакторы, где проходит синтез в надлежащих условиях. Газ, выходящий из реактора, подвер-

гается водяному охлаждению; образующийся при этом масляный конденсат представляет собой когазин II. Более легколетучие компоненты, увлекаемые газом, адсорбируются в угольных адсорберах. При обработке угля паром (при 150°) адсорбированные углеводороды

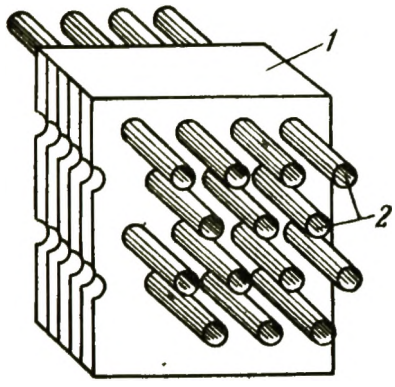


Рис. 65. Реактор нормального давления:
1—катализатор; *2*—охлаждающие трубы.

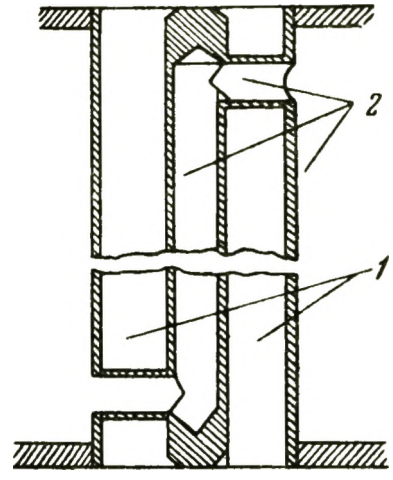


Рис. 66. Реактор среднего давления:
1—катализатор; *2*—хл доагент.

десорбируются. Продукт, конденсирующийся в холодильниках, представляет собой бензин или когазин I, а не конденсирующий и собираемый в газгольдерах—газоль.

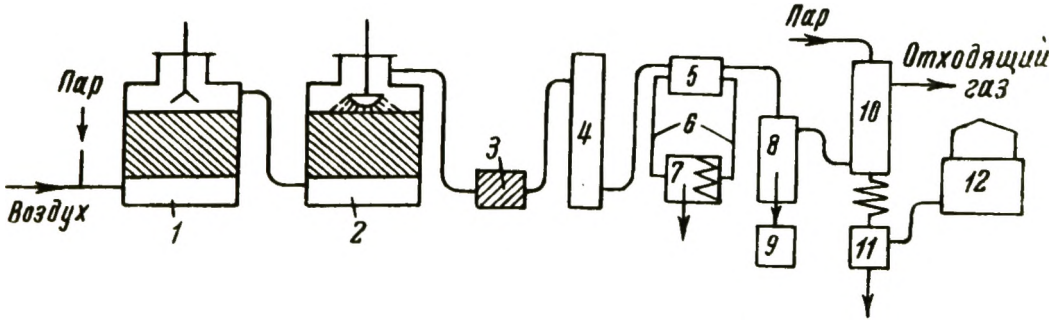


Рис. 67. Схема одноступенчатого синтеза бензина из окиси углерода и водорода:
1—газогенератор; *2*—скруббер; *3*—очистка от H_2S; *4*—контактная очистка; *5*—реактор; *6*—цикл теплоносителя; *7*—паровой теплообменник; *8*—холодильник; *9*—приемник когазина II; *10*—угольный адсорбер; *11*—приемник когазина I; *12*—газгольдер для газоля.

Катализаторы, применяемые в производственных условиях, могут работать без регенерации несколько месяцев, но для удаления парафина необходимо проводить периодические продувки водородом.

Остаточный газ, обогащенный CH_4, CO_2 и N_2, сохраняет соотношение $CO : H_2$ почти неизменным; поэтому для повышения выходов синтез проводят двух- и трехступенчатым способом, т. е. после отделения продуктов пропускают газ через 2-ю, а затем через 3-ю серию реакторов. При среднем давлении и трехступенчатом способе проведения синтезов можно достичь выхода до 180 *г* на 1 *м*³ газа.

Синтезы с циркуляцией газа были осуществлены для Со-катализаторов на смеси $CO : H_2 = 1{,}25 : 1$ при 200—225° 15 *ат* и больших объемных скоростях. Полученные продукты были очень богаты олефинами:

	Парафины + + олефины, %	Из них олефинов, %
Углеводороды $C_3 — C_4$	8	60 — 65
Бензин	30	60 — 65
Масло	28	40 — 65
Парафин	34	Следы

Другой синтез с циркуляцией был разработан для катализатора из железа с 1% буры при 300—325°, 30 *ат* и времени контакта 0,5—1 сек. В этих условиях получалось 30% газообразных углеводородов, 62% бензина и дизельного масла, 1% парафина и 7% спиртов.

Осуществление отвода избыточного тепла реакции из зоны катализатора представило большие конструктивные затруднения при переходе от лабораторных трубок к аппаратуре больших размеров. В настоящее время отвод тепла достигается проще всего с помощью циркуляции нагретой до определенной температуры воды под давлением. Вода является в этом случае и нагревателем, и регулятором температуры реакции, и хладоагентом.

Принципиальная схема циркуляции воды в реакторах по И. Б. Раппопорту показана на рис. 68.

Из этой схемы видно, что вода проходит по ряду вертикальных и горизонтальных труб, соединенных коллекторами. Температура воды, т. е. давление водяного пара, регулируется манометрически— таким путем достигается контроль температуры в радиусе 10 *мм* катализатора [9].

4. Различные направления синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода

Быстрое развитие синтеза углеводородов по Ф. Фишеру и Г Тропшу позволило создать различные варианты процесса (многоступенчатый синтез, синтезы под давлением с циркуляцией, синтезы с катализаторами, взвешенными в инертном масле, и т. д.) и разработать ряд принципиально важных новых направлений.

Синтез твердых парафинов под давлением (синтез Пихлера). Для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода очень активным оказался металлический рутений, отличающийся высокой стабильностью и не требующий ни активаторов, ни носителей. Катализатор приготовляют смешением порошкообразного рутения

с едким кали и нитратом калия. Полученный рутенат калия растворяют в воде и переводят в двуокись рутения восстановлением (метанолом), после чего высушивают ее при 110°. В случае нормального давления катализатор неактивен, и процесс начинается лишь при 100 *ат* и выше. Так, при 100 *ат* и 180—190° образуется до 190 *г/м*³ углеводородов (т. е. 92% от теоретического количества), из которых более 100 *г* твердых парафинов с т. пл. 130—132° и молекулярным весом до 9000 (до 600 углеродных атомов в нормальных или малоразветвленных цепях). Повышение давления способствует образова-

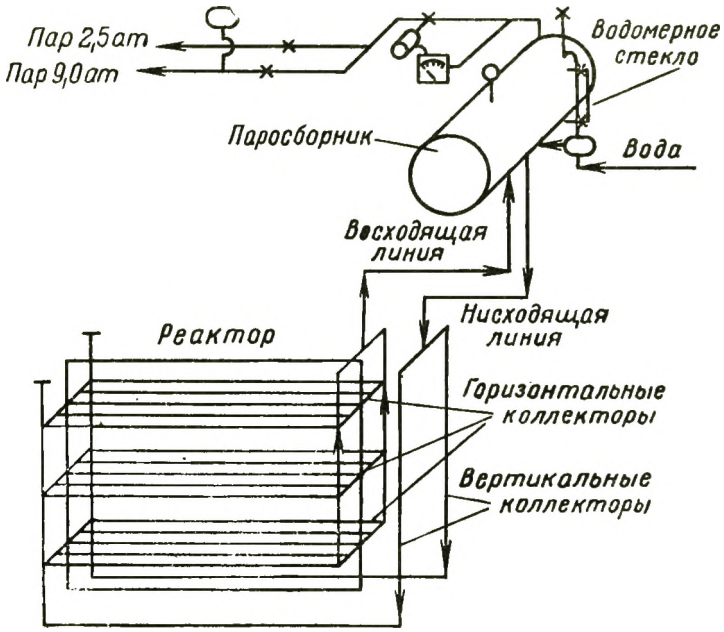


Рис. 68. Схема циркуляции воды в реакторах, работающих при нормальном давлении.

нию высокомолекулярных парафинов. При 140° и 1000 *ат* образуются парафины с т. пл. 132—133° и молекулярным весом, доходящим до 23 000 (до 1600 углеродных атомов). Такие парафины являются превосходными электроизоляторами с очень высокой диэлектрической постоянной и обладают большой вязкостью и при температурах выше точки плавления (до 35 000 сантистоксов при 150°).

На рис. 69 показаны величины конверсии CO при синтезе Пихлера [13] в зависимости от температуры и давления. При температурах 120—180° увеличивается количество высокоплавких углеводородов, при температурах 180—240°—низкоплавких.

В табл. 75 приведены выходы углеводородов над Ru-катализатором при 180° и различных давлениях.

За 8 месяцев непрерывной работы катализатор не снизил активности, однако следы сернистых соединений в газе могут дезактивировать его очень быстро.

ТАБЛИЦА 75

Давление, *ат*	Конверсия CO, %	Процент CO, превращенной в		
		твердые углеводороды	жидкие углеводороды	газообразные углеводороды
1	0	—	—	—
50	48	46	33	21
100	68	55	31	16
1000	92	59	26	15

Для синтезов из окиси углерода и водорода под высокими давлениями были испытаны и другие металлы платиновой группы, но все они оказались менее пригодными, чем рутений. Родий дает заметное количество жидких и твердых продуктов, но гораздо меньшее, чем рутений; среди продуктов реакции много кислородсодержащих соединений. Осмий активен лишь выше 220° но образует много газообразных продуктов. Платина, палладий и иридий мало активны.

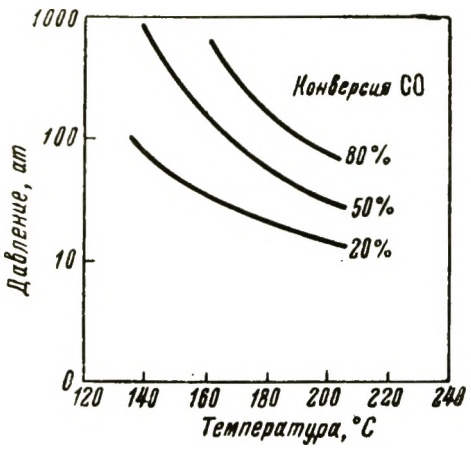


Рис. 69. Зависимость величины конверсии CO от температуры и давления при синтезе Пихлера.

В патентной литературе [14] имеется описание синтеза высокомолекулярного полиэтилена из окиси углерода и водорода в присутствии кислот и солей рутения (вариант синтеза Пихлера) при 180—225° и 200—800 *ат*. Продукт имеет т. пл. 130—132° почти не растягивается и хрупок, чем невыгодно отличается от промышленного полиэтилена, получаемого полимеризацией этилена при высоком или низком давлении.

Изосинтез. Получаемые над Ni- или Co-катализаторами бензины обладают невысокими октановыми числами, что заставляет подвергать их дополнительным обработкам (крекинг, риформинг ароматизация и т. д.). К концу второй мировой войны в Германии был разработан новый процесс изосинтеза [15], с помощью которого в жестких условиях получаются низкомолекулярные изопарафины. Процесс проводят над катализаторами из ThO_2 или Al_2O_3 (иногда с добавками 1,0—1,5% K_2CO_3) при 450°, 300—1000 *ат* и объемной скорости 500—1000. В результате получается 120—130 *г/м*³ газообразных углеводородов среднего состава:

C_3	15,4—16,6%
C_4	38,5—67,5% (до 90% изобутана)
C_5	23,0—50,0% (до 97% изопентана)
C_6, C_7	Небольшое количество

В табл. 76 приведены результаты изосинтеза над ThO_2-катализатором при 450° и различных давлениях.

ТАБЛИЦА 76

Давление, *ат*	Общий выход, *г/м*³	Продукты реакции, вес. %				
		газообразные				жидкие
		$C_1 - C_2$	*н*-$C_3 - C_4$	*изо*-C_4	$CH_3—O—CH_3$	
1	следы	—	—	—	—	—
30	30,1	13,3	16,9	17,3	0	52,5
150	79,2	12,9	10,4	20,7	0	56,0
300	109,1	10,5	12,4	20,6	—	56,5
600	153,7	18,2	14,7	29,3	3,3	34,5
1000	200,7	33,5	6,0	16,5	24,5	19,5

Из таблицы видно, что оптимальное давление составляет 600 *ат*. При дальнейшем повышении давления выходы углеводородов падают из-за образования значительных количеств эфира.

Некоторое снижение давления и температуры приводит к образованию спиртов. Так, при 345—400° и 300 *ат* протекает почти исключительно синтез высших спиртов, причем получается конденсат, состоящий на 50% из C_1—C_7-спиртов (из них 13—30% метанола). Наряду со спиртами, при указанных температурах и давлениях образуются также значительные количества нафтенов (рис. 70).

Изобутан и изопентан, образующиеся при изосинтезе, являются прекрасным сырьем для превращения их методами алкилирования с олефинами в неогексан, неогептан, дивинил, изопрен и т. д.

Механизм этого интересного процесса мало изучен. Можно предполагать, что образование изопарафинов протекает через предварительный синтез спиртов по следующей схеме:

$$CO + H_2 \longrightarrow CH_2O \longrightarrow CH_2OHCHO \xrightarrow{H} CH_3CHO + H_2O$$

$$CH_3CHO + CH_2O \longrightarrow CH_3CHOHCHO \xrightarrow{H} CH_3CH_2CH_2OH + H_2O$$

$$CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H_2O$$

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{CO+H_2} \begin{cases} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CHO \\ \longrightarrow (CH_3)_2CHCHO \end{cases}$$

$$(CH_3)_2CHCHO \xrightarrow{H} (CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{H} (CH_3)_2CHCH_3$$

Синол-процесс. Синол-процесс представляет, по существу, одновременный синтез высших спиртов и олефинов над железными катализаторами типа аммиачных при 10—25 *ат* и 180—200° [16]. Механизм этого процесса еще не совсем ясен.

Газ для синтеза получают смешением водяного (40% CO и 48% H_2) и колошникового (68% CO и 22% H_2) газов, которые после

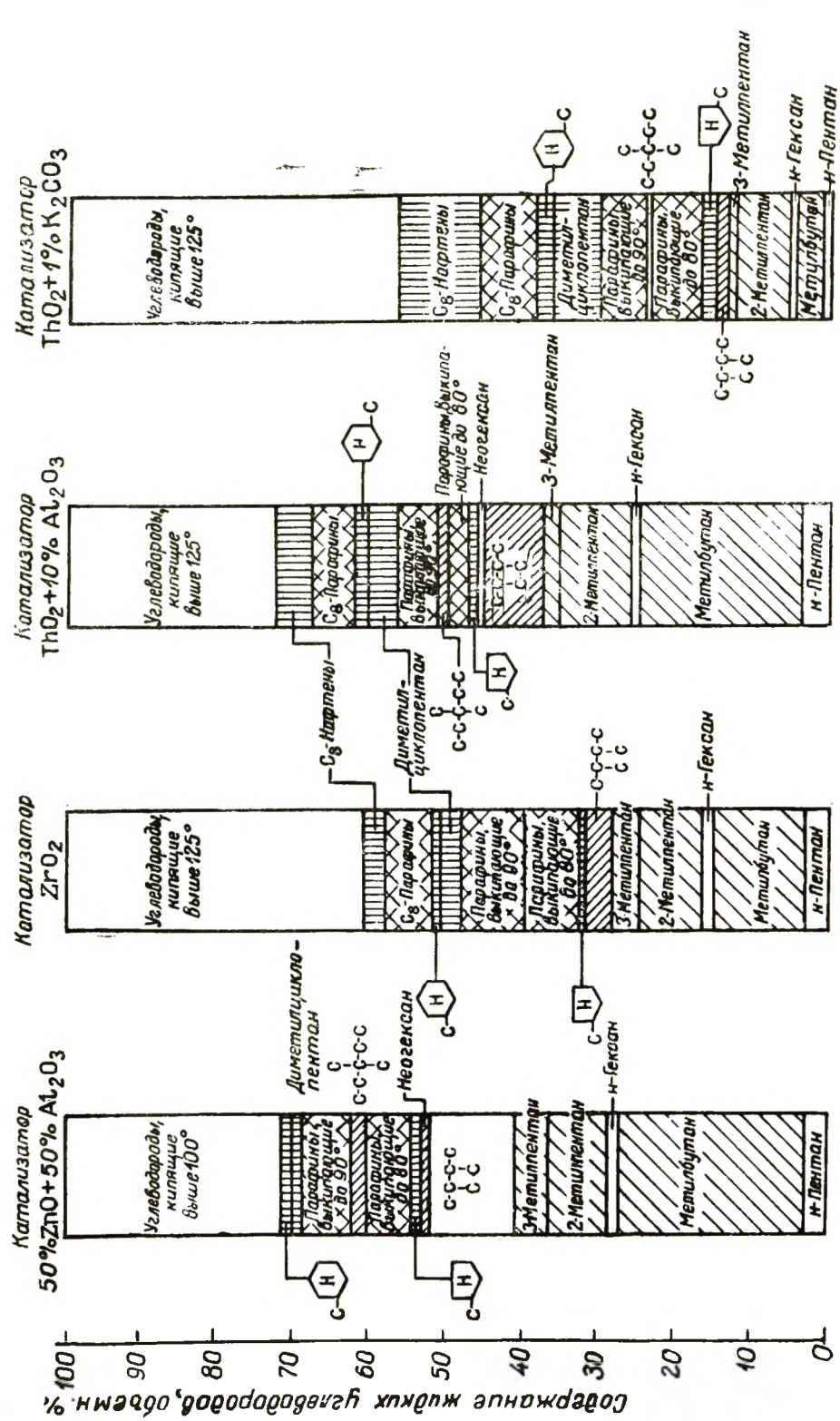


Рис. 70. Состав жидких углеводородов, полученных при изосинтезе.

соответствующей очистки от сернистых соединений пропускают над катализатором. Последний предварительно восстанавливают в течение 50 час. водородом при 450—600° а для «запуска» обрабатывают CO_2, одновременно вытесняя весь газ из аппаратуры, во избежание отравления катализатора кислородом. Катализатор, при условии полного удаления кислорода воздуха, сохраняет активность в течение 3 месяцев, периодически подвергаясь экстракции бензином для очистки от парафинов.

Жидкие продукты синтеза двухслойны: нижний (водный) слой содержит растворенные низшие спирты и кислоты, верхний (масляный) слой состоит на 50% из первичных спиртов нормального строения и 15—25% олефинов. Спирты содержат C_1—C_{20} с преобладанием C_6—C_{14}, олефины состоят из C_2—C_{18}. Распределение их в конденсате показано на рис. 71.

Обработкой масляного слоя щелочью гидролизуют сложные эфиры в конденсате и переводят кислоты в соли. Полученное нейтральное масло фракционируют до 360°

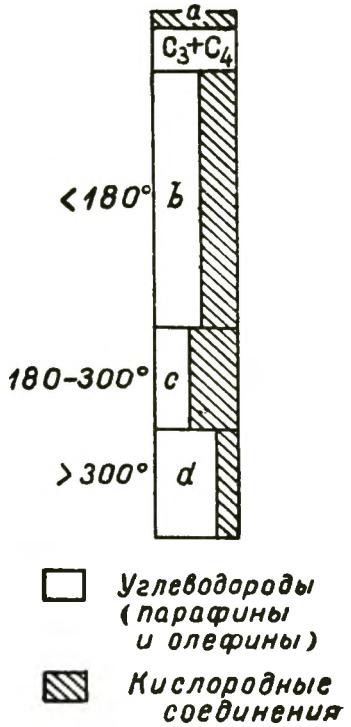


Рис. 71. Синол-процесс (распределение продуктов без учета C_1- и C_2-углеводородов):

a—водорастворимые спирты; *b*—бензин; *c*—дизельное масло: *d*—парафины.

Практическое использование отдельных фракций синольного масла примерно можно представить следующим образом:

Применение спиртов		Применение олефинов	
$C_2 — C_6$	в качестве растворителей	$C_2 — C_4$	для получения полимербензинов, полиолефинов и др.
$C_7 — C_{12}$	для получения сложных эфиров	$C_5 — C_{10}$	для алкилирования
$C_{12} — C_{18}$	для получения моющих средств	$C_{11} — C_{18}$	для оксосинтеза
$C_{20} — C_{30}$	в качестве восков		

Изменение режима синольного процесса приводит к другому составу продуктов—с понижением давления количество олефинов возрастает до 30—50%, повышение давления благоприятствует увеличению выхода спиртов.

Синтез циклических углеводородов. Ф. Фишер и Г Тропш в своих работах отмечали, что во фракциях когазина содержатся небольшие количества ароматических углеводородов (1—2%), путь образования которых неизвестен. При изосинтезе образуются ме-

тил- и диметилциклопентан, метилциклогексан и C_8-нафтены (рис. 70), причем количества их растут с температурой. Есть указания, что применение Cr_2O_3-катализаторов в смеси с Al_2O_3 мало эффективно для изосинтеза, но конденсаты, получаемые при 500° состоят почти полностью из ароматических углеводородов. Катализаторы из окислов Cr, Mg и Th с добавками 5—10% K_2CO_3 при 30 *ат* и 475—500° дают на 1 $м^3$ газа до 10 *мл* жидкого конденсата, состоящего из 50% толуола и ксилолов и 50% различных нафтенов.

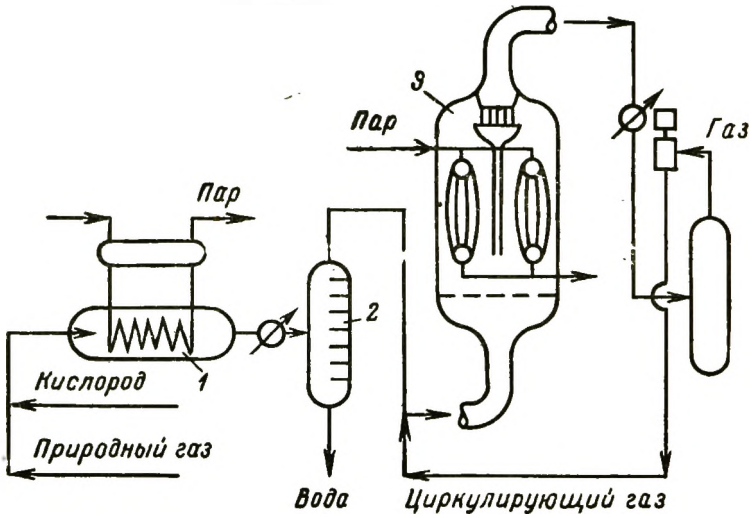


Рис. 72. Схема синтеза углеводородов и спиртов из природного газа над псевдоожиженным катализатором (гайдрокол-процесс):

1—генератор; *2*—холодильник; *3*—реактор.

Гайдрокол-процесс [17]. В США в 1946 г был разработан новый процесс синтеза углеводородов и спиртов на базе природного газа с применением псевдоожиженных железных катализаторов. Из природного газа предварительно извлекают C_4 и высшие углеводороды, после чего сжигают его рассчитанным количеством кислорода:

$$CH_4 + {}^1/_2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$

Полученную газовую смесь, не требующую сероочистки, конвертируют в бензин и другие продукты над псевдоожиженным катализатором, получаемым из дешевых железных руд (лимонит, гематит, пирит, магнетит), а также из окалины или плавленого железа. В качестве активирующей добавки применяют K_2CO_3 (0,5—1,5%). Процесс ведут при 300—350° и 25—30 *ат* в больших цилиндрических конверторах, в которых железный катализатор во взвешенном состоянии реагирует с реакционной смесью, причем охлаждается водой, циркулирующей в трубах. Схема такой установки показана на рис. 72. Газ, полученный из метана с кислородом в генераторе *1* ($CO+2H_2$), охлаждается в холодильнике *2* и направляется в нижнюю

часть реактора *3*, где при 315° контактируется с псевдоожиженным катализатором, причем температура реакции регулируется температурой пара из парового котла под давлением. Продукты, проходя через ряд циклонов, отделяются от катализатора и идут на разгонку. Таким путем можно перерабатывать на углеводороды горючие сланцы и нефтеносные пески.

В результате гайдрокол-процесса получается конденсат, состоящий из парафиновых, олефиновых и полиметиленовых углеводородов и содержащий 10—20% спиртов. Типичный состав углеводородных фракций приведен в табл. 77 и 78.

ТАБЛИЦА 77

Компоненты	Вес. %	Компоненты	Вес. %
Фракция C_3		Фракция C_5	
Пропан	20,2	Изопентан	3,5
Пропилен	79,8	*н*-Пентан	7,9
Фракция C_4		Пентен-1	67,2
Изобутан	1,9	Пентен-2	5,8
н-Бутан	13,6	2-Метилбутен-1	3,5
Бутен-1	64,3	3-Метилбутен-1	11,1
Бутен-2	11,5	2-Метилбутен-2	0,7
Изобутилен	8,7	Циклопентан	0,1
		Циклопентен	0,2

ТАБЛИЦА 78

Компоненты	Фракции, вес. %		
	C_6	C_7	C_8
Парафины и олефины с неразветвленной цепью . . .	75,9	60,2	55,4
Парафины и олефины с одной боковой цепью (монометил)	20,0	29,3	36,6
Парафины и олефины с двумя боковыми цепями (диметил)	0,4	1,7	2,4
Полиметилены . .	3,7	8,8	5,5
Содержание олефинов в каждой фракции	85,2	89,2	89,8

Преимуществом гайдрокол-процесса перед другими методами синтеза являются сравнительно высокие выходы олефинов, что видно из табл. 79.

Кислородная часть фракции состоит из спиртов (около 50%), альдегидов (около 10%), кетонов (около 11%) и карбоновых кислот (около 27%), растворимых в воде или масле. Из спиртов преобладает этиловый, составляющий до 75% от водорастворимых спиртов, что является характерным отличием гайдрокол-процесса от синтеза спиртов из окиси углерода и водорода.

ТАБЛИЦА 79

Продукты синтеза	При среднем давлении		При гайдрокол-процессе	
	суммарный выход углеводородов, вес. %	содержание олефинов, объемн. %	суммарный выход углеводородов, вес. %	содержание олефинов, объемн. %
C_3 и C_4	10	40	32	82
Фракция бензина	30	26	56	до 90
Фракция дизельного топлива	33	8	8	до 85
Остаток	27	—	4	—

Гайдрокол-бензины содержат большие количества олефинов и имеют октановое число порядка 80. Дизельное топливо обладает цетеновым числом 45—50. Фракции C_3 и C_4 пригодны для получения полимербензинов с октановым числом до 95—99, а также для синтеза высокомолекулярных соединений.

Гидроконденсация окиси углерода и водорода с олефинами. Этот процесс открыт Я. Т. Эйдусом [18]. Изучая синтез углеводородов по Ф. Фишеру и Г. Тропшу, Я. Т. Эйдус сделал предположение, что этилен должен включаться в этот процесс; предположение это было подтверждено экспериментально [19]. Показано, что водяной газ или смеси окиси углерода с водородом разных составов конденсируются с олефинами, образуя масла с очень высокими выходами — до 700 *мл/м*^{3} [20]. При этом установлено, что отдельно CO и H_2 не реагируют с олефинами, но смеси $CO+H_2+C_2H_4$ легко подвергаются дегидрополимеризации.

Выходы углеводородов зависят от количества CO в исходной газовой смеси (табл. 80).

ТАБЛИЦА 80

Содержание CO в исходной смеси, %	Контракция, %	Выход, *мл/м*^{3}			
		газоль	легкое масло	тяжелое масло	сумма легкого и тяжелого масел
0,0	49,2	0,0	0,0	0,0	0,0
0,06	50,7	21,5	17,0	0,0	17,0
0,1	50,5	35,0	46,4	0,0	46,4
0,5	57,0	81,1	84,1	0,0	84,1
1,5	56,5	153,9	146,1	10,7	156;8
4,0	57,3	68,8	193,5	35,1	228,6
6,1	66,3	77,3	184,3	61,3	245,6

Из таблицы видно, что гидроконденсация углубляется с увеличением количества CO в исходной газовой смеси. Максимальные выходы углеводородов образуются при соотношении $C_2H_4 : H_2 = 2,5 : 3$. Любые другие соотношения связаны с уменьшением выходов. Процесс проходит при объемных скоростях до 500. Более

детально условия гидроконденсации не описаны. О механизме процесса см. ниже (стр. 705).

Н. Д. Зелинский и Я. Т. Эйдус с сотрудниками [21, 22] установили, что в определенных условиях олефины могут каталитически реагировать с CO, образуя примерно те же продукты, что и при гидроконденсации.

Синтез углеводородов из окиси углерода и воды. В 1952 г. Г Кольбель и Ф. Энгельгардт [23] разработали новый процесс синтеза углеводородов из окиси углерода и воды по схеме:

$$3CO + H_2O \rightarrow CH_2 + 2CO_2$$

Процесс протекает при нормальном или повышенном давлении над катализаторами VIII группы периодической системы. Лучшими являются железные катализаторы с добавками окиси алюминия, нанесенные на доломит или кизельгур и восстановленные водородом, окисью углерода или какими-либо иными газами. Катализаторы достаточно стабильны и при непрерывной работе в течение 1000 час. способны конвертировать CO более чем на 90% (при объемной скорости порядка 1000).

Практически окись углерода или содержащий ее газ пропускают через подогреватель с водой, а полученную смесь $CO + H_2O_{пар}$—над катализатором. Процесс очень гибок и изменением соотношения $CO : H_2O_{пар}$ можно направить его на получение спиртов. Так, например:

$$6CO + 3H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 4CO_2$$

С повышением давления от нормального до 100 *ат* закономерно увеличиваются выходы продуктов от 163 до 216 *г/м*^{3} с одновременным ростом кислородсодержащих соединений от 7 до 30% и олефинов от 39 до 56%. Большое значение имеет температура процесса. До 200° протекает лишь реакция образования $CO_2 + H_2O$, в интервале 210—220° при конверсии CO до 90% получается 185 *г* углеводородов на 1 *м*^{3} CO (метана образуется лишь 4 *г*, или 3%), при 230°—200 *г* углеводородов на 1 *м*^{3} CO (96% от теоретического количества). С повышением температуры нарастает образование метана (выше 300° практически получается только метан). Если вести процесс при давлениях выше 30 *ат*, получаются кислородсодержащие соединения—главным образом спирты, среди которых преобладает этиловый спирт. Получающиеся углеводороды представляют собой смесь олефинов и парафинов (от газообразных до твердых парафинов).

В табл. 81 приведены результаты синтезов при нормальном и повышенном давлениях и температуре 235—238°

5. Теория процесса синтеза углеводородов

Для объяснения образования углеводородов было предложено несколько теорий. Одна из них допускала (Эльвинс и Нэш, 1926 г.), что углеводороды получаются через промежуточное образование

ТАБЛИЦА 81

Фракции	$p=1$ ат, $t=235°$, $d=0{,}7455$		$p=100$ ат, $t=238°$, $d=0{,}682$	
	Выход		Выход	
	вес. %	г/м³ CO*	вес. %	г/м³ CO*
C_1 и C_2-углеводороды	16,2	26,6	10,7	23,1
C_3 и C_4-углеводороды	15,2	25,0	17,6	38,0
Фракция, кипящая в интервале 30—200°	40,7	66,8	27,8	60,0
Фракция, кипящая выше 200°	19,4	31,9	5,7	12,4
Парафины	8,5	12,9	8,7	18,8
Спирты	0,0	0,0	29,5	63,7
Сумма	100,0	163,2	100,0	216,0

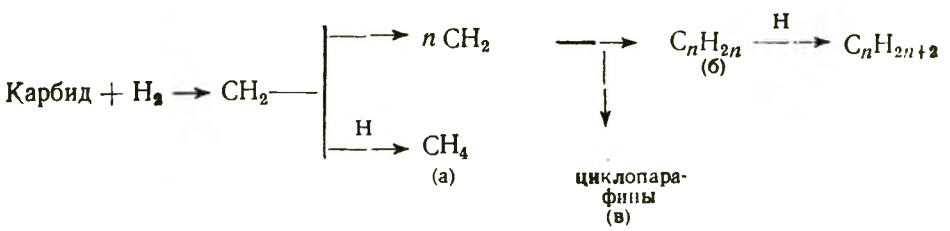
* Граммы прореагировавшей CO на 1 м³ CO.

спиртов, которые затем дегидратируются в олефины, гидрирующиеся в парафины. Такой механизм термодинамически маловероятен.

Большой исторический интерес представляет *карбидная теория*, предложенная Ф. Фишером и Г. Тропшем [24]. Катализаторами для синтеза углеводородов являются элементы подгруппы железа (Ni, Co, Fe), легко образующие карбиды. Авторы предложили гипотезу, согласно которой при синтезе углеводородов в качестве промежуточного продукта образуются нестойкие карбиды. Например, в случае Ni процесс протекает по следующей схеме:

$$2Ni + CO \rightarrow NiO + NiC$$
$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$$
$$NiC + H_2 \rightarrow Ni + CH_2$$
$$nCH_2 \rightarrow C_nH_{2n} \xrightarrow{H_2} C_nH_{2n+2}$$

Кинетически дальнейшие превращения метилена могут быть различными в зависимости от условий реакции. При больших количествах водорода и повышенных температурах скорость гидрирования превосходит скорость полимеризации,—поэтому главным продуктом реакции будет метан (а). При стехиометрическом или еще меньшем количестве водорода, наоборот, скорость полимеризации станет большей и образуются непредельные углеводороды (б). Скорость следующей за полимеризацией стадии изомеризации или гидрирования CH_2 должна быть большей, чем скорость циклообразования (в):



Из этих трех возможных направлений должно преобладать направление (б).

Отсутствие экспериментальных данных долгое время ставило карбидную теорию под сомнение и вызывало критику со стороны ряда исследователей. Большое значение для обоснования этой теории имела работа С. Крэксфорда [25], который изучал кинетику процесса над $Co+ThO_2$-катализатором на кизельгуре (100 : 18) при 200°

Были изучены следующие процессы:

1) кинетика реакции образования карбида

$$2Co + 2CO \rightarrow Co_2C + CO_2$$

2) реакция восстановления карбида

$$Co_2C + 2H_2 \rightarrow 2Co + CH_4$$

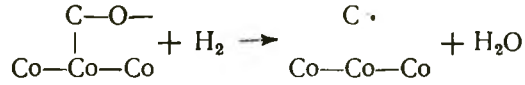
3) кинетика реакции образования CH_2-группы

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_2 + H_2O$$

На основании опытов было сделано заключение, что первичной стадией является образование карбида по реакции:

$$2Co + CO + H_2 \rightarrow Co_2C + H_2O$$

Так как CO хемосорбирована поверхностью контакта, эту реакцию можно представить следующим образом:



Реакция протекает с восстановленным катализатором, поверхность которого состоит из металлического кобальта; так как последний является гидрирующим катализатором, то в первых фазах процесса образуется много метана.

Для выяснения кинетики и механизма процесса было применено орто-пара-водородное превращение, которое изучалось в разных стадиях синтеза. Интенсивность этого превращения послужила основанием для соответствующих выводов. Оказалось, что во всех случаях, когда над катализатором идет образование метана,—в начале процесса, при температурах выше 250°, при газовых смесях, очень богатых водородом (например $CO : H_2 = 1 : 2{,}4$), или очень низких температурах—орто-пара-конверсия водорода происходит более интенсивно, так как на катализаторе существует адсорбированный водород. Наоборот, при нормальном протекании синтеза, когда на катализаторе мало адсорбированного водорода, конверсия *о-п*-водорода идет слабо.

Орто-пара-превращение водорода с максимальной легкостью происходит на совершенно чистой металлической поверхности, но замедляется, если катализатор карбидирован, т. е. поверхность его покрыта участками из карбида.

Первой стадией восстановления карбида является, таким образом, образование CH_2-групп, хемосорбированных поверхностью

кобальта. При наличии адсорбированного водорода CH_2-группы легко превращаются в метан; в отсутствие адсорбированного водорода они соединяются в длинные цепи, образующие одну «гигантскую молекулу» на поверхности. Факт образования таких молекул доказывается выделением углеводородов из карбида при обработке его кислотой.

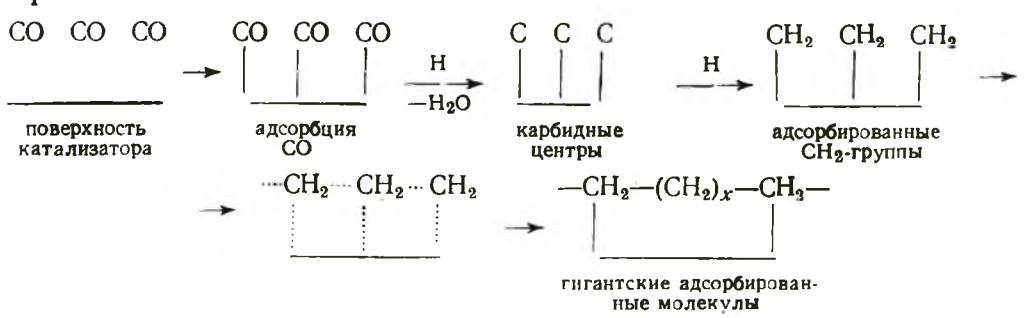
Гиганские молекулы под действием водорода при 200° подвергаются деструктивному гидрированию, в результате чего образуются углеводороды, как конечные продукты. Характер продуктов, как уже отмечалось выше, зависит от многих факторов, в том числе от температуры и количества водорода. При высоких температурах или избытке водорода снижается число карбидных центров (в результате их диссоциации) и увеличивается количество хемосорбированного водорода, поэтому в этих условиях образуется только метан. В условиях синтеза и при нормальном содержании водорода число карбидных центров больше, а количество хемосорбированного водорода меньше, поэтому происходит образование углеводородов с длинными цепями.

Снижение температуры свежевосстановленного катализатора до 150° необходимо для создания на его поверхности карбида, так как в противном случае имеет место образование лишь CO_2, CH_4 и H_2O:

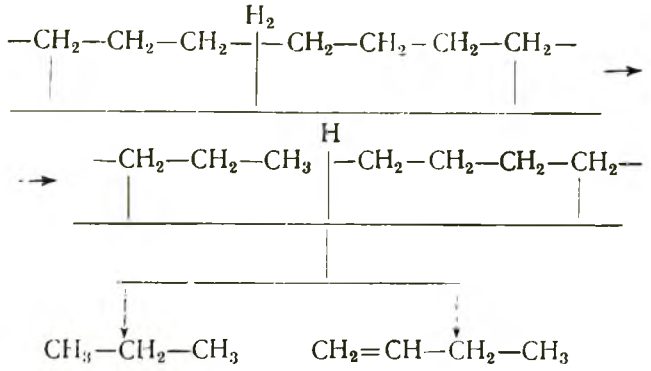
$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$
$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

С. Крэксфорд допускает, что на работающем катализаторе имеются два типа активных центров: 1) карбидные центры, способствующие образованию CH_2-групп, и 2) металлические центры, способствующие десорбции продуктов реакции под действием адсорбированного водорода. Центры первого типа образуются примерно при 150°, что и объясняет необходимость обработки катализатора при низкой температуре. Если над катализатором даже при 300—350° пропускать смесь $CO+H_2$ с добавками H_2S или CS_2, то эти антикатализаторы адсорбируются прежде всего на металлических центрах, что затрудняет десорбцию продуктов. Действительно, в этом случае вместо CH_4 получаются тяжелые масла в большом количестве.

Общую схему синтеза углеводородов по Крэксфорду через промежуточное образование карбидов можно представить следующим образом:



Рост макромолекул идет до тех пор, пока не наступает расщепления, в результате чего десорбируются олефины и парафины:



Между ростом цепей и их гидрокрекингом существует равновесие, причем скорости гидрокрекинга способствует концентрация хемосорбированного водорода.

Работы С. Крэксфорда явились стимулом для дальнейшего экспериментального изучения механизма синтеза углеводородов, что привело к крушению карбидной теории, так как было доказано, что процесс протекает без участия карбидных центров.

Прежде всего было установлено, что карбидные центры образуются слишком медленно, чтобы появлением и исчезновением их можно было объяснить суммарную скорость процесса синтеза. Я. Т Эйдус и Н. Д. Зелинский [26, 27] показали, что образование карбида имеет место лишь в случае железных катализаторов, и что для кобальтовых катализаторов карбиды не являются промежуточными соединениями. Это было подтверждено работой М. Хербста [28], установившего наличие в железных катализаторах карбида Fe_2C с гексагональной решеткой, который несколько повышает активность катализатора.

Вопрос о реальности существования метиленового радикала CH_2 в свободном состоянии имеет почти столетнюю давность. В 1859 и 1861 гг. А. М. Бутлеров [29] пытался получить его взаимодействием CH_2Cl_2 и Cu, но получил лишь этилен. Е. И. Орлов, получивший впервые в 1907 г. этилен из CO и H_2, считал, что реакция протекает через димеризацию образующегося метилена. В 1938 г при фотохимическом распаде диазометана Бельчец получил свободный CH_2 и установил, что длительность его существования, в зависимости от условий, достигает $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ сек. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин [30] нашли, что при каталитическом дегидрировании циклогексана образуются метилциклогексан и толуол в результате реакции с метиленовыми группами CH_2:

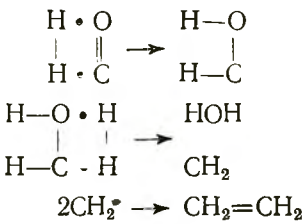
$$C_6H_{12} \longrightarrow 6CH_2$$

$$C_6H_{12} \xrightarrow{CH_2} C_6H_{11}CH_3$$

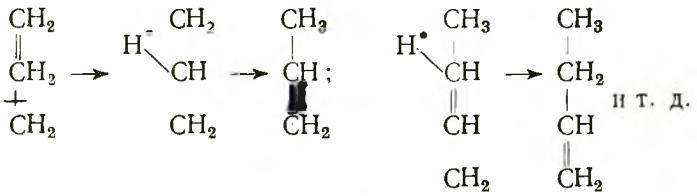
$$C_6H_{12} \xrightarrow{CH_2} C_6H_5CH_3 + 3H_2$$

В 1940 г. Я. Т Эйдус и Н. Д. Зелинский [31] впервые экспериментально доказали, что при синтезе углеводородов из CO и H_2 образуются CH_2-радикалы. Эти радикалы обнаруживаются при синтезе с добавками бензола, являющегося акцептором; в результате реакции образуется толуол.

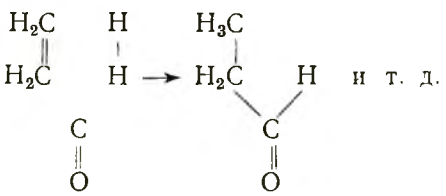
Все эти данные позволили Я. Т. Эйдусу и Н. Д. Зелинскому предложить новую *теорию метиленовых радикалов* [32]. Они считают, что из CO и H_2 через промежуточное образование CHOH по дуплетной схеме получаются метиленовые радикалы, которые далее ступенчато превращаются в более сложные углеводороды путем дегидроконденсации на дуплетах из двух активных центров катализатора без всякого участия карбидов. Общие схемы имеют следующий вид:



Образование более сложных углеводородов протекает через ступенчатую гидроконденсацию по дуплетному механизму:



Образование кислородсодержащих соединений при гидроконденсациях Я. Т Эйдус объясняет следующим механизмом:



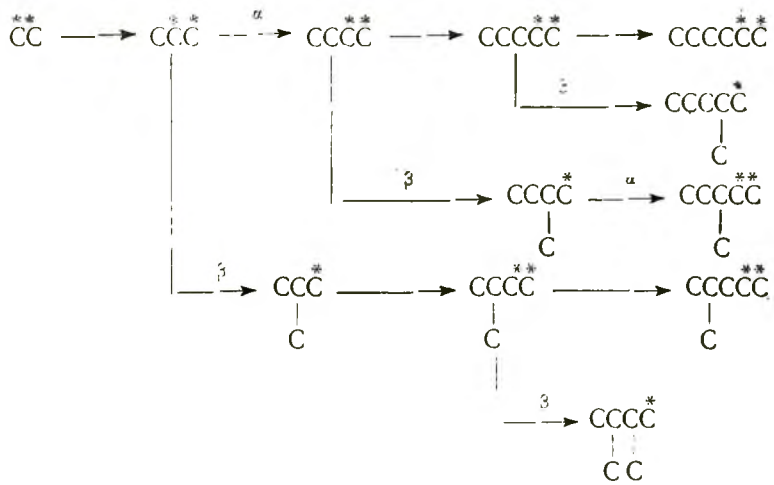
В пользу правильности представлений Я. Т Эйдуса говорят последующие работы [33] по исследованию механизма реакции Фишера и Тропша с помощью радиоактивного C^{14} на различных катализаторах (Fe_3O_4, $Fe+Al_2O_3+SiO_2+ZrO_2$, $Co+ThO_2$ на кизельгуре). $C^{14}O$ получалась путем обмена CO с $C^{14}O_2$. Пропусканием $C^{14}O$ над катализаторами был получен слой радиоактивного карбида, над которым из $CO+H_2$ синтезировали CH_4. Последний сжигали в CO_2 и определяли ее радиоактивность, которая во всех случаях была мала. Это показывает, что CH_4 образуется не из карбидного C^{14} а из обычной смеси CO и H_2. Из карбидного C^{14} образуется не более

10% CH_4. Аналогичные результаты были получены пропусканием над карбидом смеси $C^{14}O$ с водородом; при этом образовывался радиоактивный $C^{14}H_4$.

Теория метиленовых радикалов и работы с радиоактивным углеродом убедительно свидетельствуют о несостоятельности карбидной теории.

Современные исследователи критически относятся к механизму синтеза углеводородов, предложенному С. Крэксфордом, считая, что последние образуются не путем гидрокрекинга гигантских молекул, а ступенчатым наращиванием углеродной цепи.

Такое положение впервые было предложено Я. Т Эйдусом [32] и Е. Герингтоном [34]. С. Уэллер, Р. Фридель [35], П. Андерсон, Р Фридель и Г Сторч [36] нашли, что наращивание цепи происходит путем присоединения углеродного атома к первому или второму атому углерода, считая с конца цепи. Это можно представить следующей общей схемой:



где α—константа скорости присоединения углеродного атома к конечному атому углерода; β—то же для второго от конца атома углерода; *—атомы углерода, к которым возможно присоединение.

Из схемы видно, что углерод способен присоединяться только к первичным и вторичным углеродным атомам; третичные присоединять углерод не могут (в получаемых конденсатах углеводороды с четвертичными углеродными атомами действительно отсутствуют).

Упомянутые выше авторы выводят математические формулы, по которым можно рассчитывать концентрации изомерных углеводородов в продуктах синтеза. Из табл. 82 видно, что экспериментально найденные и расчетные величины концентраций (в мол.%) изомеров углеводородов в продуктах синтеза на кобальтовых катализаторах хорошо совпадают.

ТАБЛИЦА 82

Изомеры	Найдено, мол. %	Рассчитано, мол. %	
		[35]	[36]
н-Бутан	—	98,0	96,6
Метилпропан	—	2,0	3,4
н-Пентан	95,5	94,2	93,4
2-Метилбутан	5,0	5,8	6,6
н-Гексан	89,6	90,5	90,2
2-Метилпентан	5,7	5,6	6,4
3-Метилпентан	4,7	3,8	3,2
Другие изомеры (C_6)	0	0,1	0,1
н-Гептан	87,7	87,0	87,3
2-Метилгексан	4,6	5,4	6,2
3-Метилгексан	7,7	7,3	6,2
Другие изомеры (C_7)	0	0,25	0,3
н-Октан	84,5	83,6	84,4
2-Метилгептан	3,9	5,2	6,0
3-Метилгептан	7,2	7,1	6,0
4-Метилгептан	4,4	3,5	3,0
Другие изомеры (C_8)	0	0,25	0,4

II. СИНТЕЗ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Синтез синтола

Первые данные о возможности технического получения органических соединений из смеси $CO+H_2$ под давлением относятся к 1913 г. [8, 37]. По этим данным газовую смесь надо пропускать при 360—420° и 120—150 *ат* над такими катализаторами, как окислы Ce, Cr, Co, Mn, Mo, Os, Pd и др. Пригодны также карбиды металлов и чугун. Катализаторы, применяемые на носителях, необходимо активировать добавками щелочей. Процесс синтеза очень экзотермичен, поэтому теплопроводность катализаторов следует повышать нанесением их на металлические сетки, добавкой меди и т. п.

При реакции получались двухслойные конденсаты: верхний масляный слой состоял почти исключительно из смеси углеводородов ($^2/_3$ насыщенных и $^1/_3$ ненасыщенных), нижний водный слой представлял собой смесь кислородсодержащих соединений: спиртов, альдегидов, кетонов, кислот (с преобладанием метанола).

В настоящее время эти данные имеют лишь историческое значение, но они показали, что CO может служить техническим сырьем для различных органических синтезов. В 1923 г. Ф. Фишер и Г Тропш установили, что под давлением из смесей $CO+H_2$ можно получать лишь кислородсодержащие соединения [38]. Синтезы проводили на смесях $CO : H_2=1 : 2$ при 100—150 *ат* и 400—450° сначала в проточных, а затем в циркуляционных аппаратах над катализатором из железной стружки, обработанной различными гидроокисями щелочных металлов. Активность таких катализаторов ока-

залась пропорциональной силе щелочей, взятых в эквивалентных количествах.

В циркуляционных аппаратах получалось в среднем 220—300 *мл* конденсата (из них 100—120 *мл* масла) на 1 $м^3$ газа. Масляный слой составлял обычно около 30% от всего конденсата. Это масло было названо *синтолом*. Оно представляло собой прозрачную желтую жидкость с приятным запахом, перегонялось на 80% до 200° и имело следующие константы: $d_4^{20}=0{,}829$, температура застывания—87° Состав исследованного синтола оказался очень сложным: 25% альдегидов, 29% спиртов, 4% сложных эфиров, 2,5% углеводородов с числом углеродных атомов до 8, так как в условиях синтеза более длинные цепи нестойки. В водном слое синтола находятся примерно те же компоненты (кроме углеводородов и сложных эфиров), но меньшего молекулярного веса.

Если синтез синтола вести при меньших давлениях, то выходы масляного слоя снижаются, а содержание в нем углеводородов повышается. Образование последних при 10—15 *ат* и натолкнуло на мысль, что синтез углеводородов надо вести под нормальным давлением.

О возможном механизме образования синтола см. стр. 720.

Синтол, отмытый от кислот, имеет среднюю теплотворную способность 7800 *ккал/кг*, что, вместе с другими положительными показателями, позволило рекомендовать его в качестве топлива (в смеси с бензолом или спиртом). Однако осуществление синтеза синтола в большом производственном масштабе из-за малых выходов его и высокой стоимости оказалось нерентабельным. Сначала синтол широко рекламировали в качестве синтетического топлива, но вскоре перестали придавать ему такое большое значение и обратили внимание на синтез углеводородов при нормальном давлении. Тем не менее, работы по синтезу синтола не прошли незамеченными; на основе этих работ развилось новое плодотворное направление—синтез метанола и высших спиртов.

2. Синтез метанола

В результате ряда исследований было установлено, что главным продуктом синтеза из водяного газа под давлением является метанол. Дальнейшими работами в этом направлении в различных странах было осуществлено заводское получение синтетического метанола. В СССР первый завод синтетического метанола из водяного газа начал работать в 1933 г. [39].

Раньше метанол получался при сухой перегонке древесины; однако этот способ нельзя считать рациональным, так как из 1 $м^3$ березы можно получить лишь 5—6 *кг* метанола. Такой «лесохимический метиловый спирт» загрязнен ацетоном и другими примесями, от которых его довольно трудно очистить. Спрос же на метанол по-

вышается с каждым годом, так как его перерабатывают на формальдегид, являющийся основой многих пластмасс.

Простым методом получения метанола является синтез его из $CO+H_2$:

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH + 26540 \text{ кал}$$

Термодинамически рассчитано, что при нормальном давлении можно получить лишь 2% CH_3OH, но выходы сильно растут с давлением и при 68 *ат* и 300° получается 100% CH_3OH. Фактические выходы, конечно, сильно отличаются от расчетных, поэтому процесс проводят при 100—1000 *ат*. Желательно применение наиболее высоких давлений, так как это ускоряет процесс и полностью подавляет все побочные реакции.

Исследованию равновесия синтеза метанола посвящено много работ, но наибольшего внимания заслуживают те, в которых авторы подходят к вопросу, с одной стороны, изучая синтез метанола под давлением, с другой,—разложение его при нормальном давлении (над теми же катализаторами). Так, например, при синтезе над $Cu+ThO_2+UO_2$-катализатором и разложении метанола над ним же получены константы равновесия K_p:

T, °C	K_p синтеза	K_p разложения
320	$6{,}7\cdot10^{-5}$	$6{,}4\cdot10^{-5}$
330	$5{,}5\cdot10^{-5}$	$5{,}2\cdot10^{-5}$
338	$4{,}3\cdot10^{-5}$	$4{,}6\cdot10^{-5}$

Для вычисления величины свободной энергии ΔF и константы равновесия синтеза удобно пользоваться следующим уравнением [40]:

$$\frac{\Delta F}{4{,}573\,T} = K_p\,\frac{3925}{T} - 9{,}840\lg T + 0{,}00347\,T + 14{,}80$$

Синтез метанола представляет собой частный случай общей схемы синтеза спиртов

$$n\,CO + 2nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$$

Принято считать, что процесс протекает в две стадии:

$$CO + H_2 \longrightarrow CH_2O$$
$$CH_2O + H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

Однако отсутствие заметных количеств формальдегида в получаемом конденсате вызвало сомнение в правильности этого механизма. Некоторые исследователи считают, что при взаимодействии CO с H_2 образуется не CH_2O, а его активная енольная форма H—C—OH, которая сейчас же гидрируется в метанол. Другие полагают, что в качестве промежуточного продукта CH_2O вообще не образуется, и что синтез метанола представляет собой тримолекулярную реакцию.

Синтез метанола под давлением протекает очень гладко, причем образуется конденсат, содержащий 95—99% CH_3OH. Тем не менее

газовая фаза постепенно изменяет свой состав, обогащаясь примесями, вносимыми с газом (N_2, CH_4, CO_2) или образующимися при синтезе (CO_2, CH_4, CH_3OCH_3). При перегревах или падениях давления ускоряются реакции, обычно почти полностью подавляемые главной реакцией метанолообразования. Из основных реакций

$$а)\ CO + H_2 \rightleftarrows CH_2O + 2000\ кал$$

$$б)\ CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH + 24680\ кал$$

$$в)\ CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O + 50000\ кал$$

$$г)\ 2CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + CO_2 + 60280\ кал$$

наибольшим уменьшением объема сопровождается вторая (б), поэтому при высоких давлениях она протекает с максимальной скоростью, подавляя другие реакции. Снижение давления в системе уменьшает скорость реакции (б) и ускоряет реакции (в) и (г), поэтому синтез метанола необходимо вести при постоянном высоком давлении. Ускорение реакций (в) и (г) наблюдается также при утомлении метанольных катализаторов, что выражается снижением общего выхода метанола, повышением плотности продукта и возрастанием содержания CO_2 и CH_4 в газовой фазе.

Часто конденсат содержит примеси синтольного характера. Это особенно заметно в случае применения осажденных катализаторов, остаточная щелочь которых действует конденсирующе.

Катализаторы для синтеза метанола. Катализаторы, предложенные для синтеза метанола, чрезвычайно разнообразны, но наиболее активны: 1) цинковые и активированные цинковые катализаторы, 2) медные катализаторы.

Первым метанольным катализатором была окись цинка. Очень активен для этой цели смитсонит (галмей, или природный карбонат цинка). Активность ZnO сильно повышается добавками Cr_2O_3. Такие «цинкхроматы» являются широко распространенными техническими катализаторами для синтеза метанола. Максимально активны смеси $8ZnO+Cr_2O_3$. Очень активный и нечувствительный к отравлению катализатор ($8ZnO+Cr_2O_3+CrO_3$) был разработан Б. Н. Долговым и А. З. Карповым [8, 39]. Рекомендуются и другие добавки активаторов окиси цинка, например Mn_2O_3, Fe_2O_3, Cu, редкие металлы и т. д.

Применялись для синтеза метанола и медные катализаторы. Судя по литературным данным, они были активированы добавками Cr_2O_3, ZnO, V_2O_5 и т. д. Вообще же цинкхроматы имеют более широкое применение, чем медные катализаторы. Последние, хотя и активнее цинкхроматов, но зато очень капризны и чувствительны к ядам.

Сопоставление качеств медных и цинкхроматных катализаторов дано в табл. 83.

ТАБЛИЦА 83

	Cu-катализаторы	Zn- или ZnCr-катализаторы
Метод приготовления	Осаждение с последующим восстановлением	Осаждение; смешение окислов
Условия работы	Примерно 300° и 150 *ат*	370—400° и 250—300 *ат*
Чувствительность к отравлению и перегреву	Очень легко отравляются, дезактивируются от перегревов	Мало чувствительны к контактным ядам; переносят перегревы на 100° и выше
Выходы	В среднем 1,5—2 *л* CH_3OH в час на 1 *л* катализатора	В среднем 1,2—1,6 *л* CH_3OH в час на 1 *л* катализатора
Газовая смесь	$CO : H_2 = 1 : 3 \div 1 : 5$	$CO : H_2 = 1 : 1,5 \div 1 : 2,5$
Регенерация	Не регенерируются или регенерируются с большим трудом	Регенерируются легко
Чистота продукта	Из-за побочных реакций в отходящем газе много CO_2 и CH_4, в конденсате—синтольные примеси	Продукт очень чист и содержит лишь 0,2—0,4% синтольных примесей

Влияние различных факторов на синтез метанола. Для правильного проведения синтеза метанола необходимо учитывать ряд факторов.

Как уже было отмечено, процент конверсии смеси $CO+2H_2$ в метанол (табл. 84) растет с увеличением давления и падает с увеличением температуры, так как реакция экзотермична.

ТАБЛИЦА 84

Влияние давления (при $t = 350°$)		Влияние температуры (при $p = 1000$ *ат*)	
ат	конверсия CO, %	°C	конверсия CO, %
200	6	300	75
400	13	330	37
800	30	360	31
1000	37	400	0

Таким образом, максимальные выходы метанола получаются при возможно бо́льших давлениях и возможно меньших температурах, обусловливаемых характером катализатора.

В табл. 85 приведены величины теоретически достижимых превращений газа в метанол (x) и практическое содержание метанола (y) в продуктах реакции при различных температурах и давлениях (в объемн. %).

ТАБЛИЦА 85

°C / *ат*	300		325		350		375		400	
	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
100	83,9	63,6	76,7	52,3	67,2	40,5	54,8	28,8	44,4	21,3
200	90,5	76,1	86,3	67,6	80,5	57,9	73,0	47,4	65,8	39,1
300	92,8	80,4	89,6	74,2	82,5	66,2	80,3	57,5	71,6	49,5
400	94,2	84,1	91,6	78,4	85,5	71,3	84,0	63,5	74,6	56,6

Другим важным фактором является объемная скорость и связанное с ней время контакта. При соприкосновении неподвижного газа с поверхностью катализатора через некоторое время достигается равновесная концентрация метанола. Если газ над катализатором циркулирует, то процент конверсии окиси углерода в метанол будет тем дальше от равновесия, чем больше скорость газового потока. При очень больших скоростях процент конверсии асимптотически стремится к нулю. Однако опыты показали, что при синтезах в циркуляционной системе общие выходы метанола растут даже в случае объемной скорости 190000, несмотря на то, что процент конверсии становится очень малым.

В табл. 86 приведены выходы метанола при различных объемных скоростях и различном времени контакта над $4ZnO+Cr_2O_3$-катализатором [39].

ТАБЛИЦА 86

Объемная скорость	Время контакта, сек.	Выход метанола, *см³/л катализатора·час*
2400	150	170
6000	60	310
9000	40	327
18000	20	375
24000	15	365
35000	10	750

ТАБЛИЦА 87

Объемная скорость	Конверсия CO, %
4700	18,0
18900	14,1
45700	9,5
92000	7,7
101500	7,2
190000	4,9

В табл. 87 [41] показано влияние объемных скоростей (такие большие скорости на практике не применяются) на процент конверсии окиси углерода в метанол над ZnCr-катализатором (58 : 42).

Увеличение выходов объясняется тем, что объемная скорость нарастает быстрее, чем снижается процент конверсии. Это можно иллюстрировать следующим примером.

Найдено, что при 400° 250 *ат* и объемной скорости $v=15000$ объемная доля метанола в газе $n=0{,}07$, а при $v=60000$ $n=0{,}04$. При этом выход метанола составляет:

$$G = dvn$$

где G—выход, *г/л катализатора·час*; d—плотность продукта реакции.

Выходы растут следующим образом:

$$G_1 = 1{,}104 \cdot 15000 \cdot 0{,}07 = 1162 \text{ г/л}$$
$$G_2 = 1{,}104 \cdot 60000 \cdot 0{,}4 = 2650 \text{ г/л}$$

т. е. при увеличении объемной скорости в 4 раза выход возрастает более чем в 2 раза. Обычно синтезы проводят при объемной скорости 10000—30000.

Соотношение газов в исходной смеси для синтезов над ZnCr-катализаторами должно быть близко к стехиометрическому ($CO : H_2 = 1 : 2 \div 1 : 3$), но можно работать и на обыкновенном во-

дяном газе. С медными катализаторами для снижения тепла реакции работают на смесях $CO : H_2 = 1 : 5$. При циркуляционных синтезах часть циркулирующего газа (10%) необходимо отдувать, так как в противном случае накопление CO_2, CH_4 и N_2 в газовой фазе заметно уменьшает скорость синтеза метанола, снижая парциальное давление CO и H_2.

Получаемый конденсат почти всегда прозрачен и бесцветен, но имеет специфический неприятный запах из-за содержания 0,2—0,4% примесей различных органических соединений. Обычно метанол-сырец содержит также 1—4% воды. Типичный состав сырца следующий (в %):

Метанол	96 — 99	Альдегиды	0,1 — 0,2
Вода	1 — 4	Непредельные углеводороды	0,05 — 0,09
Ацетон	0,02 — 0,06	$Fe(CO)_5$	0,07 — 0,015

Как видно из табл. 88, выходы метанола, в зависимости от метода синтеза и примененного катализатора, могут несколько колебаться.

ТАБЛИЦА 88

Катализатор	CH_3OH, *г/м³* смеси	$CO+H_2$, *м³/т* CH_3OH	Авторы
ZnO	410	2400	Патар
ZnO	357	2800	Казале
Cu	330	2500	Одибер
$ZnO + Cr_2O_3$	400 — 410	2420 — 2500	Долгов и Карпов

Теоретически на 1 *т* метанола надо затратить 700 *м³* CO и 1400 *м³* H_2, т. е. 2100 *м³* смеси. Таким образом, полезная конверсия смеси в метанол составляет 80—85%.

Метанол можно получать синтетически и из смесей CO_2 с H_2:

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$$

Способ этот менее распространен, так как требует на 33% больше водорода, а метанол при этом получается водный (64%). Тем не менее, такой способ синтеза нашел применение для утилизации газообразных отходов ацетоно-бутилового брожения. По некоторым данным при таком брожении под действием *Clostrydium acetobutylicum* из 3 *кг* крахмала получается 1 *кг* смеси: 60% бутанола, 30% ацетона, 10% этанола с одновременным выделением 85 *л* газа, состоящего из 60% CO_2 и 40% H_2. Обработкой водой под давлением часть CO_2 растворяется, в результате чего образуется газ $CO_2 : H_2 = 1 : 3$, который компримируется и идет на синтез метанола, что дает дополнительно 15 *т* CH_3OH в сутки [42].

Синтез метанола из $CO_2 + H_2$ под давлением в СССР был разработан Б. Н. Долговым и М. Н. Карпинским [43].

Синтез метанола можно комбинировать с синтезом аммиака для удаления из азото-водородной смеси окиси углерода, являющейся ядом. По одному из методов азото-водородная смесь с 4—5% CO подвергается сжатию до 1000 *ат* рабочего давления и при 300—400° проходит через 2—3 реактора с метанольными контактами, где 80—85% CO превращается в метанол. Остаточная окись углерода (около 1%) в другом реакторе количественно превращается за счет водорода азото-водородной смеси в метан, а вода вымораживается. В результате совершенно чистая азото-водородная смесь поступает на синтез аммиака.

Простота получения, чистота и низкая себестоимость способствовали тому, что размеры производства синтетического метанола давно превзошли производство лесохимического метилового спирта Основное количество метанола перерабатывают в формальдегид. Кроме того, его применяют как антифриз для автомобильных радиаторов, в качестве добавок к бензинам, как растворитель и т. д. О получении метанола окислением метана см. стр. 194.

3. Синтез высших спиртов

Проведением синтеза синтола было установлено, что из $CO+H_2$ под давлением в присутствии специфических катализаторов получаются кислородсодержащие соединения, значительный процент которых составляют высшие спирты, начиная с пропилового. Работы в этом направлении показали, что для синтеза высших спиртов пригодны катализаторы типа метанольных, но с обязательной добавкой щелочи. Процесс очень близок к синтезу метанола и проводится под давлением в циркуляционной аппаратуре, но в несколько измененных условиях: при значительно меньших объемных скоростях (порядка 8000—10000) и более высоких температурах (425—450°).

Многие исследователи считали, что для данного синтеза необходимо применение смеси состава $CO : H_2=1 : 2 \div 1 : 2{,}5$, но Е. М. Бочарова и Б. Н. Долгов [44] доказали, что процесс идет лучше на смеси $CO : H_2=1 : 1$. Критерием успешности синтеза является количество масляного слоя, содержащего 60—70% спиртов. Выход этого слоя оказывается максимальным при $CO : H_2=1 : 1$ и закономерно снижается с увеличением содержания водорода в смеси. Результаты, полученные, например, при синтезах над $4ZnO+V_2O_5+KOH$-катализатором при 250 *ат* и 425° приведены в табл. 89.

При избытке водорода масляного слоя вообще не образуется, и конденсат содержит много метанола.

Другим критерием успешности синтеза является, по Е. М. Бочаровой и Б. Н. Долгову, содержание CO_2 в газовой фазе, пропорциональное количеству масляного слоя. CO_2 образуется в результате вторичной реакции между реакционной водой и CO:

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

ТАБЛИЦА 89

Содержание CO в исходном газе, %	Выход масла, *мл*/*м*³ газа	Состав конденсата, %		Содержание CO_2 в конечном газе, %
		масляный слой	водный слой	
45,8	225	47,0	53,0	5,4
39,6	190	35,7	64,3	5,8
31,4	184	45,0	55,0	3,8
30,6	168	39,5	60,5	1,8
23,2	107	20,0	80,0	0,9
18,6	23	17,0	83,0	0,6

Очевидно, чем интенсивнее протекает синтез спиртов, тем больше образуется воды и, соответственно, CO_2.

Для синтеза высших спиртов предложено очень много различных катализаторов, но далеко не все они пригодны для этой цели. Так, например, железо-щелочные катализаторы типа синтольных дают такую сложную смесь алифатических соединений, разделение которой практически очень сложно. Лучшие результаты получены при использовании окислов металлов, применяемых для синтеза метанола, с добавками щелочей. Это и определило направление поисков катализаторов—из огромного количества изученных контактов наибольший эффект дали MnCr-катализаторы с добавкой 9,8% Rb, смитсонит (стр. 711) со щелочными добавками, цинкванадаты, цинкалюмованадаты и цинкалюмомолибдаты. В качестве щелочной добавки следует применять KOH, так как NaOH резко дезактивирует катализаторы.

Результаты испытания различных катализаторов для синтеза высших спиртов приведены в табл. 90.

ТАБЛИЦА 90

Катализатор	Образование масляного слоя, %	Образование водного слоя, %	Образование спиртов (выше CH_3OH), %	Авторы
$Fe + K_2CO_3$	33	67	20	Фишер
$Cr_2O_3 + MnO + K_2CO_3$	—	100	28	Морган и др.
Смитсонит + 22% KOH	16,7	88,3	20	Натта
Смитсонит + 13,7% CH_3COOK	44	50	22—32	Натта и Страда
$8ZnO + V_2O_5 + KOH$	34,5	65,5	34,5	Бочарова и Долгов
$8ZnO + Al(OK)_3 + 0{,}1V_2O_5$	47	53	34—37	То же
$8ZnO + Al(OK)_3 + 0{,}1MoO_3$	17	83	50	» »

Получающийся конденсат чаще всего состоит из двух слоев, причем в масляном слое находится главное количество спиртов (бутанолы и высшие спирты). Водный слой содержит водорастворимые спирты, а также альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты. Суммарный состав конденсата очень сложен: кроме перечисленных классов

соединений, в нем всегда содержатся ацетали, сложные эфиры, гликоли и т. д. Значительная часть конденсата, кипящая выше 140° почти не исследована. При нормально идущем процессе количество неспиртовых примесей не превышает 10—15%. Содержание спиртов в масляном слое доходит до 60—65%. При синтезе образуются главным образом первичные спирты; вторичные спирты присутствуют в незначительных количествах, третичные отсутствуют.

Анализы конденсатов приведены в табл. 91.

ТАБЛИЦА 91

Состав конденсата	Натта и Ригамонти			Бочарова и Долгов		
	Содержание, %			Содержание, %		
	в водном слое	в масляном слое	всего в конденсате	в водном слое	в масляном слое	всего в конденсате
Вода	54,62	8,14	46,86			
Углеводороды	—	3,41	0,57	—	1,0	
Метанол	30,62	9,70	26,80			
Высшие спирты						
Всего	10,40	66,36	19,17	14,0	68,8	34,55
первичные	8,66	40,29	13,94	11,3	55,2	25,35
вторичные	1,74	26,07	5,23	2,7	13,6	9,20
Свободные кислоты	1,57	6,17	2,34	0,6	4,7	2,25
Сложные эфиры	2,25	4,30	2,59	—	7,25	2,90
Альдегиды	0,94	1,92	1,10	4,5	~5	4,70

Состав конденсата зависит в большой степени от характера катализатора. Присутствие кобальта повышает выход спиртов нормального строения, щелочных катализаторов—спиртов изостроения. Катализаторы с V_2O_5 способствуют образованию бутиловых и амиловых спиртов, с MoO_3—образованию всех спиртов одновременно (до 82,5% спиртов в водном слое и 75% в масляном). Кроме метанола, главными спиртовыми компонентами конденсата являются *н*-C_3H_7OH и *изо*-C_4H_9OH; остальные спирты образуются в незначительных количествах. По отношению к сумме всех спиртов первичные составляют 85—90%.

Примерный анализ спиртового конденсата приведен в табл. 92.

ТАБЛИЦА 92

Спирт	Содержание в конденсате, %	Спирт	Содержание в конденсате, %
Этанол	3,3 — 4,2	Бутанол-1	1,8—2
Пропанол-1	11,5 — 13	Пентанол-1	0,4
Пропанол-2	2,6 — 3,7	2-Метилпентанол-1	2,5
2-Метилпропанол-1	47 — 51	2-Метилгексанол-1	1,6
2-Метилбутанол-1	4,8 — 4,9		

Следует отметить образование спиртов изостроения с CH_3-группой в α-положении к карбинольной группе:

$$\begin{array}{l} RCHCH_2OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Выходы конденсата составляют суммарно до 300—400 *мл* на 1 $м^3$ исходного газа или в пересчете на спирты: 150—200 *мл* метанола и столько же высших спиртов (соотношения могут колебаться в очень широких пределах).

4. Синтез индивидуальных высших спиртов

Сложность состава конденсата, получающегося при синтезах высших спиртов, и трудности, связанные с разделением их, навели исследователей на мысль подобрать такие условия и катализаторы, чтобы получать из $CO+H_2$ преимущественно индивидуальные спирты (выше метанола). Теоретически это вполне вероятно, так как процесс синтеза спиртов протекает ступенчато.

Особое внимание было уделено синтезу этанола, как имеющего наибольшее техническое значение.

Нормально конденсат при синтезе высших спиртов содержит лишь малые количества этанола. Г Морганом [45] был применен медно-марганцовый катализатор, подтравленный добавкой 0,1 моля сернистого кобальта, при высоких объемных скоростях (около 200 000). При этом удалось получить конденсат с 20% этанола. Однако применение таких высоких объемных скоростей лишает процесс технического смысла.

Для получения высших спиртов из низших в литературе предложены различные методы, в основе которых лежит либо обработка низших спиртов CO или CO_2, либо конденсация спиртов с водородом. Эти процессы проводят при высоких давлениях и температурах над различными сложными катализаторами. Например, из смеси $CO+2H_2$ при 200 *ат* и 500° над CdCuV-катализатором получают метанол, и пары его вместе с остаточным газом пропускают в таких же условиях над $Th_2O_3+KMnO_4$-катализатором; таким способом получают главным образом изобутиловый спирт (оксосинтез, стр. 726).

В последнее время появился ряд работ, согласно которым этанол можно получать из метанола при конденсации его с CO и H_2 под давлением в присутствии специальных катализаторов [46]. Так, например, пропусканием смеси CH_3OH с CO и H_2 над Co-катализатором при температуре 180—185° и давлении около 200 *ат* получают до 38% этанола, что представляет значительный интерес. Реакция протекает по следующей схеме:

$$CH_3OH + CO + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$$

По Г Кольбелю и Ф. Энгельгардту [23] из CO с водяным паром над активированным Fe-контактом при температуре 250° и давле-

ниях выше 30 *ат* получается смесь углеводородов с 30% спиртов, из которых преобладает этанол.

Значительный интерес представляет исследование Ж. Берти, Л. Марке и Д. Калло [47] по каталитическому синтезу из метанола и окиси углерода C_2-производных уксусного альдегида, уксусной кислоты и этилового спирта. Так как все эти продукты имеют техническую ценность, то авторы считают безразличным, который из них будет получаться преимущественно. Однако, исходя из метанола, авторы стремились получить главным образом этанол по схеме:

$$CH_3OH + CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$$

В оптимальных условиях (180—250 *ат*, 195—205°) в присутствии ацетата кобальта как катализатора, растворимого в метаноле, с добавками небольших количеств иода, сильно ускоряющего процесс, были получены конденсаты, содержащие:

Уксусного альдегида	до 10%
Этилового спирта	30 — 43%
Уксусной кислоты	28 — 37%
Высших спиртов	до 18%

Таким образом, суммарный выход C_2-продуктов составляет 68—80%.

Исследование других катализаторов показало, что никель и железо неактивны, а бром как промотер не действует.

Механизм этих превращений неясен. Авторы показали, что кобальт активен лишь в виде аниона кобальттетракарбонила $Co(CO)_4^-$ получающегося в результате ионной диссоциации:

$$HCo(CO)_4 \rightleftarrows Co(CO)_4^- + H^+$$

Метанол способен давать с ним комплекс:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_3^+ + OH^-$$

$$Co(CO)_4^- + CH_3^+ \longrightarrow Co(CO)_4CH_3$$

или

$$Co(CO)_4^- + CH_3OH \longrightarrow CH_3Co(CO)_4 + OH^-$$

Иод катализирует реакцию между кобальтом и окисью углерода, так как образует нестойкий кобальткарбонилиодид, дающий при разложении активную окись углерода. Это объясняет, до некоторой степени, образование уксусной кислоты по цепным реакциям:

$$CH_3Co(CO)_4 + CoJ_2(CO) + HOH \longrightarrow CH_3COOH + HCo(CO)_4 + CoJ_2$$

Механизм образования этанола неизвестен, но образуется он, во всяком случае, не через восстановление уксусной кислоты.

Высшие индивидуальные спирты удобно получать из низших спиртов и их алкоголятов в присутствии никеля Ренея по реакции Гербе (стр. 294).

5. Механизм синтеза высших спиртов

Процесс синтеза высших спиртов из окиси углерода и водорода выражают общей схемой

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$$

из которой, принимая $n=1$, 2, 3, 4 и т. д., можно вывести образование любого индивидуального спирта. Однако схема эта не дает представления об истинном механизме процесса. Образование спиртов протекает, вероятно, через промежуточные стадии путем постепенной надстройки. Схема не дает также ответа на вопрос о причинах преимущественного образования первичных спиртов изостроения типа $RCH(R')CH_2OH$, неспиртовых примесей и т. д.

Существуют различные теории образования спиртов: 1) теория промежуточного образования кислот, 2) теория альдольных уплотнений и 3) теория межмолекулярного отщепления воды.

В 1923 г. Ф. Фишер и Г Тропш [37] для объяснения механизма образования синтола предложили теорию промежуточного образования кислот. Согласно этой теории, в первой стадии образуется формальдегид

$$CO + H_2 \rightarrow CH_2O$$

который над щелочью полностью переходит в метанол:

$$2CH_2O \rightarrow CH_3OH + CO$$

Дальнейшее образование более сложных соединений объясняется конденсацией метанола с окисью углерода в уксусную кислоту, которая восстанавливается затем в этанол:

$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH \xrightarrow[-H_2O]{H} CH_3CHO \xrightarrow{H} CH_3CH_2OH$$

Последний с окисью углерода образует пропионовую кислоту, восстанавливающуюся до *н*-пропилового спирта:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{CO} CH_3CH_2COOH \xrightarrow{H} CH_3CH_2CH_2OH + H_2O$$

По такой схеме идет образование всех высших спиртов нормального строения. Спирты изостроения получаются путем кетонного расщепления кислот:

$$2CH_3COOH \xrightarrow{-CO_2;\ -H_2O} CH_3COCH_3 \xrightarrow{H} CH_3CHOHCH_3$$

$$CH_3CHOHCH_3 \xrightarrow{CO} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHCOOH \xrightarrow{H} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHCH_2OH$$

Таким путем из низших водорастворимых соединений образуются высшие спирты нормального изостроения, альдегиды, кетоны, кислоты и сложные эфиры.

Некоторые исследователи объясняют процесс синтеза по аналогичной схеме, несколько изменяя ее: спирты с щелочью катализа-

тора образуют алкоголяты, что облегчает конденсацию с окисью углерода в соль кислоты:

$$CH_3OH \xrightarrow{KOH} CH_3OK + H_2O$$

$$CH_3OK \xrightarrow{CO} CH_3COOK$$

Образующаяся при синтезе вода гидролизует алкоголят и соли кислот в спирт и кислоту Последняя восстанавливается водородом через альдегид в спирт, как в синтольной схеме.

Допускают также, что спирты получаются из альдегидов по реакции разложения формиата калия калийными солями образующихся гомологов муравьиной кислоты:

$$RCOOK \xrightarrow[-K_2CO_3]{HCOOK} RCHO \xrightarrow{H} RCH_2OH$$

Теория промежуточного образования кислот оказалась несостоятельной по следующим причинам: 1) метанол с окисью углерода над щелочными катализаторами образует не уксусную кислоту, а изомерный ей метилформиат (так же ведут себя и другие спирты); 2) восстановление низших кислот в спирты неосуществимо; 3) принятый механизм не может объяснить образования первичных спиртов изостроения с CH_3-группой у α-углеродного атома.

Значительно меньше недостатков в теории альдольных уплотнений, предложенной Г. Морганом [45]. Согласно этой теории, спирты различного строения образуются из альдегидов в результате многократных альдолизаций и гидрирования.

Эта теория хорошо согласуется со строением получаемых спиртов. В первую фазу процесса образуется формальдегид, который альдолизируется в гликолевый альдегид:

$$CO + H_2 \rightarrow CH_2O$$

$$2CH_2O \rightarrow CH_2OHCHO$$

Последний восстанавливается водородом до уксусного альдегида, а затем до этанола:

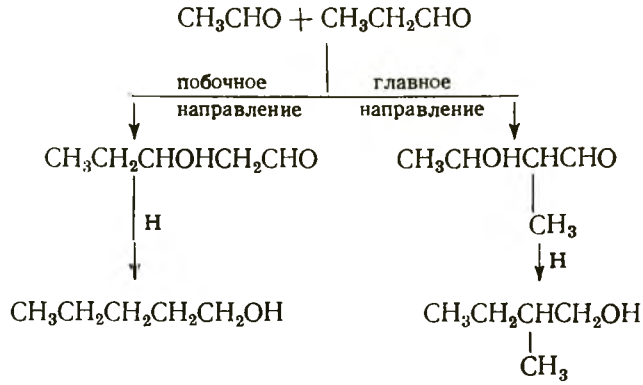
$$CH_2OHCHO \xrightarrow[-H_2O]{H} CH_3CHO \xrightarrow{H} CH_3CH_2OH$$

Из уксусного альдегида после превращения его в альдоль и гидрирования получается *н*-бутиловый спирт.

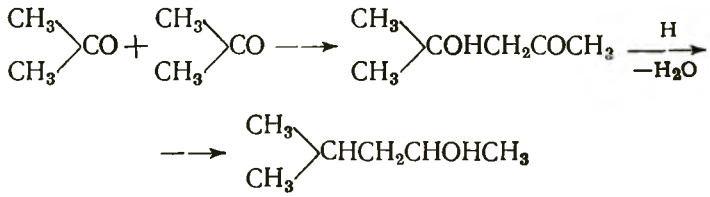
Любые спирты образуются через оксиальдегиды, получающиеся из низших альдегидов по правилам альдольного уплотнения: две молекулы альдегида (одинаковые или разные) конденсируются, причем в реакции участвует водород α-углеродного атома той или другой молекулы. Скорость этой реакции падает в такой последовательности:

$$CH_2 > CH_3 > CH$$

Так, например, при альдолизации уксусного альдегида с пропионовым альдегидом возможны два направления реакции:

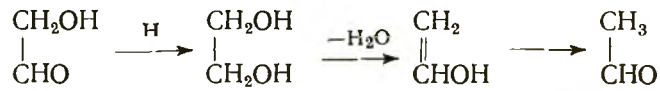


Образование вторичных спиртов может протекать через уплотнение кетонов:



Такие реакции протекают медленнее, чем и объясняется малое содержание вторичных спиртов в конденсатах.

В теории альдольных уплотнений наиболее сомнительной является стадия восстановления α-оксиальдегидов и гликолевого альдегида, так как при этом должен получиться не уксусный альдегид, а гликоль (группа CHO восстанавливается гораздо легче, чем CH_2OH). Однако известно, что гликоль при нагревании со щелочами отщепляет воду и превращается в уксусный альдегид:



Таким образом, теория альдольных уплотнений является весьма вероятной.

Теория межмолекулярного выделения воды основана на реакциях (стр. 294), по которым две молекулы низших спиртов конденсируются с выделением воды в «диспирт». Механизм таких конденсаций был предложен Г Грэйвзом [48], который пытался доказать, что синтез высших спиртов основан на следующих положениях:

1) высшие спирты образуются из низших путем межмолекулярного выделения воды;

2) дегидратация может происходить за счет одного из водородных атомов CH_3-группы метанола, но идет гораздо легче, если есть спирты с CH_2-группой в α-положении к гидроксилу;

3) конденсация протекает трудно с CH_3-группой, легко с CH_2 группой и совсем не идет с CH-группой.

Выводы эти были сделаны на основании исследования строения изомерных гексиловых, гептиловых и октиловых спиртов, выделенных из остатков от перегонки синтетического метанола, и дают возможность объяснить относительную легкость их получения. Так, например, *н*-пропиловый спирт может получаться по двум направлениям:

$$CH_3OH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH + H_2O$$
$$CH_3CH_2OH + CH_3OH \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH + H_2O$$

Первое из этих направлений будет преобладать, так как в дегидратации участвует водородный атом α-метильной группы.

Из реакций:

$$CH_3CH_2OH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH + H_2O$$
$$CH_3OH + \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}}CH_2OH \rightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3}}CHCH_2OH + H_2O$$
$$CH_3CH_2CH_2OH + \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}}CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}CH_2OH + H_2O$$

легче протекают две последние, труднее – первая.

Общая схема взаимодействия спиртов может быть представлена следующим образом:

$$RCH_2CH_2OH + \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH_2}}CH_2OH \rightarrow RCH_2CH_2\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}CH_2OH + H_2O$$

или

$$R'CH_2CH_2OH + \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH_2}}CH_2OH \rightarrow R'CH_2CH_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}CH_2OH + H_2O$$

Процесс начинается, таким образом, с конденсации метанола, из которого образуется этанол:

$$CH_3OH + CH_3OH \rightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$$

Только в последнее время было доказано, что метанол может являться источником для получения высших спиртов. Так, например, над Co-катализаторами метанол с $CO+H_2$ превращается в этанол (стр. 718), смеси CO_2 с водой над Fe-катализаторами образуют до 30% спиртов с преобладанием этанола (стр. 718). Однако на основании тщательного исследования механизма образования высших спиртов из низших (реакция Гербе), установлено, что реакция

$$RCH_2CH_2OH + RCH_2CH_2OH \rightarrow RCH_2CH_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}CH_2OH + H_2O$$

протекает не просто через межмолекулярное выделение воды, а гораздо сложнее—через дегидрирование в альдегид, альдолизацию, выделение воды в результате кротонизации и конечное гидрирова-

ние непредельного альдегида в спирт с удвоенным числом атомов углерода:

$$RCH_2CH_2OH + RCH_2CH_2OH \longrightarrow RCH_2CHO + RCH_2CHO + 2H_2$$

$$RCH_2CHO + RCH_2CHO \longrightarrow RCH_2CHOHCHCHO \quad (R)$$

$$RCH_2CHOHCHCHO \longrightarrow RCH_2CH{=}CCHO + H_2O \quad (R;\ R)$$

$$RCH_2CH{=}CCHO \xrightarrow{H} RCH_2CH_2CHCH_2OH \quad (R;\ R)$$

Таким образом, теория межмолекулярного выделения воды сводится к теории альдольных уплотнений.

Образование спиртов, входящих в состав «изобутилового масла», получающегося при синтезах из $CO+H_2$ над щелочными ZnCr-катализаторами, протекает через дегидрирование их в альдегиды, альдолизацию, кротонизацию и гидрирование до «диспирта» [49]. «Диспирты» чаще всего содержат метильные группы в положениях 2, 4, 6 или 8, что видно из следующих схем.

Спирты нормального строения:

$$RCHO + CH_3CHO \xrightarrow{H} RCH_2CH_2CH_2OH + H_2O$$

Однократно разветвленные спирты:

$$RCHO + CH_2CHO \xrightarrow{H} RCH_2CHCH_2OH + H_2O \quad (CH_3;\ CH_3)$$

Дважды разветвленные спирты:

$$RCHCHO + CH_2CHO \xrightarrow{H} RCHCH_2CHCH_2OH + H_2O \quad (CH_3;\ CH_3;\ CH_3;\ CH_3)$$

Трижды разветвленные спирты:

$$RCHCH_2CHCHO + CH_2CHO \xrightarrow{H} RCHCH_2CHCH_2CHCH_2OH + H_2O \quad (CH_3;\ CH_3;\ R;\ CH_3;\ CH_3;\ R)$$

Взаимодействием альдегидов с кетонами образуются вторичные спирты. Например:

$$RCHO + CH_3COCH_3 \longrightarrow RCH_2CH_2CHOHCH_3$$

$$HCHO + RCH_2COCH_3 \longrightarrow CH_3CHCHOHCH_3 \quad (R)$$

$$RCO + CH_3COCH_2CH_3 \longrightarrow RCHCH_2CHOHCH_2CH_3 \quad (CH_3;\ CH_3) \quad \text{и т. д.}$$

Получение вторичных спиртов объясняют также трудно идущей реакцией конденсации спиртов за счет водорода карбинольной группы:

$$\begin{array}{l}CH_3\\CH_2OH\end{array} + \begin{array}{l}CH_3\\CH_2OH\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}CH_3\\CH_2\end{array}\!\!-\!\!\begin{array}{l}CH_3\\CHOH\end{array} + H_2O$$

Однако достоверность такого механизма еще не установлена.

Теории альдольных уплотнений и межмолекулярного выделения воды очень близки друг к другу; их объединяет общий принцип—конденсация через водород α-углеродного атома. Этих теорий придерживается большинство исследователей, так как обе они удовлетворительно объясняют структуры получающихся спиртов. Однако и эти теории не лишены ряда недостатков. Ни одна из них не в состоянии, например, объяснить, почему главным продуктом при синтезе высших спиртов из водяного газа является изобутиловый спирт.

Следует считать установленным, что при реакциях синтеза спиртов имеют место и реакции оксосинтеза.

6. Синтез альдегидов и кетонов

Для окислов углерода теоретически возможны следующие реакции:

$$CO + H_2 \rightarrow CH_2O$$
$$CO + RH \rightarrow RCHO$$
$$CO + RR' \rightarrow RCOR'$$
$$CO_2 + 2RH \rightarrow RCOR + H_2O \quad \text{и т. д.}$$

Наибольший интерес представляет первая реакция—прямой синтез формальдегида из водяного газа. Синтез этот пытались осуществить многие исследователи. Однако применение катализаторов, нагревания, давления, монохроматического света, электроразрядов и пр. не привело к ожидаемым результатам, так как получались лишь следы формальдегида. Так же вели себя смеси CO_2+H_2, CO_2+H_2O, $CO_2+H_2+H_2O$ и т. д. Проверка патентных данных, по которым из таких смесей якобы удавалось получать высокие выходы формальдегида, показала, что во всех случаях образуется не более 1% CH_2O.

Из работ, посвященных этому вопросу, особенного внимания заслуживает исследование, которое провели Б. Нейман и П. Билевич [50]. Эти авторы проверили много катализаторов в различных условиях и сделали термодинамический расчет реакции. По их данным синтез формальдегида сопровождается отрицательным тепловым эффектом:

$$CO + H_2 \rightarrow CH_2O \quad -22{,}1 \text{ } ккал/г\text{-}мол$$

Поэтому формальдегид нестоек и при образовании должен разлагаться или превращаться в другие продукты.

В результате своих исследований авторы пришли к заключению, что в интервале применяемых температур и давлений ожидать сколько-нибудь хороших выходов формальдегида нельзя. Однако термодинамические расчеты констант равновесия реакции прямого синтеза формальдегида, а также работа Е. М. Бочаровой и Б. Н. Долгова [51], в результате которой было получено до 2% CH_2O, заставляют отнестись критически к заключению Б. Неймана и П. Билевича.

Значительный интерес представляет синтез формальдегида под действием ионизирующей радиации. Согласно С. Линду и Д. Баруэллу [52], смесь $CO+H_2$ под влиянием α-частиц радона или, по Д. Дугласу [53], смесь $CO+H_2^3$ под влиянием α-излучения трития образует не только формальдегид, но и продукты дальнейшей полимеризации его—различные моносахариды.

О синтезе других альдегидов с помощью окиси углерода в литературе имеется мало сведений. В 1897 г было опубликовано сообщение о том, что из смеси CH_4+CO получается уксусный альдегид (Лозанич и Иовичич):

$$CH_4 + CO \rightarrow CH_3CHO$$

Однако впоследствии это сообщение не подтвердилось. Вообще реакция $CO+RH \rightarrow RCHO$ изучена мало.

В 1939 г. было установлено, что олефины с водяным газом под давлением в присутствии катализаторов при 200° образуют альдегиды по реакции:

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow \begin{cases} RCH_2CH_2CHO \\ RCHCH_3 \\ \quad | \\ \quad CHO \end{cases}$$

Этот процесс получил дальнейшее развитие под названием *оксосинтез* (применяется также термин *карбонилирование*) [54, 55]. Он был разработан на основании простейшей реакции взаимодействия этилена с водяным газом под давлением 160 *ат* над CoTh-катализатором:

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CHO$$

Исследования были продолжены с другими олефинами, которые, как оказалось, при взаимодействии с водяным газом легко превращаются в соответствующие альдегиды. Олефины, получаемые дегидрированием некоторых фракций синтетического бензина (C_{11}—C_{18}-олефины), смешивались с водяным газом (39% CO, 54% H_2) и при 135° и 150 *ат* пропускались над CoThMg- или FeCuCa-катализатором. В результате получались альдегиды, которые затем над Ni-катализатором восстанавливались в спирты. Дегидрирование синтетического бензина для получения исходных олефинов проводилось при 1 *ат* и 590° над AlCr-катализатором, активированным добавкой 0,2% Co. Позднее этот катализатор был заменен CoTh-кон-

тактом на карборунде; последний при 560° в течение 3 месяцев дегидрировал C_{11}—C_{18}-парафины в олефины на 24—40% за пропуск.

После взаимодействия с водяным газом полученные альдегиды отгонялись при давлении 2—5 *мм* рт. ст. и гидрировались в спирты, применявшиеся для изготовления сульфатов.

Процессы, протекающие при оксосинтезе, часто усложняются вторичными реакциями. Так, например, даже в случае этилена образуются (кроме пропионового альдегида): пропиловый спирт, диэтилкетон, диэтилкарбинол, 2-метилпентанол-1 и этан (до 25%):

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{CO+H_2} CH_3CH_2CHO \xrightarrow{H} CH_3CH_2CH_2OH$$

$$2CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{CO+H_2} (CH_3CH_2)_2CO \xrightarrow{H} (CH_3CH_2)_2CHOH$$

$$2CH_3CH_2CHO \rightarrow CH_3CH_2CHOHCHCHO \xrightarrow{H} CH_3CH_2CH_2CHCH_2OH + H_2O$$

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H} CH_3CH_3$$

В случае олефинов изостроения с третичными и четвертичными атомами углерода реакция оксосинтеза значительно усложняется процессами изомеризации. Так, например, при взаимодействии триметилэтилена с CO и H_2 ожидаемый 2,2-диметилбутаналь (а) не получается. Вместо него образуются 3-метилпентаналь (б) и 4-метилпентаналь (в). Образование этих альдегидов может быть объяснено лишь предварительной изомеризацией исходного олефина с перемещением двойной C=C-связи на конец молекулы:

$$CH_3C(CH_3){=}CHCH_3 \xrightarrow{CO+H_2} (CH_3)_2CCH_2CH_3\ (а)\ (CHO)$$

$$CH_3C(CH_3){=}CHCH_3 \xrightarrow{\text{изомеризация}} CH_2{=}CCH_2CH_3 \xrightarrow{CO+H_2} CH_3CH_2CHCH_2CHO\ (б)\ (CH_3)$$

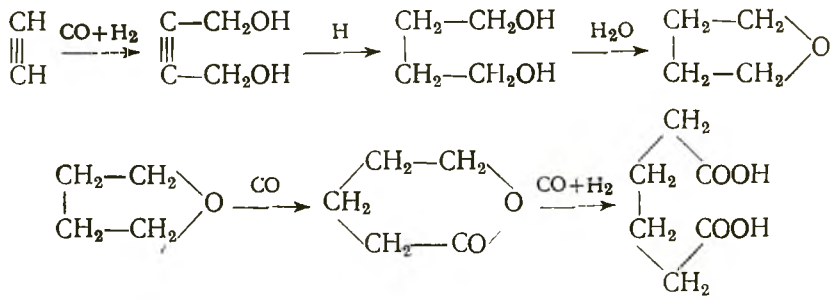
$$CH_3C(CH_3){=}CHCH_3 \xrightarrow{\text{изомеризация}} CH_3CHCH{=}CH_2 \xrightarrow{CO+H_2} CH_3CHCH_2CH_2CHO\ (в)$$

(CH₃ в обоих случаях)

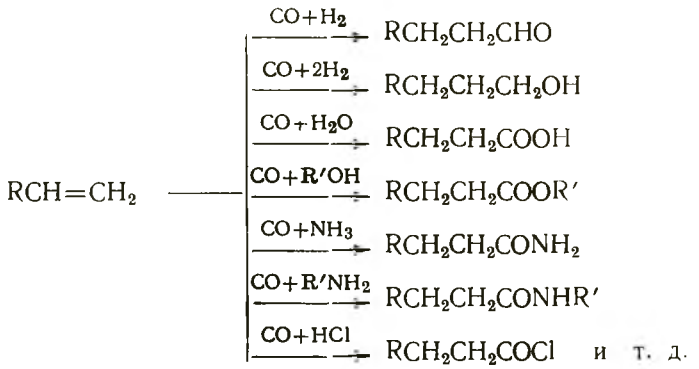
В литературе имеются указания, что из бутилена и дивинила путем оксосинтеза получают адипиновую кислоту:

$$\left.\begin{matrix} CH_3CH_2CH{=}CH_2 \\ CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \end{matrix}\right\} \xrightarrow{CO+H_2} OHC(CH_2)_4CHO \xrightarrow{O} HOOC(CH_2)_4COOH$$

Методом оксосинтеза, исходя из ацетилена, получают адипиновую кислоту и по несколько иной схеме:



Вместо водорода для оксосинтеза можно брать любые молекулы, являющиеся донорами водорода, что значительно расширяет круг реакций и получаемых продуктов:



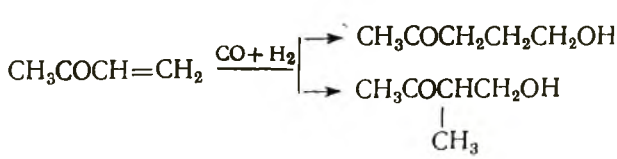
Такие реакции проводят при 100—400 *am* и 100—200° в присутствии карбонилов кобальта, никеля или других карбонилобразующих металлов.

С окисью углерода могут реагировать, вероятно, многие непредельные соединения и органические молекулы, являющиеся донорами водорода (AH):

$$RCH{=}CH_2 + CO + AH \longrightarrow RCH_2CH_2COA$$

Было установлено, что реакции оксосинтеза имеют общее значение. С окисью углерода под давлением, в присутствии катализаторов, могут реагировать не только олефины и диолефины, но также непредельные кетоны, спирты, сложные эфиры и т. д.

Метилвинилкетон с водяным газом под давлением образует смесь пентанон-2-ол-5 и 3-метилбутанон-2-ол-4:



Эфиры фумаровой или малеиновой кислот с CO и H_2 превращаются в эфиры метилолянтарной кислоты:

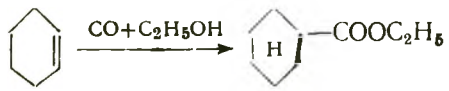
$$ROOCCH{=}CHCOOR \xrightarrow{CO+H_2} ROOCCH_2CHCOOR$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2OH$$

В качестве примеров оксосинтеза можно привести следующие реакции.

Акриловая кислота с CO и H_2O при 115° и 100 *am* образует до 40% янтарной кислоты:

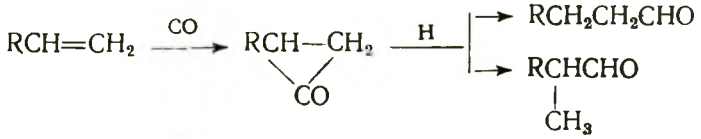
$$CH_2{=}CHCOOH \xrightarrow{CO+H_2O} HOOCCH_2CH_2COOH$$

Циклогексен с CO и C_2H_5OH образует до 40% гексагидробензойноэтилового эфира:



Циклогексен с CO и H_2O образует гексагидробензойную кислоту а с CO и NH_3—амид этой кислоты.

Оксосинтез во многих случаях сопровождается вторичными реакциями. Было высказано предположение, что процесс этот протекает в две стадии через присоединение окиси углерода по двойной связи:

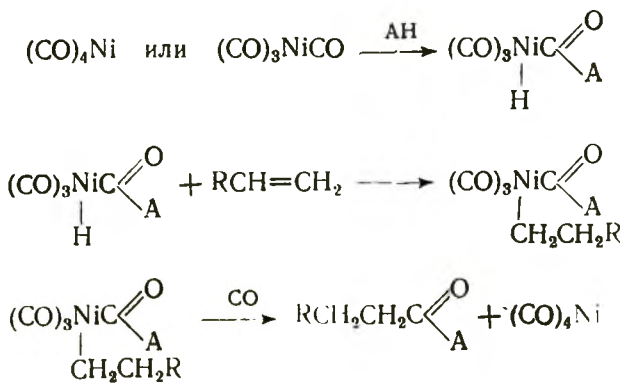


Однако этот простой механизм мало вероятен по следующим причинам:

1) окись углерода и непредельные соединения не образуют трехчленных циклов;

2) реакция без водорода не идет.

Более вероятным представляется карбонильный механизм, учитывающий участие катализатора в реакции:



Слабым местом этого механизма является промежуточное существование пятивалентного никеля.

Оксосинтез находит все более широкое применение. Оказалось, что из этилена конденсацией с CO и H_2 при температурах 100—200° и давлениях до 1500 *am* над Co-катализаторами можно получить до 95% пропионового альдегида, из циклогексена—до 60% гексагидробензальдегида и т. д. Этот способ, видимо, применим к любым ненасыщенным соединениям. Так, например, из пентен-1-он-4 образуется гексанон-5-аль (69%):

$$CH_3COCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{CO+H_2} CH_3COCH_2CH_2CH_2CHO$$

В последнее время В. Реппе [56] на большом числе примеров показал, что ацетилен, как и олефины, можно легко карбонилировать в соответствующие производные с двойной связью. При обработке окиси углерода в смеси с органическими донорами водорода ацетиленом, в присутствии тетракарбонила или галогенидов никеля, протекают следующие реакции:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{CO} \begin{cases} \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CHCOOH \\ \xrightarrow{ROH} CH_2{=}CHCOOR \\ \xrightarrow{RSH} CH_2{=}CHCOSR \\ \xrightarrow{RCONH_2} CH_2{=}CHCONHCOR \end{cases}$$

В. Реппе установил также, что одноатомные спирты в условиях карбонилирования превращаются в соответствующие кислоты (стр. 738).

Синтез ароматических альдегидов из углеводородов бензольного ряда, как показали Л. Гаттерман и Ф Кох [57], протекает легко и с высокими выходами под действием окиси углерода и сухого хлористого водорода в присутствии хлористого алюминия с активирующими добавками (Cu_2Cl_2). Процесс идет через промежуточное образование нестойкого формилхлорида:

$$CO + HCl \rightarrow HC\begin{matrix} O \\ \diagdown \\ Cl \end{matrix}$$

Этим способом удобно получать *п*-толуиловый альдегид и другие ароматические альдегиды.

Бензальдегид сначала получить не удалось. Эта реакция была впервые осуществлена А. Н. Реформатским [58], применившим в качестве катализатора бромистый алюминий, растворимый в бензоле.

Специальное изучение реакции синтеза ароматических альдегидов показало, что добавки Cu_2Cl_2 резко повышают ее скорость. Реакция особенно хорошо идет с гомологами бензола, причем альдегидная группа вступает всегда в пара-положение (выход до 90%

от теоретического). Вместо смеси $AlCl_3$ с Cu_2Cl_2 можно брать $AlCl_3$ с $NiCl_4$. Активность $AlCl_3$ повышается также от добавок 1—1,5% $TiCl_4$ или $FeCl_3$.

Реакции взаимодействия CO с ароматическими углеводородами благоприятствует повышение давления. При 30—35° и 60 *ат* реакция идет хорошо даже с бензолом, причем выход бензальдегида достигает 85—90%.

Благодаря простоте процесса, синтез бензальдегида из бензола и CO в присутствии $AlCl_3$ удалось осуществить в производственном масштабе [59]. Лучшим соотношением C_6H_6 : CO является 1 : 1. С наибольшей скоростью процесс идет при 25° и высоком давлении CO, заканчиваясь в 15 мин. (65—67% конверсии бензола в бензальдегид). Небольшие примеси воды к $AlCl_3$ резко повышают выходы бензальдегида. Совершенно сухие компоненты почти не реагируют. Оптимально влияет добавка 1 *мл* H_2O к 60 *г* $AlCl_3$. Это не является парадоксальным, так как хорошо известно, что в реакции Фриделя—Крафтса хлористый водород играет роль активного катализатора.

На реакции Гаттермана основан и новый процесс получения толуола из бензола: образовавшийся из бензола и CO бензальдегид восстанавливают в толуол. Пригоден и технический бензол, если восстановление альдегида проводить над MoS_2-катализатором под давлением. При 90 *ат* давления водорода и 300—350° бензальдегид через 2 часа превращается на 65—66% в толуол. Весь процесс можно представить следующей схемой:

$$C_6H_6 \xrightarrow{CO} C_6H_5CHO \xrightarrow{H} C_6H_5CH_3 + H_2O$$

Конденсацией алифатических углеводородов с CO в присутствии $AlCl_3$ можно получать различные кетоны [60]. Парафины, начиная с бутана (CH_4, C_2H_6 и C_3H_8 не реагируют), в смеси с CO над $AlCl_3$ при 20—40° и 300 *ат* через сутки образуют большое количество масла сложного состава, из которого можно выделить 20—30% кетонов. Бутан в этих условиях дает масло с 20% метилизопропилкетона, *н*-пентан—двухслойный продукт, из которого выделены этилизопропилкетон и α-метилвалериановая кислота. Из продуктов конденсации *н*-гексана удалось выделить пропилизопропилкетон и смесь различных жирных карбоновых кислот. Гидроароматические и ароматические углеводороды реагируют иначе, давая лишь соответствующие альдегиды.

На основании этих исследований был намечен общий путь для введения CO-группы в органические соединения (карбонилирование). Смесь сухих CO+HCl в присутствии эквивалентных количеств $AlCl_3$ и Cu образует очень активный комплекс $HCOCl \cdot AlCl_3$. Последний легко выделяет активную CO для получения альдегидов, кетонов и формиатов. Эта реакция имеет общее значение для получения кислородсодержащих конденсатов из парафинов, бензина, керосина, вазелина, минеральных масел, продуктов бергинизации и т. д. Вместо $AlCl_3$ можно применять $AlBr_3$, $ZnCl_2$, BF_3, HF и т. д.

Конденсация с CO проходит по очень сложному механизму: во всех случаях получается конденсат, состав которого изучен еще недостаточно. Установлено, что конденсат этот содержит значительное количество кетонов и жирных одноосновных карбоновых кислот Реакции эти, однако, подлежат дальнейшему исследованию, так как теоретических выводов и обобщений пока не имеется.

В общем виде реакция идет по схеме:

$$RCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{CO} RCOCH(CH_3)_2$$

Причины внедрения CO именно между 3 и 4 углеродными атомами, как и причины изомеризации *н*-C_3H_7 в *изо*-C_3H_7, пока не выяснены.

Образование кислот в этом процессе можно представить следующей схемой:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{CO} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{O} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

Исключительный интерес представляют реакции сополимеризации этилена с CO в присутствии перекиси *трет*-бутила при 135° и 200—1000 *ат* [61]. В результате получается смесь поликетонов (от жидких до кристаллических) с молекулярным весом от 280 до 4300. Такие поликетоны способны ко всем реакциям обычных кетонов. Строение их еще не совсем ясно; вероятно, они имеют следующую структуру:

$$\cdots-(C_2H_4)_x-CO-(C_2H_4)_y-CO-(C_2H_4)_z-CO-\cdots$$

При восстановлении над CuCr-катализатором под давлением получаются соответствующие полиспирты без разрыва основной углеродной цепи. При действии на поликетоны HCN в присутствии твердого KCN получается желтый твердый полимер, анализ которого показывает, что 80% карбонильных групп превращается в оксинитрильные. При окислении азотной кислотой получается смесь двухосновных карбоновых кислот, показывающая, что в поликетонной цепи кето-группы распределены неупорядоченно.

Этот интересный процесс позволяет получать совершенно новые соединения:

$$\cdots-(CH_2-CH_2)_x-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-\cdots \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{H} \cdots-(CH_2-CH_2)_x-CHOH-\cdots \\ \xrightarrow{HCN} \cdots-(CH_2-CH_2)_x-C(OH)(CN)-\cdots \\ \xrightarrow{NH_2OH} \cdots-(CH_2-CH_2)_x-C(NOH)-\cdots \\ \xrightarrow{O} HOOC(CH_2-CH_2)_yCOOH \end{cases}$$

7. Синтез карбоновых кислот и их производных

Получение карбоновых кислот и их производных на основе CO или CO_2 теоретически возможно по следующим основным направлениям:

$$CO + H_2O \rightarrow HCOOH$$

$$CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH$$

$$CO + RX \rightarrow RCOX$$

$$CO + ROH \rightarrow RCOOH \text{ или } HCOOR$$

$$CO + ROR' \rightarrow RCOOR' \text{ или } R'COOR$$

$$CO_2 + RH \rightarrow RCOOH \text{ или } HCOOR$$

$$CO_2 + RR' \rightarrow RCOOR' \text{ или } R'COOR$$

Из этих направлений большинство практически еще не осуществлено. Прямой синтез муравьиной кислоты, как и прямой синтез формальдегида, представляет большой практический интерес, но вопрос этот пока до конца не разрешен.

Синтетическое получение муравьиной кислоты из CO до сих пор осуществляется через формиаты:

$$CO + NaOH \rightarrow HCOONa$$

Для синтеза жирных карбоновых кислот можно применять реакцию взаимодействия CO с различными спиртами. В зависимости от условий процесса возможны два направления реакции:

$$ROH \xrightarrow{CO} \begin{cases} \rightarrow RCOOH & \text{(а)} \\ \rightarrow HCOOR & \text{(б)} \end{cases}$$

В первом случае (а) образуются одноосновные карбоновые кислоты, во втором (б)—изомерные им алкилформиаты, т. е. сложные эфиры. Реакция (а) по теории промежуточного образования кислот является основной в синтезе синтола (стр. 708).

Первые попытки синтеза уксусной кислоты из CH_3OH и CO оказались неудачными, но термодинамические расчеты, проведенные независимо друг от друга Е. А. Шиловым [62] и И. Христиансеном [63], показали, что эта реакция вполне осуществима и подчиняется тем же закономерностям, что и синтез аммиака или метанола—с повышением давления и снижением температуры значения константы равновесия растут.

Этому процессу, который представляет интерес как новый источник получения уксусной кислоты, было уделено значительное внимание. В литературе имеются указания на самые разнообразные катализаторы, которые можно разбить на две группы: 1) основные катализаторы, 2) кислые катализаторы. Первые ведут лишь к образо-

ванию метилформиата и, следовательно, не представляют интереса. Кислые катализаторы более пригодны. К ним относятся силиковольфрамовая, силикомолибденовая, фосфорные и другие аналогичные кислоты с различными активирующими добавками.

А. Синг и Н. Крейз [64] проводили процесс над катализатором из активированного угля, пропитанного ортофосфорной кислотой, которая при 350—400° превращается в метафосфорную. Они установили, что при оптимальных условиях—объемная скорость около 30 000, температура 300—500°, давление 200—300 *ат* — из метанола и CO образуется конденсат, содержащий до 20% CH_3COOH. Скорость реакции растет до 475° после чего катализатор быстро дезактивируется. Процесс сопровождается следующими побочными реакциями:

$$2CH_3OH \longrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$$

$$CH_3OH \xrightarrow{CO} HCOOCH_3$$

$$CH_3OH \xrightarrow{CO} CH_4 + CO_2$$

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$$

Конденсация метанола с CO может протекать очень глубоко, так как при этом образуется около 25% маслообразного продукта с т. кип. выше 300°.

Если смесь CH_3OH и CO циркулирует при 300° и 200 *ат* над фосфорной кислотой с 2% фосфата меди, то метанол на 50% превращается в уксусную кислоту и метилацетат. Любопытно отметить, что в числе продуктов реакции найден гексаметилбензол.

Уксусная кислота из метанола и окиси углерода получается также при пропускании смеси их над катализатором из метафосфата хрома при 100—200 *ат* и 200—250° [65]. За пропуск образуется конденсат, содержащий 13% CH_3COOH.

Одновременно получаются метилацетат и метилформиат. Содержание уксусной кислоты в конденсате значительно повышается при циркуляции реагентов.

Возможность синтеза уксусной кислоты из метанола и окиси углерода явилась стимулом для получения этим же методом гомологов уксусной кислоты [66]. Проведенные работы показали, однако, что для спиртов, начиная с этанола, процесс идет по другим направлениям. Над 87% H_3PO_4 с 2% Cu при 250—400° и 200 *ат* этанол с водяным газом образует полимерные олефины, воду, немного пропионовой кислоты и ее эфира (3—7%). Конденсация в тех же условиях нормального и изопропилового спиртов приводит к образованию 35% кислот, главным образом изомасляной. При конденсации бутиловых спиртов нормального и изостроения получаются триметилуксусная и метилэтилуксусная кислоты вместе с высшими кислотами. Эти неожиданные результаты объясняют тем, что спирты реагируют с окисью углерода не сразу, а предварительно разлагаясь

на воду и олефины; последние же, согласно реакциям оксосинтеза, присоединяют окись углерода и воду по месту двойной связи.

Для пропиловых спиртов реакция идет по схеме

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{H_2O} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{CO+H_2O} CH_3\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

а для бутиловых спиртов по схемам:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{CO+H_2O} CH_3CH_2\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

$$(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{CO+H_2O} (CH_3)_2\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}CH_3$$

$$CH_3CH_2CHOHCH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{CO+H_2O} CH_3\underset{\displaystyle COOH}{CH}CH_2CH_3$$

Конденсация спиртов с окисью углерода в щелочной среде или в присутствии щелочных катализаторов всегда приводит к образованию лишь соответствующих формиатов:

$$ROH \xrightarrow{CO} HCOOR$$

Было показано, что такая конденсация легко проходит в присутствии небольших количеств натрия, так как образующиеся натриевые производные действуют каталитически. А. Штелер пользовался следующей схемой [67]:

$$RONa \xrightarrow{CO} ROC\overset{O}{\underset{Na}{<}}$$

$$ROC\overset{O}{\underset{Na}{<}} \xrightarrow{ROH} ROC\overset{O}{\underset{H}{<}} + RONa$$

Однако эта схема мало вероятна. Скорее можно допустить, что реакция под действием небольших количеств воды, всегда имеющейся в системе, идет по общему направлению:

$$RONa \xrightarrow{CO+H_2O} HCOOR + NaOH$$

Часть алкоголята при этом превращается в NaOH, переходящую затем в алкилформиат:

$$RONa \xrightarrow{H_2O} ROH + NaOH$$

$$NaOH \xrightarrow{CO} HCOONa$$

$$HCOONa \xrightarrow{ROH} HCOOR + NaOH \quad \text{и т. д.}$$

В данном случае катализатором является свободная щелочь. Выходы алкилформиатов невелики, но сильно повышаются при высоких давлениях (100—300 *ат*), достигая 80—90%.

Эта реакция имеет, вероятно, более общее значение. Конденсацией спиртов, фенолов, кислот или аминов с окисью углерода под давлением при температуре 150—200° в присутствии этилового спирта и алкоголята натрия получают соответствующие эфиры или третичные амины [68]. Схему процесса можно представить следующим образом: сначала спирт конденсируется с окисью углерода в этилформиат (I); одновременно спирт, фенол, кислота или вторичный амин, взаимодействуя с этилатом натрия, образуют натриевые производные (II), которые затем превращаются с этилформиатом в конечные продукты (III):

$$C_2H_5OH \xrightarrow{CO} HCOOC_2H_5 \quad (I)$$

$$\left.\begin{matrix} ROH \\ C_6H_5OH \\ RCOOH \\ R_2NH \end{matrix}\right| \xrightarrow{C_2H_5ONa} \left|\begin{matrix} RONa \\ C_6H_5ONa \\ RCOONa \\ R_2NNa \end{matrix}\right. + C_2H_5OH \quad (II)$$

$$\left.\begin{matrix} RONa \\ C_6H_5ONa \\ RCOONa \\ R_2NNa \end{matrix}\right| \xrightarrow{HCOOC_2H_5} \left|\begin{matrix} ROC_2H_5 \\ C_6H_5OC_2H_5 \\ RCOOC_2H_5 \\ R_2NC_2H_5 \end{matrix}\right. + HCOONa \quad (III)$$

Причина столь различного поведения системы ROH+CO в зависимости от реакции среды или катализатора остается неясной. Для объяснения ее был предложен ионный механизм [65], по которому, например, метанол может быть подвергнут двум типам ионизации:

$$CH_3OH \rightleftharpoons CH_3^+ \cdots OH^- \quad (а)$$

$$CH_3OH \rightleftharpoons CH_3O^- \cdots H^+ \quad (б)$$

Каждому из этих типов соответствуют определенные группы реакций, например:

$$CH_3OH + HBr \rightleftharpoons CH_3^+ + OH^- + H^+ + Br^- \rightarrow CH_3Br + H_2O \quad (а)$$

$$CH_3OH + Na \rightleftharpoons CH_3O^- + H^+ + Na \rightarrow CH_3ONa + H^+ \quad (б)$$

Кислые агенты ионизируют метанол на CH_3^+ и OH^-, основные — на CH_3O^- и H^+. Отсюда понятно избирательное действие кислых

и основных катализаторов при конденсации метанола с окисью углерода:

$$CH_3OH \begin{cases} \xrightarrow{H^+\text{-катализатор}} CH_3^+ + OH^- \xrightarrow{CO} CH_3COOH \\ \xrightarrow{OH^-\text{-катализатор}} CH_3O^- + H^+ \xrightarrow{CO} CH_3OCHO \end{cases}$$

Дефицитность уксусной кислоты явилась стимулом для попыток получения ее с помощью окиси и двуокиси углерода, а также различными другими каталитическими способами. Согласно литературным данным, были предложены следующие способы:

1. Синтез уксусного ангидрида или уксусной кислоты из ацетона и двуокиси углерода:

$$CH_3COCH_3 + CO_2 \rightarrow (CH_3CO)_2O$$

$$CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$$

2. Синтез метилацетата или уксусной кислоты из диметилового эфира и окиси углерода:

$$CH_3OCH_3 + CO \rightarrow CH_3COOCH_3$$

$$CH_3OCH_3 + CO + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$$

3. Синтез уксусной кислоты из метана и двуокиси углерода:

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow CH_3COOH$$

4. Синтез уксусной кислоты из хлористого метила и окиси углерода через ацетилхлорид:

$$CH_3Cl + CO \rightarrow CH_3COCl$$

5. Прямой синтез уксусной кислоты из водяного газа через кетен:

$$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_2{=}C{=}O + H_2O$$

$$CH_2{=}C{=}O + H_2O \rightarrow CH_3COOH$$

Предельные и непредельные кислоты можно получать также конденсацией окиси или двуокиси углерода с олефинами в присутствии различных катализаторов и воды (оксосинтез, стр. 728). Так, например, смесь олефина, окиси углерода и воды пропускают при 300—500° и 500—800 *ат* над катализаторами из фосфорнокислого бора, хлористого аммония и фосфорно-ванадиевой кислоты, причем протекает реакция:

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2O \rightarrow RCH_2CH_2COOH$$

Синтез можно вести, исходя из хлоралкилов, с промежуточным образованием хлорангидридов кислот:

$$C_2H_5Cl + CO \rightarrow C_2H_5COCl$$

$$C_2H_5COCl + H_2O \rightarrow C_2H_5COOH + HCl$$

Для этих реакций в качестве катализатора пригоден активированный уголь. Применяя вместо воды различные спирты, можно получать сложные эфиры:

$$RCH{=}CH_2 + CO + R'OH \rightarrow RCH_2CH_2COOR'$$

Особый интерес представляет синтез акриловой кислоты, являющейся основой различных высокомолекулярных соединений. Пары этилового спирта с добавкой CO_2 сначала дегидратируют над Al_2O_3, а затем к полученной смеси этилена с CO_2 добавляют небольшие количества SO_2 или NO_2 и пропускают ее под высоким давлением через катализаторы из кислых солей или окислов. В результате получается акриловая кислота:

$$CH_2{=}CH_2 + CO_2 \rightarrow CH_2{=}CHCOOH$$

О получении акриловой кислоты из ацетилена см. стр. 730.

Реакции взаимодействия окиси углерода с олефинами, спиртами и эфирами можно проводить под давлением в присутствии BF_3 как катализатора (в виде его гидратных форм или соединений с минеральными кислотами). Реакции эти очень перспективны для получения низших карбоновых кислот—уксусной и пропионовой. Комплексные соединения BF_3 с минеральными кислотами получают насыщением H_3PO_4 фтористым бором до образования вязкой жидкости или пропусканием его через концентрированную H_2SO_4 с последующим пропитыванием пористых материалов (кизельгур, пемза, уголь). Одноатомные спирты превращаются при 150—400° и 100—900 *ат* в соответствующие кислоты:

$$RCH_2OH + CO \rightarrow RCH_2COOH$$

Многоатомные спирты превращаются в многоосновные кислоты:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3CO \rightarrow \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CHCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

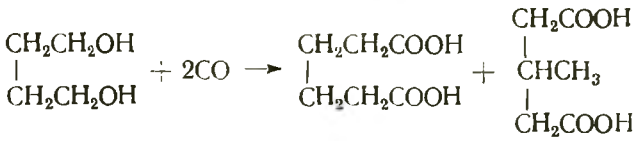
Простые эфиры с окисью углерода образуют в присутствии воды кислоты:

$$ROR + 2CO + H_2O \rightarrow 2RCOOH$$

В. Реппе [69] нашел, что спирты с окисью углерода в присутствии карбонилобразующих металлов дают с хорошими выходами соответствующие кислоты нормального и изостроения. Лучшими катализаторами являются Ni с CuJ_2 и J_2 или $Ni(CO)_4$ с NiJ_2. Скорость образования кислот из спиртов бóльшая, чем при синтезе уксусной кислоты из метанола и окиси углерода. Метиловый и этиловый спирты образуют лишь уксусную и пропионовую кислоты, более высокомолекулярные спирты—кислоты нормального и изостроения:

$$RCH_2OH + CO \rightarrow RCH_2COOH$$

Аналогично двухатомные спирты превращаются в двухосновные кислоты. Так, например, бутандиол-1,4 с окисью углерода образует смесь адипиновой и метилглутаровой кислот:



Простые эфиры с окисью углерода в указанных условиях образуют в присутствии воды сложные эфиры карбоновых кислот. Так, диметиловый эфир с окисью углерода и водой превращается в метилацетат:

$$CH_3OCH_3 + CO \longrightarrow CH_3COOCH_3$$

Эти процессы проводятся при 250—350° и 250—300 *ат* (исходное давление 100 *ат*).

В. Реппе считает, что реакциям конденсации предшествует превращение спирта в иодид, который далее реагирует с водой и окисью углерода:

$$RCH_2OH + HJ \longrightarrow RCH_2J + H_2O$$

$$RCH_2J + CO + H_2O \longrightarrow RCH_2COOH + HJ$$

Иодистый водород получается при образовании $Ni(CO)_4$ по схеме:

$$NiJ_2 + H_2O + 5CO \longrightarrow Ni(CO)_4 + CO_2 + 2HJ$$

Образование кислот изостроения происходит, вероятно, вследствие перегруппировок первичных иодидов во вторичные или третичные.

III. СИНТЕЗ АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Синтез азотсодержащих соединений

Из реакций получения азотсодержащих соединений с помощью CO наибольший интерес представляют синтез синильной кислоты

$$CO + NH_3 \longrightarrow HCN + H_2O$$

и синтез формамида:

$$CO + NH_3 \longrightarrow HCONH_2$$

Направление реакции полностью определяется природой катализаторов и условиями процесса.

Синтез формамида [70] может быть осуществлен путем пропускания смеси $NH_3+CO+H_2O_{пар}$ над кусками пемзы при 180° Таким образом получается смесь формиата аммония и формамида:

$$CO + NH_3 \longrightarrow HCONH_2 \xrightarrow{H_2O} HCOONH_4$$

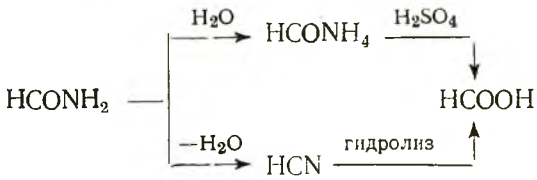
При пропускании этих продуктов над пемзой образуется синильная кислота:

$$HCONH_2 \longrightarrow HCN + H_2O$$

$$HCOONH_4 \longrightarrow HCN + 2H_2O$$

Синтез формамида из CO и NH_3 под давлением проводят в присутствии катализаторов, снижающих температуру процесса, так как формамид при 200° уже полностью разлагается на исходные компоненты. Такими катализаторами являются окислы железа, кальция, меди, алюминия, куски глины или шамота и т. д.

Формамид очень ценен во многих отношениях. Как уже указывалось, он является промежуточным продуктом при получении синильной и муравьиной кислот:



Формамид представляет собой бесцветную гигроскопическую жидкость без запаха и является превосходным растворителем. Низкая температура плавления позволяет применять его для криоскопических определений молекулярного веса. В настоящее время формамид находит также техническое применение, например для получения ускорителей полимеризации каучуков.

Из других реакций получения азотсодержащих соединений с помощью CO не изучена реакция образования гомологов формамида:

$$RNH_2 \xrightarrow{CO} RCONH_2$$

Разнообразие каталитических реакций с применением CO можно иллюстрировать следующими примерами. Магнийорганические соединения начинают быстро абсорбировать CO, если к гриньяровскому реагенту добавить коллоидные растворы карбонилобразующих элементов (Fe, Co, Ni и др.) или $CrCl_3$. В этом случае из магнийбромфенила и CO получается 33% бензпинакона, 14% дифенила, 10% дифенилацетофенона, 2% трифенилкарбинола и другие продукты [8]. Конденсацией CO с ариламинами намечен новый путь для синтеза трифенилметановых красителей. При конденсации диметиланилина с CO в хлорбензольном растворе в присутствии $AlCl_3$, $CuCl_2$ или $FeCl_3$ (20°, 250—300 *ат*) получается до 80% лейкооснования кристаллического фиолетового:

$$3C_6H_5N(CH_3)_2 \xrightarrow{CO} HO{-}C(C_6H_4N(CH_3)_2)_3 + H_2$$

2. Синтез серосодержащих соединений

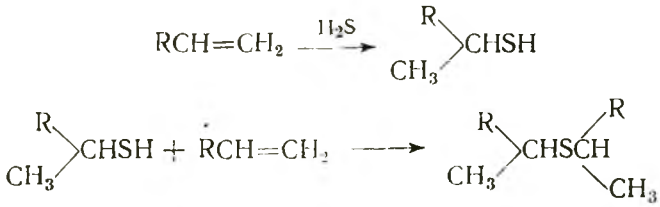
Различные каталитические реакции олефинов были описаны в соответствующих главах. Ниже рассматриваются реакции присоединения сероводорода к олефинам под действием разных катализаторов [71].

Низшие олефины с H_2S (2,5—5%) в присутствии серы образуют при нагревании и под давлением меркаптаны. Последние при взаимодействии с олефинами превращаются в сульфиды. Выходы отдельных компонентов приведены в табл. 93.

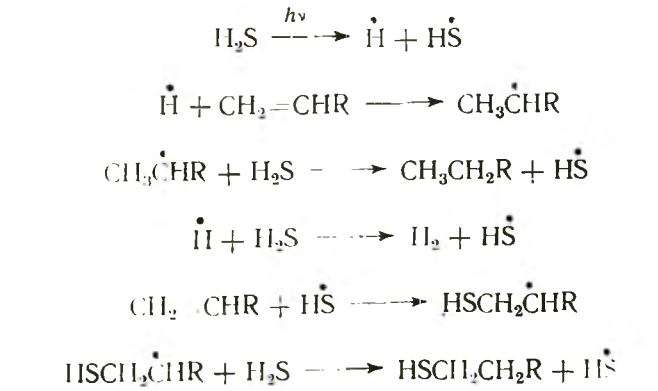
ТАБЛИЦА 93

Олефины	Меркаптаны, %	Сульфиды, %
Этилен	11	80
Пропилен	7	90
Изобутилен	23	6
Октилен	9	35
Циклогексен	7	5

Конкурирующие реакции образования меркаптанов и сульфидов можно представить следующей схемой:



Сульфиды особенно легко образуются из низших олефинов. «Ненормальный» порядок присоединения H_2S к олефинам имеет место при облучении смеси их светом с $\lambda = 2800$ Å при комнатной температуре. Процесс идет, вероятно, по цепной реакции [71]:

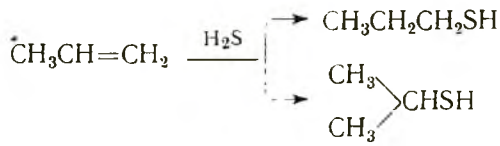


Все эти реакции значительно облегчаются катализаторами, которыми являются хлор- и фторпроизводные: HF, BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, PF_5, $SbCl_5$, $TiCl_4$ и др.

Реакции присоединения H_2S к олефинам лучше всего проводить при —30° в автоклавах. В этих условиях легче реагируют высшие

олефины. Так, например, триизобутилен при 18° в присутствии HF с безводным H_2S образует *трет*-бутилмеркаптан и *трет*-додецилмеркаптан, применяемые как модификаторы при изготовлении эластомеров.

Прекрасными катализаторами для присоединения H_2S к олефинам являются NiS на силикагеле и H_3PO_4 на древесном угле при 280—300°:



Сам силикагель превращает смеси этилена, пропилена, бутилена и амиленов с H_2S при 650—725° в соответствующие меркаптаны. Реакции протекают очень сложно, сопровождаясь крекингом и перераспределением водорода.

Аналогично присоединяются к олефинам и меркаптаны, образуя дисульфиды:

$$RCH{=}CH_2 + R'SH \rightarrow RCH_2CH_2SR'$$

Например, облучение смеси β-хлорметилмеркаптана с хлористым винилом (1 : 1) количественно дает иприт:

$$ClCH_2CH_2SH + CH_2{=}CHCl \rightarrow ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$$

Протеканию реакций против правила Марковникова, как и в других случаях, благоприятствуют перекиси. И. Н. Назаров с сотрудниками [72] нашли, что присоединению меркаптанов к олефинам способствует селен. Соединения, получаемые в результате присоединения H_2S или меркаптанов к олефинам, применяются как ускорители вулканизации каучука, флотореагенты, очистители нефти и т. д.

В. НЕКОТОРЫЕ ПУТИ ХИМИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

Высокая реакционная способность ацетилена, позволяющая получать с его помощью разнообразные химические соединения, была отмечена уже очень давно.

Химия ацетилена возникла в России благодаря работам М. Г Кучерова, А. Е. Фаворского, Ж. И. Иоцича, А. Е. Чичибабина, Н. Д. Зелинского, Ю. С. Залькинда и др. Большой интерес представляют работы, проведенные в этом направлении в последнее время в СССР И. Н. Назаровым, М. Ф. Шостаковским и др., за рубежом—Ньюлэндсом, В. Карозерсом, В. Реппе и др.

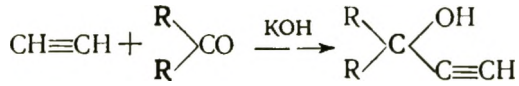
В современной промышленности ацетилен является одним из важнейших источников для получения многочисленных органических соединений различных классов, большинство которых еще не-

давно было или очень трудно доступно, или даже совершенно неизвестно. Продукция ацетилена составляет сотни тысяч тонн ежегодно.

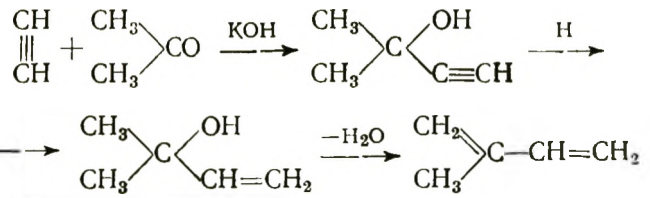
В Германии на базе ацетилена в годы войны получали весь синтетический каучук, винилиты, хлорорастворители, этилен и продукты его переработки, ацетальдегид и его производные и т. д. [73].

Первым синтезом на базе ацетилена, имеющим большое техническое значение, была реакция Кучерова [74], лежащая в основе получения уксусной кислоты из ацетилена. Эта реакция оказалась исключительно перспективной; ее дальнейшим развитием явились такие процессы, как синтезы винилацетата и этилиденацетата, дивинила, *н*-бутанола, винилитовых пластиков, хлоропрена и т. д.

В начале XX в. А. Е. Фаворский открыл способ синтеза ацетиленовых спиртов из ацетилена и кетонов в присутствии порошкообразного едкого кали [75]. Способ этот более прост и экономичен, чем известные синтезы Ж. И. Иоцича [76] через магнийорганические соединения. Процесс идет по следующей схеме:



На этом принципе основан метод синтеза изопрена из ацетилена по А. Е. Фаворскому:



Дальнейшей разработкой этого метода явился синтез виниловых эфиров, открытый А. Е. Фаворским и М. Ф. Шостаковским [77].

Для получения виниловых эфиров спирты конденсируют с ацетиленом в смеси с азотом (1 : 3) при 20 *ат* и 150—180° в присутствии 5% твердой щелочи (КОН). Таким путем синтезированы виниловые эфиры с числом углеродных атомов до 18 по общей схеме:

$$ROH + CH{\equiv}CH \rightarrow ROCH{=}CH_2$$

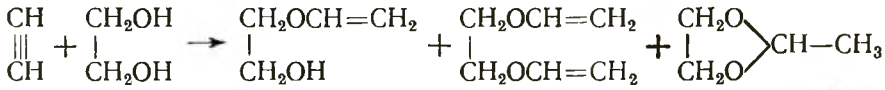
Высокомолекулярные спирты для этих синтезов получают восстановлением соответствующих кислот или методом оксосинтеза (стр. 726).

Виниловые эфиры перерабатывают в полимеры для текстильных волокон, в адгезивы, лаки, покрытия, применяют для пропитки дерева и волокнистых материалов, для пластификации пластмасс и т. д.

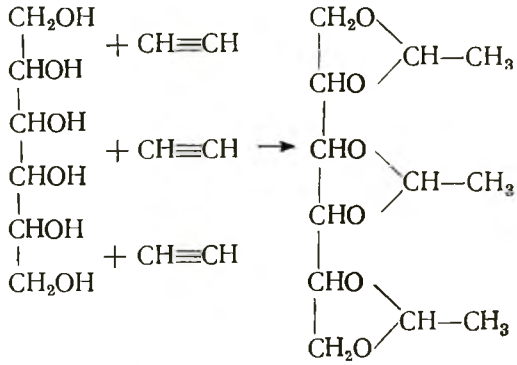
В литературе имеется описание синтеза виниловых эфиров по В. Реппе [78]. Ацетилен, разбавленный азотом (1 : 1), циркулирует под давлением 25 *ат* через реакционные колонны, в кото-

рые вводится спирт с 10—25% растворенного в нем едкого кали. Таким путем на двух колоннах получали до 1000 *т* в месяц виниловых эфиров при расходе 500—600 *м*^{3} ацетилена в час.

Реакции получения виниловых эфиров называют также *винилированием* спиртов. Первичные спирты винилируются тем легче, чем выше их молекулярный вес. Труднее всего получаются виниловые эфиры из метанола и этанола. Аналогично реагируют с ацетиленом и многоатомные спирты, образуя, наряду с непредельными эфирами, ацетали циклического строения. Например, этиленгликоль реагирует с ацетиленом по следующей схеме:

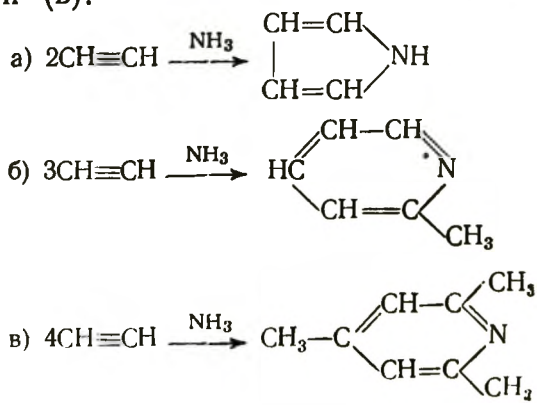


Из гексита с ацетиленом можно получить циклический триацеталь:

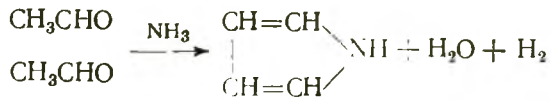


Полимеризацию виниловых эфиров лучше проводить в присутствии BF_3 или перекисей.

Из ранних работ большой интерес представляют систематические исследования А. Е. Чичибабина по конденсации ацетилена с аммиаком и сероводородом над Al_2O_3 в пиррол и тиофен. В одной из своих первых работ А. Е. Чичибабин [79] указывает, что из ацетилена и аммиака, пропущенных над Al_2O_3 при 300°, образуется жидкий конденсат, кипящий выше 200° и содержащий пиррол (а), пиколин (б) и коллидин (в):



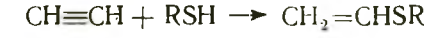
Получение при этой реакции некоторых количеств альдегид-аммиака позволило предположить, что процесс протекает через стадию образования уксусного альдегида, который затем дает с аммиаком пиррол:



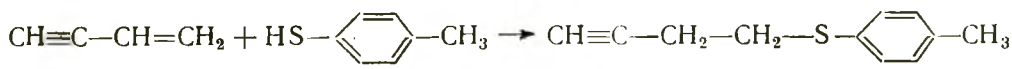
Правильность этого предположения подтверждается тем, что при пропускании смеси альдегидов с аммиаком над Al_2O_3 выше 300° образуются пиридиновые основания.

Аналогично, ацетилен с сероводородом образует тиофен, а с водой—небольшие количества фурана.

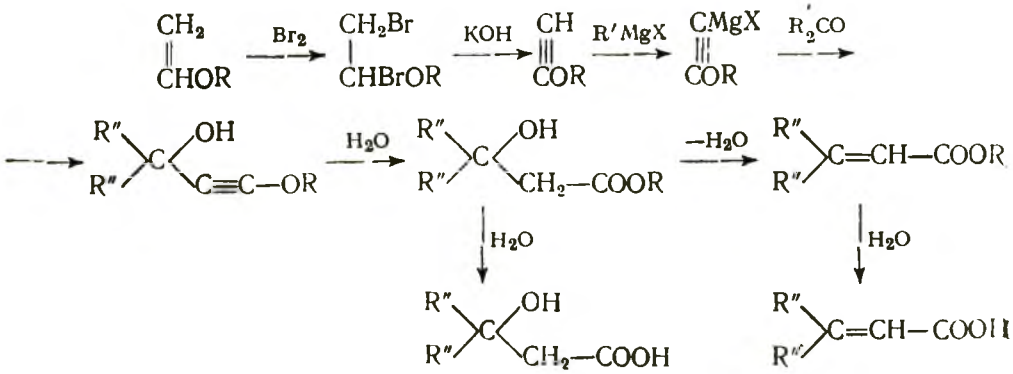
При 100—300° ацетилен реагирует с меркаптанами, образуя соответствующие винилсульфиды:



Этой реакции способствуют окиси, гидроокиси, алкоголяты и меркаптиды щелочных металлов, а также соли цинка и меди. Так, например, фенилвинилсульфид получают при взаимодействии тиофенола и смеси ацетилена с азотом в присутствии КОН при 15 *ат* и 160° А. Е. Чичибабин и О. С. Багдасарьянц [80] нашли, что из ацетилена с H_2S над Al_2O_3 образуется почти чистый тиофен. До 50% последнего можно получить пропусканием такой же смеси над пиритом при 300° Сероводород или меркаптаны реагируют также с моно- или дивинилацетиленом при нагревании в автоклаве со щелочью. Из *п*-тиокрезола и винилацетилена получен, в числе других продуктов, бутин-1-ил-4-*п*-толилсульфид:

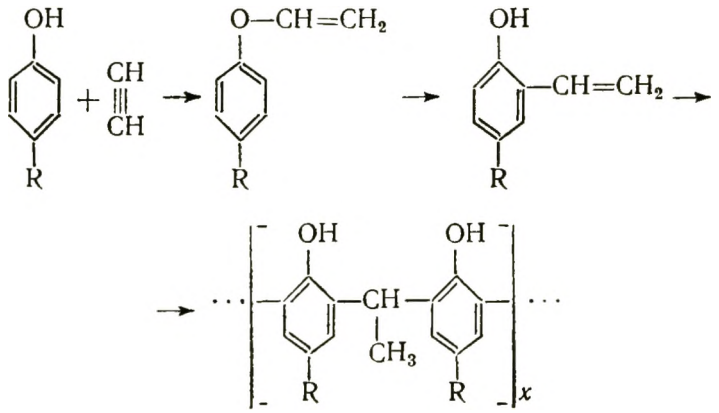


А. Е. Фаворским был найден новый метод синтеза β-оксикарбоновых кислот или ненасыщенных карбоновых кислот из виниловых эфиров через ацетилениловые эфиры:

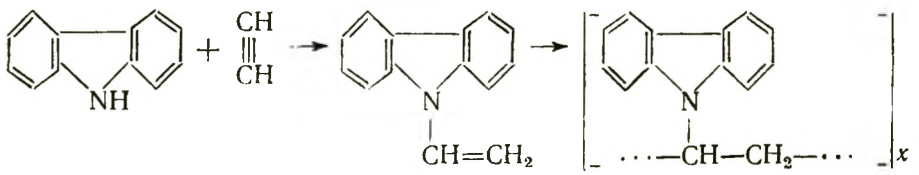


Метод получения трудно доступных до сих пор ацетиленовых эфиров несомненно имеет большое теоретическое значение.

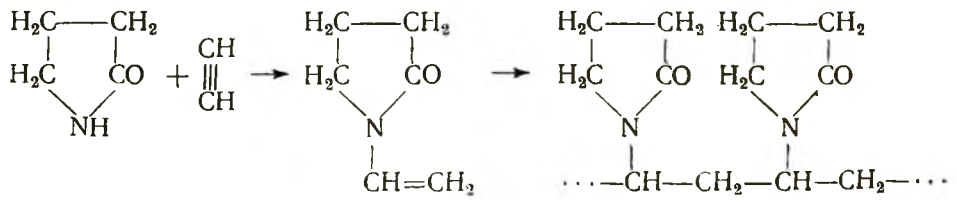
Моноалкилзамещенные фенолы легко реагируют с ацетиленом в присутствии нафтената цинка при 15—20 *ат* и 150° Образующиеся виниловые эфиры полимеризуются в смолы (*корезин*) следующего строения:



В результате взаимодействия ацетилена с азотсодержащими гетероциклическими соединениями можно получить полимеры, имеющие техническое применение. Так получается N-винилкарбазол, дающий при полимеризации смолу с исключительно высокой диэлектрической постоянной (*полектрон*):



Аналогично получается N-винилпирролидон, полимер которого применяется как синтетическая кровяная плазма:



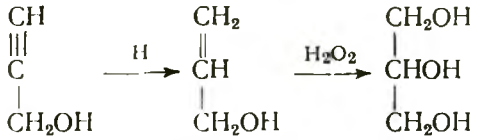
Очень интересны и перспективны реакции конденсации ацетилена с формальдегидом [81], протекающие каталитически в присутствии ацетиленидов меди или других металлов, карбонилов и т. д. В настоящее время этим способом можно осуществить синте-

зы таких ценных продуктов, как дивинил, глицерин, гликоли, двухосновные карбоновые кислоты, пластики, синтетические волокна и т. д.

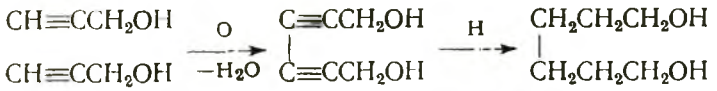
При взаимодействии ацетилена с одной молекулой формальдегида получается с прекрасными выходами пропаргиловый спирт

$$CH{\equiv}CH + CH_2O \longrightarrow CH{\equiv}C{-}CH_2OH$$

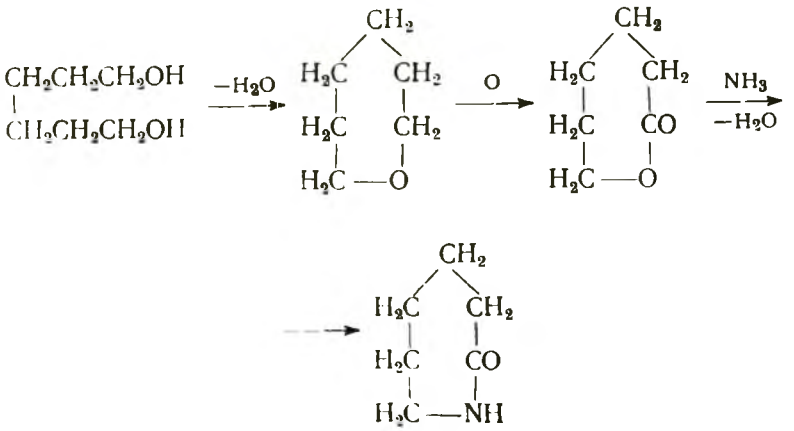
который еще недавно был трудно доступен даже в малых количествах. На базе пропаргилового спирта разработан сравнительно простой метод получения глицерина по схеме:



Осторожным окислением пропаргилового спирта над медным катализатором получают гексадиендиол-1,6, который гидрируют в гександиол-1,6, являющийся сырьем для синтеза найлона и капрона:



Для получения найлона гександиол-1,6 окисляют в адипиновую кислоту (дальнейший путь превращения в найлон указан на стр. 504). Для получения капролактама, являющегося основой для полимеризации в перлоновую смолу (капрон), гександиол-1,6 дегидратацией и окислением превращают в ε-капролактон, а последний действием аммиака переводят в ε-капролактам. Весь процесс можно представить следующей схемой:



При конденсации ацетилена с двумя молекулами формальдегида над ацетиленидом меди образуется бутиндиол-1,4. На базе бутиндиола-1,4 получают ряд очень ценных продуктов для разнообразных синтезов. Бутиндиол-1,4 гидрированием переводят в бутандиол-1,4, из которого при дегидратации образуется тетрагидрофу-

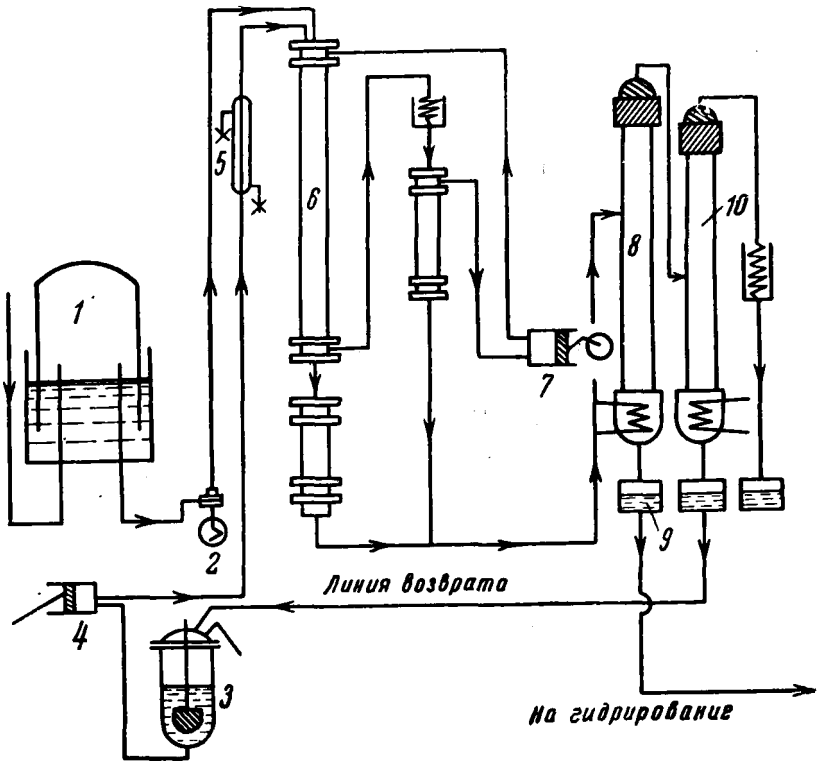
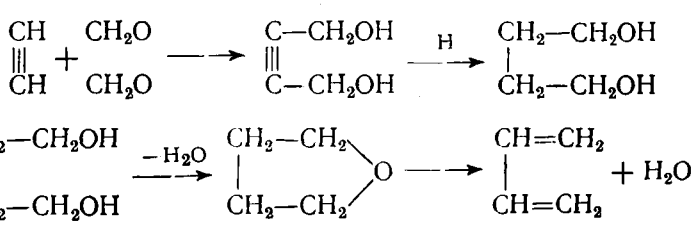


Рис. 73. Трехступенчатый процесс синтеза дивинила по В. Реппе:

1—газгольдер для ацетилена; *2*—компрессор; *3*—сборник для формалина; *4*—насос для формалина; *5*—подогреватель; *6*—печь; *7*—насос для циркуляции газа; *8*—ректификационная колонна I; *9*—сборник для сырого бутиндиола; *10*—ректификационная колонна II.

ран; последний, в свою очередь, легко дегидратируется в дивинил. Этот новый метод синтеза дивинила из ацетилена можно представить следующим образом:



Производство дивинила осуществлено В. Реппе [81] в виде трехступенчатого процесса: 1) уплотнение ацетилена с формальдегидом

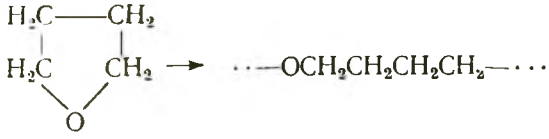
в бутиндиол-1,4; 2) гидрирование бутиндиола-1,4 в бутандиол-1,4; 3) дегидратация бутандиола-1,4 в дивинил. Схема процесса показана на рис. 73. Реакцию между ацетиленом и формальдегидом проводят в колоннах (1,5×18 *м*), наполненных катализатором. В каждую колонну загружают 25 $м^3$ силикагеля и 2 *т* ацетиленида меди.

Катализатор приготовляют следующим образом. Палочки из силикагеля пропитывают раствором нитратов меди и висмута (4 : 1) до поглощения 12% Cu, после чего прокаливают для перевода нитратов в окиси. Превращение окиси меди в ацетиленид производят при 75° орошением 8% раствором формалина, одновременно пропуская смесь азота с ацетиленом в течение 24 час. и постепенно изменяя ее состав от 10 : 90 до 90 : 10; после этого проводят реакцию между ацетиленом и формальдегидом.

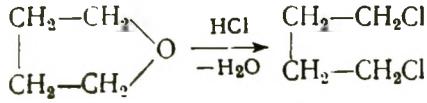
Через каждую колонну при 5 *ат* и 90—95° пропускают в час до 1800 $м^3$ ацетилена и 10 $м^3$ 8% раствора формалина, получая при этом 20—25 *т* бутиндиола-1,4 в сутки. Одновременно получается до 5% пропаргилового спирта, который отделяют при разгонках. Полученный 35% раствор бутиндиола-1,4 гидрируют над медноникелевым катализатором во второй серии колонн (0,8×18 *м*) при давлении водорода не менее 300 *ат* и температуре 70—140°

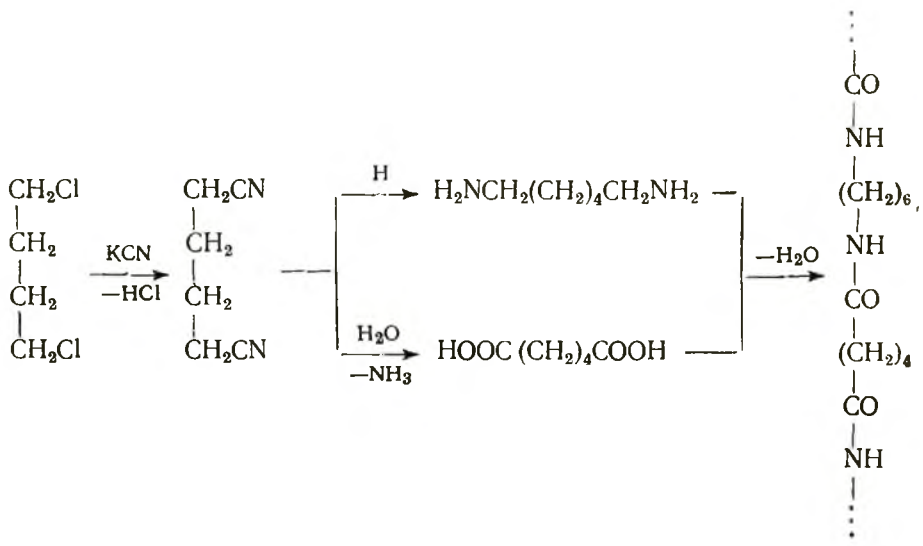
Получение дивинила из бутандиола-1,4 проводят в одном и том же аппарате двухступенчатым способом при 280—300° над сложным катализатором из фосфата натрия, фосфорной кислоты и бутиламинфосфата. Реакция сильно эндотермична, поэтому тепло подводят паром при 100 *ат*. Процесс ведут так, чтобы бутандиол-1,4 превращался в дивинил лишь частично, а остальная часть его давала бы тетрагидрофуран. Последний смешивают затем со свежей порцией диола и вновь пропускают над катализатором.. Такой метод дает до 96% дивинила, считая на бутиндиол-1,4. Можно превратить диол количественно в тетрагидрофуран, если подкислить его фосфорной кислотой и пропустить смесь через колонну при 300° и 100 *ат*.

Промежуточные продукты синтеза дивинила из ацетилена по В. Реппе также имеют важное техническое значение (особенно тетрагидрофуран). Под влиянием тяжелых металлов тетрагидрофуран превращается в пластические полимеры:

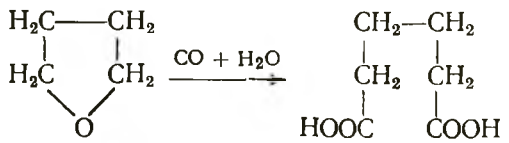


При действии HCl тетрагидрофуран легко образует 1,4-дихлорбутан—исходный материал для полного синтеза найлона по схеме:

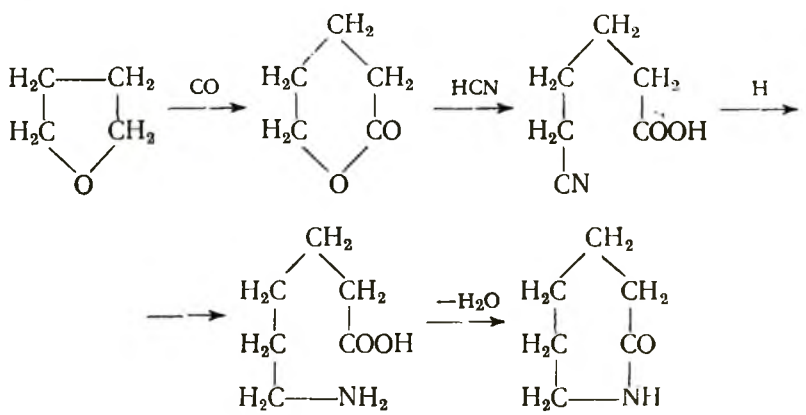




Адипиновую кислоту можно получать карбонилированием тетрагидрофурана с окисью углерода в присутствии тетракарбонилникеля под давлением:



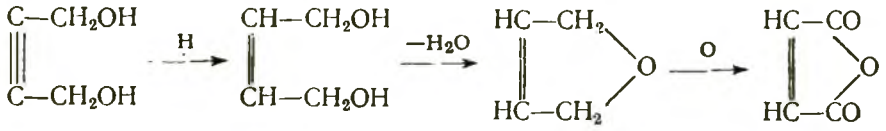
Под действием одной молекулы окиси углерода тетрагидрофуран карбонилируется в валеролактон, из которого получают цианвалериановую кислоту. Гидролиз последней приводит к аминокапроновой кислоте, легко превращающейся затем в ε-капролактам, который полимеризуют в перлоновую смолу:



При гидрировании над медным катализатором тетрагидрофуран превращается почти количественно в бутиловый спирт.

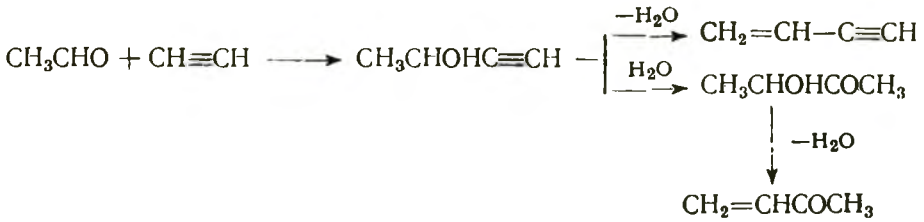
Интересны новые реакции получения некоторых кислот из ацетилена. При неполном гидрировании бутиндиол-1,4 превращается

ся в бутендиол-1,4, легко дегидратирующийся в дигидрофуран, из которого окислением получают малеиновый ангидрид:

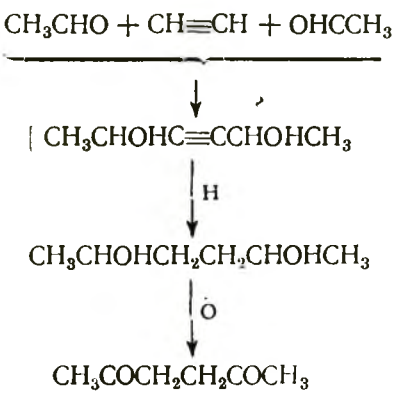


Из малеинового ангидрида можно получить ряд кислот и их производных—малеиновую, фумаровую, янтарную, яблочную и др.

Из новых реакций на базе ацетилена большой интерес представляют уплотнения ацетилена с ацетальдегидом. При эквимолекулярном соотношении реагентов открывается простой путь для синтеза винилацетилена или метилвинилкетона:



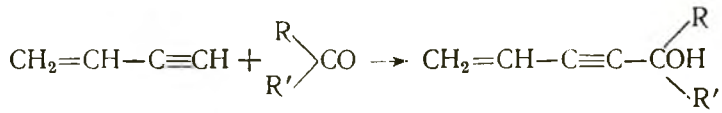
При избытке ацетальдегида, по аналогии с действием формальдегида, образуются ацетиленовые гликоли, из которых можно получить γ-гликоли, γ-дикетоны и др. Подобные реакции можно проводить с винил- и дивинилацетиленом и вместо ацетальдегида применять любые альдегиды и кетоны:



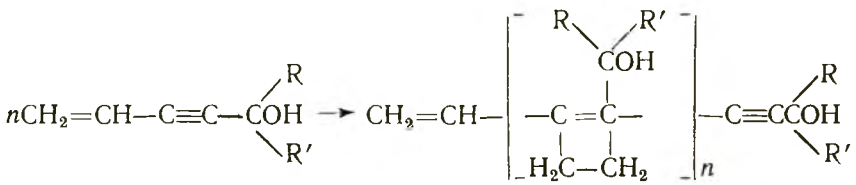
Многочисленные и очень интересные исследования в области химии ацетилена и винилацетилена проведены И. Н. Назаровым, В. Карозерсом и другими.

В. Карозерс получал оксипроизводные винилацетилена магнийорганическим синтезом, а И. Н. Назаров разработал метод конденсации винилацетилена с кетонами в присутствии порошкообразного КОН (условия реакции Фаворского), найдя тем самым удобный

путь для синтеза винилацетилениловых спиртов и изучения их дальнейших превращений [82]:

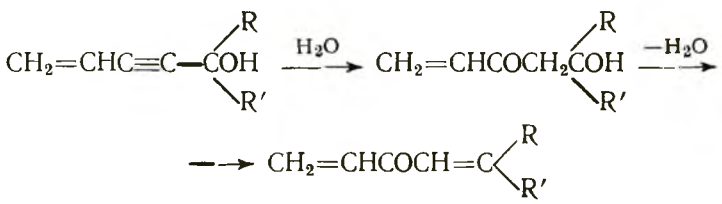


Винилацетилениловые спирты легко полимеризуются в продукты различной консистенции, из которых особый интерес представляет клей (карбинольный) для металлов, фарфора, мрамора и т. д. Такая полимеризация протекает, по данным И. Н. Назарова, с образованием циклобутенов по схеме:

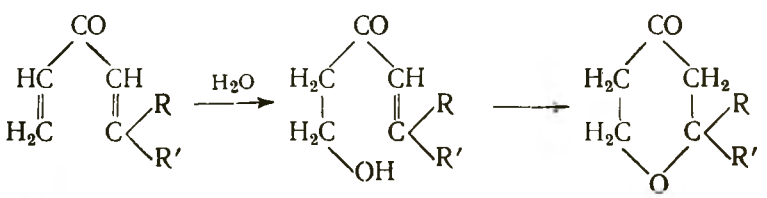


Исключительные перспективы использования ацетилена можно иллюстрировать работами И. Н. Назарова по синтезу гетероциклических соединений, стеринов и половых гормонов.

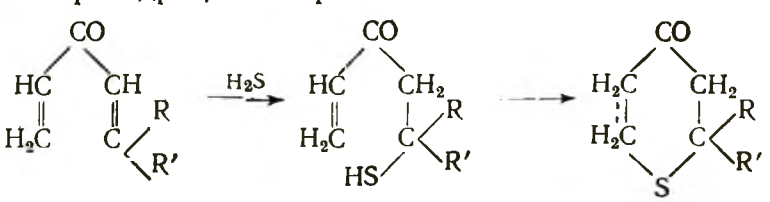
Дивинилкетоны, получаемые гидратацией винилэтинилкарбинолов в присутствии солей ртути



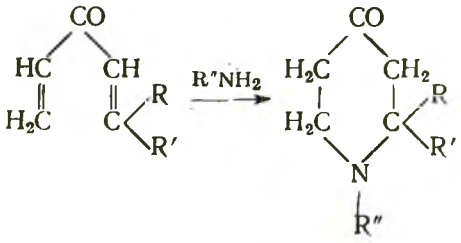
являются источником для синтеза различных гетероциклических соединений пиранового, тиопиранового и пиперидинового рядов. Под влиянием серной кислоты и ртутных солей дивинилкетоны легко присоединяют воду с образованием тетрагидро-γ-пиронов:



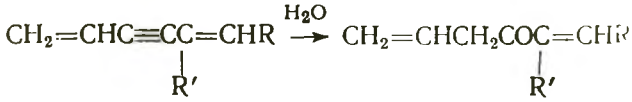
Под действием сероводорода в присутствии ацетата натрия получаются тетрагидро-γ-тиопироны:



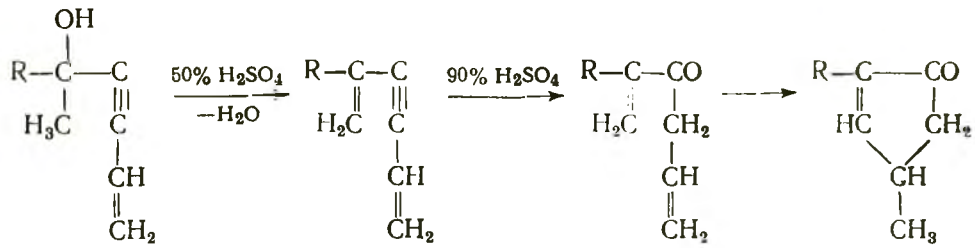
Наконец, под действием аммиака или аминов получаются N-замещенные γ-пиперидоны:



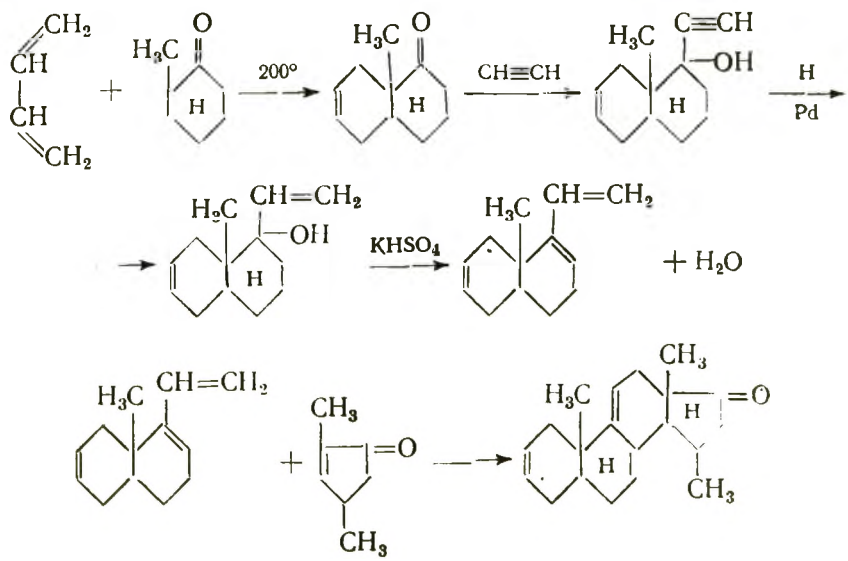
Дивинилацетилены, по И. Н. Назарову, при гидратации превращаются в винилаллилкетоны:



Последние под действием H_2SO_4, HCl, HCOOH, H_3PO_4 и других кислот исключительно легко циклизуются:

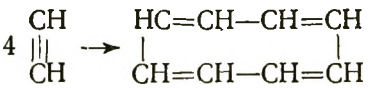


Эта реакция была положена в основу синтеза стероидных соединений. Так, например, было синтезировано вещество с характерным циклопентанфенантреновым углеродным скелетом, специфичным для стероидов (типа андростана из ряда половых гормонов):

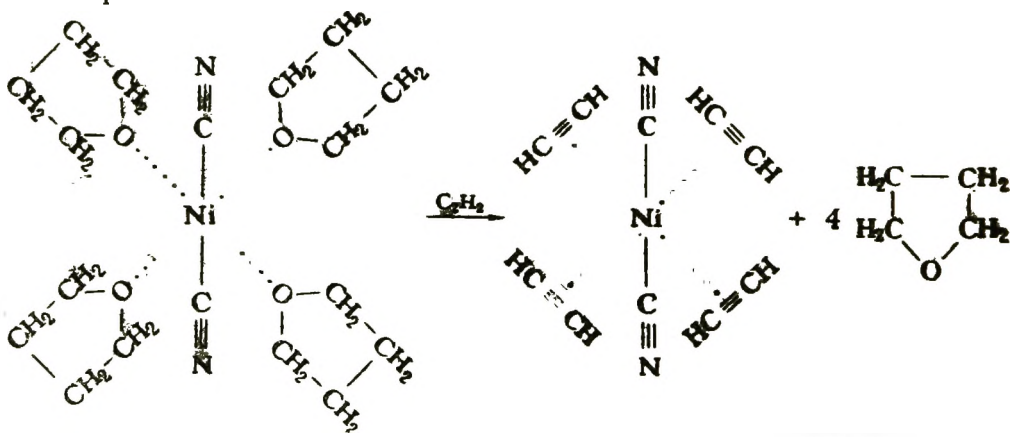


Многие из веществ, синтезированных впервые И. Н. Назаровым, обладают сильным физиологическим действием и, бесспорно, найдут применение в медицине.

Ярко выраженная способность ацетилена и его гомологов к полимеризации в ароматические углеводороды была известна очень давно (М. Бертело, 1867 г.). Исследования Н. Д. Зелинского и Б. А. Казанского в этой области были описаны выше (стр. 603). В последнее время установлено, что ацетилен в особых условиях может давать не только циклический тример (бензол), но также циклические тетра- и пентамеры. Так, в присутствии цианистого никеля под давлением 15—20 *ат* азота при температуре 60—70° ацетилен образует с высоким выходом циклооктатетраен (тетрамер), окрашенный в желтый цвет [83]:

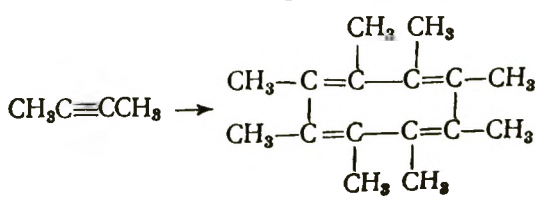


Образование циклооктатетраена из ацетилена над цианистым никелем в растворе тетрагидрофурана можно объяснить промежуточным образованием комплексов

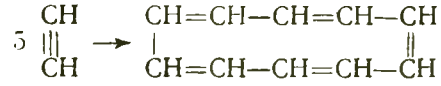


в которых молекулы $(CH_2)_4O$ или C_2H_2 лежат в одной плоскости, а CN-группы—перпендикулярно к ним. Благодаря сближению молекул ацетилена в комплексе, они реагируют с разрывом тройных связей и образованием 8-членного цикла. Такой механизм вполне вероятен и подтверждается тем, что небольшие количества воды или формальдегида совершенно прекращают реакцию образования циклооктатетраена, так как дают более прочные комплексы с цианидом никеля, чем с ацетиленом.

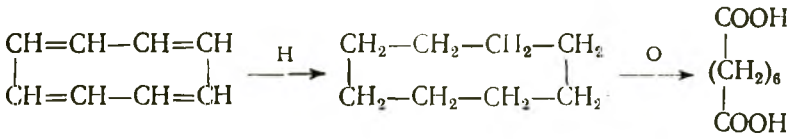
Из гомологов ацетилена диметилацетилен в таких же условиях образует октаметилциклооктатетраен:

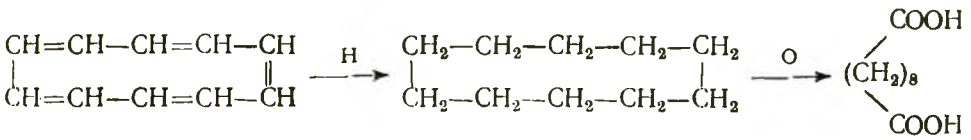


В несколько измененных условиях можно получить и циклодекапентаен (пентамер):

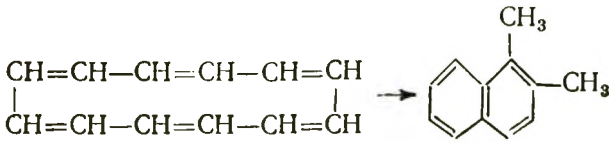


Окислением циклооктатетраена и циклодекапентаена получают с хорошими выходами пробковую и себациновую кислоты, которые при поликонденсации с диаминами дают полимерные волокна типа найлон:

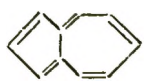




В случае гидрирования циклооктатетраена над Pd на карбонате кальция при 30° он превращается почти количественно в циклооктен, а над CrNi-катализатором при 100°—в циклооктан. Циклополимеризация ацетилена идет, вероятно, еще глубже, так как при получении циклооктатетраена образуются, кроме циклодекапентаена, небольшие количества углеводорода желтого цвета, отвечающего формуле $C_{12}H_{12}$. Этот углеводород, видимо, представляет собой циклододекагексаен (гексамер), превращающийся над Pd на угле при температуре 225° и давлении 10 *мм* рт. ст. в 1,2-диметилнафталин:

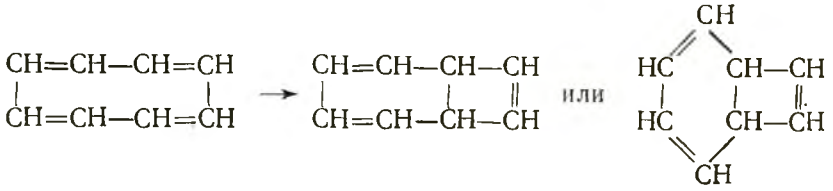


Одновременно с этим углеводородом обнаружены небольшие количества азулена синего цвета, элементарный состав которого, так же как и нафталина, выражается эмпирической формулой $C_{10}H_8$:

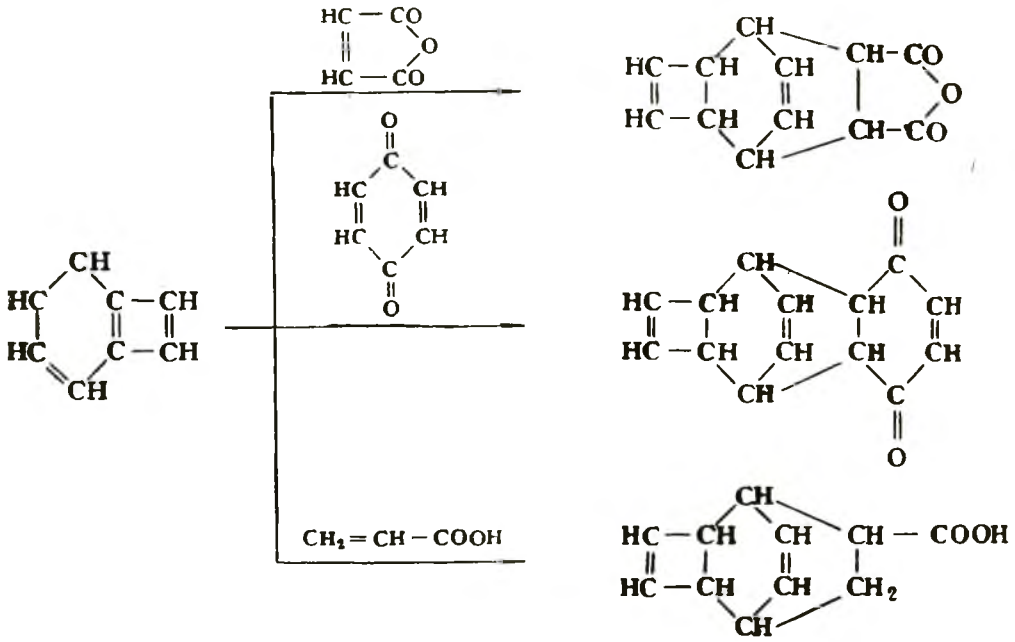


Исследования, проведенные с циклооктатетраеном [84], показали, что он дает многочисленные реакции. Так, например, было установлено, что циклооктатетраен, как углеводород с сопряженными двойными связями, легко реагирует с малеиновым ангидридом,

хиноном, акриловой кислотой и т. д. При этих реакциях он сначала превращается в бицикло-(4,2,0)-октатриен-2,4,7:



В результате получаются сложные три- и тетрациклические соединения:



В табл. 94 приведены основные физико-химические константы три-, тетра- и пентамеров ацетилена.

ТАБЛИЦА 94

Циклический полимер	Цвет	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Плотность d_4^0	Показатель преломления n_D^{20}
Тример (бензол)	Бесцветный	80	5,4	$0{,}8790^{20}$	1,5011
Тетрамер	Желтый	142 — 143	— 7	0,9382	1,5290
Пентамер	Оранжево-желтый	189 — 190	—31	0,931	1,5783
Гексамер	Желтый	240 — 241	—	1,0227	1,5885
Азулен	Синий	—	99	—	—

Новые соединения с двойной и тройной связью были получены путем взаимодействия ацетилена и его гомологов с аммиаком в присутствии CaC_2 или Ag_2C_2 на носителях. Сам ацетилен образует в

этих условиях или в присутствии щелочных алкоголятов винил-амин:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{NH_3} CH_2{=}CHNH_2$$

Гомологи ацетилена реагируют по общей схеме:

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow{NH_3} RCH{=}CHNH_2$$

В случае избытка ацетилена образуются диаминопроизводные. Аналогично реагирует ацетилен с метилоламинами:

$$CH{\equiv}CH + (CH_3)_2NCH_2OH \rightarrow CH{\equiv}CCH_2N(CH_3)_2 + H_2O$$

$$(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}CH + HOCH_2N(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2NCH_2C{\equiv}CCH_2N(CH_3)_2 + H_2O$$

Диметилолмочевина дает с ацетиленом следующее соединение:

$$CH{\equiv}CH + CO(NHCH_2OH)_2 \rightarrow CO(NHCH_2OH)(NHCH_2C{\equiv}CH) + H_2O$$

Очень интересна еще мало изученная реакция взаимодействия ацетилена с окисью углерода в присутствии гидрида карбонила кобальта, ведущая к образованию гидрохинона:

$$2CH{\equiv}CH \xrightarrow{CO + H_2O} HO\text{—}C_6H_4\text{—}OH$$

Из приведенных выше примеров видно, что перспективы развития химии ацетилена необычайно широки. Ацетилен, по словам Н. Н. Назарова, является сильно эндотермическим соединением, на его образование из элементов затрачивается почти 55 *ккал*, что обусловливает его исключительно высокую реакционную способность, позволяющую буквально лепить из него как из пластического материала самые разнообразные органические соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Юкельсон, Технология основного органического синтеза, Госхимиздат, 1958.
2. А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов и других органических соединений, Изд. АН СССР, 1956.
3. М. И. Коновалов, ЖРФХО, **25**, 389, 472, 509 (1893); **31**, 254 (**1899**); **36**, 232 (1904).
4. A. Guillemonat, C. r., **200**, 1416 (1935); **201**, 904 (1935); **205**, 67 (1937).
4a. F Fischer и др., Brennst. Chem., **14**, 301 (1933).
5. Е. И. Орлов, ЖРФХО, **40**, 1142, 1588 (1908); Ber., **42**, 893 (1909).
6. G. Foster, Brennst. Chem., **3**, 323 (1922).
7. F. Fischer, H. Tropsch, Ber., **59**, 830 (1926).
8. Б. Н. Долгов, Методы химического использования окислов углерода, Химтеорет, 1936.
9. И. Б. Раппопорт, Искусственное жидкое топливо, ч. 2, Гостоптехиздат, 1950.
10. Г. Сторч, Н. Голамбик, П. Андерсон, Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода, ИЛ, 1954.

11. Сб. Синтез жидкого топлива, под ред. Б. А. Казанского, Госхимиздат, 1940.
12. M. Schlesinger, J. Crowell, M. Leva, H. Storch, Ind. Eng. Chem., **43**, 1474 (1951).
13. H. Piechler, Brennst. Chem., **19**, 226 (1938); **21**, 248 (1940).
14. Ам. пат. 2630014, 1953; C. A., **47**, 6702 (1953).
15. H. Piechler, K. Ziesecke, Brennst. Chem., **30**, 13, 60, 81 (1949).
16. W. Wenzel, Angew. Chem., **20**, 225 (1948).
17. P. Keith, Oil a. Gas J., **45**, 102 (1946); J. Ketta, S. Walker, Chem. Eng. Progr., **44**, 173 (1948).
18. Я. Т. Эйдус, Усп. хим., **XIX**, 48 (1950).
19. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, ДАН СССР, **54**, 35 (1946); Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, Н. И. Ершов, ДАН СССР, **60**, 599 (1948).
20. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 548.
21. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, ОХН, 110 (1943); 326 (1946).
22. Н. Д. Зелинский, Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, 66 (1953).
23. H. Kölbel, F. Engelhardt, Angew. Chem, **24** (1952).
24. F Fischer, H. Tropsch, Ber., **59**, 830, 932, 923 (1926).
25. S. Craxford, Trans. Farad. Soc., **35**, 945 (1939).
26. Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ОХН, 66 (1943); 254, 349 (1944).
27. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, 289 (1940); 190 (1942).
28. M. Herbst, см. Г. Стёрч, Н. Голамбик, П. Андерсон, Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода, ИЛ, 1954, стр. 485.
29. А. М. Бутлеров, Ann., **111**, 242 (1859); **120**, 356 (1861).
30. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин, ДАН СССР, **3**, 255 (1934).
31. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, 289 (1940).
32. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, ОХН, 110 (1949); Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ОХН, 65 (1943).
33. Б. В. Айвазов, Н. Б. Нейман, В. Л. Тальроза, Усп. хим., **XVIII**, 427 (1949).
34. E. Herington, Chem. a. Ind., № 38, 347 (1946).
35. S. Weller, R. Friedel, J. Chem. Phys., **17**, 801 (1949).
36. P. Anderson, R. Friedel, H. Storch, J. Chem. Phys., **19**, 313 (1951).
37. Ф. Фишер, Г. Тропш, Жидкое топливо, НХТИ, 1927.
38. F. Fischer, H. Tropsch, Brennst. Chem., **4**, 196 (1923).
39. Б. Н. Долгов, А. З. Карпов, ХТТ, **3**, 185, 195, 282 (1932); М. В. Велтистова, Б. Н. Долгов, А. З. Карпов, ЖОХ, **4**, 492 (1934).
40. А. В. Фрост, ЖОХ, **1**, 373 (1931).
41. M. Molstad, F. Dodge, Ind. Eng. Chem., **27**, 134 (1935).
42. D. Killefer, Ind. Eng. Chem., **19**, 46 (1927); I. Woodruff, Ind. Eng. Chem., **19**, 1147 (1927); H. Tropsch, Brennst Chem., **9**, 1 (1928).
43. Б. Н. Долгов, М. Н. Карпинский, ХТТ, **4**, 691 (1934).
44. Е. М. Бочарова, Б. Н. Долгов, ДАН СССР, **3**, 115 (1934).
45. H. Morgan, Proc. Roy. Soc., **A127**, 246 (1930); H. Morgan, V. Hardy, J. Chem. Soc., **1933**, 518.
46. Wendel, R. Friedel, Science, **113**, № 2980, 260 (1951).

47. J. Berty, L. Marcò, D. Callò, Chem. Techn., 8, № 5, 260 (1956).
48. H. Graves, Ind. Eng. Chem., **23**, 1381 (1931).
49. H. Machemer, Angew. Chem., **64**, 213 (1952).
50. B. Neumann, P. Biljevic, Z. angew. Chem., **40**, 1469 (1927).
51. Е. М. Бочарова, Б. Н. Долгов, ЖОХ, **4**, 145 (1934).
52. S. Lind, D. Barwell, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2675 (1925).
53. D. Douglas, J. Chem. Phys., **23**, 1558 (1955).
54. А. Виллемар, Синтез моторного топлива, Сб. 2, ИЛ, 1951, стр. 253.
55. А. Д. Петров, Химия моторных топлив, Изд. АН СССР, 1953.
56. W. Reppe, Ann., **582**, 1 (1953).
57. L. Gattermann, F. Koch, Ber., **30**, 1622 (1897); Ann., **347**, 374 (1906); **357**, 313 (1907).
58. А. Н. Реформатский, ЖРФХО, **33**, 154, 172 (1901).
59 J. Holloway, N. Crase, Ind. Eng. Chem., **25**, 497 (1933).
60. H. Hopff, Ber., **64**, 2739 (1931).
61. М. М. Котон, Усп. хим., **XXIV**, 909 (1955).
62. Е. А. Шилов, ЖПХ, **7**, 110 (1926).
63. I. Christiansen, J. Chem. Soc., **1926**, 413.
64. A. Singh, N. Crase, Ind. Eng. Chem., **27**, 909 (1935).
65. Б. Н. Долгов, Е. А. Абаренкова, ХТТ, **5**, 811 (1934)
66. V. Hardy, J. Chem. Soc., **1934**, 1335.
67. A. Stähler, Ber., **47**, 580 (1914).
68. K. Zerbe, герм. пат., 563969, 1933.
69. W. Reppe, Ann., **582**, 72 (1953); РЖХим., **39**, 419 (1954).
70. Б. Н. Долгов, Методы химического использования окислов углерода, Химтеорет, 1936, стр. 370.
71. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, Усп. хим., **XIX**, 549 (1950).
72. И. Н. Назаров, В. М. Романов, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, ОХН, 236 (1948).
73. А. Д. Петров, Синтез и изомерные превращения алифатических углеводородов, Изд. АН СССР, 1947, стр. 247.
74. М. Г. Кучеров, ЖРФХО, **13**, 542 (1881); **14**, 326 (1882).
75. А. Е. Фаворский, ЖРФХО, **37**, 643 (1905); Избранные труды, Изд. АН СССР, 1940.
76. Ж. И. Иоцич, ЖРФХО, **34**, 242 (1902); **35**, 269 (1903); **38**, 252 (1906).
77. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **13**, 1 (1943); М. Ф. Шостаковский, Труды юбилейной сессии ЛГУ. 1946, стр. 1.
78. W. Reppe, Chem. Ingr. Techn., **22**, № 20, 437 (1950).
79. А. Е. Чичибабин, ЖРФХО, **47**, 703 (1915); **54**, 611 (1922).
80. А. Е. Чичибабин, О. С. Багдасарьянц, ЖРФХО, **56**, 141 (1924).
81. W. Reppe, Chem. Ingr. Techn., **22**, № 20, 527 (1950).
82. И. Н. Назаров, Усп. хим., **XIV**, 3 (1945); **XX**, 309 (1951).
83. Сб. Химия ацетилена, ИЛ, 1954, стр. 339.
84. Там же, стр. 91.

Глава XIV

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Процессы галогенирования различных органических соединений, особенно углеводородов, имеют большое практическое значение в современной синтетической химии и органической технологии. Введение активных атомов галогена создает повышенную реакционноспособность, что облегчает дальнейшие реакции конденсации, полимеризации, гидролиза и др. Из экономических соображений применяется главным образом хлорирование, но в отдельных случаях прибегают к бромированию и иодированию. В последнее время практический интерес приобретают реакции фторирования. Сырьем для галогенирования являются различные природные и технические газы.

Примерный состав газов нефтепереработки (в объемн. %) приведен в табл. 95 [1].

ТАБЛИЦА 95

Компоненты	Жидкофазный крекинг	Парофазный крекинг	Пиролиз
H_2	6,0	8,0	15,0
CO	0,5	—	0,5
Парафины:			
CH_4	30,5	32,0	45,0
C_2H_6	18,0	14,0	7,0
C_3H_8	15,0	6,0	1,0
C_4H_{10}	8,0	2,0	0,2
Всего парафинов	71,5	54,0	53,2
Олефины:			
C_2H_4	4,5	12,0	17,0
C_3H_6	7,5	15,0	8,0
C_4H_8	6,0	6,0	2,8
C_5H_{10}	6,0	6,0	2,0
Всего олефинов	24,0	39,0	29,8

1. Галогенирование парафинов

Галогенирование можно проводить без катализаторов (присоединение, замещение, термическое галогенирование), но предпочтительно вести процесс в присутствии катализаторов—переносчиков галогена. Ниже рассматриваются вопросы каталитического галоге-

нирования парафинов, непредельных и циклических углеводородов, а также реакции присоединения галогеноводородных кислот.

Впервые замещение атомов водорода на хлор в органических соединениях обнаружил Ж. Дюма [2], который назвал эту реакцию «металепсией» или «эмпирическим законом замещений», сформулировав его так: «...если тело, содержащее водород, подвергается дегидрогенизирующему действию хлора, брома, иода или кислорода, то на каждый потерянный атом водорода оно присоединяет один атом хлора, брома или иода, или $^1/_2$ атома кислорода». Дальнейшие работы в этом направлении были проведены А. Лораном [3] и К. Шорлеммером [4]. Последний изучал хлорирование *н*-пентана и *н*-гексана в различных условиях и отметил катализирующее действие иода при этом процессе. А. М. Бутлеров [5] подробно исследовал фотохимическую реакцию бутана с хлором.

Систематические исследования по хлорированию парафиновых углеводородов в различных условиях впервые провел В. В. Марковников, отметивший, что влажный хлор способствует образованию монохлоридов, сухой—ди- и полихлорпроизводных. На основании большого числа опытов В. В. Марковников установил правила гидрохлорирования и порядка замещения водорода на хлор. «В углеводородах водороды, принадлежащие углеродным паям, наименее истратившим свое сродство на связь с другими углеродами, легче подвергаются замещению сравнительно с другими.... Если хлор замещает часть водорода, принадлежащего одному углеродному паю в составе углеводорода, то остальные эквиваленты того же углерода, связанные водородным сродством, получают особое стремление вступить во взаимодействие с хлором.... Водород углеродного пая, связанного с окисленным углеродом, получает преимущественно перед другими водородами способность замениться галоидом» [6].

В. В. Марковников впервые отметил [7], что скорость замены водорода на хлор при 300° повышается в такой последовательности:

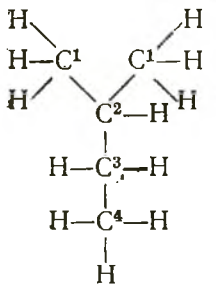
$$CH_3 < CH_2 < CH$$

Эти классические работы через много лет были повторены и подтверждены исследованиями американских ученых [8], которые изучали закономерности хлорирования низших парафинов. Было найдено, что, в полном согласии с известными правилами Марковникова, при 300° первично-, вторично- и третичнозамещенные моногалогенпроизводные получаются в следующем соотношении:

$$\underset{1,00}{CH_2Cl} < \underset{3,25}{CHCl} < \underset{4,43}{CCl}$$

При помощи этих эмпирически полученных констант можно вычислять количество (в %) первичных, вторичных и третичных моногалогенпроизводных, получающихся из разных парафиновых углеводородов.

Приводим стандартный пример такого расчета для образования монохлоридов 2-метилбутана, в котором имеются первичные, вторичные и третичные углеродные атомы:



$6 \cdot 1{,}00 = 6{,}00$	$6{,}00 \cdot 100 : 19{,}93 = 30{,}1\%$ 1-хлор-2-метилбутан
$1 \cdot 4{,}43 = 4{,}43$	$4{,}43 \cdot 100 : 19{,}93 = 22{,}2\%$ 2-хлор-2-метилбутан
$2 \cdot 3{,}25 = 6{,}50$	$6{,}50 \cdot 100 : 19{,}93 = 32{,}6\%$ 3-хлор-2-метилбутан
$3 \cdot 1{,}00 = 3{,}00$	$3{,}00 \cdot 100 : 19{,}93 = 15{,}1\%$ 4-хлор-2-метилбутан
Суммарно 19,93	Суммарно 100%

В молекуле 2-метилбутана углероды, обозначенные индексом C^1, равноценны и содержат суммарно 6 водородных атомов, что обозначает $6 \cdot 1 = 6$. У C^3 имеется 2 водородных атома, т. е. $2 \cdot 3{,}25 = 6{,}5$. У C^2 имеется лишь 1 водородный атом, т. е. $1 \cdot 4{,}43 = 4{,}43$. Суммарно число индексов $6{,}00 + 4{,}43 + 6{,}50 + 3{,}00 = 19{,}93$, откуда легко рассчитать соотношение получающихся монохлорпроизводных в смеси. Найденные и рассчитанные количества хорошо согласуются.

Повышение температуры сближает указанные выше скорости хлорирования, в зависимости от характера углеродных атомов, до 1 : 1 : 1. Выше некоторого температурного уровня происходит пиролиз монохлоридов в следующей последовательности:

$$CH_2Cl < CHCl < CCl$$

С повышением температуры возрастает количество ди- и полихлоридов, образование которых может протекать по двум основным направлениям:

1) путем выделения HCl с последующим присоединением Cl_2 к образующемуся олефину;

2) путем дальнейшей металепсии.

Образованию ди- и полихлоридов способствует также увеличение количества хлора (или других галогенов). Детальное изучение процесса показало, что при дальнейшем хлорировании замещаются атомы водорода у углеродов, уже связанных с хлором. Д. В. Тищенко [9] показал, что при хлорировании пропана образуется 45% 1,1- и 2,2-дихлорпропанов от суммы монохлорпроизводных.

Скорость взаимодействия галогенов с углеводородами (с тем же числом углеродов) падает в такой последовательности:

$$F > Cl > Br > J$$

Активность фтора в реакции с метаном столь велика, что даже твердый метан с жидким фтором реагирует со взрывом. Метан с хлором на солнечном свету или на рассеянном свету при 500° также взрывается:

$$CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow C + 4HCl$$

При обычной температуре на рассеянном свету метан реагирует с хлором спокойно, давая все продукты замещения (CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4).

Как уже было указано, бром реагирует несколько труднее, иод — очень медленно. Действие их можно ускорить применением катализаторов: Fe или $AlBr_3$ в случае бромирования, HgO или HJO_3 в случае иодирования (разрушение HJ, образующегося при реакции).

Уменьшение реакционной способности галогенов с увеличением их молекулярного веса объясняется снижением энергии связи C—X (в *кал/г-мол*):

C — F	107,0
C — Cl	66,5
C — Br	54,0
C — J	45,5

Скорость галогенирования нормальных парафинов уменьшается с повышением их молекулярного веса. Так, например, фторирование *н*-декана протекает спокойно с образованием смеси фтордеканов; хлорирование высших нормальных парафинов идет медленно, требует освещения, нагревания или применения катализаторов. В случае углеводородов изостроения легче всего замещается водород у третичных атомов углерода.

Хлорирование метана может иметь большое практическое значение для получения соответствующих замещенных. Остановить процесс на получении индивидуальных галогенпроизводных долгое время не удавалось, так как он протекает через промежуточные стадии с тенденцией к нарастанию термического эффекта:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl + 33 \text{ ккал}$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl + 27 \text{ »}$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl + 34 \text{ »}$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl + 43 \text{ »}$$

Применением катализаторов можно значительно ускорить процессы хлорирования парафиновых углеводородов и, что наиболее ценно практически, остановить их на определенной стадии. Для хлорирования в гомо- или гетерогенной фазе предложено огромное количество катализаторов.

Для гомогенного хлорирования различных парафинов применяют хлористый нитрозил, хлористый сульфурил, пары гексахлорэтана, смеси сернистого газа с хлором (часто с добавками 0,05—0,1% органических перекисей, облегчающих цепные процессы хлорирования). Недавно было установлено, что небольшие добавки олефинов также действуют каталитически. Это объясняется инги-

бирующим влиянием олефинов на хлорирование парафинов по цепному радикальному механизму:

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl\bullet$$

$$CH_2{=}CH_2 + Cl\bullet \rightarrow \dot{C}H_2{-}CH_2Cl$$

$$\dot{C}H_2{-}CH_2Cl + C_5H_{12} \rightarrow \dot{C}_5H_{11} + CH_2{=}CH_2 + HCl$$

$$\dot{C}_5H_{11} + Cl_2 \rightarrow C_5H_{11}Cl + Cl\bullet \quad \text{и т. д.}$$

Механизм цепной реакции хлорирования парафинов в отсутствие олефинов в гомогенной фазе предложен Н. Н. Семеновым [10]. Так, например, хлорирование пропана он представляет следующей схемой:

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl\bullet$$

$$C_3H_8 + Cl\bullet \rightarrow \dot{C}_3H_7 + HCl$$

$$\dot{C}_3H_7 + Cl_2 \rightarrow C_3H_7Cl + Cl\bullet$$

$$C_3H_7Cl + Cl\bullet \rightarrow \dot{C}_3H_6Cl + HCl$$

$$\dot{C}_3H_6Cl + Cl_2 \rightarrow CH_3H_6Cl_2 + Cl\bullet \quad \text{и т. д.}$$

С точки зрения цепных механизмов такие процессы вполне вероятны, но экспериментально промежуточные стадии еще не установлены.

Значительный интерес представляют некоторые металлорганические соединения, диссоциирующие при галогенировании на металл и свободные радикалы. Показано [11], что добавки 0,002% тетраэтилсвинца способствуют хлорированию низших парафинов. Например, этан с хлором реагирует при этом на 95% уже при 130—135° т. е. на 150° ниже, чем в случае обычного термического хлорирования. В результате образуется смесь, содержащая 80% хлористого этила и 20% дихлорэтана. Пропан в этих же условиях образует 33% хлористого изопропила, 45% хлористого пропила и 24% смеси дихлорпропанов.

По патентным и литературным данным наилучшие результаты получаются при хлорировании над твердыми катализаторами в гетерогенной фазе. Рекомендовано очень большое количество разнообразных катализаторов или контактных смесей: металлические Cu, Sn, Bi, Ti, Ce, Al, Fe, их хлориды, а также активированный уголь, S, J, P, As, Sb и т. д.

Сильно катализирующее действие иода при хлорировании отмечено очень давно [3]. Роль его сводится к промежуточному образованию лабильного иодтрихлорида:

$$J_2 + 3Cl_2 \rightarrow 2JCl_3$$

$$2JCl_3 \rightarrow 2JCl + 4Cl$$

Таким образом, иод является переносчиком хлора, превращая его из молекулярного в более активное атомарное состояние.

Из большого количества катализаторов особого внимания заслуживает хлорная медь.

Так, Ю. Г Мамедалиев, В. В. Дементьева и др. [12] из смесей состава $CH_4 : Cl_2 = 9{,}4 : 1{,}8$ при 450° над $CuCl_2$, пемзой, железными или алюминиевыми стружками получали более 75% CH_3Cl. Аналогичные результаты были получены и другими авторами. Например, над $CuCl_2$ смесь влажных $N_2 : CH_4 : Cl_2 = 7 : 7 : 1$ давала 75—80% CH_3Cl, смесь $N_2 : CH_4 : Cl_2 = 7 : 1 : 4$—80% CCl_4. Над другими катализаторами (активированный уголь, $CaCl_2$, SiO_2) выходы CH_3Cl значительно снижались за счет образования CH_2Cl_2.

Несмотря на то, что получение хлороформа при металептическом хлорировании метана представляет большой интерес, процесс этот не нашел еще практического применения, так как получающийся $CHCl_3$ по чистоте не отвечает фармакопейным требованиям.

Следует отметить, что при хлорировании метана всегда образуются гомологи метана и их хлорпроизводные:

$$CH_3Cl + CH_4 \longrightarrow CH_3CH_3 + HCl$$
$$CH_3CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3CH_2Cl + HCl \quad \text{и т. д.}$$

Образование в этих условиях тетрахлорэтилена и гексахлорэтана является, возможно, результатом крекинга:

$$CCl_4 + CCl_4 \longrightarrow CCl_2{=}CCl_2 + 2Cl_2$$
$$CCl_2{=}CCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CCl_3{-}CCl_3$$

Хлорирование гомологов метана протекает сложнее, так как атомы хлора могут вступать в различные положения. Порядок замещения зависит от условий процесса и катализатора. Например, C_2H_5Cl при дальнейшем хлорировании дает смесь CH_3CHCl_2 и CH_2ClCH_2Cl, но в присутствии $SbCl_5$ получается только CH_2ClCH_2Cl.

Ю. Г Мамедалиев и М. Эффендиева [13], хлорируя этан над активированным углем при 350—400° получили до 70% гексахлорэтана. Пропан лучше всего хлорируется над $CuCl_2$ на носителе из SiO_2 или Al_2O_3. По данным Ю. Г Мамедалиева и М. Эффендиевой реакция протекает, вероятно, по цепному радикальному механизму:

$$CuCl_2 \longrightarrow CuCl + Cl^{\bullet}$$
$$C_3H_8 + CuCl + Cl^{\bullet} \longrightarrow \dot{C}_3H_7 + HCuCl$$
$$HCuCl_2 \longrightarrow CuCl + HCl$$
$$CuCl + Cl_2 \longrightarrow CuCl_2 + Cl^{\bullet}$$
$$\dot{C}_3H_7 + Cl^{\bullet} \longrightarrow C_3H_7Cl^{\bullet}$$

Значительный интерес представляет хлорирование парафиновых углеводородов в расплавленных солях или эвтектических смесях, например $Cu_2Cl_2 + KCl + CuCl_2$ при 400—500° [14]. Такие процессы

очень перспективны, поскольку соли действуют каталитически, одновременно компенсируя экзотермичность реакции и связывая образующийся хлористый водород:

$$RH + 2CuCl_2 \rightarrow RCl + Cu_2Cl_2 + HCl$$
$$Cu_2Cl_2 + 2HCl + {}^1/_2O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Энергичное хлорирование парафинов ведет к крекингу и образованию полихлоридов. Так, например, бутан при исчерпывающем хлорировании превращается в смесь CCl_4, C_2Cl_6, C_3Cl_8 и небольшого количества C_4Cl_{10}.

В некоторых случаях можно остановиться на получении монохлорпроизводных парафинов и при осторожном некаталитическом хлорировании. Это применяется, например, при использовании пентанов, входящих в состав влажного земляного газа, в котором они содержатся иногда в значительном количестве. Путем вымораживания газа получают фракцию с температурой кипения 24—40° которую и подвергают хлорированию. При этом необходимо полное отсутствие влаги, способствующей образованию полихлоридов, большая объемная скорость (время контакта 2—3 сек.), избыток пентанов. В результате получается смесь изомерных монохлорпентанов, состав которой приведен в табл. 96.

ТАБЛИЦА 96

Название	Формула	Температура кипения, °С	Выход, %
1-Хлорпентан	$CH_2ClCH_2CH_2CH_2CH_3$	107	24
2-Хлорпентан	$CH_3CHClCH_2CH_2CH_3$	97	8
3-Хлорпентан	$CH_3CH_2CHClCH_2CH_3$	96	18
4-Хлор-2-метилбутан	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Cl$	101	15
1-Хлор-2-метилбутан	$CH_2ClCH(CH_3)CH_2CH_3$	99	30
2-Хлор-2-метилбутан	$(CH_3)_2CClCH_2CH_3$	86	5

Количество образующихся в этих условиях ди- и полихлорпроизводных не превышает 3—5%.

Смесь монохлорпентанов гидролизом превращают в амиловые спирты [15].

Хлорированию можно подвергать и высшие парафины. Этим пользуются при получении синтетических смазочных масел.

В настоящее время большой теоретический и практический интерес представляет получение различных фторхлорметанов и этанов, объединяющихся под общим названием *фреоны* (от frio—замораживаю). Фреоны представляют собой газообразные или жидкие вещества, отличающиеся химической инертностью, негорючестью, неядовитостью и высокими фригориферными (охлаждающими) свойствами. Поэтому фреоны нашли применение в холодильной технике а также для синтеза других фторсодержащих соединений, для получения фторопластов, фторкаучуков и т. д. [16—18].

В промышленности принята условная система обозначения различных фреонов с помощью двух- и трехзначных цифр: последняя (единицы) показывает число атомов фтора в молекуле, вторая (десятки)—число атомов водорода, увеличенное на единицу, третья (сотни)—число атомов углерода, уменьшенное на единицу (табл. 97).

ТАБЛИЦА 97

Фреоны	Формула	Температура, °С	
		кипения	плавления
Фреон-11	CCl_3F	23,77	—111,0
Фреон-12	CCl_2F_2	—29,8	—155
Фреон-13	$CClF_3$	—81,5	—180
Фреон-14	CF_4	—127,9	—184
Фреон-21	$CHCl_2F$	8,92	—135
Фреон-22	$CHClF_2$	—40,8	—160
Фреон-23	CHF_3	—82,2	—163
Фреон-112	$C_2Cl_4F_2$	92,8	24,6
Фреон-113	$C_2Cl_3F_3$	47,6	— 36,5
Фреон-114	$C_2Cl_2F_4$	3,6	— 93,9
Фреон-142	$C_2H_3ClF_2$	—9,80	—130,8
Фреон-143	$C_2H_3F_3$	—47,6	—111,3

Фреоны получают действием SbF_3 или SbF_5 на CCl_4 или на различные хлорметаны и хлорэтаны.

В последнее время приобретают все большее значение перфторпарафины общей формулы C_nF_{2n+2}, или полностью фторированные парафины.

В зависимости от числа атомов углерода они бывают газообразными, жидкими или воскообразными. Перфторпарафины можно получить взаимодействием парафинов с CoF_3 в присутствии различных катализаторов. При этом процессе CoF_3 переходит в CoF_2, а последний превращается в CoF_3 под действием фтора [19].

В перфторпарафины могут быть превращены, вероятно, все предельные углеводороды. Пока фторирование осуществлено до $C_{16}H_{34}$. Получен $C_{16}F_{34}$ с т. пл. 115° и т. кип. 240° (760 *мм* рт. ст.).

Перфторпарафины имеют температуры кипения значительно меньшие, чем соответствующие парафины, а плотности значительно более высокие. Так, например, *н*-перфторгептан кипит при 82° и обладает плотностью $d_4^{20}=1{,}733$, тогда как *н*-гептан имеет т. кип. 98° и плотность $d_4^{20}=0{,}684$. Применяются перфторпарафины как масла и смазки для подшипников при высоких температурах и давлениях, как хладоагенты, растворители, экстрагирующие вещества, теплоносители, антикоррозионные покрытия и т. д.

2. Галогенирование олефинов

Непредельные углеводороды галогенируются значительно легче, чем парафины, присоединяя галогены по кратным связям и образуя галогенпроизводные с четным числом атомов галогена.

Для непредельных углеводородов нормального строения характерна реакция присоединения. Для углеводородов изостроения реакция часто протекает сложнее с образованием непредельных моногалогенпроизводных. Последние получаются и при высокотемпературном галогенировании нормальных олефинов.

При взаимодействии с непредельными углеводородами активность галогенов также понижается с повышением их молекулярного веса: легче всех реагирует фтор, труднее всех—иод.

Взаимодействие этилена с газообразным фтором идет так энергично, что $C_2H_4F_2$ можно получить лишь при проведении реакции в растворе и при низкой температуре. Во всех случаях одновременно протекает реакция удвоения молекулы этилена, причем атомы фтора становятся в α-, ω-положения, что можно представить следующей схемой:

$$CH_2{=}CH_2 + F_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 \cdot F_2$$

$$CH_2{=}CH_2 \cdot F_2 \xrightarrow{C_2H_4} \begin{cases} \longrightarrow CH_2FCH_2F \\ \longrightarrow CH_2FCH_2CH_2CH_2F \end{cases}$$

Вероятно, процесс идет аутокаталитически, так как фтор стимулирует реакцию конденсации. По такому направлению с фтором реагируют и все олефины, но в общем закономерности этих процессов изучены еще недостаточно.

Прямое хлорирование этилена протекает очень медленно, однако реакции способствуют различные катализаторы. Образующийся при первичной реакции дихлорэтан хорошо растворяет хлор и уже легче подвергается дальнейшим металептическим реакциям (образование три-, тетра-, пента- и гексахлорэтана). Последним способствует экзотермичность реакции:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2ClCH_2Cl + 58\ ккал$$

Для получения чистого дихлорэтана реакцию следует вести при низких температурах, в присутствии небольших количеств кислорода, тормозящего образование полихлоридов, и катализаторов—древесного угля, $FeCl_3$, $SbCl_5$, Cu_2Cl_2 и т. д. Е. В. Алексеевский (1928 г.) получал чистый дихлорэтан (с выходом 80% от теоретического количества), пропуская смесь $C_2H_4{+}Cl_2$ над активированным углем при 120°

Дихлорэтан получают в заводском масштабе, так как он является ценным растворителем и заменителем огнеопасного бензина при экстракции растительных масел. В последнее время дихлорэтан нашел довольно широкое применение для переработки в эфиры гликоля, для получения этилендиамина, дибензила и др. Особый интерес представляет использование дихлорэтана для получения тиопластов.

Так, например, при взаимодействии дихлорэтана с полисульфидом натрия получают *тиокол*:

$$CH_2ClCH_2Cl + Na_2S_x \rightarrow \cdots—CH_2CH_2—\underset{\underset{S}{\|}}{S}—S—CH_2CH_2—\underset{\underset{S}{|}}{S}—S—CH_2CH_2—\cdots$$

Такие соединения по свойствам очень близки к каучуку Тиокол и аналогичные ему тиопласты имеют практическое применение.

Чем выше молекулярный вес олефина, тем легче идет хлорирование, но одновременно процесс усложняется вторичными реакциями, дающими сложную смесь продуктов замещения.

Присоединение брома к непредельным углеводородам в большинстве случаев протекает очень легко на холоду и является превосходной качественной реакцией на двойную связь. Однако скорость бромирования зависит от положения C=C-связи в молекуле и от наличия различных заместителей. Накопление электроотрицательных групп или атомов галогена у двойной связи делает ее неспособной к присоединению брома. Такие соединения, как трихлорэтилен $CHCl=CHCl_2$, дихлорстильбен $C_6H_5CCl=CClC_6H_5$, 1,1-дифенилбромэтилен $(C_6H_5)_2C=CHBr$, 1,1-дифенилметилбромэтилен $(C_6H_5)_2C=CBrCH_3$, тетрафенилэтилен $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$ и т. д., не присоединяют брома в обычных условиях. Присоединение брома ускоряется нагреванием, действием света, присутствием иода, влаги, галогеноводородов. Реакция бромирования протекает аутокаталитически, причем ускорение ее вызывается бромистым водородом, выделяющимся в результате частичной металепсии.

Иод мало способен к присоединению по двойным связям. Дииодпроизводные образуются лишь из стирола, аллилового спирта и некоторых других соединений. Легко присоединяется по кратным связям JCl, чем пользуются для определения числа таких связей (иодные числа).

3. Получение галогенированных олефинов

Известно, что присоединение галогена по двойной связи происходит очень легко, на чем основан обычный метод открытия C=C-связи в органических соединениях. Показано, однако, что в зависимости от условий процесса и структуры олефинов могут быть получены непредельные галогенпроизводные путем замещеия атомов водорода на галоген.

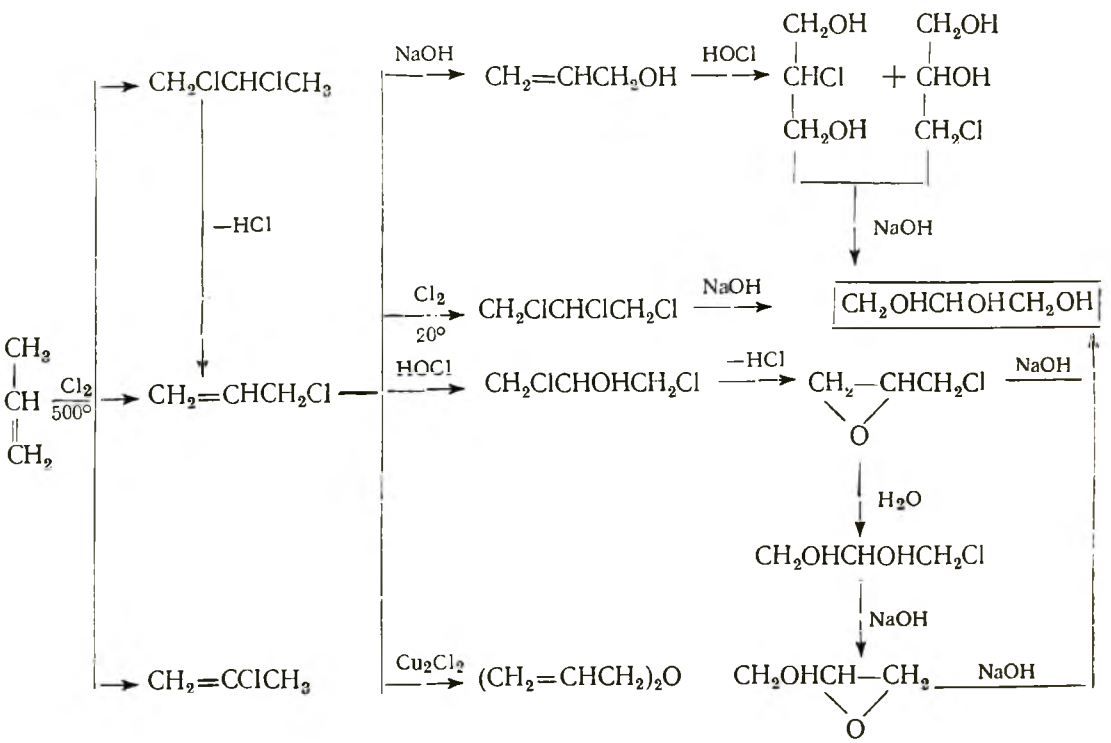
Изучение хлорирования (а отчасти и бромирования) различных олефинов [20] показало, что эти процессы протекают очнеь сложно, так как с реакциями нормального присоединения конкурируют реакции замещения, приводящие к образованию полихлоридов и ненасыщенных монохлоридов. Скорость и направление хлорирования зависят от молекулярного веса и строения олефинов. Олефины нормального строения в газовой фазе хлорируются с большим трудом

даже при 125—150° но та же реакция в жидкой фазе идет очень быстро. Хлорирование ускоряется каталитическим действием высокохлорированных продуктов, осаждающихся на стенках реактора. При низких температурах происходит таким образом лишь присоединение (хлора или брома), но с повышением температуры равновесие все больше сдвигается в сторону реакции замещения, ведущей к образованию непредельных монохлоридов аллильного типа. Выходы последних максимальны при 300—450° и зависят от природы олефина. В случае пропилена смесь состава $C_3H_6 : Cl_2 = 2 : 1$ образует 96—97% 1-хлорпропена с примесью 3% 2-хлорпропена:

$$2CH_3CH{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2Cl + CH_2{=}CClCH_3$$

Эта реакция лежит в основе получения глицерина из пропилена.

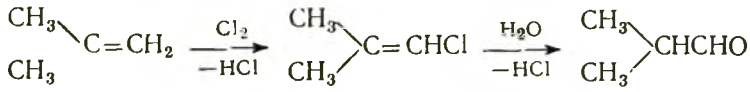
Различные пути получения 99% глицерина из пропилена показаны на следующей общей схеме [21]:



Более высокие температуры ведут к разложению. Скорость реакции замещения различных олефинов зависит и от их молекулярного веса—с повышением его термический порог реакции снижается.

Особо ведут себя олефины типа $R_2C{=}CH_2$, т. е. содержащие C=C-связь с третичным углеродным атомом. При хлорировании таких олефинов главным направлением является не реакция присоединения галогена, а реакция замещения.

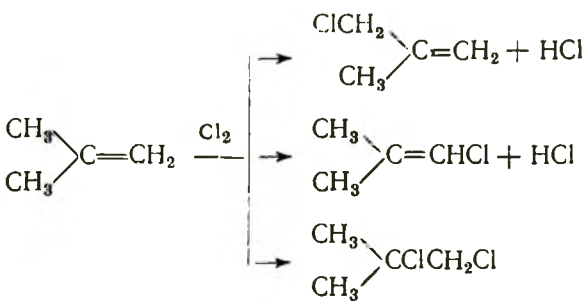
М. И. Шешуков [22] впервые установил, что изокротилхлорид, образующийся при хлорировании изобутилена, при нагревании с водой превращается в изомасляный альдегид:



И. Л. Кондаков [23] нашел, что вместо нормального присоединения хлора по двойной связи изобутилен при хлорировании образует изокротилхлорид (1-хлор-2-метилпропен-1) и изобутенилхлорид (1-хлор-2-метилпропен-2):

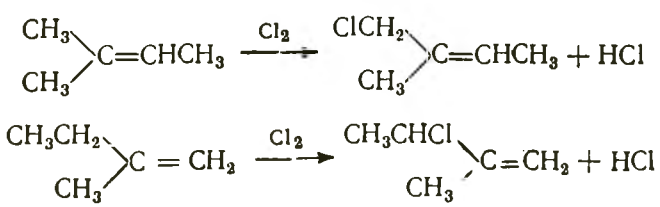


Работу М. И. Шешукова повторил С. А. Погоржельский [24]. Согласно его данным, продуктом хлорирования изобутилена является смесь, состоящая из 1-хлор-2-метилпропена-1, 1-хлор-2-метилпропена-2 и 1,2-дихлор-2-метилпропана. Такие же продукты получил позже Г Гролл [20] взаимодействием изобутилена с хлором при температуре от —40 до —60° Он показал, что процесс идет аутокаталитически. Таким образом, хлорирование изобутилена протекает по следующей схеме:



Одновременно образуется до 4% других продуктов хлорирования.

По данным Д. В. Тищенко [25], при хлорировании «третичного амилена», представляющего собой смесь 2-метилбутена-2 с 2-метилбутеном-1, образуются ненасыщенные монохлорпроизводные. В этом случае происходит не присоединение хлора по месту двойной связи, а лишь замещение по схеме:



Однако работами Д. В. Тищенко, Г Гролла и других было показано, что при высокотемпературном хлорировании главным на-

правлением реакции является образование непредельных хлоридов «аллилового типа» (атом галогена не у двойной связи). Получение соединений «винилового типа» (атом галогена у двойной связи) идет значительно труднее. Так, например, для получения винилхлорида при взаимодействии этилена с хлором требуются высокие температуры.

В настоящее время большое практическое значение получили различные фторолефины, мономеры которых отличаются химической инертностью и сильной склонностью к переходу в высокополимерные соединения. Характерным примером является винилфторид, который можно получить одним из следующих способов:

$$CH_2Br{-}CH_2F \xrightarrow[Hg_2Cl_2]{Zn\ (пыль)} CH_2{=}CHF + HBr$$

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{HF} CH_2{=}CHF$$

$$CH_2F{-}CH_2F \xrightarrow[725^\circ]{CrF_3} CH_2{=}CHF + HF$$

Винилфторид представляет собой газ с температурой кипения —90° который полимеризуется в химически инертный поливинилфторид (ПВФ), применяющийся для изготовления пленок, покрытий, футеровок и т. д.

Практическое значение имеют также винилиденфторхлорид $CH_2{=}CClF$ дихлордифторэтилен $CCl_2{=}CF_2$, винилиденфторид $CH_2{=}CF_2$ и другие соединения, получающиеся фторированием этилена или хлорированных этиленов действием SbF_3 или SbF_5 при 130—150° Все эти соединения в полимерной форме химически инертны и термоустойчивы.

Особый интерес представляет тетрафторэтилен [26], получающийся из фреона-22:

$$2CHClF_2 \longrightarrow CF_2{=}CF_2 + 2HCl$$

Из фреона-113 в аналогичных условиях образуется с цинковой пылью фторотен:

$$CCl_2F{-}CCl_2F \xrightarrow{Zn} CClF{=}CClF + ZnCl_2$$

О фторполимерах и их техническом значении [27] см. стр. 608.

Т. Мак-Би с сотрудниками [28] получили ряд фторалкенов и фторалкадиенов, а также продукты присоединения к ним хлора или брома. Они исходили из гексафторглутаровой, октафторадипиновой и гептафтормасляной кислот, полученных фторированием с трехфтористым кобальтом. Схемы превращений ясны из следующего примера:

$$\begin{array}{l} CH_2CH_2COOH \\ | \\ CH_2CH_2COOH \end{array} \xrightarrow{CoF_3} \begin{array}{l} CF_2CF_2COOH \\ | \\ CF_2CF_2COOH \end{array} \xrightarrow{RCH_2OH} \begin{array}{l} CF_2CF_2COOCH_2R \\ | \\ CF_2CF_2COOCH_2R \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CF_2CF_2COOCH_2R \\ | \\ CF_2CF_2COOCH_2R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CF_2CF_2CHOHCH_2R \\ | \\ CF_2CF_2CHOHCH_2R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CF_2CF_2CH{=}CHR \\ | \\ CF_2CF_2CH{=}CHR \end{array}$$

4. Галогенирование ацетилена

Ацетилен галогенируется легко, причем, в зависимости от условий реакции и катализаторов, можно получать различные продукты галогенирования. Чистые C_2H_2 и Cl_2 в смеси реагируют медленно с образованием дихлорэтилена и тетрахлорэтана:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{Cl_2} CHCl{=}CHCl \xrightarrow{Cl_2} CHCl_2{-}CHCl_2$$

При сильном освещении реакция идет со взрывом и полным распадом ацетилена:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{Cl_2} 2C + 2HCl$$

Во избежание взрыва процесс проводят в растворе или в присутствии пористых материалов. Скорость реакции повышают каталитически добавками $FeCl_3$, $SbCl_5$, SO_2Cl_2, $BaCl_2$ и др.

Тетрахлорэтан, образующийся при хлорировании ацетилена, применяется для получения различных хлорорастворителей ($C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3, C_2HCl_5, C_2Cl_4, C_2Cl_6).

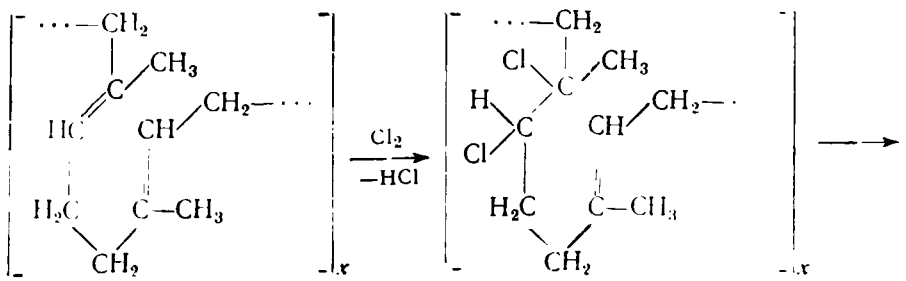
Аналогично ацетилену хлорируются или бромируются его гомологи. Получающиеся галогенированные олефины обладают резко выраженной тенденцией к полимеризации (стр. 610).

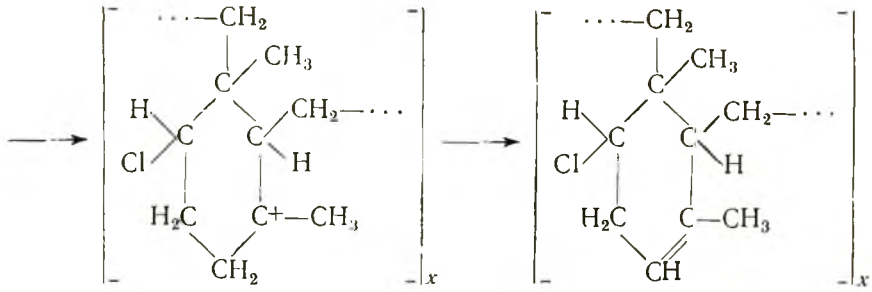
5. Хлорирование каучука

Хлорированные каучуки обладают свойствами парафинов и представляют собой насыщенные вещества, инертные к кислотам, щелочам, свету, влаге, кислороду и другим агентам. Они лишены эластичности и хорошо растворяются в бензине. Каучуки эти можно пластифицировать добавками различных веществ (синтетические смолы, дибутилфталат, трикрезилфосфат), причем получаются стойкие эластичные материалы.

Хлорирование каучука проводят при 25—30° в эмульсии. При этом образуется масса кремового или коричневого цвета, размягчающаяся при 94—124° хорошо растворимая в неполярных растворителях и почти насыщенная.

В процессе хлорирования происходит циклизация молекул каучука, что можно представить следующей схемой:





Продукт хлорирования плиолитов известен под названием *плиохлор*. Он смешивается с пластификаторами и совершенно стоек ко всем кислотам.

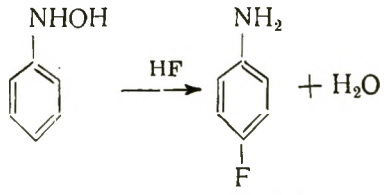
Присоединением HCl к каучуку можно получить так называемый *плиофильм* состава $(C_{10}H_{18}Cl_2)_x$ с 33,97% Cl.

6. Галогенирование ароматических углеводородов

Галогенирование ароматических углеводородов может протекать весьма разнообразно в зависимости от их характера, условий процесса и свойств галогена. Скорость реакции, как и в предыдущих случаях, падает от фтора к иоду.

Взаимодействие фтора с бензолом протекает очень бурно—с воспламенением и полным разрушением кольца; в результате образуются сажа, фтористый водород, фториды и фторсодержащие смолы. Если разбавить фтор азотом и вести реакцию при —7° она протекает спокойно, но и в этом случае фторбензол или полифториды бензола не получаются, а образуются лишь смолы. Аналогично ведут себя с фтором гомологи и производные бензола. В последние годы практическое значение приобрело получение перфторпроизводных гексагидроксилолов $C_6F_{10}(CF_3)_2$ прямым фторированием ксилола.

Новый метод введения фтора в ароматическое кольцо разработан А. И. Титовым и А. Н. Барышниковой [29]. Ими установлено, что при действии безводного фтористого водорода на фенилгидроксиламин образуется *п*-фторанилин:



При действии Cl_2 или Br_2 на кипящий бензол на солнечном свету образуются, как известно, гексахлор- или гексабромциклогексаны. Замещение водорода в бензоле с образованием монохлор- или монобромбензола возможно в присутствии катализаторов—переносчи-

ков галогена (Fe, J_2, $SbCl_3$, $MoCl_5$, $SnCl_4$ и др.). Для бромирования особенно рекомендуются Be и $BeBr_2$. Повышение температуры и увеличение количества галогена способствуют образованию полигалогензамещенных бензола.

Для иодирования бензола, которое происходит трудно, необходимо удаление образующегося HJ, для чего реакцию надо вести в присутствии HJO_3, нитратов, HgO, персульфатов. Таким путем при прямом иодировании из бензола можно получить до 70% C_6H_5J и 5—8% $C_6H_4J_2$.

Каталитическое действие переносчиков галогена сводится, в конечном итоге, к переводу молекулярного галогена в ионное состояние. Например, механизм действия железа заключается в следующем:

$$2Fe + 3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

$$2FeCl_3 \longrightarrow 2FeCl_2 + 2Cl^-$$

$$2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

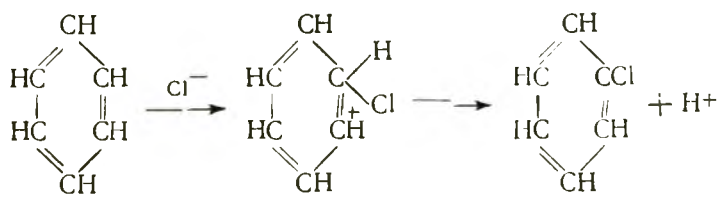
или

$$2Fe + 3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

$$FeCl_3 + Cl_2 \longrightarrow FeCl_4^- + Cl^+$$

В пользу второго механизма говорит тот факт, что катализаторами для галогенирования являются элементы с переменной валентностью; образование же $FeCl_2$ при хлорировании бензола доказано.

Ион хлора, по-видимому, реагирует с ароматическими соединениями по следующей схеме:



Далее протон реагирует с анионом $FeCl_4^-$ регенерируя соль $FeCl_3$:

$$FeCl_4^- \xrightarrow{H^+} FeCl_3 + HCl$$

Если сопоставить тепловые эффекты (в *ккал*) реакций присоединения атомов галогена к ароматическим углеводородам (а) с тепловыми эффектами реакций замещения в них водорода (б), различие между этими процессами становится очевидным:

	F_2	Cl_2	Br_2	J_2
а)	+107,2	+33,1	+18,8	—1,2
б)	+102,5	+22,9	+6,2	—13,7

Из этих данных следует, что тепловой эффект реакции с фтором значительно выше энергии разрыва ароматической С—С-связи, равной 58,6 *ккал*; поэтому при фторировании происходит распад молекул. Теперь становится понятным, почему при реакции с фтором так легко разрушается ароматическое кольцо. Ароматические соединения не проявляют по отношению к фтору «ароматических» свойств. Фтор не только присоединяется к С—С-связям ароматического кольца, но и образует при этом продукты расщепления и конденсации. При хлорировании и бромировании тепловые эффекты реакций значительно меньше—поэтому разрыв кольца не происходит, и реакции (а) и (б) идут гладко. Трудность иодирования объясняется эндотермичностью этой реакции.

При хлорировании или бромировании гомологов бензола галоген может быть введен либо в кольцо, либо в боковую цепь.

Работы в этой области, проведенные М. Карашем с сотрудниками [30], показали, что определенное влияние на направление галогенирования оказывают перекиси (*перекисный эффект*); это особенно заметно при проведении реакции в темноте. Так, бромирование толуола в темноте при 25° в присутствии 3% перекиси бензоила дает 98% бромистого бензила; в отсутствие перекиси бромистый бензил не образуется.

Хлорирование или бромирование боковой цепи, ускоряемое действием света, присутствием кислорода или перекисей, представляет собой типичную цепную реакцию, скорость которой зависит от числа образующихся радикалов хлора или брома:

$$C_6H_5CH_3 + \dot{B}r \longrightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + HBr$$

$$C_6H_5\dot{C}H_2 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2Br + \dot{B}r \quad \text{и т. д.}$$

или

$$C_6H_5CH_3 + \dot{B}r \longrightarrow C_6H_5CH_2Br + \dot{H}$$

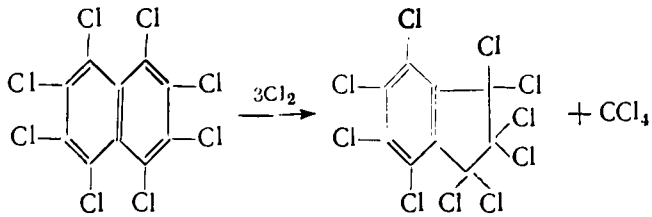
$$\dot{H} + Br_2 \longrightarrow HBr + \dot{B}r \quad \text{и т. д.}$$

Замещение атомов водорода в кольце облегчается применением высоких концентраций галогенов и специфическим каталитическим действием переносчиков.

Аналогично проводится галогенирование производных бензола.

Углеводороды с конденсированными кольцами галогенируют обычно в присутствии растворителей. Например, хлорирование нафталина проводят в бензольном растворе без катализаторов, однако присутствие J_2 значительно ускоряет реакцию. В результате получается смесь из 90% α-хлорнафталина и 10% β-хлорнафталина. Хлорирование же в присутствии Fe или $FeCl_3$ ускоряет образование полихлорнафталинов.

Полихлориды нафталина представляют собой бесцветную или желтоватую воскообразную массу, содержащую 3—8 атомов хлора. Они получаются хлорированием нафталина в присутствии Fe, Se, P, S, Sb или их производных и применяются под названием *галовакс* для пропитки тканей, бумаги и других материалов (для придания им огнестойкости). Для получения более высокохлорированных нафталинов, вплоть до перхлорнафталина (октахлорнафталина), реакцию ведут при 200° в присутствии $AlCl_3$ или $FeCl_3$. Образование перхлорнафталина сопряжено с распадом на четыреххлористый углерод и перхлоргидринден:



Галоваксы получаются при хлорировании и некоторых других ароматических соединений. Дифенил в присутствии $FeCl_3$ при пропускании Cl_2 (100—200°) образует воскообразный продукт, содержащий 65—66% хлора. Из бензофенона аналогично получают пента- и гексахлорбензофенон—нейтральные масла, предложенные для применения в трансформаторах и высоковольтных выключателях. Полихлориды ароматических углеводородов совершенно инертны, не окисляются, являются хорошими изоляторами и поэтому находят практическое применение в качестве диэлектриков.

Антрахинон при хлорировании на свету в присутствии 2% J_2 в растворе олеума дает 1,4,5,8-тетрахлорантрахинон, являющийся исходным материалом для получения антрахиноновых красителей. Аналогично в растворах серной кислоты или олеума проводят хлорирование бензантрона, пирантрона, перилена и т. п. для получения соответствующих красителей.

7. Присоединение галогеноводородных кислот

Этиленовые и ацетиленовые углеводороды и другие непредельные органические соединения способны присоединять по месту двойных и тройных связей элементы галогеноводородных кислот, образуя соответственно моно- или дигалогенпроизводные. Известно, что наиболее легко присоединяется по месту двойных связей HJ, наиболее трудно—HCl.

Прямое присоединение HCl к этилену безуспешно пробовал осуществить еще М. Бертело (1857 г.). Эта реакция хорошо протекает в присутствии соответствующих катализаторов, из которых лучшими являются $AlCl_3$, $FeCl_3$, $BiCl_3$. В настоящее время таким путем осуществлен прямой синтез хлористого этила, который применяют

в частности, при получении тетраэтилсвинца по общей схеме:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3CH_2Cl$$

$$4CH_3CH_2Cl \xrightarrow{PbNa} (CH_3CH_2)_4Pb + 4NaCl$$

Взаимодействие олефинов с HCl облегчается по мере увеличения их молекулярного веса, но большое значение имеет и строение углеводородов. Скорость реакции гидрохлорирования трех изомерных бутиленов, находящихся в смеси, настолько различна, что этим можно пользоваться для их разделения: при —78° изобутилен полностью превращается в $(CH_3)_3CCl$, а оба бутилена нормального строения в этих условиях почти не реагируют. Особая легкость взаимодействия изобутилена с HCl была установлена А. Е. Фаворским (1907 г.) Амилены хорошо реагируют с HCl в присутствии $AlCl_3$.

Реакции присоединения HBr протекают значительно легче, чем HCl. Этилен при нагревании с HBr (100°) дает хороший выход C_2H_5Br, в присутствии же $AlCl_3$ или $AlBr_3$ эта реакция идет даже при 0° (Г Г Густавсон, 1886 г.). В обычных условиях присоединение HBr протекает по правилу В. В. Марковникова и, например, из пропилена образуется бромистый изопропил. Однако оказалось, что порядок присоединения атома брома можно изменять в зависимости от условий реакции: в отсутствие кислорода или воздуха, а также в присутствии антиокислителей (анилин, дифениламин) присоединение идет нормально с образованием *изо*-C_3H_7Br, но перекиси (например, перекись бензоила) способствуют количественному образованию *н*-C_3H_7Br. Такое действие перекисей и в данном случае называют перекисным эффектом.

Для объяснения этого явления было высказано предположение, что в присутствии перекисей имеет место цепная радикальная реакция, в которой участвуют не ионы, а радикалы брома. Поэтому, если механизм «нормальной» реакции представить в виде

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} \overset{+}{C}H_3CHCH_3 + Br^-$$

$$\overset{+}{C}H_3CHCH_3 \xrightarrow{Br^-} CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

то «ненормальная» реакция в присутствии перекисей должна идти по следующей схеме:

а) $\begin{matrix}RCOO\\|\\RCOO\end{matrix} \longrightarrow R\cdot + CO_2 + RCOO\cdot$

б) $R\cdot \xrightarrow{HBr} RH + \dot{B}r$

в) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{\dot{B}r} CH_3\dot{C}HCH_2Br$

г) $CH_3\dot{C}HCH_2Br \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2Br + \dot{B}r$ и т. д.

Перекись дает начало цепной радикальной реакции (а), образовавшийся алкильный радикал вступает в реакцию (б). Далее олефин реагирует с радикалом галогена, образуя галогеналкильный радикал (в). При взаимодействии галогеналкильного радикала с HBr появляется новый радикал (г), который продолжает цепь. Следует отметить, что из всех галогеноводородных кислот такое «ненормальное» присоединение дает преимущественно HBr.

Реакции присоединения иодистоводородной кислоты протекают еще легче, особенно в случае бутиленов и высших олефинов. Еще М. И. Шешуков нашел, что изобутилен с HJ при 0° образует третичный иодистый бутил.

Аналогично ведут себя по отношению к галогеноводородным кислотам ацетилен и его гомологи. Присоединение HCl к ацетилену протекает гладко в присутствии окисляющих катализаторов при обычной температуре:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{HCl} CH_2{=}CHCl$$

При последующем гидрохлорировании образуется хлористый этилиден:

$$CH_2{=}CHCl \xrightarrow{HCl} CH_3CHCl_2$$

Процесс катализируется присутствием воздуха, O_2, NO_2, CH_2O, HCOOH и т. д.

Аналогично протекает процесс гидробромирования и гидроиодирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Кренцель, Усп. хим., **XIX**, 292 (1950).
2. J. Dumas, Ann. chim., **56**, 140, 182 (1834).
3. A. Laurent, Ann. chim. , **60**, 223 (1835).
4. K. Schorlemmer, Ber., **17**, 262 (1884)
5. А. М. Бутлеров, Ann., **144**, 15 (1867).
6. В. В. Марковников, ЖРФХО, **30**, 158 (1898).
7. В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимодействии атомов, Казань, 1869.
8. H. Hass, T. McBee, P. Weber, Ind. Eng. Chem., **28**, 333 (1936).
9. Д. В. Тищенко, ЖОХ, **7**, 597 (1937).
10. Н. Н. Семенов, Усп. хим., **V**, 321 (1936).
11. W Vaughan, F Rust, J. Org. Chem., **5**, 449 (1940).
12. Ю. Г Мамедалиев, В. В. Дементьева, А. М. Кулиев, Х. А. Бахшиев, ЖПХ, **12**, 1826 (1939).
13. Ю. Г. Мамедалиев, М. Эффендиева, Азерб. нефт. хоз., 7, 60 (1936).
14. C. Grebe, I. Reilby, R. Wiley, ам. пат. 2084292, 1936; C. A., **30**, 3178 (1936).
15. П. Ф. Сукневич, Химия и технология органических соединений жирного ряда, Химтеорет, 1936.
16. Фреоны, свойства и применения, Госхимиздат, 1956.
17. A. Benning, Ind. Eng. Chem., **32**, 498, 709, 815, 978 (1940).
18. И. С. Бадылькес, Рабочие вещества холодильных машин, Пищепромиздат, 1952.

19. А. Я. Якубович, Усп. хим., **XXV**, 45 (1956).
20. H. Groll и др., Ind. Eng. Chem., **31**, 1239, 1413, 1530 (1939).
21. J. Edgar, Chem. a. Ind., **26**, 471 (1950).
22. М. И. Шешуков, ЖРФХО, **16**, 478 (1884).
23. И. Л. Кондаков, Ber., **24**, 929 (1891).
24. С. А. Погоржельский, ЖРФХО, **36**, 326 (1904).
25. Д. В. Тищенко, ЖОХ, **6**, 116, 1549 (1936).
26. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, Усп. хим., **XX**, 410 (1951).
27. Ind. Plast. Mod , **5**, № 3, 4; № 4, 5 (1953).
28. T. McBee и др., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2324 (1953).
29. А. И. Титов, А. Н. Барышникова, ЖОХ, **23**, 346 (1953).
30. M. Kharash, F Mayo, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2468 (1933).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каталитические реакции получают все большее развитие и перспективы. В этой книге приведено значительное число примеров главным образом гетерогенно-каталитических реакций. Конечно, для суждения о каталитических процессах выбраны лишь наиболее характерные или практически ценные примеры. Автор не ставил себе непосильной задачи описания всех каталитических реакций.

Из изложенного материала видно, что практические достижения катализа значительно опередили наши теоретические представления о сути катализа, о значении структуры поверхности твердого тела и химических превращениях реагентов. За последние годы в этом направлении имеются, однако, значительные достижения, позволяющие определить абрисы учения о катализе и катализаторах.

Перспективы катализа необозримы. Благодаря тонкой избирательности некоторых катализаторов осуществлены и осуществляются различные многостадийные процессы, недоступные методам классической органической химии и осуществляющиеся как бы в одну стадию (синтез углеводородов, поликонденсации, полимеризации, синтезы на базе олефинов и ацетиленов и т. д.). Микрогетерогенные или ферментативные реакции, происходящие в организмах животных и растений, протекают очень сложными и часто еще не достаточно ясными путями. Вероятно, в недалеком будущем настанет время, когда и эти процессы будут осуществлены обычными каталитическими путями, что явится новой победной главой в эволюции катализа.

Катализ имеет огромное практическое значение, и новейшая химическая технология строит свои процессы главным образом на применении каталитических методов, как наиболее простых и экономичных.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абкин А. Д. 606
Абрамова Н. М. 289
Авогадро 99, 106
Ададуров М. Е. 83, 84
Адам Н. 92
Адамс В. 341, 410
Адкинс Г. 342, 403, 404
Акимова Л. Н. 544
Акопян А. И. 603
Акутин М. С. 640
Алексеевский Е. В. 768
Ампер А. 87
Андерсон Ж. 660
Андерсон П. 707
Андрианов К. А. 636
Андрющенко Н. К. 64
Аншютц Р. 578
Апухтина Н. П. 637
Арбузов А. Е. 519
Арнольд 403
Аррениус С. 26, 30
Аскан О. 573
Ауэр фон Вельсбах К. 179

Баг А. А. 57, 154, 404
Багдасарьянц О. С. 745
Бакши И. 288
Баландин А. А. 19, 29, 92, 111, 115, 116, 120, 137, 139, 142, 143, 148, 169, 170, 433—435
Баллард С. 660
Баллод А. П. 322
Бамдас Э. М. 466
Бар Г. 681
Бар Т. 681
Бартон Б. 305
Баруэлл Д. 726
Барышникова А. Н. 774
Бах А. Н. 181
Башкиров А. Н. 220
Безекен 19, 126
Бейкеленд Л. 494, 588
Беллани А. 16, 90
Белопольский М. А. 423
Бельчец 705
Бергиус Ф. 420
Берлин А. А. 645
Бертело М. 222, 270, 420, 603, 754, 777
Берти Ж. 719
Бертолле А. 14
Берцелиус И. 12, 14, 16, 17, 23, 24, 86, 87, 124
Билевич П. 725, 726
Блан Г. 479
Бланк Ж. 402
Блоут Э. 409
Блох Х. 557
Богданов С. В. 214
Боденштейн М. 18, 163, 169, 185
Болотов Б. А. 289, 293
Больцман 30, 99, 130
Бон В. 178, 180, 199
Боресков Г. К. 29, 61, 113, 114, 151
Борисов П. П. 281, 310
Борк А. Х. 284, 285
Бородин А. П. 295
Бочарова Е. М. 715—717, 726
Браун В. 404
Бреслер С. Е. 507
Брейтшнейдер О. 611
Брей В. 176
Бродский А. И. 499
Броше А. 16
Броше М. 348
Брэнстед Дж. 549
Бувалкина Л. А. 432
Буво Л. 402
Бужо Ж. 383
Бутлеров А. М. 15, 18, 412, 456, 511, 512, 525, 591, 594, 597, 599, 600, 622, 624, 626, 705, 761
Бухнер Е. 17
Бызов Б. В. 599

Вааге П. 18, 535
Вагнер Е. Е. 215
Вагнер Ц. 152
Ван-Марум М. 14, 202
Вант-Гофф Я. 18, 26, 30, 535
Ваншейдт А. А. 529
Варламов В. С. 218, 220

Вахтер А. 625
Введенский А. А. 253, 267, 514, 654
Вейганд К. 403
Вейсс Ж. 208
Венцель К. 535
Вернадский В. И. 319, 539
Виллерсинн Х. 236
Вильбушевич М. В. 359
Вильгельми Л. 18, 534
Вильде П. 350, 351
Вильштеттер Р. 16, 345, 425
Вильямсон 465
Винклер Кл. 15
Воеводский В. В. 164, 165, 167, 169
Волокитин Д. 57
Волькенштейн Ф. Ф. 19, 113, 152, 153, 160, 161, 163, 165, 167, 169
Ворожцов Н. Н. 246
Воронков М. Г 301
Вышнеградский А. Н. 600

Габер Ф. 60
Гавердовская М. В. 310
Гаврилов Н. И. 543, 544
Гаврилов С. 305
Газиоровский К. 670
Гантмахер А. Р. 628
Гаррис С. 384
Гаттерман Л. 730, 731
Геллерт Х. 595
Геннель А. 13, 24, 511
Генри В. 88
Гербе М. 294, 296, 462, 719, 723
Герингтон Е. 275, 707
Гиатт Дж. 588
Гиббс Ж. 92, 535
Гийе Дж. 492
Глинка И. Л. 439
Глухов Н. А. 297, 298
Головачева Л. Я. 658
Голодников Г. В. 294
Гольданский В. И. 432
Гомберг М. 580
Горин Ю. А. 287, 288, 519
Горо А. 397
Горстман А. 535
Горяйнов В. 511, 597
Гофман А. 15, 668
Гош И. 288
Гребер Е. 464
Гринвуд Т. 60
Гринсфельдер Б. 324
Гриньяр В. 349, 412, 455
Гриффитс Т. 63
Гролл Г. 771
Гросс А. 268
Грэйвз Г. 22
Гудри 313
Гульдберг К. 18, 535
Гурвич Л. Г. 309
Густавсон Г. Г 15, 330, 332, 648, 659, 778
Гутыря В. 512
Гюли-Кевхян Р. С. 603

Далин М. 512
Данилевский А. Я. 507
Данков П. Д. 64, 112, 113, 115, 143, 144, 150
Двинянинова И. Л. 447
Деберейнер И. 14, 15, 82, 86, 178
Дебус Г. 14, 360
Дезорм Х. 13, 87
Дементьева В. В. 765
Делепин М. 397
Джабир ибн Хайям (Гебер) 13
Джердж П. 210
Дзевонский К. 261
Дикон Г. 15
Дикстра Е. 185
Добрянский А. Ф. 335, 650
Догадкин Б. И. 606
Долгов Б. Н. 58, 283, 289, 291, 294, 297, 298, 301, 302, 519, 651, 682, 711, 714—717, 726
Долгоплоск Б. А. 634
Долгопольский И. М. 605
Доуден 160
Дояренко М. Н. 601
Дроздов С. Н. 492
Дубинин М. М. 40, 92
Дуглас Д. 726
Дьякова М. К. 369, 370
Дэви Г. 14, 86, 177
Дюма Ж. 761

Егупов Т. Н. 57, 404
Елович С. Ю. 432, 435

Жаброва Г. М. 63, 76, 79, 81, 432, 435
Жаркова В. Р. 267
Жданов Г. С. 154

Завгородний С. В. 664, 665
Зайцев М. М. 15, 344, 402, 406
Залькинд Ю. С. 264, 355, 742
Зарубенский Г. 297
Зафириадис З. 389
Зелинский Н. Д. 18, 92, 124, 125, 169, 251, 252, 254, 255, 265, 266, 268, 270, 300, 309, 333, 334, 348, 352, 361, 362, 402, 417, 439—441, 443, 445, 447, 519, 542—544, 571, 573, 575, 576, 682, 701, 705, 706, 742, 754
Зеткин В. Н. 674
Зимаков П. В. 200, 523

Зинин Н. Н. 406, 407
Зюидервег Ф. 278

Иванов К. И. 210, 212
Иммергут Э. 640
Иовичич 726
Иоцич Ж. И. 742, 743
Ипатьев В. В. 394, 395
Ипатьев В. Н. 16, 282, 290, 291, 346, 371, 426, 560, 572, 591, 601
Иоффе И. С. 480

Каган М. Я. 142, 259, 287, 290, 294, 529
Казанский Б. А. 254, 270, 271, 278, 319, 343, 363, 389, 417, 418, 441, 754
Казале 714
Калло Д. 719
Камушер Г. Д. 270, 271, 281
Каниццаро 295, 398
Караш М. 668, 776
Каржев В. М. 270
Карлблом А. М. 394, 395
Карозерс В. 742, 751
Карпинский М. Н. 714
Карпов А. З. 714
Келли Дж. 658
Кельбер 218
Кендалл Дж. 550
Керн В. 236
Кижнер Н. М. 399, 401, 416, 419
Киллефер Д. 526
Кинг В. 550
Киперман С. Л. 151
Кирхгоф Г. С. 13, 14, 86, 536
Кистяковский В. А. 343, 362, 560
Кларк 160
Клебанский А. Л. 605
Клеман М. 13, 87
Клеменсен 399
Клюквин Н. А. 290, 291
Кневенагель 483
Коблянский Г. Г. 350
Кобозев Н. И. 66, 145, 148, 149, 150 151, 169
Кожевников 309
Колесников Г. С. 580
Кольбель Г. 701, 718
Колэй Х. 290, 291
Комаров В. А. 72
Комаревский В. 290, 291, 294, 557, 574
Кондаков И. Л. 588, 591, 599, 600, 630, 664, 771
Коновалов Д. П. 18, 92, 122, 124 407, 664
Коновалов М. И. 649
Констэбл Х. 127, 284
Коперина А. В. 543
Кордус В. 13
Корлблом А. М. 394
Корнилова Ю. И. 650
Коротков А. А. 269, 270, 602
Коршак В. В. 580, 650, 659, 660
Котов В. П. 154
Котон М. М. 58
Кочетков А. А. 150
Кох Ф. 730
Крайдер Д. 464
Крамерс В. 163
Крафтс Дж. 15, 330, 648, 659, 663, 731
Крейз Н. 734
Крейн С. Э. 219
Крешков А. П. 196
Кривитц О. 665
Кружалов Б. Д. 211
Крупп Ф. 515
Крэксфорд С. 703—705, 707
Кудерна Б. 668
Кучеров М. Г. 15, 457, 516, 517 520, 601, 605, 742, 743
Кюльман К. 15

Лабунский И. П. 476
Лавровский К. 671
Лазье 403
Лакомкин И. Г. 465
Ламб А. 176
Лашкарев В. Е. 160
Лебедев Н. Н. 659, 660
Лебедев С. В. 268, 287, 350, 351, 378, 457, 586, 598—601, 605, 630
Левина М. И. 394, 395
Левина Р. Я. 443, 445, 562, 563, 566, 568, 576, 579
Лезнев Н. С. 214
Лейпунский О. И. 131
Лемери Н. 13
Ленер С. 199, 200
Лепинь А. И. 580
Летний А. А. 270, 305, 309
Лефебр А. 13
Ле-Шателье А. 42, 535
Ли Р. 658
Либавиус А. 12
Либерман А. Л. 254, 274, 278, 389
Либих Ю. 14, 17, 86, 176
Лимприхт Г. 401
Линд С. 726
Ловиц Т. Е. 14, 90
Лозанич 726
Лозовой А. В. 369, 370
Лозовская М. 529
Лоран А. 761
Лосев И. П. 218, 598, 651
Лоури Т. 549, 550

Лошкарев В. Е. 160
Лукина М. Ю. 418
Луковников А. Ф. 186
Лурье С. И. 657
Лэнгмюр И. 18, 19, 92, 96, 98, 103, 104, 106, 107, 123, 169, 192, 426, 433
Львов М. Д. 600
Любарский Г. Д. 154, 287, 319, 447

Мак-Аллистер С. 558, 660
Мак-Бен Дж. 19, 92
Мак-Би Т. 772
Мамедалиев Ю. Г. 765
Манассеина М. М. 17
Мариуца Н. Н. 600
Марк Г. 640
Марке Л. 719
Марковников В. В. 18, 295, 416, 518, 742, 761, 778
Матвеев В. А. 232
Медведев С. С. 196, 606, 627, 628
Мельников Н. Н. 202
Менделеев Д. И. 18, 86, 88, 92, 122—125, 232, 305
Меншуткин Б. Н. 334
Меншуткин Н. А. 15, 48, 467, 664
Мережковский Б. К. 415
Мерц Ф. 670
Меттокс В. 268
Миессеров К. Г. 323
Милас Н. 216
Миньонак Г. 409, 410, 670
Митташ А. 66, 81
Митчерлих Е. 14, 16, 21, 86, 91, 122
Михновская А. 671
Мишеель М. 643, 644
Мозинго Р. 383, 384
Молдавский Б. Л. 270, 271, 281, 382, 554, 555
Морган Г. 716, 718, 721
Моррел Ж. 268
Мэйл М. 401, 451, 465
Мэкстед Е. 71, 72
Мэттокс В. 268

Назаров И. Н. 355, 378, 520—522, 742, 751—754, 757
Наметкин С. С. 186, 221, 382, 674
Настюков А. М. 476
Натта Г. 597, 716, 717
Нейнгофер О. 466
Нейман Б. 725, 726
Нейман М. Б. 186, 196
Нернст В. 163
Несмеянов А. Н. 645
Неф 570
Низовкина Т. В. 297, 554, 555
Николаева А. Ф. 573
Нистром Р. 404
Норриш Р. 492
Нэш 701
Ньюлэнд И. 604
Ньюлэндс 742

Обри Дж. 383
Обрядчиков С. Н. 310, 320
Оводова В. А. 418
Одибер С. 63, 714
Оленьченко Л. 671
Оппель Е. 564
Орлов Е. И. 203, 204, 214, 682, 705
Орлов Н. А. 423, 560
Оствальд В. 18, 19, 23, 60, 86, 124, 125, 163
Остромысленский И. И. 269, 286, 457, 599, 600, 610, 621, 623

Пааль К. 16, 341, 346
Пайнс Х. 557, 558, 560, 572, 592
Пакс 285
Пальмер Е. 127, 284
Пальфрей Л. 374
Панченков М. Г. 319
Панфилов Г. А. 602
Паппе М. 571
Папок К. К. 281
Пармантье А. 13, 536
Пастер Л. 17, 86
Патар 714
Паулинг И. 319
Паушкин Я. М. 597
Пашке П. 466
Перкин В. 481, 482, 484, 488
Петерс Л. 492
Петров А. А. 523
Петров А. Д. 560
Петров Г. С. 218, 498
Пириа Р. 401
Писаржевский Л. В. 48, 160, 163, 169
Питкетли Р. 272
Пихлер Г. 195, 682, 692—694
Планк 130
Платонов М. С. 343, 519
Платэ А. Ф. 270, 271, 274
Плэйфейр Л. 16, 18
Погоржельский С. А. 771
Подуровская А. М. 287
Полторак О. М. 149
Поль Р. 340
Поп И. 185
Принс Г. 666
Пристли Ж. 13
Прохорова М. С. 578
Пузанов В. М. 447
Пучков П. В. 573
Пыжов В. И. 131
Пфейфер Т. А. 651

Радзивановский 651
Раик С. Е. 416
Райс К. К. 316, 318, 562
Райс Ф. О. 316, 318, 556, 562
Раппопорт И. Б. 682, 692
Рашиг Ф. 208
Ребиндер П. А. 92
Редер Р. 195
Резниченко М. С. 542
Рейдил Е. 19, 169, 275
Реней И. 57, 154
Рено А. 63
Реппе В. 616, 730, 738, 739, 742, 743, 748, 749
Реформатский А. Н. 730
де ла Рив А. 14
Ригамонти 717
Ричардс Л. 644
Робертс Г 473
Рогинский С. З. 19, 29, 71, 76—81, 109, 114—116, 119, 122, 126, 152, 155, 156, 158—160, 169—172, 177
Розанов Н. А. 416, 419, 570
Розенгарт М. М. 319
Розенмунд К. 402
Ройтер В. А. 142, 151
Роланд Л. 644
Росс В. 558, 660
Россини Ф. 279
Россинская И. М. 529
Рохов Е. 672, 673
Рубинштейн А. М. 72, 150
Рудковский Д. М. 311
Руфф О. 611
Руш В. А. 447

Сабатье П. 15, 16, 29, 88, 89, 168, 282, 283, 290, 356, 424, 451, 465, 466, 471, 670, 679
Садиков В. С. 542, 543
Сандеран Ж. 356, 401, 451, 465
Саханен А. 310
Северьянова Г. М. 270
Семенидо Е. Г. 281
Семенов Н. Н. 19, 163—165, 167, 169, 182, 184, 186, 627, 764
Сергеев П. Г. 211, 645
Сергиенко С. Р. 264, 274, 277
Серебрякова Е. К. 311, 560
Сивонен 192
Сидорова Н. Г. 476
Сизова А. Н. 270
Сильвермэн Д. 409
Синг А. 734
Скаф П. В. 232
Сквибб 465
Скита А. 16, 341, 346
Сладков А. М. 210, 645
Сладкова Т. А. 645
Слободин Я. М. 416, 454, 566, 567
Смирнова Л. К. 293
Смирнова О. В. 651
Смит Р. 322, 324
Сокольский Д. В. 57, 66, 77, 432
Сорокоумов А. А. 519
Сосин С. Л. 210
Ставицкий И. К. 637
Стадников Г. А. 248
Стейнер Х. 272
Стивенсон А. 669
Сторч Г. 707
Страда 716
Стрельцова А. А. 246
Стэси Ф. 662

Тамеле М. В. 320
Танатар С. 570
Татарский С. В. 281
Твичг Г. 561
Твитчель Е. 532
Тейлор Г. 18, 19, 109, 111, 113, 117, 138, 160, 169, 216, 217
Темкин М. И. 131, 151, 169
Тенар Л. 14, 86
Теренин В. Е. 160
Тер-Мейлен 349
Титов А. А. 92
Титов А. И. 774
Тищенко Д. В. 398, 762, 771
Томас Ч. 324, 659
Тон Н. 113
Топчиев А. В. 597, 674
Топчиева К. В. 319, 322
Трапезников А. А. 92
Третьяков И. И. 55
Тропш Г. 49, 596, 682, 692, 697, 700, 702, 706, 708
Тростянская Е. Б. 598
Туркевич Ж. 322
Турова-Поляк М. Б. 361, 571, 572
Тяпкина В. В. 64

Убеллоде 218
Удрис Р. Ю. 211
Уитмор Ф. 472, 623, 624, 661
Уокер Р. 558
Уолтерс П. 410
Уотермен Г. 210
Усачев П. В. 72
Ушаков С. Н. 464, 644
Уэллер С. 707

Фаворский А. Е. 269, 449, 463, 518, 563—566, 568, 570, 599, 602, 616, 742, 743, 745, 751, 778
Фарадей М. 13, 14, 16, 24, 67, 86, 91, 338, 350
Фармер Е. 234, 235
Федотова О. Я. 598

Фельдман Л. Ф. 514
Феклисов Г. И. 186
Фельгэйм М. 87
Ферхейс Ж. 278
Фигье Л. 90
Филиппов Д. И. 232
Филиппов О. Г 600
Филлипс П. 15
Фишер Ф. 348, 596, 682, 692, 697, 700, 702, 706, 708, 716, 720
Фишер Э. 27, 543, 545
Флавицкий Ф. М. 560
Фогель 536
Фокин С. А. 16, 203, 345, 356, 359, 424
Фокина Е. А. 76, 79
Фонтан Ф. 14
Форчюн Дж. 210
Фостер Г. 682
Франк Г. 218
Франкенбургер 119
Фрезер Ф. 176
Фрейндлих 95, 105
Френкель 152
Фридель Р. 707
Фридель Ш. 15, 207, 330, 648, 659, 663, 731
Фрис К. 367
Фрицше Ю. Ф. 406
Фробениус С. 13
Фрост А. В. 115, 311, 320, 334, 335, 362, 435, 514, 560
Фрумкин А. Н. 84
Фузиньери Э. 90

Харитонов Н. П. 301, 302
Харичков К. В. 218
Харт Р. 641
Хенсфорд Р. 336
Хербст М. 705
Херд Д. 672, 673
Хилли Г. 340
Ходлер 119
Ходнев А. И. 18, 91, 92, 122
Христиансен Г. 163, 733
Хуг Х. 278
Худобин Ю. И. 302
Хулла Г 557, 574

Цан Г. 539
Цвет М. С. 14, 92
Цейдлер О. 478
Цейтше Ф. 402
Циглер К. 515, 590, 591, 595—597, 627, 644, 659
Цозель К. 515
Цукерваник И. П. 475, 476, 658
Цысковский В. К. 218—220
Цюрих М. Л. 605

Чесалова В. С. 151
Черножуков Н. И. 219
Чернцов О. М. 492, 529
Чиапетта Ф. 661
Чирвинский 536
Чичибабин А. Е. 485, 742, 744, 745

Шахназарова Е. М. 445
Шваб К. 19
Шееле К. 13, 14, 90
Шемякин М. М. 466
Шенбейн Х. 233
Шендеров Р. 512
Шенэ Х. 590
Шехтер А. Б. 55, 109
Шешуков М. И. 771, 779
Шиллинг К. 367
Шилов Е. А. 457, 733
Шмерлинг Л. 557, 660
Шмидт О. 403, 427
Шолль Х. 262, 581
Шорлеммер К. 761
Шорыгин П. П. 479, 529
Шостаковский М. Ф. 598, 616, 742, 743
Шоттки В. 152
Шраут В. 403
Шретер Г 348
Штейн Г. 208
Штелер А. 735
Штиглиц 547
Шуйкин Н. И. 169, 579, 705
Шухов В. Г. 305

Щеглова Н. А. 259

Эверс Дж. 644
Эглофф Г 557, 574
Эдгар Г 185
Эйдус Я. Т. 166, 682, 700, 701, 705—707
Эйзенштейн 218
Эйринг Г. 169
Эльвинс 701
Эльтеков А. П. 523, 560
Эмерсон В. 410
Энгельгардт Ф. 701, 718
Энглер К. 181
Эрленмейер Ф. 484
Эскурру Р. 349, 455
Эффендиева М. 765

Юри Г. 473
Юрри В. 662, 668
Юрьев Ю. К. 485—487

Якубович А. Я. 519
Якубчик А. И. 268, 350
Ян Г 465

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсорбент 93
Абсорбция, зависимость от поверхности 93
Автоклав
  Бергиуса 348
  высокого давления 346, 347
  Ипатьева 347
Аггравация 149
Адипиновая кислота 727, 728, 750
Адсорбент 93
  активный 151
Адсорбционная теория гидрирования Баландина 433, 434
Адсорбционное перенапряжение 116
Адсорбционные коэффициенты 433, 435
Адсорбция 14, 90—96, 101
  активированная 113, 116—122, 157, 177
  бензола на кристалле платины 144
  вандерваальсова 117, 118
  избирательная (фракционная) 92, 404
  коэффициент аккомодации 104
  необратимая (первичная) 94, 116, 117
  обратимая (вторичная) 94, 116, 117
  отрицательная 94
  положительная 94
  скорость 117
  физическая 118, 120, 121
  хроматографическая 14
  этилена на никеле 138
Азлактон 484
Азлактонный синтез 484
Азотсодержащие соединения 298—300, 360, 361, 376—378, 648, 668—671, 739, 740
Акридин 387
Акриловая кислота, получение 617, 618
Акрилоиды 617
Акрилонитрил 631
Акролеин 197
  получение 459, 620
  продукты переработки 620
Активаторы 64, 81, 82, 209, 310
Активированные катализаторы 711
Активированные комплексы 128—137
Активированные молекулы 627, 628
Активность катализатора 73, 78, 149, 150, 310, 313, 320, 321, 655, 683, 684, 705
  влияние дисперсности 151
  общая 147, 148
  удельная 146—148
Активные места 112
Активные центры 109—114, 125, 134, 138—146, 148, 169, 433, 627, 704
Активный ансамбль 145, 148
Активный комплекс 139, 142
Алифатические шиффовы основания 499
Алкилаты 652
Алкилирование 648
  аммиака
    ацетиленом 670
    дивинилом 669
    окисью этилена 668
    пропиленом 669
    этиленом 669
  аминов ацетиленом 670
  ароматических углеводородов
    галогеналкилами 476, 648, 649
    олефинами 476
    спиртами, механизм 475
  ацетона этиленом 664
  бензола
    ацетиленом 658
    бромистым этиленом 651, 652
    изобутаном 658
    олефинами 657
    техническое значение 649
  бутиленов изобутаном 654
  влияние заместителей 650

Алкилирование
жидкофазное 652
изобутилена изобутаном 661, 662
катализаторы 654, 655
каталитическое 652, 656
н-гексана этиленом 654
изопарафинов олефинами, механизм 653, 654
м-ксилола изобутиленом 657
кислотное 654, 655
парафинов олефинами 324, 652, 660
получение
аминов по Гофману 668
ацетонитрила 669, 670
кетонов по Фриделю—Крафтсу 663
метилпропилкетона 664
нитрилов 669
эфиров 663
по методу Радзивановского 651
пропилена изобутаном 661
прямое 655, 657
соединений
азотсодержащих 648
кислородсодержащих 648, 662—668
кремнеорганических 648, 671—674
спиртов олефинами 662, 663
термическое 652, 656
теория карбоний-ионная Уитмора 661
углеводородов 648 сл.
механизм 649—662
образование комплексов 659, 660
уксусной кислоты олефинами 664
этилена
изобутаном 655, 656
изобутиленом 655
механизм 660, 662
этиловым спиртом, механизм 662
Алкоголиз 510 сл., 523, 545
кремнеорганических соединений 546
нитрилов 546
техническое применение 546
эфиров
гликолей 545
карбоновых кислот 545
Альбертол 498
Альвар 616
Альдолизация альдегидов 620, 621
Альдольная конденсация альдегида с ангидридом кислоты (реакция Перкина) 482
Альдур 501
Амиловые спирты 524, 525
α-Аминокислота 484
Аминопласты 499
Амины
получение по Гофману 668
Амины
синтез из углеводородов и аммиака 299
Ангидризация 154
гликолей 462
уксусной кислоты 464
Анилин 213, 246, 377, 406—408
Анилиновый эквивалент 188, 189, 192
Анионообменные смолы 483
Ансамбли Кобозева 146
Антидетонаторы 190, 191, 481
механизм действия 190
Антидетонационные добавки 667
Антикатализаторы (контактные яды) 61, 62, 81, 82
активаторы и ингибиторы 78
механизм действия 70
Антиокислители 239, 620
Антрацен 367, 369, 390, 479, 651
Арахлор 260
Арилирование 648
Ароматизация 270
алифатических углеводородов 270, 274
бензинов 281
катализом 254
каталитическая 270, 657
кислородсодержащих алифатических соединений 296—298
нефти 270
термическая 270
Ароматические углеводороды, синтез из алифатических 270, 271, 275, 276, 278
Атомные ансамбли 146
Аутокаталитические реакции 21
Аутоксидация 175, 232 сл.
альдегидов 237
ароматических аминов 245—247
красителей 245—247
скорость реакции 236, 237
углей 247, 248
эфиров 237
Ацетилен 202, 261, 270, 351, 352, 457, 478, 479, 485, 516—520, 601—608, 618, 621, 670, 743—749, 754—757, 773 778
галогенирование 773
для синтеза
ацетиленовых гликолей 751
бензола 754
бутанола 743
бутилового спирта 519, 750
виниламина 756, 757
винилацетата 743
винилацетилена 751, 752
винилитовых пластиков 743
виниловых эфиров 743, 744

Ацетилен
для синтеза
гетероциклических соединений 752 753
дивинила 743
дивинила по Реппе 748, 749
изопрена по Фаворскому 743
ε-капролактама 750
кислоты
адипиновой 750
малеиновой 751
пробковой 755
себациновой 755
фумаровой 751
яблочной 751
янтарной 750, 751
малеинового ангидрида 751
метилвинилкетона 751
стероидных соединений 752, 753
уксусной кислоты 743
хлоропрена 743
этилиденацетата 743
конденсация
с аммиаком 744, 745
с сероводородом 744, 745
с формальдегидом 746—748
крекинг метана 678
полимеризация 602, 754—757
в ароматические углеводороды по Зелинскому 603
механизм 603—605
ступенчатая 604
пути использования 742 сл.
уплотнение с ацетальдегидом 751
Ацетилцеллюлоза 518
Ацетон 210—212, 458, 492
Ацетонитрил 669, 670

Бакелит 494, 496—498, 588, 710
«Бальзам Фаворского» 617
Белки 502, 507, 539, 543—545, 643
расщепление
ферментативное 541
химическое 541
ресинтез 507
строение 539, 540
Бензидам (анилин) 406
Бензин(ы) 281, 287, 582, 691, 692, 698—700
высокооктановые 191, 192, 558, 657
деструктивного гидрирования 421
жидкофазного крекинга 312
очистка от серы 382, 383
парофазного крекинга 312
повышение октанового числа 312, 688, 689
получение
из $CO+H_2$ 691, 692
методом бергинизации 420
Бензин(ы)
синтетический 685
термического крекинга 421
Бензол 207, 208, 260, 262, 270, 327, 361, 363, 364, 369, 370, 429, 435, 474, 478—480, 578, 579, 613, 649, 652, 730, 731
алкилирование 651, 652, 657, 658
бромирование 774—776
иодирование 775
получение из ацетилена 754
хлорирование 776
Бергинизация 420, 421
Блок-сополимеры 630, 638, 641—644
из белков 643
из натурального каучука 643
из углеводов 643
«Бомба» Ипатьева 16, 346
Борнеол 284, 445, 446
Бромирование 769
бензола и гомологов 774—776
толуола 776
Бутан 266—268, 315, 554, 557, 558, 582, 761
Бутанол 743
получение из ацетилена 621
Бутвар 616
Бутилен 267, 268, 593, 594, 624, 625, 727, 779
Бутилкаучук 598, 631, 632, 638

Вакантные места 144
Валентность свободная
отрицательная 161
положительная 161
Ванилин 480, 481
Виниламин 756, 757
Винилацетат 517, 615, 743
Винилацетилен 751, 752
Винион 637
Винилирование спиртов 744
Винилиты 637
Виниловый спирт, получение 615
Виолантрон 263
Вистанекс 591
Водяной газ 228, 229, 695, 709
обогащение глубоким охлаждением 681
Водород
получение
из водяного газа 230
из природного газа, катализаторы 231
Волокна
казеиновые 507
полиамидные 502—505
Восстановление 396
альдегидов 396—399
амидов кислот 405

Восстановление
без выделения воды 396—399
дикетопиперазинов 543, 544
карбонилсодержащих соединений 409, 410
карбоновых кислот в альдегиды 401, 402
карвона 400
кетонов 396—399
кислот в спирты 402—405
нитробензола в анилин 407
нитросоединений 406—411
с выделением
азота 399
аммиака 399
воды 399
хлористого водорода 399
спиртов в углеводороды 401
фенолов в углеводороды 401
Время контакта (в. к.) 266, 686, 713
Вулколланы 635, 638
Высокооктановое топливо 597, 649, 652
синтез из природного газа 678, 679
Высокооктановый бензин 191, 192, 558, 657
Высыхание
жиров 239—241
масел 239—245
механизм 241—245
сиккативы 243
ускорение 243, 244

Газификация 231
твердого топлива 231
углей, подземная 232
Газойль 687
Газолин 524
Газоль 687, 689, 691
Газ(ы)
крекинга 312, 513, 593, 594
природный 524
влажный 524, 676
сухой 524, 676
нефтеперегонки, состав 553, 554
нефтепереработки 676 сл., 760
парофазного крекинга 513
попутные 194
Гайдрокол-процесс 698—700
Галалит (криноид, мильстон) 506
Галовакс 777
Галогенирование 760
ароматических углеводородов 774—777
ацетилена 773
каталитическое 760 сл.
олефинов 767
парафинов 760—767

Галогенирование
скорость 762, 763
Гваурин 480
Гваякол 480, 481
Гексалин 372
Гексан 761
Гемиколлоиды 587
Гетероконденсация 450, 461, 466
Гетерополимеризация 629
Гетероциклы, взаимное превращение 485—487
Гидратация 510
ацетилена
в ацетальдегид по Кучерову 516—518
в ацетон 519
в кетоны по Фаворскому 518—520
в паровой фазе 518, 519
ацетиленовых углеводородов 516—520
гомогенная 518
гомологов ацетилена в кетоны 518—520
диенинов (дивинилацетиленов) 521, 753
изобутилена 512
кислотная 510
окисей олефинов 523
олефинов 510—516, 595
кислотная 510—514
парофазная 514—515
получение диизопропилового эфира 513
по Циглеру 515
прямая 510, 514
этилена 510, 514, 515
в этиловый спирт 514
условия 511, 512
Гидрирование
адсорбционные теории 426—431
акридина 387
альдегидов 354
анилина 376, 377
антрацена 367, 369, 390
ароматических
аминов 376, 377
нитрилов 377, 378
углеводородов 361—369
с конденсированными кольцами 365—369, 422—424
ацетилена 351, 352
бензола 361, 369, 370
гомологов 363, 364
катализаторы 363, 364
влияние заместителей 416, 417
гекситов 414
гексаоксибензола 373
глицеридов 358, 359

Гидрирование
глюкозы 414
гуттаперчи 353, 354
декациклена 368
деструктивное 401, 411 сл.
дивинилкетонов 356
древесины 419, 420
душистых веществ 391
жиров 358—360
закономерности процесса 369—371
избирательное 354, 388—396
изохинолина 386
изоциклических соединений 361—371
индола 388
карбазола 388
карвона 379, 380, 390
каротинов 381
каучука 353, 354
кинетика 431—435
конкурирующее 388—396
константа скорости реакции 395
лигнина 419
масел 358—360
метилциклопропена в изобутан 415, 416
метод Кижнера 399—401
нафталина 365, 366, 369
нафтолов 374
непредельных карбоновых кислот 356, 357
нитрилов 360, 361
олеиновой кислоты 345
олефинов 350, 351, 353, 378
перилена 368
пиразола 385
пиридина и производных 385, 386
пиррола и производных 384
полиенов 353
при нормальном давлении, схема установки 344
растительных масел 391
соединений
алифатических 350—361
алициклических 378—381
ароматических 346
азотсодержащих 376—378
кислородсодержащих 371—378
гетероциклических 381—385
непредельных
азотсодержащих 360, 361
кислородсодержащих 354—358
спиртов 355
стирола 364
ступенчатое 355, 356, 365—367
теории 424—431
терпенов 378—381
тимола 373
тиофена 382, 383
Гидрирование
фенантрена 367, 369, 370
фенола 371—373
в вакууме 372
кинетика 373
фталевых кислот 376
фурана 382
фурфурола 392
хинолина и гомологов 386, 387
хризена (под давлением) 367, 368
цитраля 354, 355
этилена 166
в этан по Баландину 435
эфиров карбоновых кислот 356
Гидрирующая активность 427
Гидрогенолиз 411, 413, см. Деструктивное гидрирование
алкилдиоксанов 667
алкилциклопропана 416
гомологов циклобутана 416, 417
метилциклопентана 419
спиртов 398
циклопентана и гомологов 417, 418
циклопентилнафталина 418
циклопропана 416
Гидрокаучук 353
Гидроконденсация
$CO+H_2$ с олефинами 700, 701
ступенчатая, дуплетный механизм 706
Гидрокрекинг 705
Гидролиз 510, 524 сл.
азотсодержащих соединений 528
аллилхлорида, получение глицерина 526
аминов 528
ароматических галогенпроизводных 527
без распада молекул 524
белков 507
автоклавный 542
механизм 542, 543
ферментативный 541
химический 541
белковых веществ 539—541
биохимический, схемы 550, 551
валерианового эфира 530
влияние катализаторов 547
восков 533, 534
время половинного гидролиза 535
высокомолекулярных соединений 534—545
галогеналкилов 524
глицеридов 531, 532
ди- и полигалогенпроизводных жирного ряда 525—527
дихлорбензола 527
дихлорэтана 525, 526
диэтилового эфира 529

Гидролиз
древесины 536, 538, 539
жиров 531, 532
автоклавный 533
кислотный 530, 531
по Твичелю 532
щелочной, скорость 531, 532
истинный 528
кислотный 542
крахмала 536, 537
монохлорпентанов 766
муравьиного эфира 530
поливинилацетатов 533, 615
с распадом молекул 528 сл.
сахарозы, инверсия (по Вильгельми) 534, 535
торфа 539
углеводов 534—539
хлорбензола, получение фенола 527
хлорированных углеводородов 524
хлористого метила 524
хлористого этила 524
хлорпентанов 524, 525
целлюлозы (клетчатки) 536—538
эстолидов 533
эфиров
полимерных 533
простых 528, 529
сложных 529—534
кислотный механизм 547—549
механизм, метод меченых атомов 530
скорость реакции 529, 530
смешанных 529
Гидроформинг-процесс 281, 582, 583, 657
Гидроцеллюлоза 537
Гиперформинг-процесс 583
Гликоль 455, 457, 462—464, 467, 470, 488, 525, 526, 545
Глифтали 489
Глицерин 284, 459, 463, 464, 470, 484—491
из пропилена 770
из нефти 526
Глицероген 414
Гомоконденсация 450, 460 сл.
Гомополимеризация 588 сл.
Гопкалит 176, 177
Горение углей 192, 193
Гостафлон 611, см. Фторотен
Гудриформинг-процесс 583

Дегидратация 450
внутримолекулярная 450, 451
амидов кислот 459
гликолей 455, 457
Дегидратация
внутримолекулярная
гликоля в дивинил 457
глицерина 459
карбоксильных соединений 458
карбонильных соединений 458
многоатомных спиртов 459
оксикислот 459
пинаконов 456
получение олефинов 461, 514
спиртов 451—456
ароматических 455
ацетиленовых 454
нафтилэтилового 455
олефиновых 454
третичных 454, 455
катализаторы 450, 451
межмолекулярная 350, 534
высших многоатомных спиртов 462—464
гетероконденсация 450, 466
гликолей 462—464
глицерина 463, 464
гомоконденсация 450, 460
карбоновых кислот 464
каталитическая конденсация 466
конденсационная полимеризация (поликонденсация) 450
получение
ацеталей 474
диоксана 463
«диспиртов» 462
диэтилового эфира 460
кеталей 474
кетонов из кислот 464—466
морфолина 463
простых и смешанных эфиров 460 сл.
сложных эфиров 467—473
этиленгликоля 462
эфиров из фенолов 461, 462
уксусной кислоты 464
муравьиной кислоты 464
Дегидрирование 250 сл.
абиетиновой кислоты 258
азотсодержащих соединений 298—300
алкильных цепей ароматических углеводородов 264—266
аминов в нитрилы 298
борнеола в камфору 284
бутана в бутилены 266—268
бутилена в дивинил 267, 268
внутримолекулярное 439, 447—449
глицерина 284
1,1-диметилтетралина 255
1,1-диметилциклогексана 254

Дегидрирование
изоамиленов 270
изопентана в изопрен 266, 559
кадинена 257
кислородсодержащих соединений 281
ледола 254
межмолекулярное 439
окислительное 299
олефинов 268
пентанов 269
сопряженное 327
спиртов 281—286
механизм 284—286
низкотемпературное 282
1,3,3-триметилциклогексана 254
углеводородов 252 сл.
с открытой цепью 266—270
полиметиленовых 252—258
циклогексана 253, 258, 259, 705
циклогептана 255
циклооктана 256
циклопентана 258
этанола в уксусный альдегид 283
этилбензола в стирол 264
α-этилнафталина 265
Дегидроалкилирование 658
Дегидрогенизация внутримолекулярная 564
Дегидроконденсация 259, 301, 302, 306, 316
ароматических соединений 259—264
аценафтена 261
бензола 260, 262
кремнеорганических соединений 301, 302
синтез
бензантрона 262
бензола из ацетилена 270
виолантрона 263
дибензантрацена 263
дибензпиренхинона 262
дифенила 260
перилена 262
толуола и ксилола 260
триалкилсиланов 301, 302
Дегидроциклизация 270, 271, 296
ароматических аминов 299
катализаторы 271, 274—278
механизм 272, 274
термодинамика процесса 278—280
Дегидроциклодегидрирование, см. Дегидроциклизация
Дезактивация катализатора 425
Дейтерий 426, 428
обмен с водородом
в бензоле 429
Дейтерий
обмен с водородом
в олефинах 430
в этилене 428—430
Декалин 365—367, 369
Деметилирование 412
избирательное 412
предельных углеводородов 412, 413
Десорбция 177
Деструктивное алкилирование 331
Деструктивное гидрирование 383, 411 сл.
алифатических соединений 413
для получения жидкого горючего 420, 421
металлорганических соединений 413
многоатомных спиртов 413
полиметиленовых углеводородов 415—420
теория процесса 421—424
тепловой эффект 422
угля 423
Деструктивное расщепление 252
Детоксикация 74, 75
Детонация 187, 188
зависимость от
добавок (примесей) 190
строения углеводородов 188, 189
Дефекты кристаллов 160
Деформация молекул 122
Диан 492, 493
Дибензил, синтез 650
Дивинил 457, 605—607, 612, 621, 631—634, 727
получение дегидратацией масляного альдегида 458
синтез из
ацетилена 743
ацетилена по Реппе 748, 749
бутановых фракций нефтяных газов 678
этилового спирта
по Остромысленскому 286
по Лебедеву 287
Дивинилкетоны, получение 520
Диеновые углеводороды, синтез дегидрированием спиртов 286—288
Диеноны
получение 521
циклизация 522
Дизельное топливо 700
Димеризация этилена 590
Дисакрил 620
«Диспирты» 294—296, 722, 724
Диспропорционирование 631
водорода 564, 651
радикалов 577, 627, 628
Дифенил 260, 479

Дихлорэтан 525, 526, 768
Диэтиловый эфир 13, 529
Дубители синтетические 499
Душистый пиперонал 479

Жидкое топливо 682, см. Синтез

Закон действия масс 18
Земляной газ 766

Изобара адсорбции 118, 119
Изобутан 415, 416, 582
Изобутилен 412, 413, 512, 591, 594, 622—624, 626, 632, 771
«Изобутиловое масло» 724
Изолин 245
Изомеризация
  алкильных цепей 649
  бензинов низкооктановых 582
  н-бутана в изобутан 554, 557, 582
  бутена 560, 561
  винилэтинилкарбинолов в дивинилкетоны 520
  н-гексана 557—559
  гомологов бензола 578, 579
  диаллила 568
  диарилпарафинов 580
  диеновых углеводородов 567—569
  диизобутенила 568
  жидкофазная 558
  изопентана 559
  нафталина и гомологов 580, 581
  н-пентана 555, 556, 559
  техническое значение 581—583
  углеводородов
    ароматических 577—581
    ацетиленовых
      катализаторы 555, 556
      по Фаворскому 563—566
    диеновых 567, 568, 570
    олефиновых 560—562
    парафиновых 553—559
    полиметиленовых 570—576
      механизм по Зелинскому 573—576
    циклических 570—581
  циклогексана и гомологов 571, 573—576
  циклопентана и гомологов 571—574
  циклопропана 570
  этилциклобутана 571
  энергия активации 556
Изооктан, получение из природного газа 679
Изопентан 266, 559
Изопрен 268, 269, 599, 600, 604—609
  получение
    дегидратацией валерианового альдегида 453
Изопрен
  получение
    дегидратацией метилизопропилкетона 458
    дегидрированием изопентана 559
    из пентановой фракции нефтяных газов 678
  синтез
    без катализатора по Ипатьеву 601
    из ацетилена по Фаворскому 269, 602, 743
    из газов крекинга 602
    из метилциклобутана 601
Изосинтез 687
  жидких углеводородов 696
  парафинов 694, 695
Изотерма(ы)
  адсорбции 42
    водорода MnO 118
    Лэнгмюра 96, 107
    необратимой 117
    обратимой 117
    окиси углерода углем 96
    Фрейндлиха 95, 96, 105
Инверсия
  метана 132
  сахарозы, скорость 535
Ингибиторы 62
Инден 613
Индол 388
Иодирование бензола 775

Казеиновые волокна 507
Каменный уголь, структура 422
Камфора 284
Канцерогенные углеводороды 263, 264
ε-Капролактам 505, 747, 750
Капрон 505, 506, 588, 645, 747
Карбазол 388
Карбидные центры 704, 705
Карбинольный клей 752
Карбитолы 470
Карболиты 498
Карбонилирование 726, см. Оксосинтез
Карвон 379, 380, 390, 400
Катализ 21
  влияние
    времени контакта (в. к.) 46, 47
    давления 44—46
    объемной скорости (о. с.) 46
    температуры 42—44
  геометрический фактор (соответствие) 137, 138
  гетерогенный 120, 167, 17
  деформационный 122—128 0
  катионный 171
  кислотный 549, 550
  когезионный 172

Катализ
механизм 86 сл.
необратимый 439—444
объемно-временной выход (о. в. в.) 47
отрицательный 21
положительный 21
полупроводниковый 171
с помощью парамагнитных веществ 172
щелочной 549, 550
Катализатор (контакт)
Бага 57
гремучая платина 178
губчатая платина 178
двуокись платины (Адамса) 341, 410
Казанского и Платэ 271
коллоидальная платина (Пааля, Скита) 341, 342
Лебедева 287, 288
никель Ренея 57, 340
палладиевая чернь 342
Петрова 41, 498, 532
плавающий 421
платиновая чернь 341
смитсонит 711, 716
хромит меди (Адкинса) 342
цинк-хромитный 343
Катализаторы
активированные 28, 29, 62
медные 291
активирующее действие ядов 75—81
активность 29, 60—68, 711
величина 61
зависимость от дисперсности 39—42, 150
снижение (синтеринг) 65
активные 57, 58, 431, 547
алюмосиликатные 311, 319, 321—325, 336
повышение активности 321
взвешенные (распыленные) 58—60
влияние добавок 81
восстановление 52, 53
гопкалитовые 176, 177
двухкомпонентные 176
дезактивация 56, 425, 518, 684, 686
Катализаторы для
алкилирования аминов ацетиленом 670
восстановления нитробензола в анилин 407, 408
гидрирования 339—343
ароматических аминов 377
бензола 363, 364
древесины 419, 420
жиров и масел 359
Катализаторы для
лигнина 419
нитрилов 361
терпенов 379, 380
гидролиза жиров 532
дегидратации 450, 451
амидов кислот 459
муравьиной кислоты 464
изомеризации
н-бутана в изобутан 582
низкооктановых бензинов 582
изосинтеза
жидких углеводородов 696
парафинов 694
кетонного расщепления кислот 465
конденсации муравьиного альдегида с бензолом 478
крекинга 309—311
парафинов 325
полимеризации
ацетилена 603
олефинов 309
хлористого винила 610
этилена 596
получения эфиров из спиртов 461
разложения этилового спирта в этилен 451
реакции Фриделя—Крафтса 334
синтеза
бензина из $CO+H_2$ 691, 692
виниловых эфиров 616, 617
высших спиртов 715, 716
дивинила из ацетилена 749
жидкого топлива 682—685
метана 679, 681
метанола из $CO+H_2$ 711, 712
серосодержащих соединений 741, 742
синтола 708
сложных эфиров 664
твердых парафинов 692, 693
углеводородов из $CO+H_2$ 692, 693
уксусной кислоты из CH_3OH и CO 733, 734
этанола 719
хлорирования парафинов 763—765
Катализаторы
дополнительные (форконтакты) 69
железные 684, 685, 705
избирательное действие (селективность) 26—30, 209, 283, 388—394, 404, 461
кислотные 319
кислые 495, 617, 661, 733
коактивированные (смешанные) 629, 63
кобальтовые 684—686

Катализаторы
коллоидные 58
комплексообразующие 310
контактные 310
медные 64, 711, 712, 714, 750
наносные (трегерные) 82, 690
нертутные 518, 519
никелевые 339, 340, 377
нитридные 684
окисные 404
основные 733
отравление 66, 71, 402, 685
благоприятствующее 68, 69, 110
зависимость от
давления 72
метода изготовления 72
температуры 72
кумулятивное 68, 69
механизм 67
необратимое 67—69
обратимое 67—69
отстойные 655
перекись бензоила 628
период постоянной активности 53, 54
подбор 170—172
приготовление 339—343
влажным путем 50—52
сухим путем 50
псевдоожиженное состояние 314
реальные 27
регенерация 56, 57, 75, 177, 319
синол-процесса 695, 697
скелетные 154, 384, 389, 408, 410, 683
«созревание» 53
сплавные 57
твердые 49, 169, 764, 765
удельная поверхность 40
«утомление» 54, 56, 345
фиксирование 421
флюидные 60
хромитные 342, 343, 404
цинк-хроматные 711, 712
чувствительность к отравлению 72—74
щелочные 495
электрические свойства 160
Каталитическая активность 76, 114, 154
Каталитическая гидратация 510 сл.
Каталитическая дегидратация 450 сл., 485—487
Каталитическая изомеризация углеводородов 553 сл.
Каталитические реакции
влияние примесей 162
классификация 170—172
электронный механизм 160
Каталитический крекинг, см. Крекинг каталитический
Каталитическое алкилирование 648 сл.
Каталитическое арилирование 648 сл.
Каталитическое восстановление 338, 396, 484, 485
синтез
аминокислот из азлактонов 4
лейцина из изомасляного альдегида 485
триптофана из индол-β-альдегида 485
фенилаланина 484
Каталитическое галогенирование 760 сл.
Каталитическое гидрирование 338 сл.
в вакууме 348, 349
в жидкой фазе 344
в паровой фазе 344
катализаторы 339—343
методы 344—349
при высоких давлениях 348
при нормальном давлении 345, 346
при сверхвысоких давлениях 348
при средних давлениях 348
Каталитическое дегидрирование 439 сл.
Каталитическое окисление CO в CO_2 176, 177
Каталитическое отвердение 494
Каучук(и)
пластификация (добавки) 773
природный 607, 631
синтез из изопрена 600
синтетические 597, 599—602
бутадиеновый 601, 617
бутадиен-стирольные 612
бутилкаучук 598, 632
винилпиридиновый 638, см. Фильпрен
дивинил-стирольный 633
диметилсилоксановые (СКТ) 634, 637
изопреновый (СКИ) 600, 602 607, 678
маслоустойчивые 608
морозоустойчивые 608, 634
нитрильные 634, 638
«номерные» 601, 631
по Лебедеву 529, 538, 601
полибутадиеновый 601
полифторопреновый 608
силиконовый 638
сополимерные 631
строение 353, 354
термостойкие 634
хлорирование 773

Каучукоподобные вещества 489
Кероген 335
Керосин
крекинг 331, 333
рафинация 532
Кетен 458
Кетонизация первичных спиртов 290—294
Кетонное расщепление кислот 464, 465
механизм 465, 466
Кетоны
получение по Фриделю—Крафтсу 663
синтез из спиртов
зависимость от температуры 291, 292
катализаторы 290, 291, 293, 294
Кинетика гидрирования 431—435
бензола и толуола 435
олеиновой кислоты 432
стирола 432
фактор диффузии 432
этилена 433
«Кипящий слой» 59, 673
Кислота(ы)
абиетиновая 258
адипиновая 502, 503, 727, 728, 750
акриловая 617, 669—671, 729, 738
аминокапроновая 750
гексагидробензойная 729
коричная 481, 482
малеиновая 751
малоновая 483
метакриловая 618
муравьиная 464, 733
никотиновая 227, 228
нитрокоричные 481
олеиновая 345, 432
пробковая 755
себациновая 755
синильная 739, 740
терефталевая 506
уксусная 202, 205, 206, 458, 464, 719, 733, 734, 737. 743
фталевые 376
фумаровая 751
хлоркоричные 481
цианвалериановая 750
янтарная 488, 729, 750, 751
Когазин 682, 687, 688, 691
Колошниковый газ 695
Комплекс Густавсона 332, 333
Компоненты 488
бифункциональные 488, 489, 492
трифункциональные 488
Конверсия
метана
в $CO+H_2$ 678
Конверсия
метана
катализаторы 195, 229, 230
$n\text{-}H_2 \rightleftarrows o\text{-}H_2$ 126, 133, 428
CO при синтезе Пихлера 693, 694
этилена в этанол 514
Конденсация
альдегидов ароматических
с алифатическими 482
с кетонами 483
с уксусным ангидридом 482
с фенолами 480
со сложными эфирами 482—484
альдегидов с алифатическими нитросоединениями 478
альдольная 482
аминов
ароматических с формальдегидом 499
с карбоновыми кислотами 502
ацетилена
с аммиаком 744, 745
с сероводородом 744, 745
с формальдегидом 746—748
бензгидрола
с бензолом 474
с толуолом 474
бензойного и уксусного альдегидов 482, 483
бензола
с бензиловым спиртом 475
с дитретичными гликолями 476
с трифенилкарбинолом 476
гваякола с ванилином 480, 481
казеина с формальдегидом 506
капиллярная 93
Клайзена 633
малоновых эфиров (кислот) с альдегидами 483
метанола с CO 136
мочевины с формальдегидом 499—502
муравьиного альдегида с бензолом 478
нафталинсульфокислот с формалином 499
нитротолуола с дихлорметиловым эфиром 481
олефинов
с альдегидами 665, 666, 668
с парафинами 654
с формальдегидом 666
поливинилового спирта с альдегидами 616
получение
коричного альдегида 483
метилированных производных гидроантрацена 477

Конденсация
получение
метилированных производных индана 477
непредельных одноосновных кислот 483
полиеналей 483
производных дифенилметана 477, 478
спиртов с CO 735, 736
сульфированного крезола с формальдегидом 499
сульфированных фенолов с формалином 498
терефталевой кислоты с этиленом 506
углеводородов алифатических с CO, механизм 731, 732
ароматических
с альдегидами 477, 478
с ароматическими спиртами 475
с кетонами 477, 478
циклических
с фенолами 474
со спиртами 474
фенола
с ацетоном 492
с формалином 494
с фурфуролом 498
этиленгликоля с фталевым ангидридом 489
Конденсационная полимеризация 487 сл.
Контакт Петрова 498, 532
Контактные яды, см. также Антикатализаторы 67—74
Кополимеризация, см. Сополимеризация
Корезин 746
Коросил 610, 637
Коэффициент
адсорбции 157
аккомодации 104
рисайкла 308
Крекинг
влияние
давления 308
продолжительности процесса 307
температуры 306—308
коксование 308
«мгновенное равновесие» 307
многократный 308
окислительный 195—197
«подавители» 558
реакции
вторичные 306
первичные 306, 315
с повторным пропуском рисайкла 308
Крекинг
с хлористым алюминием 330—334
Крекинг-газы 312, 593, 594
Крекинг каталитический 138, 172, 305 сл., 657
н-гептана 323
гомологов бензола 327
диизобутилена 324, 325
изопропилбензола (кумола) 320
катализаторы 309—311
керосина 331—333
метод
статический 313
текучий (флюид-процесс) 313, 314
механизм 319—325
нафтенов 326—328
олефинов 326
парафинов 324, 325, 331, 766
псевдокумола 328
скорость 328
с неподвижным катализатором 313
с псевдоожиженным катализатором 315
термофор-процесс 313, 314
углеводородов 325—334
циклопарафинов 332
Крекинг термический 306, 325, 329, 411
алифатических цепей 306
н-бутана 315
бутилена 268
жидкофазный 311, 554, 760
механизм 315—318
олефинов 316
парофазный 309, 311, 554, 760
н-пентана 317, 318
схема процесса 316
цепной механизм Райса 323, 324
Кремнекаучуки 634—637, 673
Кремнеорганические соединения 301, 302, 546, 547, 648, 671—674
Криноид 506
Кристаллические решетки 151—155
«Кристаллохимическое соответствие» 64
Кристаллы
микродефекты 160
структурные дефекты 152
электронный и дырочный газы 161, 162
Кротонизация 621
Ксилидин 411, 481
Ксилол 260, 614
Кумарон 613
Кумоловый процесс, схема 211
Купрен 352, 603

Лавсан 588

Лактопрены 633, 634, 638
Латекс(ы) 606, 607, 634
Ледол 254
Линейные полимеры 487, 488, 495, 496

«Марлекс» 596
Масла смазочные синтетические 766
Мед искусственный 535
Межмолекулярное воздействие 102
Металлорганические соединения 413, 764
Метальдегид 619
Метан 132, 184, 194, 198, 525, 763, 765
  синтез
    бактериальный 681
    на основе $CO+H_2$ 681
    на основе CO и CO_2 679
  хлорирование 166, 524

Метанол (метиловый спирт) 194, 198, 718, 719, 733, 734
  конденсация с CO 136
  окисление в формальдегид 15, 203
  получение
    гидролизом древесины 539
    хлористого метила 524
    окислением метана 194, 198
    сухой перегонкой древесины 709
  синтез 709—715
    из $CO+H_2$ 55
    время контакта 713
    катализаторы 711, 712
    механизм 710, 711
    объемная скорость 713
    температура 712
Метод
  каталитического отвердения 494
  Кижнера 400, 401
  Кучерова—Остромысленского 457
  Меламида 309
  меченых атомов 580
  контролирующей полосы 159
  платформинга 309
  прямого алкилирования 655
  Радзивановского 651
  ступенчатой полимеризации 493
  Фентона 205
Миграция
  боковой цепи 577
  водорода 488, 661, 662
  радикалов 577, 578, 654, 661, 662
Микрогидрирование 344, 349
Мильстон 506
Молекулярные пленки 99
Морфолин 463
Моторное топливо 554, 582, 653, 688, 689
Мочевина 499—502

Мультиплетная теория Баландина 111, 126, 131, 139—143, 148, 169, 170, 435, 562, 566
Мультиплетный комплекс 140, см. Активный комплекс

Найлон 373, 502—505, 588, 645, 747, 749, 755
Нафталин 225, 226, 365, 366, 369, 479, 580, 581
  хлорирование 776, 777
Нафтиламин (нафталидам) 406
Необратимый катализ 439—441
Неогексан 656
Нерадол 499
Нефтяной газ 678
  пентановая фракция, выделение глубоким охлаждением 678
Никотин 227, 228
Нитрилы, получение из амидов кислот 459, 460
Нитробензол 407, 408
Нитрон 505, 506
Нитротолуол 481
Новолаки 495, 496
Носители (трегеры) 82—84

«Обесфенолирование» 401, 415
Объемная скорость (о. с.) 266, 686, 713
Окисление
  алициклических соединений 227
  альдегидов
    по Бодештейну 185
    в кислоты 205, 206
  аминов в альдегиды 206, 207
  аммиака в азотную кислоту 15
  анилина 213, 246
  ароматических соединений 224—226
    без разрыва кольца 207—215
  аутокаталитическое 197
  ацетилена
    в глиоксаль 202
    в уксусную кислоту 202
  бензола в фенол 207, 208
  гетероциклических соединений 227, 228
  гидроперекисное 210—212
  деструктивное 175, 217, 223, 240
  каталитическое 175
  керосина 219
  кислот 222—224
  метана
    в метанол 194, 195, 198
    в CO, катализаторы 198
    в формальдегид, катализаторы 194, 196, 198
    по Семенову 184
    холоднопламенное 196
  метанола в формальдегид 15, 203

Окисление
α-метиленовый механизм 235
микроорганизмами 193
нафталина во фталевый ангидрид 225, 226
никотина в никотиновую кислоту 227, 228
олефинов 198—202
парафинов 194—202, 218—222
парофазное 213—215
природных углеводородов 228—232
пропана в акролеин 197
спиртов 202—205
холоднопламенное, механизм 186, 196, 197
этилена в окись этилена 199—201
SO_2 в SO_3 15
Окислительная гидратация 215—217
Окислительный крекинг углеводородов 219, 221
Окись этилена 199—201
Оксиводяной газ 232
Оксикислоты 219, 220
Оксилирование, см. Окислительная гидратация
Оксины 240
Оксифуксоновые красители 480
Оксосинтез 726, 730, 737, 743
гексагидробензойноэтилового эфира 729
карбонильный, механизм 729
кислоты
адипиновой 727, 728
гексагидробензойной 729
янтарной 729
Октановое число (о. ч.) 191, 305, 312, 313, 333, 421, 555, 558, 583, 653, 656, 694, 700
повышение 513, 582, 688, 689
Омыление 524, см. Гидролиз
Оппанол 591
Органический анализ методами гидрирования 349, 350
Органическое стекло 501, 618
Органополисилоксаны, применение 671
Ориентация молекул на поверхностях 96—102
Орлон (нитрон) 507

Параконы 489
Паральдегид 619
Парафин, получение, катализаторы 687
Парафины твердые, синтез 692, 693, см. также Синтез Пихлера
Параформ 619
Парофазный крекинг 513
Пентазол 525, 678
Пентан 317, 318, 761
Пептидные связи 502, 503, 540, 643
Перекисная теория Баха—Энглера 180—182, 199
Перекисный эффект 776, 778
Перераспределение водорода 439 сл.
Переэтерификация 545, 546
синтез кремнеорганических соединений 546, 547
Перилен 262, 368
Перлон 747, см. Капрон
Пероксидная теория Баха 220, 233
Перфторпарафины 767
Печи 420,
бензиновые 420
угольные 420
Пинаколиновая перегруппировка 456
Пиролиз 554, 760
ацетона 458
п-ксилола 614
эфира 457, 458
Пиперидин 487
Пиразол 385
Пиридин 385, 386, 670
Пиррол 384, 485, 487, 670
Плайвуд 498
Пласкон 501
Пластеины 507
Пластики 506
казеиновые 506
полиуретановые 506
протеиновые, механизм процесса 506, 507
Пластификаторы 637
Пластомеры 587
Платформинг-процесс 582, 583
Плексиглас (перплекс) 618
Плиофильм 774
Плиохлор 774
Плюроникс 641
Поверхностно-активные вещества 405, 406
Поверхностное сгорание 177—179
Поверхность катализатора 146, 147
Полектрон 746
Полиакрилаты 617
Полиамидные волокна 502
капрон 505, 506, 588, 645, 747
лавсан (терилен) 505, 506, 588, 641
найлон 502—505, 588, 647, 747
орлон 505, 506
тефлон 588, 611, 638
трелоны 588
энант 505, 588, 645
Поливинилацетали 616
Поливинилацетат 615
Поливиниловые эфиры, простые 616, 617
Поливинилфторид (ПВФ) 772

Полиизобутилен (вистанекс, оппанол) 591
Поликонденсация 487 сл., 588
гексаметилендиамина с адипиновой кислотой 502, 503
глицерина
с кислотами 489, 490
с фталевым ангидридом 490, 491
новолака с формальдегидом 496, 497
фенола с формальдегидом 494
феноло-формальдегидных смол, катализаторы 495
фталевого ангидрида со спиртами 490
эпихлоргидрина
с вторичными аминами 492
с двухатомными фенолами 492
с дианом 492, 493
янтарной кислоты с гликолем 488
Полимергомологи, ряды 586, 587
Полимеризация 586 сл.
акриловой кислоты 617
акролеина 620
ацетилена 602—608, 754—757
бутилена 593, 594
винилацетата 517, 615
винилнафталина 613
виниловых эфиров 744, 746
винилфторида 772
дивинила по Лебедеву 605
диолефинов 589, 599
алленовых 598
скорость 606
с сопряженными двойными связями 598, 599
дисакрильная 620
изобутилена 591, 594
по Бутлерову 412, 413, 622—624, 626
изопрена 599
натрием по Кучерову 604, 605
истинная 588
карбонильных соединений 619—621
каталитическая виниловых эфиров 598
конденсационная 487 сл., 619
метиленилциклобутана 608, 609
метилциклопропана 608
непредельных соединений, механизм 621—629
низкомолекулярная 623
олефинов 309, 589—598
кислотная 625
по Циглеру 595
скорость 512, 513
привитая, механизм 588, 639, 640
пропилена 591, 593, 594, 597, 626
Полимеризация
радикально-цепная 623
регулируемая (Циглер) 627
совместная 588, см. Сополимеризация
стирола 243, 612, 613, 629
цепной механизм 612
ступенчатая 493, 623
термическая
амиленов 591, 592
этилена 590
тетрафторэтилена 611
трифторхлорэтилена 611
уксусного альдегида 619
формальдегида 619
фторопрена 608
фурилэтилена 613
хлористого винила по Остромысленскому 610
цепной механизм 627
циклоолефинов 608, 609
циклопентадиена, механизм 609
циклопропена 608
эмульсионная 606, 607
акриловых эфиров 618
дивинила 606, 607
изопрена 606, 607
хлоропрена 606, 607
этеноидов, действие заместителей 610, 611
этилена 590, 592, 595, 597
в бутилены 624, 625
под давлением 596
Полимеры
линейные 619
привитые 638—640
из белков 643
из натурального каучука 643
из углеводов 643
из целлюлозы 644
термопластичные 587
Полиморфизм Al_2O_3 154
Полиоксиметилены, получение 619, 620
Полипептиды 502
Полипропилен 588
Полистиролы, применение 612, 613
Политетрафторэтилен 638, см. Тефлон
Полифенилэтилен 650
Полиформинг-процесс 281
Полиэтилен (политен) 348, 588, 590, 591, 644, 645, 694
синтез 596, 597
Поллопазы 501
Полугидрированное состояние 272 273
Полупроводники 160, 162, 164
Правила Вахтера 625, 626

Правило
Марковникова 416, 510, 518, 659, 761, 778
Эльтекова 516
Превращение ениновых соединений 520—523
Прогоркание жиров 238, 239
Принцип Ле-Шателье 42, 44, 308, 346
Природные газы 760
алкилирование бутановых фракций 678
влажные (жирные) 676, 678
метан 676—678
использование 767—769
получение олефинов 679
состав 676, 677
Присоединение
HBr к этилену 778
HBr «ненормальное» 778
HBr по правилу Марковникова 778
HCl к амиленам 778
HCl к ацетилену 779
HCl к бутилену 778
HCl к этилену 777
Продетонаторы (ускорители) 190
Промежуточные комплексы 37
Промежуточные соединения 24—26, 37, 164
при аутоксидации 233
Промотирование 80
Промоторы (активаторы) 60—62, 67
Пропан 197, 764
Пропилен 591, 593, 594, 597, 626, 645
Процесс
гайдрокол 698—700
синтез бензина 698—700
состав углеводородных фракций 699, 700
гидроформинг 281, 582, 583, 657
гиперформинг 583
гудриформинг 583
кумоловый 211
платформинг 582, 583
полиформинг 281
риформинг 312, 582, 583, 694
седфорд 681
синол 695, 697
термофор 311, 313, 314, 336
термофор-риформинг 583
флюид 311, 313, 336, 673
Прямой синтез
контактный аппарат 674
кремнеорганических соединений 672—674
метилхлорсиланов 674
Псевдокумол 328
Псевдоожиженный слой, подвижность 59, 60
Рафинация керосина 532
Реакторы
нормального давления 690—693
среднего давления 690—692
Реакции
алкилирования 668—671
аутокаталитические 21
в «кипящем слое» 59, 673
восстановления 14
гетерогенные 26
гидрирования 14
гидрирования этилена в этан 14
дегидратации 13
дегидрирования 14
контактные 16
микрогетерогенные 22
неполного окисления 175, 194 сл.
полного окисления 175 сл.
ферментативные 33
Циглера 597, 659
Реакция
Блана 478
Бутлерова 15, 623
Вильямсона 465
Гаттермана 731
Гербе 294—296, 723
Зинина 406, 407
Канницаро 295
Кижнера 399
Клеменсена 399
Коновалова 407, 678
Кучерова 15, 203, 457, 516—518, 520, 601, 743
Миньонака 409, 410
Перкина 481—483, 488, 621
пинаколиновая 456
получение
метиламина 14
хлора 15
эфира из спирта 16
Принса 666
Реформатского 730
Тищенко—Канницаро 390, 398
уплотнения олефинов 15
Фаворского 751
Фишера—Тропша 706
Фотохимическая бутана с хлором (Бутлеров) 761
Фриделя—Крафтса 311, 321, 333, 334, 648, 663
Шолля 262
Эльбса 263
этерификации 467—469
влияние заместителей 468, 469
закономерности 467, 468
катализаторы 467—469
механизм, изотопный метод 473

Регенерация катализаторов 56, 57, 75, 177, 319
Резиноиды 495, 496
Ресинтез белков 507, 508
Ретропинаколиновая перегруппировка 452, 456
Риформинг 312, 582, 583, 694
Руброфен (руброкол) 480

Салигенин 494, 495
Салиретин 495
Самоокисление 175, см. Аутоксидация
Саран 611, 638
Свободная энергия реакции 394
Седфорд-процесс 681
Серосодержащие соединения 741, 742
Сивушные масла 513
Сиккативы, механизм действия 243, 244
Силастики 634—637, см. Кремнекаучуки
Синол-процесс 695, 697
Синтаны 498, 499
Синтгаз 684
Синтез
азлактонный (Эрленмейера) 484
азотсодержащих соединений 739,
акриловой кислоты 738
альдегидов 725
аминов 669—671
аминокислот 484
арилакриловых кислот 481—485
ароматических альдегидов 730, 731
бензальдегида из бензола и CO 731
бензина из $CO+H_2$ 690—692
блок-сополимеров 588, 641
виниловых эфиров 743, 744
по Реппе 616, 617
высших спиртов 715—725
гваурина 480
ДДТ 478
декалина 365—367
дивинила 743, см. Дивинил
из ацетилена по Кучерову—Остромысленскому 457, 621
из этилового спирта по Лебедеву 268, 457
по Реппе 748, 749
ферментативный метод 457
жидкого топлива 682—689
влияние
давления 687, 689
температуры 686
состав газовой смеси 685
катализаторы 682—687
кинетика процесса 686
продукты 687

Синтез
изопрена по Фаворскому 743
камерной серной кислоты 13
капрона 505
карбоновых кислот 733—739
каучуков 268, 269
кетонов 725
кислородсодержащих соединений 708
коричной кислоты (реакция Перкина) 481, 482
кремнеорганических соединений 546
ксилидина 411, 481
малеинового ангидрида 224, 225
метана 679—681
метанола 55, 709—715, 718
муравьиной кислоты из CO 733
найлона, схемы 502—504
на основе
ацетилена (пятичленных гетероциклов) 485
окислов углерода 679 сл.
углеродсодержащих газов 676 сл.
природных газов 524, 676—679
неогексана 661
нитрона 506
олефинов из природного газа 679
Перкина 482
Пихлера 692—694
полимеров привитых 588
полиэтилена
из $CO+H_2$ 694
по Циглеру 348, 596, 597, 645, см. Полиэтилен
серосодержащих соединений 741, 742
синильной кислоты 739, 740
синтола, катализаторы 708, 709, 715
сложных эфиров 664, 665
стирола 264, 266, 649, 657
терилена 506
тетралина 365, 366
тиофена 485
толуола 731
триптана 412, 413, 661
углеводородов из $CO+H_2$ 680, 682, 692—702
кинетика процесса 702, 703
по Крэксфорду 704, 705
при средних давлениях 687
ступенчатая гидроконденсация 706
теория процесса 701—707
уксусного альдегида из метанола и CO 719
уксусной кислоты 205, 206, 458, 719, 733, 734, 737, 743

Синтез
фенола и ацетона из кумола, схема процесса 210—212
формальдегида
из водяного газа 725, 726
из метанола, катализаторы 204
катализаторы 203
формамида 739, 740
фурана 485
хлоропрена 605, 743
хлористого этила 777, 778
циклических углеводородов 697, 698
этанола 69, 601, 651, 652, 718, 719
этилбензола 651, 652
Синтетические каучуки 529, 538, 587—602, 630, 631
Синтин 682
Синтол 687, 708, 709, 715
Скорость
дегидрирования 306
каталитических реакций, влияние растворителей 47—49
крекинга 306
сгорания углеводородов 186—192
реакции
влияние
дисперсности катализатора 39
количества катализатора 37—39
на неоднородных поверхностях 158
Сложноэфирная конденсация первичных спиртов 288—290
Смолообразование в бензинах 237
Смола(ы)
альдольные 621
алкидные 488, 491, 492
виниловые 615, 616
глифталевые 489, 491
карболитовые 498
купреновая 603
мочевино-формальдегидные 501
невысыхающие 491
новолаковые 495
перлоновая 747, 750
полиамидные 502
полиинденовые 613
поликумароновые 613, 614
синтетические 494
феноло-формальдегидные 495
эпоксидные 488, 492
Сополимеризация 586, 629 сл.
бинарная 631
бутадиенов (Кондаков) 630
дивинила
с акрилонитрилом 631
с изобутиленом 631, 632
со стиролом 631—634
Сополимеризация
дивинила
эмульсионная со стиролом 631, 634
этилена с CO 732
Сополимеры, строение 632
Сопряженное гидрирование 444—447
борнеола 445, 446
влияние активности катализатора 446
избирательность катализаторов 446
растительных масел спиртами 447
угля 423
Сопряженное дегидрогидрирование 444
Сорбция 40, 93
Сосуды для гидрирования 345
Сродство катализаторов к реагентам 23
Стекло органическое 501, 618
Стероиды 752, 753
Стирол 243, 264—266, 364, 432, 623, 629
полимеры 612—614
получение 613
синтез 657
из бензола 649
сополимеризация
с винилбензамидом 614
с дивинилом 612, 631—634
Сульфаты 405
Сульфокупрен 352
«Сшитые молекулы» 243

Теломеризация 588, 644
пропилена с CCl_4 645
синтез
полиэтиленов по Циглеру 644, 645
энанта из хлороформа и этилена по Несмеянову 645
Теории
гидрирования 424—431
адсорбционные 426—431
гидролиза 547—551
белков
амидинная Гаврилова 543, 544
дикетопиперазиновая Зелинского—Садикова 543
полипептидная Э. Фишера 543
горения углей 192, 193
катализа
адсорбционные 16, 86, 89—92
физические 86
химические 86
цепные 86
электронные 86, 159—163
каталитического крекинга 319—325

Теории
полного сгорания, механизмы 179—186
промежуточных соединений при гидрировании 424—426
Теория
абсолютных скоростей реакции 45, 128—137
агравационного эффекта 149
активированной адсорбции Тейлора 169
активированных комплексов 128—137
активных ансамблей Кобозева 145—151, 169
активных центров Тейлора 113
альдольных уплотнений Моргана 721, 722, 724, 725
Беллани и Фарадея 16
генезиса катализаторов 114—116
гидроксилирования (гидроксильная) 180, 181
деструктивного
гидрирования 421—424
окисления 185
деформации 169
дислокации (Бёзекен) 126
искажающего и разрушающего действия катализатора 19
карбидная Фишера—Тропша 700, 702
катализа 86 сл.
адсорбционная Фарадея 91
Беллани 91
промежуточных соединений 87—89
Ходнева 91, 92
электронная Волькенштейна 160, 163, 165, 169
межмолекулярного выделения воды 295, 722—725
метиленовых радикалов Эйдуса—Зелинского 700, 706, 707
модифицирования катализаторов 75—81
мультиплетная Баландина 272, 435
неоднородных поверхностей Рогинского 155—159, 169
образования свободных радикалов 164
перекисная Баха—Энглера 180—182, 199
пересыщения Рогинского 114—116, 169
переходного состояния 169
пероксидная Баха 220, 233
полимеризации
ионно-цепная 628, 629
Теория
полимеризации
карбониево-ионная Уитмора 623, 624
ступенчатой Остромысленского 623, 626
цепной механизм Семенова 627
происхождения нефтей 334—336
промежуточных соединений Сабатье 29, 125, 168
соударений 131
строения Бутлерова 124, 168
термического крекинга Ф. Райса и К. Райса 316—318
Уитмора 472, 661
хемосорбции 169
цепных механизмов Семенова 163—167, 169, 180, 182—186
Теплота(ы)
адсорбции 70, 157, 158
активации 122
гидрирования 343
реакции 204, 689
Терилен 507, 641, см. Лавсан
Термический крекинг, скорость 328
Термофор-процесс 311, 313, 314, 336
Термофор-риформинг-процесс 583
Терпены 378—381
Тетрагидрофуран 749, 759
Тетралин 365, 366
Тетрамин 369
Тетрахлорэтан 773
Тетрафторэтилен 611, 772
Тефлон 588, 611, 638
Тимол 373
Тиокол 638, 769
Тиопласты 768, 769
Тиофен 382, 383, 485—487
Титрование водородом 346
Толуол 260, 435, 474, 480
бромирование 776
синтез из бензола 173
Трелоны 588
Триплекс 354, 517, 618
Триптан 412, 413, 656, 661

Уксусная кислота 205, 206
алкилирование олефинами 664
дегидратация межмолекулярная 464
получение
гидратацией ацетилена 517
окислением ацетилена 202
синтез
из ацетилена 743
из метанола и CO 719, 733, 734
из кетена 458
способы 737
Уксусный альдегид 482, 483, 619, 719

Уплотнение альдольное 620
Уравнение
  Аррениуса 30, 32, 42, 78, 79, 307
  изотермы адсорбции 41
    Лэнгмюра 104—107, 151, 157, 158
    Лэнгмюра—Френкеля 156
    Фрейндлиха 95, 106
  изохоры Вант-Гоффа 30
  Лэнгмюра 433—435
Ускорение реакций 36, 37

Фактор
  вероятности 32
  промотирования 63
  пространственный 32
  частоты 30
Фенантрен 367, 369, 370, 479
Фенол 207, 208, 210—212, 371—373, 492, 494, 498, 527
Фенолопласты (фенопласты) 494, 499
Фенолы из кетонов 297, 298
Фильпрен 638
Флексон 632
Флорон 588
Флюид-процесс 311, 313, 336, 673
«Фораминатные» контакты 359
Форконтакты 69
Формалин 494, 498, 499
Формальдегид 15, 196, 198, 203, 204, 494, 496, 497, 499—502, 506, 619, 666, 746—748
  конденсация с ацетиленом 746—748
  получение из метана 194, 525
  синтез
    из водяного газа 725
    ионизирующей радиацией 726
Формвар 616
Формула Смолуховского 146
Фреоны 611, 766, 767, 772
Фталевый ангидрид 225, 226, 489—491
Фторирование этилена 768
Фторкаучук 638
Фторопрен 608
Фторотен, получение из фреона 611, 772
Функция распределения (поверхности) 155—158
Фуран 382, 485
Фурфурол 392, 459, 498
  получение гидролизом 539

Хайкары 634
Хладоагенты 611
Хемосорбция 93, 103, 104, 116, 120, 121, 160—162, 177, 323
Хинолин 386, 387
Хлорирование
  бензола и гомологов 776
  н-гексана 761
Хлорирование
  изобутилена 771
  каучука 773
  метана 763, 765
  нафталина 776, 777
  олефинов 769, 770
  парафинов 761, 763
    в расплавленных солях 765
    катализаторы 763—765
    цепной механизм 764
  н-пентана 761
  плиолитов (плиохлора) 774
  пропана 764
  этана 765
  этилена 768
Хлористый винилиден 611
Хлористый винил, получение 610, 611
Хлористый метил 524
Хлористый этил 524, 777, 778
Хлорметилирование 478—481
  антрацена 479
  бензола и гомологов 479, 480
  бензойного альдегида с гваяколом 480
  влияние заместителей 479
  дифенила 479
  нафталина 479
  пирокатехина 479
  скорость реакции 479
  фенантрена 479
Хлоронин 610
Хлоропрен 605—607
  синтез из ацетилена 743
Хризен 367—368

Целлозольвы 470
Цепные реакции Семенова 235, 236
Циклизация диенов 568, 569
Циклобутан 416, 417
Циклогексан 253, 258, 259, 571, 573—576, 705
Циклодегидратация 296
Циклогептан 255
Циклопентадиен 609
Циклопентан 258, 417, 418, 571—574
Циклопропан 570
Циклопропен 608
Цитраль 354, 355
Цитронеллаль 354

Число
  активных столкновений 471
  соударений 30

Эйколлоиды 587
Эластомеры 587, 635
  кремнеорганические 637
  полисилоксановые 636
  силиконовые 635

Эластопластики 587
Эмульсионная полимеризация 606, см. также Полимеризация
Энант 505, 588, 645
Энергия активации 30, 31, 112, 117—119, 128, 129, 133, 156, 158, 194, 307, 396, 488, 556
  изменение 80
  снижение 30, 33, 34
Эпихлоргидрин 492, 493
Эпоксилирование 217
Эстолиды 533
Этан 435, 765
Этанол 268, 286, 287, 289, 451, 457, 514, 651, 652, 662
  дегидрирование в уксусный альдегид, катализаторы 718, 719
  получение гидролизом 524, 529
  синтез
    из ацетилена по Кучерову 601
    из водяного газа 69
    из метанола 718, 719
Этеноиды 610, 611
Этерификация 13, 292
  бескислотная 289, 290
  влияние заместителей 468, 469
  кинетика 468, 472
  кислот 467—469, 472, 473
  механизм 471—473
  скорость реакции 467
  спиртов 460, 467, 469, 473
    катализаторы 467, 469, 470
  этанола 289
Этилбензол 613, 651, 652
Этилен 199—201, 356, 430, 433, 451, 506, 590, 592, 595—597, 613, 624, 625, 732, 777, 778
  фторирование 768
  хлорирование 768
Этиленгликоль 462, 489
Этилидендиацетат 517, 743
Эфир(ы)
  акриловые, полимеризация 618
  алкоголиз 545
  аутоксидация 237
  винилбутиловый («бальзам Фаворского») 617
  виниловые 598, 743—746
  гексагидробензойноэтиловый, оксосинтез 729
  гидролиз 529—533
  карбоновых кислот, гидрирование 356
  малоновые, конденсация 483
  поливиниловые 617
  получение из фенолов 461, 462
  простые 616
  сложные 467 сл.
    высокомолекулярные 473
    глицерина 470
    применение 473
    гликолей 467, 470
Эффект
  олигодинамический 101
  промотирования 77

Борис Николаевич
Долгов

КАТАЛИЗ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакторы *С. А. Зонис, Н. К. Лобина*
Техн. редактор *Е. Я. Эрлих*
Корректор *Р. Б. Мазуркина,*
К. А. Ланская

Подписано к печати 4/IV 1959 г.
М-25185 Заказ № 1029 Тираж 9000 экз.
Уч.-изд. л. 54,4 Печ. л. 50,5 Формат бумаги 60×92$^{1}/_{16}$
Цена 20 р. 50 к.

ГОСХИМИЗДАТ, Ленинградское отделение,
Ленинград, Невский пр., 28

Типография Госхимиздата, Москва, 88, Угрешская