

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ

Ряд процессов органического синтеза проводят в гетерофазных условиях: в системах из газа и жидкости или из двух несмешивающихся жидкостей. При этом в жидкой либо в одной из жидких фаз находятся один из реагентов, гомогенный катализатор, продукт реакции или растворитель, а в другой - второй реагент или даже оба.

В системах *жидкость - жидкость* обычно реализуются гидролиз и щелочное дегидрохлорирование хлорпроизводных при помощи водных растворов щелочей, сульфирование и нитрование ароматических соединений и т. д.

В системах *газ - жидкость* осуществляют многие процессы хлорирования молекулярным хлором или газообразным HCl, окисления органических веществ воздухом или кислородом, реакции сульфохлорирования и сульфоокисления (когда в газовой фазе находятся два из трех реагентов: SO₂ и Cl₂ или SO₂ и O₂), процессы оксосинтеза и др.

Имеются и трехфазные системы, например, алкилирование бензола этиленом или пропиленом в присутствии слабо растворимого в углеводородах комплекса хлорида алюминия.

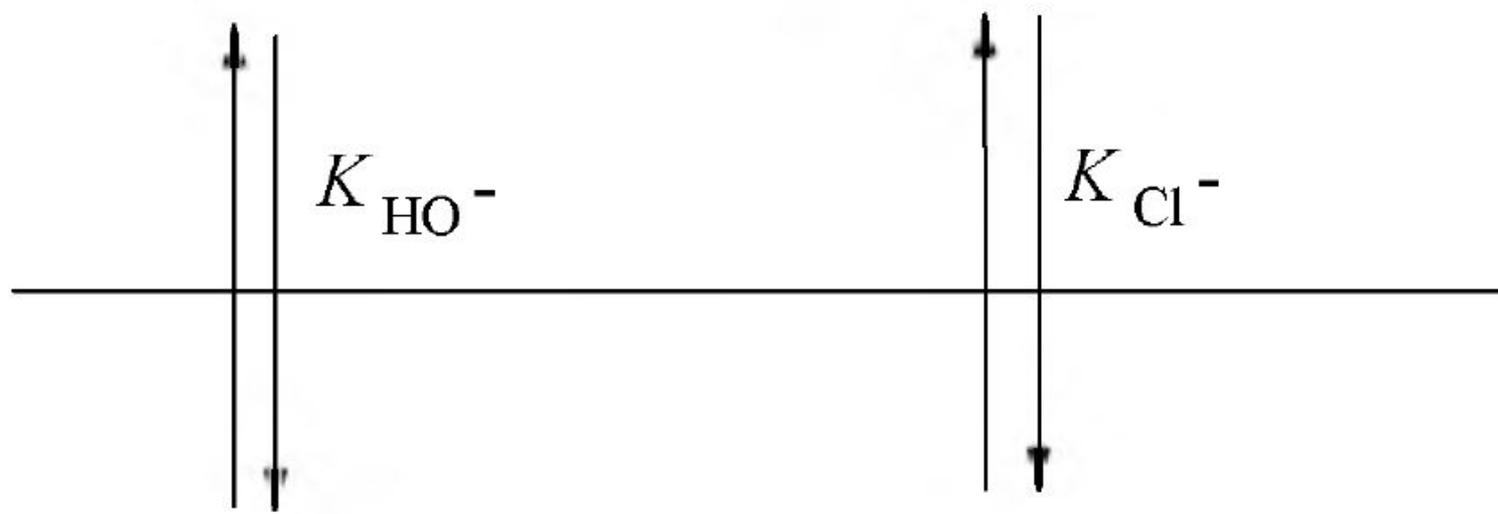
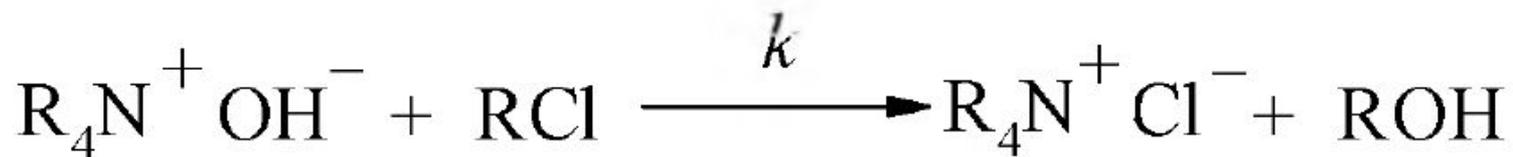
Особенностью гетерофазных процессов является перенос реагентов из одной фазы в другую за счет массопередачи. При этом, в зависимости от относительной скорости химической реакции и массопередачи, существует несколько областей гетерофазных реакций, различающихся своими закономерностями и кинетическими моделями.

Катализ межфазного переноса

Межфазный катализ (МФК) используют для интенсификации технологических процессов с участием несмешивающихся фаз: гетерофазных реакций гидролиза, щелочного дегидрохлорирования хлорпроизводных, замещения атома хлора в хлорпроизводных на другие галогены, SO_2ONa -группу и т. д.

Катализаторы межфазного переноса - преимущественно четвертичные аммониевые соединения $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$, имеющие в своем составе достаточно длинную алкильную группу и называемые катаминами, например $\text{R}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{X}^-$, где R содержит 12 - 18 атомов углерода. Подобные вещества имеют двойственный (лиофильный и гидрофильный) характер, вследствие чего способны растворяться как в водной, так и в органической фазе. Например, при взаимодействии хлорпроизводных со щелочами катализатор в гидроксильной форме переходит в органическую фазу, где и протекает химическая реакция.

Фаза 1 (органическая)



Фаза 2 (водная)

Образующаяся хлоридная форма катамина переходит в водную фазу, где вновь превращается в аммониевое основание.

В обычных условиях подобные реакции протекают в водной фазе, где растворимость хлорпроизводных мала и процесс идет при повышенных температурах, нередко под давлением. Применение катализаторов межфазного переноса позволяет провести процесс в мягких условиях, что объясняется тремя причинами:

а) переводом реакции в органическую фазу с низкой диэлектрической проницаемостью, что приводит к увеличению скорости химической реакции между ионом и диполем;

б) более высокой концентрацией щелочного реагента в органической фазе по сравнению с концентрацией хлорпроизводного в водной фазе при обычных условиях реакции;

в) увеличением поверхности контакта фаз в присутствии катаминов, являющихся поверхностно-активными веществами, что облегчает достижение кинетического режима процесса.

Четвертичные аммониевые соединения в водной фазе находятся в виде свободных ионов, а в органической - преимущественно в состоянии ионных пар.

Механизм переноса из водной в органическую фазу:

в пограничной пленке вначале происходит ассоциация ионов и образовавшаяся ионная пара переходит в органическую фазу. По этой причине равновесие межфазного распределения включает ассоциацию ионов $R_4N^+ + X^-$ и собственно распределение ионной пары между фазами. Это распределение характеризуется константой равновесия K_p , равной произведению коэффициента распределения γ_i на константу диссоциации ионной пары и имеющей размерность моль/л. Кинетическая модель взаимодействия хлорпроизводных и щелочей (гидролиз, отщепление HCl) в соответствии с представленной выше схемой реакции и с учетом баланса по разным формам катализатора и равновесий в их межфазном распределении, будет:

$$1) r = \frac{dn_{RCl}}{V_1 dt} = k \cdot C_{RCl,1} \cdot C_{R_4NOH,1};$$

$$2) C_{R_4N^+,2} \cdot C_{OH^-,2} = K_{OH^-} \cdot C_{R_4NOH,1};$$

$$3) C_{R_4N^+,2} \cdot C_{Cl^-,2} = K_{Cl^-} \cdot C_{R_4NCl,1};$$

$$4) n_K = V_2 \cdot C_{R_4N^+,2} + V_1 \cdot (C_{R_4NOH,1} + C_{R_4NCl,1});$$

$$5) n_{RCl,0} - n_{RCl} = V_2 (C_{HO^-,0} - C_{HO^-}) = V_2 C_{Cl^-,2}.$$

Здесь индексы 1 и 2 соответствуют органической и водной фазам, причем объем последней принят постоянным. Из уравнений 2 - 4 можно найти концентрацию R_4NOH в органической фазе, тогда кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$\frac{dn_{RCl}}{V_1 dt} = k \cdot \frac{C_{RCl,1} (n_K / V_2) \cdot (C_{HO^-} / K_{HO^-})}{1 + V_1 / V_2 (C_{HO^-,2} / K_{HO^-} + C_{Cl^-,2} / K_{Cl^-})},$$

где n_K / V_2 - концентрация исходной формы катализатора в водной фазе, в которой он первоначально находится.

В промышленности успешно реализован ряд технологических процессов щелочного дегидрохлорирования в двухфазных системах, например, получение трихлорбензола и 1,1,2,3-тетрахлорпропена.

В качестве Кат МФП используют четвертичные аммониевые соли - триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБА), тетраалкиламмонийхлорид, краунэфиры (дибензо-18-краун-6, 15-краун-5), полиэтиленгликоли (ПЭГ) и третичные амины.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Гетерогенно-каталитические процессы широко применяются в промышленном органическом синтезе, нефтехимии, нефтепереработке. Это процессы гидрирования и дегидрирования, каталитического крекинга, риформинга, гидроочистки нефтяных фракций, окисления, гидратации, полимеризации и др.

С помощью гетерогенного катализа осуществляются процессы обезвреживания отходящих газов, содержащих оксиды азота, оксиды серы, оксид углерода, органические соединения, сероводород и т. д.

Преимущества гетерогенного катализа перед гомогенным состоят в малом расходе катализатора, в снижении или полном устранении токсичных сточных вод, отсутствии стадии отделения катализатора от реакционной массы. Кроме того, при гетерогенном катализе меньше коррозия аппаратуры и капитальные затраты.

Различают следующие гетерогенно-каталитические процессы:

- а) со стационарным (неподвижным) катализатором, когда Кат используют в виде достаточно крупных гранул (0,3 - 1,0 см);
- б) с подвижным Кат (плавающим, диспергированным или псевдооживленным), когда его применяют в измельченном виде и Кат способен перемещаться под влиянием потока реагентов.

Гетерогенные катализаторы

1. Переходные металлы I подгруппы (Cu, Ag) и VIII группы (Fe, Ni, Co, Pt, Pd). Они используются в процессах селективного гидрирования органических соединений, восстановления оксидов азота, полного окисления органических соединений.
2. Оксиды металлов, являющиеся полупроводниками (MgO, ZnO, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, WO₃, MoO₃, V₂O₅ и др.), или смеси оксидов, в том числе системы, содержащие фазы оксидов и их соединений, например: хромиты (CuO-Cr₂O₃, ZnO-Cr₂O₃), молибдаты (Bi₂O₃-2MoO₃), вольфраматы (CoO-WO₃), ванадаты и др. Эти катализаторы особенно широко применяют в процессах гидрирования, полного окисления органических соединений.
3. Оксиды металлов (Al₂O₃, SiO₂), их нейтральные и кислые соли, в том числе природные и синтетические алюмосиликаты [(Al₂O₃)_m•(SiO₂)_n•(H₂O)_p] и цеолиты, являющиеся изоляторами или ионными проводниками. На таких катализаторах протекают реакции кислотного катализа.
4. Кислоты или соли на носителе, которые в зависимости от их природы осуществляют кислотный или металлокомплексный катализ. Катализаторы этого типа можно отнести к иммобилизованным гомогенным катализаторам.

5. Бифункциональные катализаторы, являющиеся комбинацией оксида металла или носителя кислотного типа (оксид алюминия, алюмосиликат) и переходного металла или его оксида. Их применяют для проведения реакций разного вида, требующих комбинированных катализаторов.

Гетерогенные катализаторы должны удовлетворять определенным требованиям, основные из которых следующие:

- 1) высокая каталитическая активность;
- 2) достаточно высокая селективность (избирательность) в отношении целевой реакции;
- 3) простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех свойств катализатора;
- 4) высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию;
- 5) достаточная стабильность всех свойств катализатора на протяжении срока службы и способность к их восстановлению при регенерации;
- 6) небольшие экономические затраты на катализатор при производстве единицы продукции.

В состав гетерогенных Кат часто вводят различные добавки, получившие название **модификаторов** с целью повышения активности катализатора (промоторы), избирательности и стабильности работы, улучшение механических или структурных свойств.

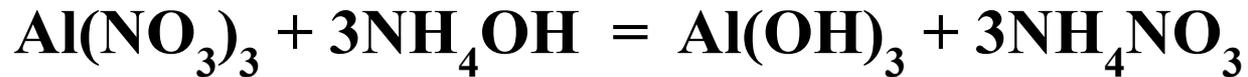
Различают следующие виды промышленных катализаторов:

- 1) осажденные (солевые, оксидные) - монолитные, таблетированные или формованные из порошка;
- 2) катализаторы на носителях (солевые, оксидные, металлические) - зерненные, таблетированные, формованные;
- 3) природные (силикаты и алюмосиликаты);
- 4) плавные (металлические, оксидные), в том числе металлы в виде проволочных сеток, спиралей и т. д.;
- 5) скелетные (металлические).

Химическая реакция протекает на поверхности, поэтому очень важно получить катализатор с максимально развитой поверхностью, т. е. с большим числом пор. Для разных реакций оптимальными могут быть узкие или, наоборот, более широкие поры, а также комбинация широких (транспортных) пор с более узкими.

Важны также форма и размер зерен катализатора - они определяют удельную производительность и гидравлическое сопротивление слоя катализатора.

Все способы получения катализаторов делят на мокрые и сухие, из которых наиболее распространен первый. Он состоит в осаждении активной основы катализатора в виде геля из водного раствора соли под действием различных осадителей, например:



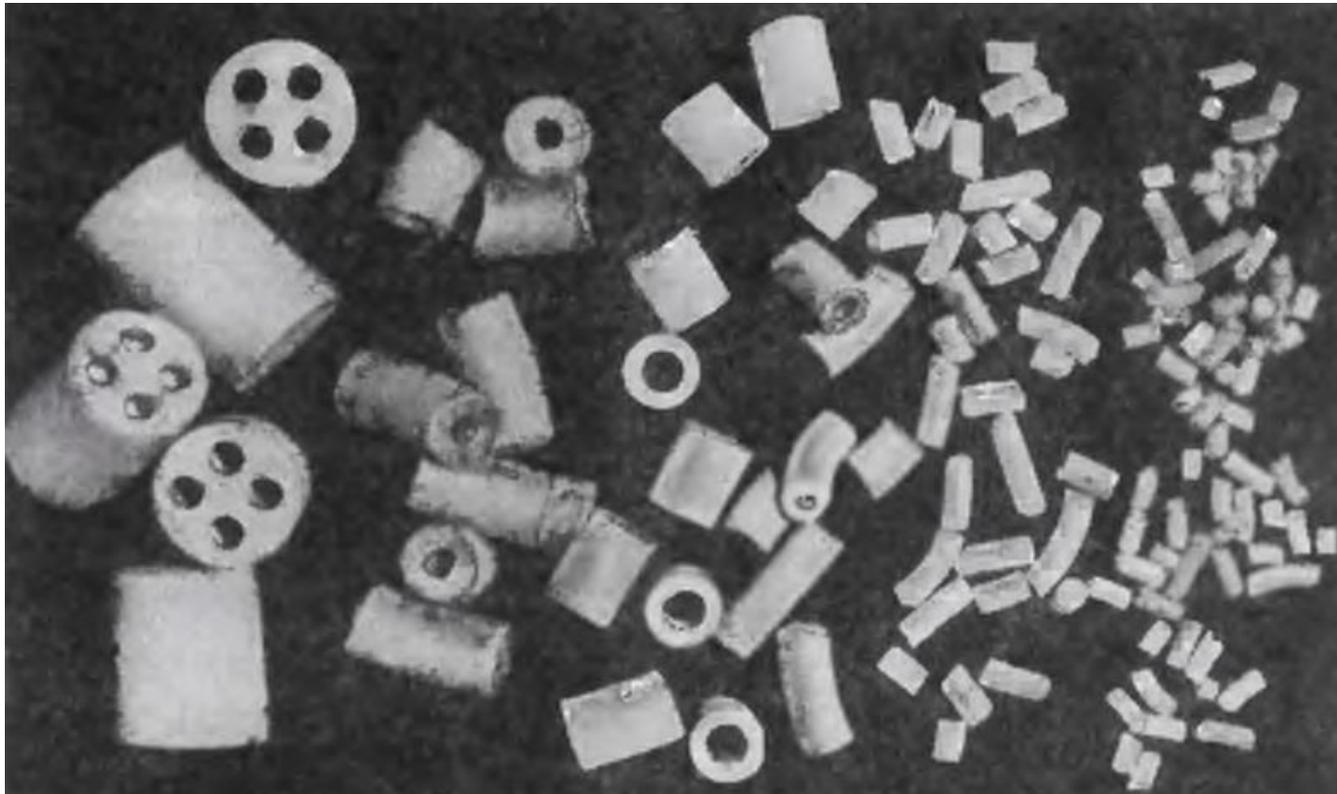
Соосаждением двух или более гидроксидов из смеси солей легко готовить промотированные, смешанные либо солевые катализаторы.

Активность и пористая структура катализатора (или носителя) существенно зависят от температуры и скорости осаждения, концентрации растворов, времени созревания осадка, pH среды и т. д.

Структура катализатора зависит и от последующей обработки геля: отмывка от посторонних ионов, фильтрования, сушка, прокаливание. При этих операциях происходит образование пор за счет выщелачивания примесей и удаления влаги.

Для окончательного придания катализатору нужной формы и гранулирования применяют прокаливание высушенного геля, в результате образуется монолит, который затем дробят до гранул нужного размера.

Для порошкообразных или специально измельченных материалов используют **формование** во влажном состоянии или **таблетирование**. В первом случае прочность достигается за счет «схватывания» частиц при последующем прокаливании, во втором – за счет механического сжатия. Эти способы интересны возможностью получения комбинации микропор (при синтезе) и макропор (при формовании).



Гранулы катализаторов и носителей различной формы

Катализаторы на носителях готовят методом пропитки. Обычно носитель пропитывают несколько раз водным раствором соли или другим веществом, пока не будет достигнуто нужное содержание компонентов, после чего следует фильтрование и при необходимости - сушка и прокаливание.

Известны и другие способы приготовления Кат.

Общие принципы гетерогенного катализа химических реакций

1. Представление о наличии на поверхности катализатора реакционных точек - **активных центров**. Вследствие энергетической неоднородности атомов поверхности адсорбция реагентов и их взаимодействие могут происходить не на всех, а только на некоторых - активных центрах. Неоднородность может иметь разную природу: различное положение атомов на гранях и углах кристаллической решетки, связанное с большей или меньшей степенью координационной ненасыщенности; дефекты решетки, имеющие те же следствия; чисто химическая природа атома и др. В пересчете на единицу площади активные центры могут составлять только незначительную долю поверхности катализатора, например 4 % для некоторых алюмосиликатов.

2. **Принцип энергетического соответствия**. Активному катализатору соответствует оптимальная величина координационной ненасыщенности активных центров. При слишком малой величине последней адсорбция реагентов незначительна, при слишком большой теряется обратимость адсорбции, необходимая для осуществления каталитического акта.

3. **Принципиальное единство явлений гетерогенного и гомогенного катализа.** Принципиальный характер химического взаимодействия реагента с катализатором не меняется от переноса реакции из гомогенной жидкой системы в поверхностный адсорбционный слой.

Адсорбционные явления при катализе

Независимо от типа катализаторов первичным актом химического превращения, протекающего на их поверхности, является **адсорбция реагентов**. Последнюю подразделяют на:

физическую адсорбцию, определяемую дисперсионными силами, **хемосорбцию**, зависящую от химического связывания **адсорбата** с активными центрами поверхности Кат.

Однако четкую грань между физической адсорбцией и хемосорбцией провести невозможно.

Способность сорбированной молекулы к химическим превращениям определяется прочностью ее связи с Кат и структурой адсорбционного комплекса. Причем одна и та же молекула может образовывать большое число различных форм комплексов. Это связано с многообразием центров на поверхности Кат. Кроме того, на одном центре возможно образование нескольких различающихся по структуре сорбционных комплексов.

Не все они участвуют в каталитической реакции. Наиболее слабо адсорбированные молекулы не претерпевают значительных структурных изменений. Их электронное строение сходно со строением исходных молекул. Они легко десорбируются, не вступая во взаимодействие с другими реагентами.

Если молекула адсорбирована очень прочно, то она теряет способность к десорбции и оказывается выключенной из дальнейших превращений. При необратимой хемосорбции поверхность блокируется адсорбатом, что приводит к дезактивации катализатора.

Т.о., в катализе принимают участие **обратимо хемосорбированные молекулы**, интенсивность взаимодействия которых с Кат достаточна для обеспечения протекания химической реакции.

Сила хемосорбционной связи зависит от химической природы катализатора, координационной ненасыщенности атомов на поверхности, пространственного расположения молекулы по отношению к поверхностным атомам, степени диссоциации адсорбированной молекулы и т. д.

Экспериментально наблюдаются различные формы адсорбции:

- 1) терминальная (линейная), при которой частица взаимодействует с единственным атомом катализатора;
- 2) мостиковая, связывающая два поверхностных атома;
- 3) многоцентровые, включающие три, четыре и более атома катализатора.

Относительные энергии той или иной формы адсорбционного взаимодействия определяются электронным строением адсорбированной частицы и Кат, а также расстояниями между атомами на его поверхности.

На хемосорбцию оказывают влияние температура, давление, состав реакционной среды. При этом могут измениться преимущественные формы адсорбции и даже химизм процесса.

Важными характеристиками гетерогенных Кат являются величина их поверхности, размер и структура пор, равновесие и энергетика взаимодействия адсорбата с адсорбентом-катализатором.

Удельная поверхность Кат определяется по объему газа, адсорбированного на его поверхности с образованием мономолекулярного слоя:

$$S_{\text{уд}} = \frac{a \cdot V \cdot N_L}{m_k \cdot V_0},$$

1

где a - площадь, занимаемая одной молекулой; N_L – число Лошмидта;
 V_0 - мольный объем газа при нормальных условиях;
 V – объем адсорбированного газа, приведенный к нормальным условиям;
 m_k - масса катализатора.

Для определения V чаще всего используют низкотемпературную адсорбцию инертного газа (азота, гелия, криптона, бутана), обрабатывая полученные данные по изотерме БЭТ (см. ниже), описывающей физическую адсорбцию:

$$V_{\text{адс}} = \frac{V \cdot C \cdot (P/P_0)}{(1 - P/P_0) \cdot (1 - P/P_0 + C \cdot P/P_0)},$$

2

где $V_{\text{адс}}$ - объем газа, адсорбированного при равновесном давлении P ;
 P_0 - давление насыщенного пара адсорбата при температуре опыта;
 C - постоянная:

$$C = e^{-(\Delta H_{\text{адс}} + r_k)/(RT)}$$

3

$\Delta H_{\text{адс}}$ - энтальпия адсорбции первого монослоя; r_k - мольная теплота конденсации адсорбата.

Удельная поверхность гетерогенных Кат изменяется в широких пределах: от 1 - 2 до 800 - 5000 м²/г. Очевидно, первые являются мало- или широкопористыми, а вторые - высокопористыми телами (к последним принадлежат активированные угли и цеолиты).

Пористостью катализатора называют долю (или процент) пор в его зерне:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{к}}},$$

4

где удельный объем пор $V_{\text{п}}$ определяется по вытесненному объему гелия, заполняющего все поры, а удельный объем зерна $V_{\text{к}}$ - по вытесненному объему ртути, не заполняющей поры. Из удельного объема пор и удельной поверхности в предположении цилиндрической формы пор вычисляют их средний радиус:

$$r_{\text{п}} = 2V_{\text{п}} / S_{\text{уд}}$$

5

Адсорбционное взаимодействие гетерогенного катализатора с реагентом (адсорбатом) характеризуют изотермами адсорбции Лэнгмюра, которые основаны на модели адсорбционного слоя. При этом полагалось, что:

- поверхность адсорбента состоит из определенного числа одинаковых адсорбционных центров и вероятность адсорбции на всех центрах одинакова (энергетически однородная поверхностей и независимость энергии хемосорбции от степени заполнения поверхности);

- каждый адсорбционный центр может удерживать только одну частицу (молекулу или атом) и поэтому процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности сорбента слоя толщиной в одну молекулу (мономолекулярный адсорбционный слой);
- силами притяжения и отталкивания между молекулами или атомами, адсорбированными на соседних центрах, можно пренебречь;
- характер поверхности не меняется в ходе адсорбции.

Должен выполняться следующий кинетический закон действующих поверхностей:

скорость адсорбции пропорциональна числу столкновений молекул адсорбата со свободными адсорбционными центрами на поверхности адсорбента;

скорость десорбции пропорциональна числу занятых мест на поверхности;

скорость реакции между адсорбированными молекулами пропорциональна произведению величин адсорбции каждого из веществ.

Кинетический вывод изотермы адсорбции

Для одного вещества скорость адсорбции пропорциональна доле твердой поверхности, свободной от молекул адсорбата ($1 - \theta$) и концентрации адсорбата в объеме (C). Скорость десорбции пропорциональна доле поверхности, занятой адсорбатом (θ). В условиях равновесия скорости обоих процессов равны:

$$k_{\text{адс}} \cdot C \cdot (1 - \theta) = k_{\text{дес}} \cdot \theta, \quad 6$$

где $k_{\text{адс}}$ и $k_{\text{дес}}$ - константы скорости адсорбции и десорбции.

После преобразования и введения адсорбционного коэффициента $b = k_{\text{адс}} / k_{\text{дес}}$ последнее уравнение принимает вид:

$$\theta = b \cdot C / (1 + b \cdot C). \quad 7$$

Коэффициент b является константой адсорбционного равновесия и выражается формулой:

$$b_T = b_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}}, \quad 8$$

где $\Delta H_{\text{адс}}$ - энтальпия адсорбции.

Из уравнения (7) следует, что при $b \cdot C \ll 1$ адсорбция следует закону Генри, т. е. $\theta = b \cdot C$. При $b \cdot C \gg 1$ происходит насыщение поверхности.

Для случая адсорбции смеси веществ доля поверхности, занятая i -м веществом, описывается формулой

$$\theta = \frac{b_i \cdot C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \cdot C_j}, \text{ где } i = 1, \dots, j.$$

9

Отклонение от лэнгмюровских постулатов может быть вызвано следующими причинами:

- 1) поверхность энергетически неоднородна;
- 2) имеет место отталкивание адсорбированных молекул;
- 3) происходит многослойная адсорбция;
- 4) имеет место объемное растворение адсорбата в твердом теле.

Т.о., уравнение Лэнгмюра не описывает всю область хемосорбции и пригодно лишь для малых и больших заполнений поверхности, когда энергетическая неоднородность ее наименее заметна.

Поэтому была разработана теория адсорбции на неоднородной поверхности (Рогинский). В основу ее положено представление о неоднородной поверхности как бесконечной сумме элементарных участков, на каждом из которых реализуется изотерма Лэнгмюра.

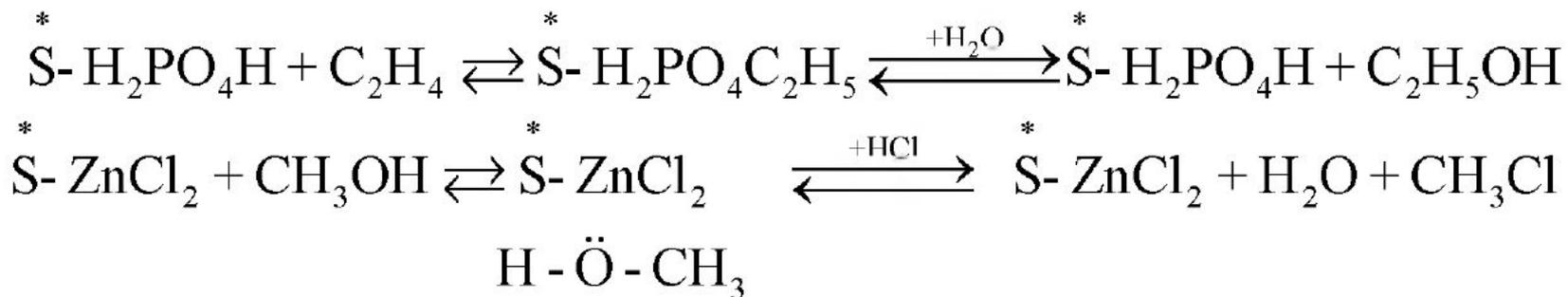
Механизм гетерогенно-каталитических реакций

Кислотно-основной и металлокомплексный катализ на твердых поверхностях протекает по механизмам аналогичным в случае гомогенного катализа.

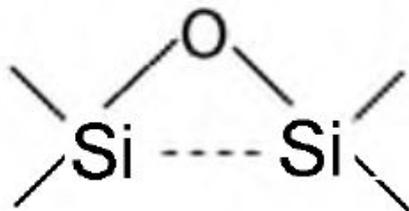
Кислотно-основной гетерогенный катализ

Кислотно-основной катализ на поверхности сводится к активированию реагента за счет кислотно-основного взаимодействия между адсорбатом и кислотным (или основным) активным центром поверхности.

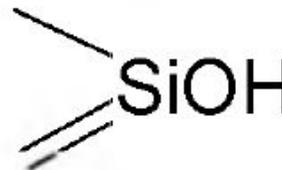
Например, в катализаторах H_3PO_4 и ZnCl_2 на носителях или CaHPO_4 таковыми являются соответствующие протонные или апротонные кислоты. При их взаимодействии с реагентом-основанием происходит активирование реагента с образованием сильно полярных молекул или даже ионов:



Протонные (бренstedовские) и апротонные (льюисовские) активные центры имеются и на ряде оксидных катализаторов (Al_2O_3 , SiO_2), алюмосиликатах и цеолитах. Кристаллическая решетка SiO_2 состоит из тетраэдров SiO_4 , соединенных вершинами, и на ее поверхности находятся два типа групп:



силоксановые



силанольные

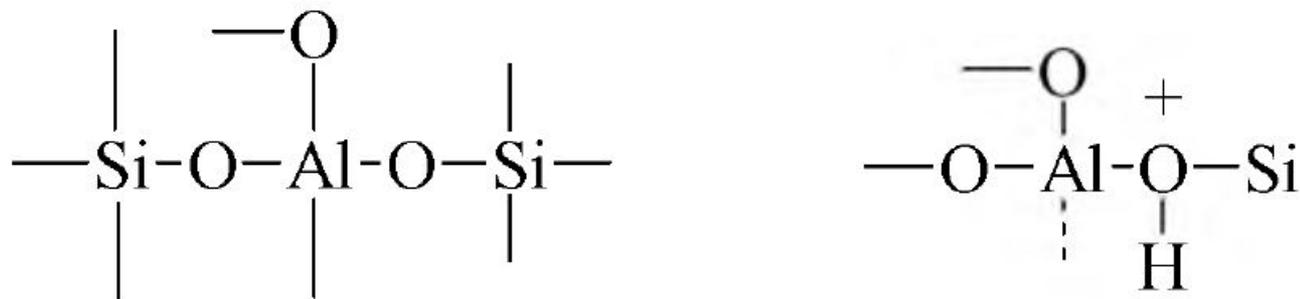
Первые малоактивны, а вторые обладают определенной кислотностью и способны действовать как протонные кислоты.



Фрагмент вторичной структуры силикагеля по данным сканирующей электронной микроскопии.

На $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, часто используемом в качестве катализатора и носителя, имеется несколько типов ОН-групп, различающихся окружением и протонной кислотностью, а также льюисовские активные центры, представляющие собой координационно-ненасыщенный ион алюминия Al^{3+} с дефицитом электронов. При постепенном обезвоживании Al_2O_3 во время прокаливания число протонных центров снижается, а льюисовских, наоборот, увеличивается.

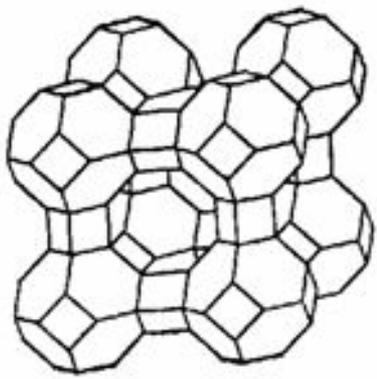
Эти два типа активных центров имеются и в алюмосиликатах, но их протонные центры обладают большей кислотностью, чем на Al_2O_3 . Появление их обусловлено образованием поверхностных группировок с координационно-насыщенными и ненасыщенными ионами алюминия:



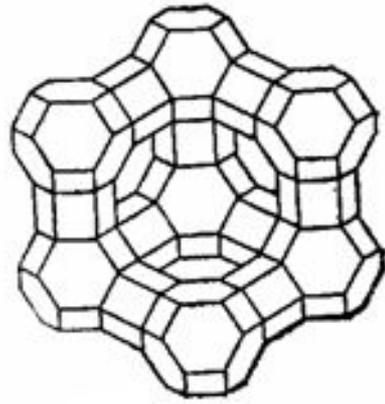
Соотношение активных центров двух типов и их кислотность зависят от соотношения Al/Si и степени гидратации поверхности.

Цеолиты используются и как катализаторы и как носители. Они отличаются высокой удельной поверхностью (400 - 800 м³/г) и особой структурой пор. Являются алюмосиликатами общей формулы $(\text{Me}_{2/n}\text{O})\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MSiO}_2\text{-pH}_2\text{O}$, где Me - катион с зарядом n , M - модуль, равный мольному отношению SiO_2 к Al_2O_3 .

Кристаллические структуры цеолитов состоят из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, соединенных вершинами в ажурные каркасы, в полостях и каналах которых находятся катионы металлов и молекулы H_2O . Они характеризуются рыхлой структурой с широкими каналами.



a

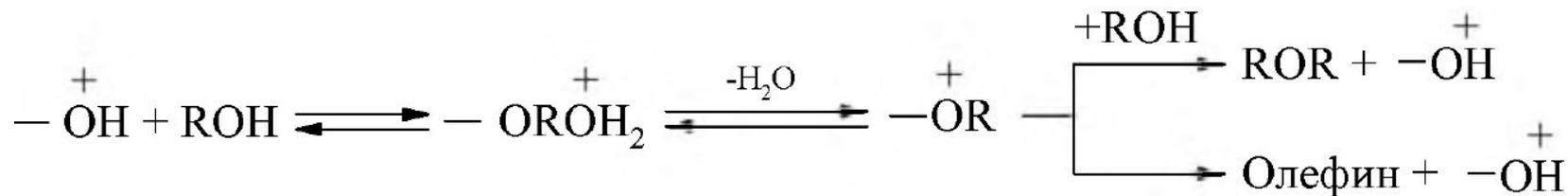


б

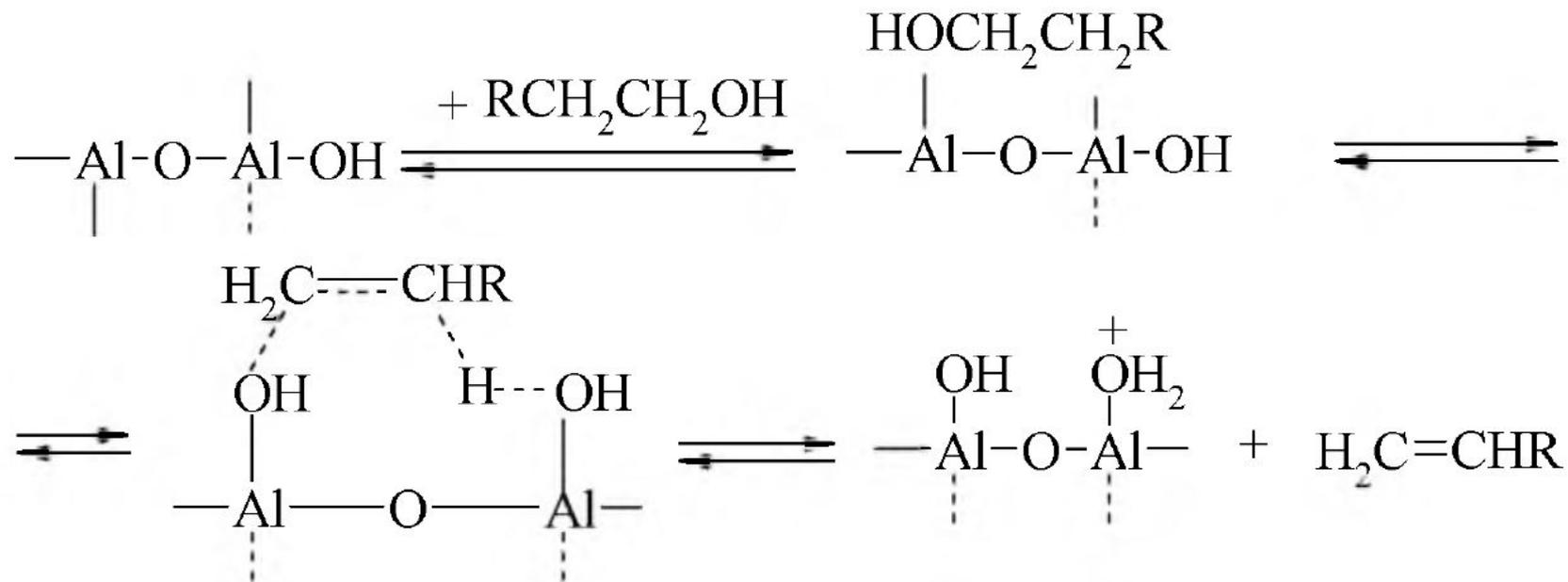


Установлено, что кислотные центры алюмосиликатов и цеолитов обладают очень высокой кислотностью, сравнимой с сильными неорганическими кислотами. Кислотность Al_2O_3 как протонной кислоты оказывается значительно меньше.

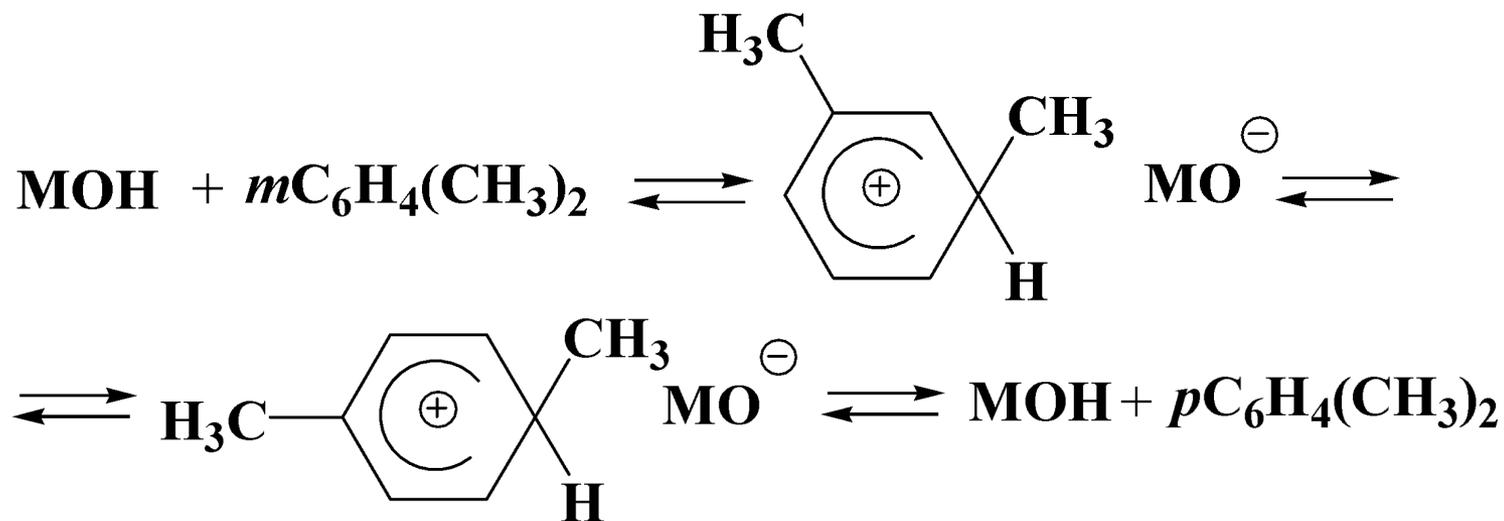
На этих центрах образуются ионы карбония. Т.о., механизм гомогенного кислотного катализа может быть распространен и на гетерогенный катализ с тем отличием, что промежуточные ионы карбония не выходят в объем, а остаются сорбированными на поверхности Кат, где и завершается реакция.



Механизм дегидратации спиртов на Al_2O_3 состоит в первичном образовании аддукта и отщеплении протона с участием соседнего основного центра поверхности:



Аналогичен гомогенному и механизм гетерогенно-каталитической изомеризации ксилолов на цеолитах и алюмосиликатах:

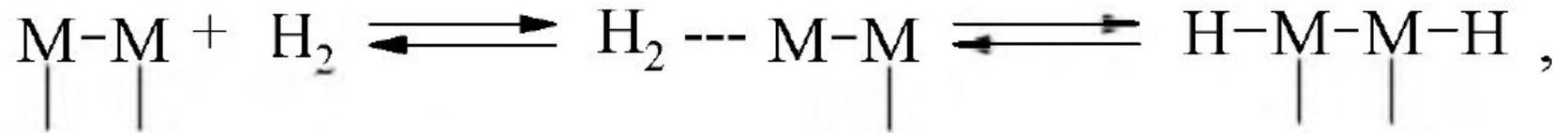


Для разных реакций оптимальны активные центры бренstedовского или льюисовского типа либо центры, обладающие разной кислотностью. Так, Al_2O_3 активен при дегидратации спиртов, но не катализирует реакции крекинга. На алюмосиликатах и цеолитах в отношении крекинга или скелетной изомеризации активны центры с высокой кислотностью, в то время как миграция двойных связей и дегидратация происходят на центрах средней и даже слабой кислотности.

Гетерогенный катализ на переходных металлах и их соединениях

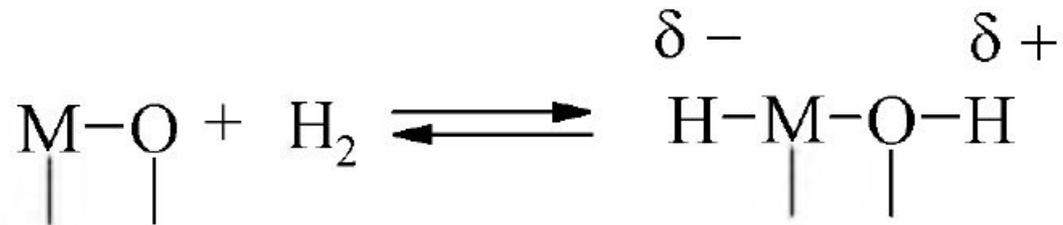
Этот тип катализа аналогичен металлокомплексному и обусловлен активированием реагента при его взаимодействии с атомами или ионами переходного металла, происходящему за счет электронов *d*-орбиталей. При этом хемосорбция рассматривается как локализованный на поверхности процесс координации реагента с активным центром, приводящий к значительному изменению состояния адсорбата.

Так, хемосорбция водорода на металлах происходит вслед за физической адсорбцией с гомолитическим расщеплением его молекулы



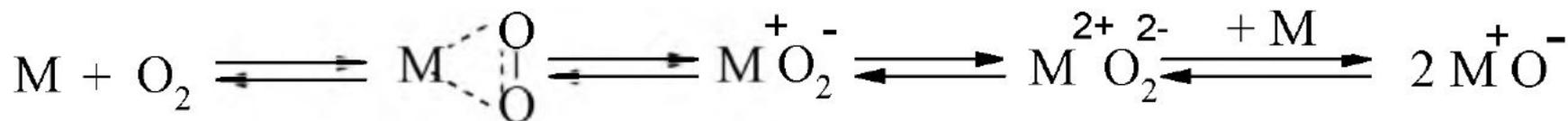
причем *d*-электроны металла частично смещаются к водороду ($\text{M}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$) и образуется аддукт, который аналогичен гидридным комплексам переходных металлов при гомогенном катализе.

На оксидах металлов, видимо, протекает гетеролитическое расщепление водорода:



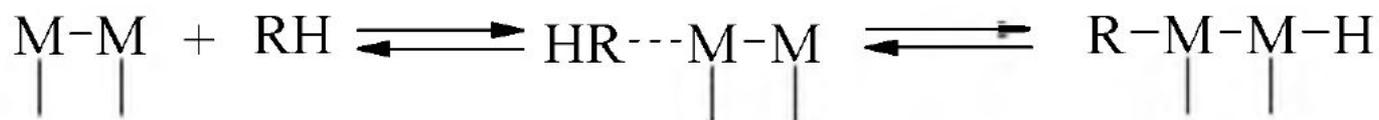
Т.о., в обоих случаях протекает диссоциативная хемосорбция водорода.

Хемосорбция кислорода на металлах обычно происходит с образованием оксидной пленки и в некоторых случаях приводит к общему окислению металла (Cu). Вначале образуется поверхностный комплекс донорно-акцепторного типа, в котором один или два d-электрона металла смещаются к кислороду. Эти аддукты рассматриваются как ион-радикалы. На последующей стадии протекает диссоциативная адсорбция O₂:

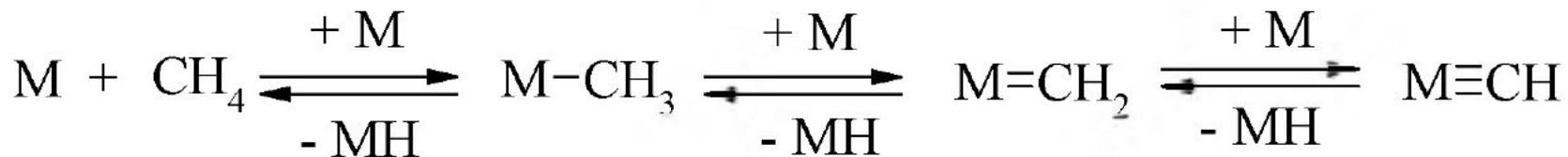


Оксид углерода взаимодействует с переходными металлами и их ионами за счет d-орбитали металла или иона и антисвязывающей орбитали CO. Кроме того, от металла к CO передается пара электронов и образуется аддукт, который в гетерогенном катализе изображают таким образом: M = C = O.

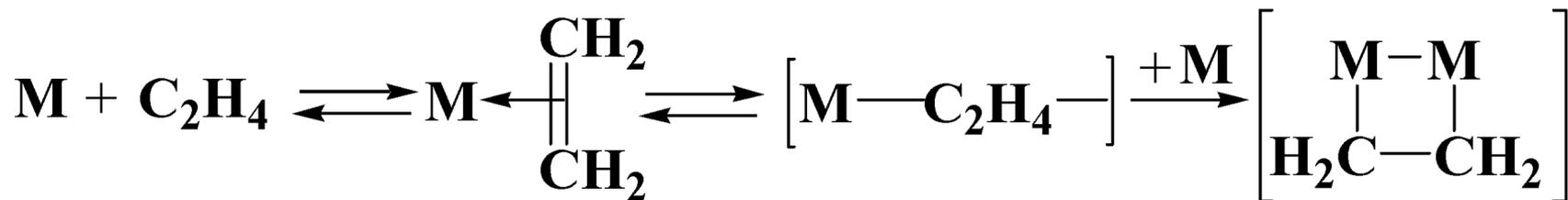
Насыщенные углеводороды после слабой физической адсорбции подвергаются диссоциативной адсорбции с образованием радикалоподобных аддуктов с разрывом по связи C - H:



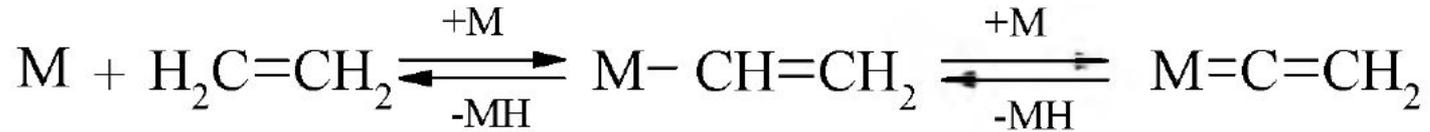
Далее может протекать диссоциация с образованием поверхностных карбенов и более ненасыщенных частиц:



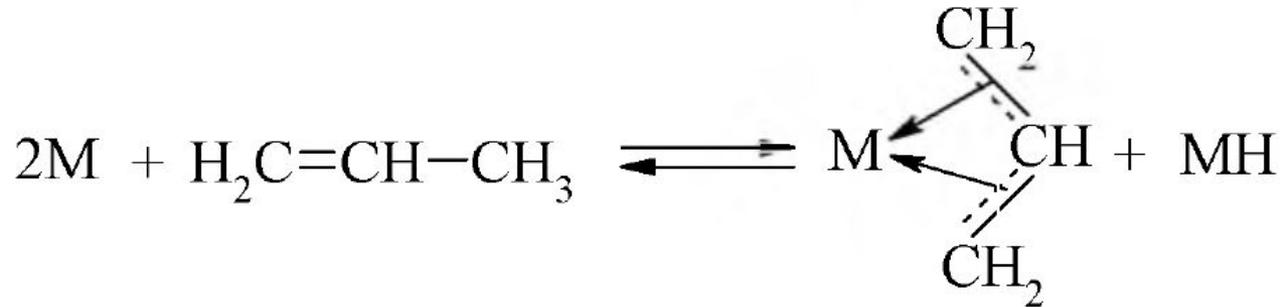
Олефины дают с переходными металлами и их ионами прежде всего π -комплексы со смещением электронов от олефина к металлу, как это установлено для металлокомплексного катализа. Кроме того, в гетерогенном катализе нередко принимают менее вероятное образование последующих аддуктов (взяты в скобки):



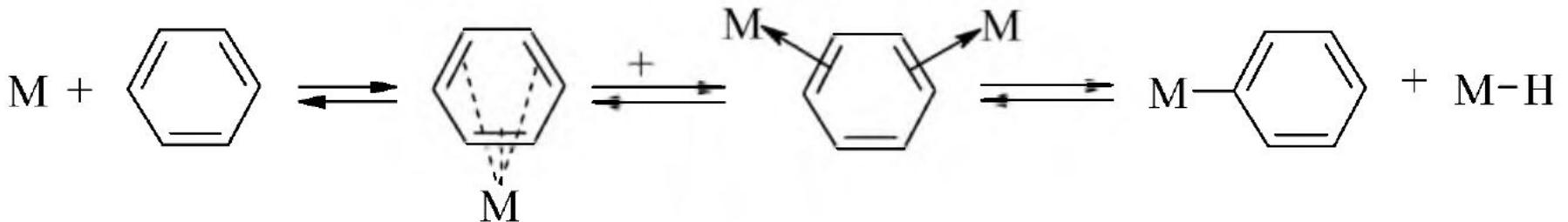
Диссоциативная адсорбция олефинов может протекать двумя путями: за счет расщепления С - Н-связей у ненасыщенных атомов углерода:



или в аллильном положении, когда образуется хемосорбированный π -аллильный радикал:



Для ароматических углеводородов наиболее вероятна первичная одноцентровая адсорбция с переносом электронов на металл и образованием аддуктов, подобных металларенам; возможна и двухцентровая адсорбция, а также диссоциативная адсорбция с разрывом связи С - Н:



Во всех рассмотренных случаях хемосорбция происходит намного сильнее на металлах, чем на их ионах (оксидах). Вещества с полярными группами (C-OH, C=O, COOR, CN, NO₂ и др.), напротив, лучше сорбируются по этим группам на ионах металлов. Вследствие этого бифункциональные соединения (ненасыщенные или ароматические кетоны, карбоновые кислоты и т. д.) на металлах преимущественно сорбируются и далее взаимодействуют по своим углеводородным остаткам, а на оксидах металлов - по полярным функциональным группам.

