Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ и Ю. А. КОЛБАНОВСКИЙ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Для взаимодействия атома катализатора с молекулой типа A = B (например, этиленом) элементарная реакция записывается Ф. Ф. Волькенштейном ([1], [2]), Н. Н. Семеновым и В. В. Воеводским ([3]) в виде

$$\dot{M} + CH_2 = CH_2 \rightarrow M - CH_2 - \dot{C}H_2.$$

Из такой записи следует, что $\dot{M}$ — активный центр катализатора — является электронейтральным и обладает одним неспаренным электроном — свободной валентностью. При этом рассматривалась поверхность, состоящая из ионных кристаллов MR, построенных из ионов M^+ и R^-. В этом случае активным центром катализатора является нейтральный атом $\dot{M}$, находящийся среди ионов M^+ поверхности. Атом M не имеет замкнутой электронной оболочки и может принимать активное участие в реакции. Такие атомы могут присутствовать в решетке ионных кристаллов, если составляющие их ионы одновалентны, и на поверхности металлических катализаторов. Однако окисные катализаторы, применяемые на практике, обычно содержат многовалентные катионы. Примерами таких катализаторов являются окись хрома, окись цинка, окись ванадия и многие другие. К этой же группе катализаторов могут быть отнесены и сульфиды некоторых металлов — сернистый вольфрам, сернистый молибден и сернистый никель. Для этих практически важных случаев к изложенному выше следует сделать некоторые дополнения.

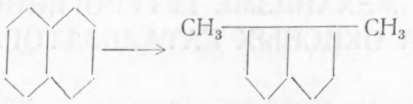
Будем рассматривать поверхность ионного кристалла, состоящего из дважды заряженных ионов M^{++} и R^{--}. В этом случае переход электрона на ион M^{++} дает новую частицу $\dot{M}^+$. Последняя является ионом, так как имеет электрический заряд; но в то же время это и радикал, имеющий один неспаренный электрон сверх замкнутой оболочки. Взаимодействие электронейтральной молекулы типа A = B с таким адсорбционным центром (ионом и радикалом) должно по закону сохранения заряда приводить к промежуточному соединению с зарядом того же знака (т. е. положительному иону), а по правилу валентностей — к промежуточному соединению с неспаренным электроном (т. е. радикалу). Для этилена элементарная реакция будет иметь вид

$$\dot{M}^+ + CH_2 = CH_2 \rightarrow M - \overset{+}{C}H_2 - \dot{C}H_2.$$

Образовавшееся промежуточное соединение, поскольку оно имеет электрический заряд, является ионом. Кроме того, это соединение обладает свободной валентностью, т. е. является радикалом. Какое из этих двух свойств промежуточного соединения будет доминировать в реакции, зависит от структуры реагирующей молекулы и катализатора. Если длина углеродной цепи (алкана или алкена) не слишком велика,

ионные свойства этого промежуточного соединения будут выражены достаточно четко, и можно ожидать реакций, характерных для ионного катализа, — реакций изомеризации углеродного скелета, полимеризации и алкилирования, в которых предполагается участие ионов карбония. Весьма показательной в этом отношении является хорошо известная реакция изомеризации нормального бутана в изобутан, гладко протекающая над сернистым вольфрамом.

С этой точки зрения интерес представляет также каталитическая изомеризация шестичленной бициклической структуры декалина в бициклическую пятичленную структуру 2,8-диметилбициклооктана над сернистым молибденом ([4]).



Согласно развиваемым здесь представлениям, при синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода на металлическом катализаторе продукты синтеза должны отличаться меньшим содержанием разветвленных углеводородов сравнительно с продуктами, полученными на окисных катализаторах. Табл. 1, составленная по данным, приведенным в монографии ([5]), может служить иллюстрацией этого положения.

Таблица 1

Катализатор	Фракция C_6		Фракция C_7		Фракция C_8	
	норм., %	изомер, %	норм., %	изомер, %	норм., %	изомер, %
Кобальтовый ($Co—ThO_2—MgO$—кизельгур 100 : 5 : 8 : 200) . . .	89,6	10,4	87,7	12,3	84,5	15,5
Железный (Fe_3O_4*—$Al_2O_3—K_2O$ 97 : 2,5 : 0,5)	78,7	21,3	66,0	34,0	58,7	41,3
Окисный ($ThO_2—Al_2O_3$ 80 : 20) . .	—	100	—	100	—	100

* После восстановления водородом более 90% железа находится в виде металла.

Таким образом, предполагаемая нами возможность существования на поверхности окисных катализаторов соединений одновременно и ионного и радикального типов позволяет хорошо объяснить многие экспериментальные данные. В настоящем сообщении мы старались подчеркнуть именно ионные свойства промежуточных соединений, так как до сих пор этому не уделялось внимания.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
11 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, **27**, 159, 167 (1953). [2] Ф. Ф. Волькенштейн, Усп. физ. наук, **50**, 253 (1953). [3] Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР. М., 1954. [4] Е. И. Прокопец, ЖПХ, **7**, 159 (1934). [5] Г. Сторч, Н. Голамбик, Р. Андерсон, Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода, ИЛ, 1954.