

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. И. ИОФФЕ

**ОБ ОДНОЙ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ПОДБОРЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 11 VII 1947)

Работами акад. Н. Н. Семенова и его сотрудников Н. М. Чиркова и В. И. Гольданского установлен новый тип гетерогенного катализа — гетерогенный ионно-кислотный катализ, связанный с полимолекулярной адсорбцией⁽¹⁾. В указанных работах катализатором служили пары кислоты, посаженные на нейтральную подкладку. Однако, как указывалось самими авторами, катализ твердыми кислотами может быть объяснен при помощи такого же механизма.

По нашему мнению, связь между явлениями гетерогенного катализа и явлениями гомогенного катализа, основанного на механизме промежуточных соединений, может быть еще более расширена и перенесена на другие, кроме кислот, классы катализаторов.

Ниже мы даем таблицу, в которой приводится часть собранного нами литературного и собственного экспериментального материала, касающегося ряда разнообразных реакций, как то: галоидирование и окисление ароматических соединений, обмен ароматически связанного галоида, алкилирование аминогруппы и т. д. В таблице указаны различные катализаторы, при помощи которых перечисленные реакции могут быть проведены гомогенно в жидкой (возможно, твердой) фазе, а также в газовой фазе в присутствии тех же или аналогичных веществ в качестве гетерогенных катализаторов.

Рассмотрение примеров, помещенных в таблице, позволяет подметить одну общую закономерность, заключающуюся в том, что реакции, протекающие гомогенно в жидкой (твердой) фазе, могут быть проведены в газовой фазе с применением тех же самых или аналогично действующих веществ в качестве катализаторов, но уже гетерогенного типа.

Часто указанная закономерность затемняется некоторыми вторичными явлениями. Так, при применении фосфатов и сульфатов тяжелых металлов как катализаторов при высокотемпературных газовых реакциях в присутствии паров воды следует считаться с наличием на поверхности катализатора свободной кислоты за счет гидролиза, что нами было проверено экспериментально. При гидролизе хлорбензола водной щелочью есть основания считать, что каталитический эффект вызывается незначительными количествами растворенных соединений меди.

Интересующие нас гетерогенные газовые реакции протекают часто при весьма высоких температурах. В ряде случаев, как, например, при хлорировании бензола, невозможно предположить в условиях

Таблица 1

| Гомогенные реакции | | Гетерогенные газовые реакции | |
|--|----------|---|----------|
| Наименование катализатора и реакции | Источник | Наименование катализатора и реакции | Источник |
| Хлорирование бензола хлором в присутствии хлорного железа при 50° | (2) | Хлорирование паров бензола хлором при 81—135° над железом | (3) |
| | | Окислительное хлорирование бензола хлористым водородом над катализатором из смеси хлорной меди и хлорного железа при 350—400° | (4) |
| Бромирование бензола при охлаждении в присутствии железа | (5) | Бромирование бром-бензола над железом при 200—400° | (6) |
| <i>N</i> -алкилирование анилина спиртом в присутствии солянокислого анилина при 180—200° под давлением | (7) | <i>N</i> -алкилирование анилина спиртом над фосфорной кислотой на кизельгуре или над фосфатом алюминия при 300—400° | (8) |
| Алкилирование бензола этиленом в присутствии хлористого алюминия при 70° до образования моно- и полиэтилбензолов | (9) | Алкилирование бензола этиленом при 225° над сплавом хлористого алюминия и хлористого натрия до моно- и диэтилбензолов | (10) |
| Гидролиз хлорбензола в фенол водной щелочью с добавкой окиси меди при 300—400° | (11) | Гидролиз хлорбензола в фенол над силикагелем, промотированном хлорной медью, при 500—550° | (12) |
| Некаталитическая реакция получения кетонов прокаливанием кальциевых и бариевых солей одноосновных жирных кислот | | Получение ацетона декарбонизацией и дегидратацией уксусной кислоты над углекислым кальцием или барием при 500° | (13) |

опыта наличие многослойной адсорбции на поверхности катализатора. Это подтверждается тем, что мы не наблюдали в этих реакциях отрицательного температурного коэффициента, свойственного реакциям в поверхностной жидкой пленке.

Мы считаем возможным на основе сказанного выше сделать вывод, что во многих случаях принципиальный характер химического взаимодействия реагента с катализатором не меняется от переноса реакции из гомогенной жидкой (твердой) системы в поверхностный адсорбционный слой, даже если этот слой и многомолекулярен. Другими словами, для определенных гетерогенных газовых реакций каталитическая активность применяемых веществ основана прежде всего на их чисто химических, а не адсорбционных или кристаллографических характеристиках.

Не вдаваясь в детальное обсуждение протекания разобранных нами реакций на поверхности, можно следующим образом сформулировать полезное во многих случаях правило подбора катализаторов для гетерогенных газовых реакций. Данная реакция, протекающая в жидкой (твердой) фазе с некоторым соединением в качестве катализатора, может быть осуществлена в газовой фазе с применением того же самого или аналогично действующего соединения в качестве гетерогенного катализатора в том случае, если в условиях газовой реакции реагирующие вещества дают стабильные пары, а катализирующее соединение может образовать твердую поверхность.

В заключение следует отметить, что выдвигаемые в настоящем сообщении положения применялись во многих практических работах, однако, насколько нам известно, не были сформулированы в общем виде.

Институт химической физики
Академии Наук СССР

Поступило
11 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Гольданский, Н. Н. Семенов и Н. М. Чирков, ДАН, **52**, 783 (1946). ² Н. Н. Ворожцов, Тр. совещ. по циклическому сырью, М., 1936, стр. 194. ³ Манденов, Тр. совещ. по циклическому сырью, М., 1936, стр. 204 и 303. ⁴ Н. Н. Ворожцов, И. С. Травкин и И. И. Иоффе, ЖПХ, **11**, 271 (1938). ⁵ L. Vanino, Handb. d. Prepar. Chem., **406**, 1937. ⁶ M. van Loon et J. W. I. baut, Rec. trav. chim., **56**, 815 (1937). ⁷ P. Frankland, F. Challenger and N. Nicolls, J. Chem. Soc., **115**, 198 (1919). ⁸ Фр. патент 734404; Chem. Zbl. 1933, **1**, 1997. ⁹ C. H. Milligan and E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., **44**, 206 (1922). ¹⁰ W. Pardee and B. Dodge, Ind. Eng. Chem., **36**, 273 (1943). ¹¹ F. Ullman u. and P. Sponagel, Ann., **350**, 83 (1907); Н. Н. Ворожцов мл., Исследование реакций обмена ароматически связанного хлора, Диссертация, Л., 1937. ¹² Л. Фрейдлин, А. Баландин, Г. Фридман и А. Лебедева, Изв. АН СССР, ОХН, **2**, 154 (1945). ¹³ Squibb, J. Soc. Chem. Ind., **14**, 506 (1895); **15**, 612 (1896).