

СОПОСТАВЛЕНИЕ СВОЙСТВ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

В.М. БЕЛОУСОВ

Институт физической химии АН УССР, Киев
252028, СССР

Аналогия в свойствах гомогенных и гетерогенных катализаторов указывает на общность их каталитически активных фрагментов.

При восстановлении нитробензола /НБ/ и его производных в растворах тиокомплексов $Re_2S_2 L_8$ /где L - $CS(NH_2)_2$, Cl , H_2O / и на гетерогенном Re_2S_7 наблюдается общность их каталитического действия, что объясняется существованием бинадерных структур: $Re \langle \underset{S}{\text{---}} \rangle Re$ (1).

Начальные скорости гидрирования на гомогенных тиокомплексах и гетерогенных сульфиды рения /моль H_2/c^* /

Таблица I

Катализатор	НБ	НВБ	ФГА	АОБ	АБ	НО	SO ₂
Тиокомплекс	28,6	215	33,3	5,2	276	40,5	185
Re_2S_7	35,4	246	113	15,4	97,3	120	180

НВБ - нитровобензол, ФГА - фенилгидроксиламин, АОБ - азооксибензол, АБ - азобензол

В реакциях жидкофазного окисления циклогексена газообразным кислородом ряды активности хлоридов металлов и хлоридов, внедренных в графит /ССГ/, сходны:

Так, для ССГ: $CuCl_2 > CoCl_2 > MoCl_5 > MnCl_2 > FeCl_3 > NiCl_2$;
для хлоридов металлов: $CuCl_2 > CoCl_2 > MoCl_5 > FeCl_3 > NiCl_2 > MnCl_2$;

Предполагается, что активными центрами в ССГ являются ионы переходных металлов, внедренных солей. (2).

В парофазном каталитическом окислении n-бутана сопоставлены свойства контактов гетерогенных массивных, полученных термическим разложением соответствующих солей и гетерогенных металлокомплексных, полученных взаимодействием

поверхностных гидроксидов азурисла с оксихлоридами ванадия (3). Скорости окисления н-бутана и образования малеинового ангидрида на гетерогенном металлокомплексном ванадий-фосфорном катализаторе и индивидуальных фазах приведены в таблице 2.

Таблица 2

Катализатор	$W_{C_4H_{10}} \cdot 10^{27} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С.МОМ V}}$	$W_{C_4H_2O_3} \cdot 10^{27} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С.МОМ V}}$
v-P-AЭ	4,9	2,4
α -v OPO ₄	6,1	2,1
β -v OPO ₄	9,8	1,3
(VO) ₂ P ₂ O ₇	20,1	9,1
β -v O (PO ₃) ₂	1,9	0,7

Видно, что на ванадий-фосфорном катализаторе / v-P-AЭ / показатели близки для α -v OPO₄, и v-P-AЭ представляет докристаллическую структуру типа слоистой α -v OPO₄ с размерами фрагментов $\geq 50 \text{ \AA}$

Таким образом, сопоставление свойств гомогенных и гетерогенных катализаторов позволяет выделить общий каталитически активный фрагмент поверхности с учетом изменения свойств гомогенных и гетерогенных контактов под воздействием реакционной среды (4).

ЛИТЕРАТУРА

1. V.M. Belousov, G.I. Koronjko, O.M. Negomedzjanova - React.Kinet. Catal. Lett., 1982, vol.21, N 3, p.371
2. Н.И.Ковтыкова, В.М.Белоусов, С.В.Михаловский, Л.Д.Квачева, Д.Н.Новиков, М.Б.Вольпин - Изв. АН СССР, сер. хим., 1983, № 1, с. 25 - 30.
3. В.А.Захигалов, В.М.Белоусов, Д.П.Зайцев, И.В.Бачерикова, Б.Парлитц, В.Ханке, Г. Ольманн - Труды Междунар. симп. по гетерогенному катализу, Варна, 1983, ч. II, с.255-260.
4. В.М.Белоусов - Катализ и катализаторы, Киев, Наукова думка, 1983, вып. 21, с.13-25.