

KATALÝZA PŘEKRYVNOU VRSTVOU PŘI HYDROGENACI NITRILŮ

JIŘÍ KRUPKA a DANA BÍLKOVÁ

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha
jiri.krupka@vscht.cz

Došlo 5.10.18, přijato 29.10.18.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Klíčová slova: heterogenní katalýza, kov, překryvná vrstva, reakční mechanismus, hydrogenace, aminokarbyn

Obsah

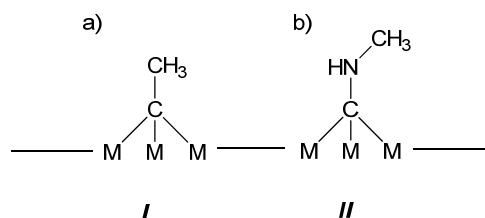
1. Úvod
2. Katalýza překryvnou vrstvou pro hydrogenace na kovech
3. Hydrogenace nitrilů na kovových površích
4. Fenomén přechodně zvýšené tvorby vedlejších produktů
5. Studium mechanismu povrchových reakcí s využitím spektrofotometrických metod
6. Závěr

1. Úvod

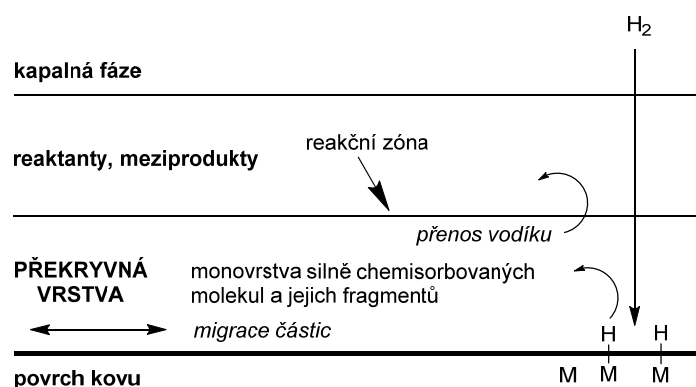
Postupem času přibývá stále více pozorování a důkazů, že hydrogenační procesy na povrchu kovových katalyzátorů jsou mnohem komplikovanější, než předpokládají klasické reakční mechanismy heterogenní katalýzy popsané Langmuirem a Hinshelwoodem, a Eleyem a Ridealem. Některá experimentální pozorování bývají vysvětlována modelovou představou tzv. „katalýzy překryvnou vrstvou“ (v originále „overlayer catalysis“, nebo „metal/overlayer catalysis“) ^{1–4}. Přestože základy tohoto konceptu pocházejí již z 80. let minulého století, v česky psané literatuře se o něm moc nedočteme. V tomto článku je koncept velice stručně přiblížen a diskutován v kontextu experimentálního výzkumu mechanismu a kinetiky hydrogenací nitrilů a přeměn aminů na kovových katalyzátorech, kterým se dlouhodobě zabýváme ^{5–13}.

2. Teze teorie katalýzy překryvnou vrstvou pro hydrogenace na kovech

Podle tohoto inovativního konceptu (teorie) je během většiny reakcí na katalyticky aktivním kovovém povrchu tento povrch pokryt velmi silně chemisorbovanou monovrstvou částic s dlouhou dobou zdržení ^{1–4,14–18}. V případě hydrogenačně-dehydrogenačních reakcí uhlovodíků se jedná o vrstvu uhlovodíkových fragmentů a částic s poměrem H/C kolem ~ 1 , při syntéze amoniaku jde o chemisorbovaný dusík a v případě hydrodesulfurizace thiofenu o směs síry a uhlíku ^{1,2,19}. Uvádí se, že při reakcích uhlovodíků na platině je pokryto uhlovodíkovými fragmenty přes 80 % povrchu Pt. Místo návrhů, že zbývající nepokrytá kovová místa jsou jedinými aktivními centry pro katalýzu, přibývá důkazů, že uhlovodíková překryvná vrstva je aktivní součástí pracujícího katalyzátoru. Pouze když je vrstva totálně dehydrogenována, může deaktivovat kov tvorbou zesíťovaných uhlíkatých úsad. Koncept katalýzy překryvnou vrstvou předpokládá, že u strukturně necitlivých reakcí může být molekula reaktantu přeměněna i bez vytvoření chemické vazby s atomem povrchu kovu: reaktanty jsou adsorbovány až na vrchu překryvné vrstvy, kde může docházet k přenosu atomů. Zvláště vodíkové atomy mohou být reaktantům poskytnuty silně vázanými povrchovými komplexy překryvné vrstvy. Vzniklé vodíkové vakance v překryvné vrstvě mohou být doplněny z vodíkových atomů chemisorbovaných na povrchu kovu. To vyžaduje, aby překryvná vrstva byla propustná pro molekuly vodíku, které tak mohou dosáhnout kovového povrchu a disociovat na něm. Silně adsorbované fragmenty molekul v překryvné vrstvě tedy nejsou pravými reakčními meziprodukty, ale ani nezúčastněnými „diváky“ reakce ^{1–4,20}. Například při hydrogenaci ethylenu na Pt je dominantní složkou překryvné vrstvy povrchový ethylidyn (obr. 1) ^{16,17,21}. Koncept katalýzy překryvnou vrstvou je schematicky znázorněn na obr. 2.



Obr. 1. Příklady silně vázaných *species* na povrchu Pt (111). a) ethylidyn (**I**) při hydrogenaci ethylenu, b) *N*-methylaminokarbyn (**II**) při dehydrogenaci dimethylaminu. M – aktivní místo na povrchu kovu



Obr 2. Grafické znázornění teorie katalýzy překryvnou vrstvou. Za podmínek reálných hydrogenačně-dehydrogenačních procesů je povrch kovu zcela nebo téměř zcela pokryt velmi silně chemisorbovanou monovrstvou uhlovodíkových fragmentů a částic s dlouhou dobou zdržení. Částice vrstvy sice nejsou pravými reakčními meziproducty, ale vrstva je aktivní součástí pracujícího katalyzátoru. Je propustná pro malé molekuly vodíku

Patrně největší zásluhy na rozpracování konceptu má skupina G. A. Somorjaie, která též přenos vodíku z uhlovodíkové překryvné vrstvy experimentálně (zejména s využitím izotopově značených atomů) a spektrofotometricky potvrdila. Dále zjistila, že vrstva může ovlivnit reakční rychlost hydrogenace i distribuci produktů a že částice vrstvy, ač silně vázané, jsou schopny migrace na povrchu kovu (využitím vratných hydrogenačně-dehydrogenačních reakcí) a přeskupování^{1–3,20,21}. Při povrchové difuzi částic překryvné vrstvy se také může vytvořit nové aktivní centrum na povrchu kovu¹.

Do konceptu překryvné vrstvy zapadají i poznatky o heterogenních asymetrických hydrogenacích molekul s prochirálním atomem uhlíku probíhající na povrchu kovových katalyzátorů modifikovaných opticky aktivní sloučeninami⁴. Ni katalyzátor modifikovaný opticky čistým isomerem kyseliny vinné při enantioselektivní hydrogenaci methylacetoacetátu na methylhydroxybutyrát je typickým a často studovaným příkladem. Podle Sachtlera a spol.^{4,22} je chiralita zavedena ošetřením kovového katalyzátoru jedním z opticky aktivních isomerů kyseliny vinné, přičemž chemisorpce kyseliny vinné je mnohem silnější než chemisorpce vodíku či methylacetoacetátu. V důsledku toho je povrch pokryt Ni komplexy kyseliny vinné (resp. vinanů), které působí jako templáty pro preferenční tvorbu jednoho enantiomeru methylhydroxybutyrátu, a zároveň blokují kovový povrch pro adsorpci jiných molekul, s výjimkou H₂. Molekuly vodíku jsou dostatečně malé pro to, aby difundovaly mezerami ve vinanové překryvné vrstvě.

3. Hydrogenace nitrilů na kovových površích

Sachtler a spol. předpokládají existenci vrstvy velmi silně adsorbovaných fragmentů molekul reaktantů také při hydrogenacích nitrilů na kovových površích a to na základe

dě výsledků hydrogenačních experimentů s reaktanty s izotopově značenými atomy^{4,23–26}. Překryvná vrstva obecného vzorce C_xH_yN_z se vytváří velmi rychle při první expozici čerstvého katalyzátoru proudem reaktantů. Při vystavení čerstvého Pt katalyzátoru plynnému proudem směsi acetonitrilu a H₂ se na výstupu z průtočného reaktoru s pevným ložem katalyzátoru nejprve objevil ethan, později acetonitril a nakonec až aminy⁴. To potvrzuje naše poznatky, že síla adsorpcie aminů na Pt a Pd je vyšší než nitrilů^{5,9,27,28}, a dále to ukazuje, že při vytváření vrstvy primárně adsorbovaných, silně vázaných částic dochází ke štěpení vazeb C–N, popř. C–C.

Překryvná vrstva obecného vzorce C_xH_yN_z je jedním ze zdrojů atomů vodíku při vysycování nenasyčené vazby hydrogenovaného nitrilu⁴. To demonstrují výsledky hydrogenace acetonitrilu CH₃CN deuteriem D₂ v plynné fázi, v průtočném uspořádání na pevném loži Ru katalyzátoru. Ačkoliv nebyl k dispozici H₂, byla v počáteční fázi reakce pozorována rozsáhlá tvorba ethylaminu s nízkým obsahem deuteria, za což je odpovědná překryvná vrstva fragmentů acetonitrilu. Teprve po delší reakční době, čtyřech hodinách expozice katalyzátoru, kdy je překryvná vrstva v izotopové rovnováze s proudem D₂, mizí odchylky od „naivní“ stechiometrie a výsledný produkt – ethylamin – obsahuje v průměru očekávané 4 atomy deuteria na molekulu^{4,24,25}.

Porovnáním experimentů na Pt a Ru autoři dále zjistili, že aktivita v procesech přenosu vodíku je u těchto kovů odlišná. Termogravimetrická analýza (TGA) odhalila odlišné množství „překryvné vrstvy“ u jednotlivých kovů a autoři uvažují i o odlišné skladbě překryvné vrstvy⁴.

Zjednodušená představa, že hydrogenace probíhají na vrchu překryvné vrstvy stejným způsobem u všech přechodných kovů, by byla evidentně mylná: všechny kovy by musely vykazovat stejnou reakční selektivitu – a opak je pravdou¹¹. Jako vhodný příklad lze uvést právě hydrogenaci nitrilů. Hydrogenací alifatických nitrilů na Ni a Co vznikají ve vysokém výtěžku primární aminy, na Cu a Rh

sekundární aminy, a na Pt a Pd terciární aminy^{5,9,12,29,30}. Představa reakcí probíhajících jen na vrchu překryvné vrstvy by také nezohledňovala geometrické efekty v heterogenní katalýze, tj. závislost aktivity katalyzátoru na disperzitě aktivní složky, na velikosti krystalů a podobně. Může být tedy aplikována jen u strukturně necitlivých reakcí, jakými jsou např. hydrogenace ethylenu nebo benzenu na Pt. Reálný mechanismus ostatních hydrogenací musí být mnohem komplikovanější. Nelze vyloučit paralelní chemisorpci silně vázaných fragmentů překryvné vrstvy a slaběji vázaných, skutečných povrchových meziproduktů na stejných nebo obdobných kovových aktivních centrech, přičemž právě silně vázané fragmenty „moderují“ aktivní místo do „správných“ katalytických vlastností, např. zeslabením vazby reaktant–kov.

4. Fenomén přechodně zvýšené tvorby vedlejších produktů

S konceptem katalýzy překryvnou vrstvou by mohl souviset i níže popsáný jev. Je ověřeno, že za běžných podmínek hydrogenace nitrilů (teplota < 150 °C, zvýšený tlak vodíku) nepodléhají aminy v ustáleném režimu dehydrogenačním ani disproporcionačním reakcím na kovech (cit.^{5-7,12}). Je vhodné připomenout, že prvním krokem disproporcionačních reakcí aminů na kovech je právě dehydrogenace na nenasycenou sloučeninu aldiminového typu. Za uvedených podmínek rovněž nedochází na povrchu kovu k hydrogenolytickým štěpením vazeb C–C, (a to ani na Ni a Co, známých svými silnými hydrogenolytickými účinky při vyšších teplotách), popř. ke štěpení vazeb C–C bez asistence vodíku. Přesto bylo v minulosti při výzkumu přeměn aminů na heterogenních kovových katalyzátorech pozorováno v některých konkrétních případech, že při prvním styku organické látky s čerstvým katalyzátorem dochází k přechodně zvýšené tvorbě nežádoucích vedlejších produktů majících původ v hydrogenolytických, dehydrogenačních a disproporcionačních reakcích^{6,7,31}. Po krátké době (řádově minuty) se rozsah těchto vedlejších reakcí ustálí na zlomku počáteční hodnoty, případně je nulový. Například při průchodu směsi vodíku a nižších alifatických aminů přes lože čerstvého Pd nebo Ni katalyzátoru při 120 °C byla pozorována v prvních minutách expozice katalyzátoru přítomnost uhlovodíků a produktů disproporcionačních reakcí na výstupu z reaktoru. Po chvíli tyto produkty vymizely a složení na výstupu z reaktoru již dále odpovídalo složení na vstupu³¹. Jiným příkladem byl vsádkový experiment v kapalně fázi. Ekvimolární směs neopentylaminu a diethylaminu v přítomnosti čerstvého Pd katalyzátoru byla zahřívána v autoklávu při teplotě 110 °C a tlaku vodíku 5 MPa a byl zjišťován rozsah disproporcionačních reakcí aminů. Po 6 hodinách se vytvořilo 1,22 hm.% látek majících původ v disproporcionačních reakcích, přičemž ale 81 % z tohoto množství se vytvořilo do 15. minuty od zahájení experimentu⁶.

Nabízí se hypotéza, že výše uvedená pozorování by bylo možné vysvětlit teorií katalýzy překryvnou vrstvou;

konkrétně, přičíst uvedená pozorování rychlému vytváření vrstvy velmi silně adsorbovaných fragmentů molekul reaktantů při prvním styku čerstvého katalyzátoru s proudem aminů či nitrilů. Jak již bylo zmíněno, dle této teorie dochází při prvním styku kovového katalyzátoru s organickými reaktanty ke štěpení vazeb C–N, C–H, N–H i C–C za vzniku silně vázaných fragmentů obecného vzorce C_xH_yN_z k povrchu kovu. Produkty fragmentace s nižší afinitou ke kovovému povrchu (nasycené uhlovodíky, nasycené rekombinované aminy, nitrily) povrch opouštějí do objemové fáze, kde mohou být detegovány GC nebo GC/MS (cit.⁶). V důsledku toho by byla na začátku experimentu pozorována přechodně zvýšená tvorba takových produktů. V nedávné době prošetřovala existenci tohoto jevu ve své bakalářské práci Kovářová³². Za tímto účelem vybrala dva modelové systémy aminů, na nichž byl předmětný jev zkoumán v kapalně fázi za hydrogenačních podmínek (3 MPa H₂, 140 °C) ve vsádkovém uspořádání, přičemž byl sledován vliv typu kovového katalyzátoru (Pd, Pt, Ru, Ni), nosiče katalyzátoru (C, SiO₂, Raneyův kov) a reakční teploty (140 °C vs. 110 °C). Zvolenými systémy byly ekvimolární binární směsi butylamin – dipropylamin a dibutylamin – cyklohexylamin. Vyhodnocována byla celková rychlost tvorby produktů reakcí výchozích aminů mezi nultou a 5. minutou experimentu a celková rychlost tvorby produktů mezi 1. a 4. hodinou. Ovšem ani v jednom reakčním systému nebyla za studovaných podmínek pozorována tvorba hydrogenolytických produktů, tj. butanu, cyklohexanu, nebo aminů s alkyly s nižším počtem uhlíků než mají výchozí aminy; a to ani na začátku experimentu. V reakční směsi vznikaly pouze produkty dehydrogenačních a disproporcionačních reakcí aminů. Ve směsi dibutylaminu a cyklohexylaminu vystavené hydrogenačním podmínkám 140 °C a 3 MPa H₂ v přítomnosti čerstvých (neexponovaných) Pd, Pt a Ru katalyzátorů byla pozorována zvýšená tvorba produktů disproporcionačních reakcí aminů v prvních 5 minutách oproti ustálenému stavu (na Pd 2,9 násobná, na Pt 28 násobná, na Ru 8,6 násobná). U směsi butylaminu a dipropylaminu se nepodařilo zvýšenou tvorbu produktů na počátku experimentu prokázat. Práce Kovářové³² tedy neodpověděla jednoznačně na otázku, zda diskutovaná přechodně zvýšená tvorba vedlejších produktů je obecným jevem charakteristickým pro přeměny aminů na kovových katalyzátorech, nebo se jedná o ojedinělé případy ovlivněné konkrétním uspořádáním experimentu nebo makrokinetickými faktory.

5. Studium mechanismu povrchových reakcí s využitím spektrofotometrických metod

Na základě výše uvedeného považujeme za důležité zmínit jedno úskalí při interpretaci výsledků experimentálních prací (povrchové studie), které s využitím spektrofotometrických metod studují strukturu adsorbovaných molekul organických látek na povrch kovových katalyzátorů, nebo spíše na definovaných povřích monokrystalů kovů. Velmi přínosné a kvalitní práce v této oblasti publikují

autoři z výzkumné skupiny M. Trenaryho^{33–36}. Z pohledu hydrogenací nitrilů jsou zajímavé hlavně studie adsorpce a povrchové chemie aminů a nitrilů na povrchu Pt (111). Autoři potvrdili termální desorpční spektroskopii (TDS) v kontinuálně čerpané UHV-komoře v kombinaci s reflexní adsorpční infračervenou spektroskopií (RAIRS) a rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS) (podpořené teoretickými výpočty), že methylaminy na povrchu Pt postupně dehydrogenují a při teplotách od 70 °C (měřeno ve vakuu 10^{-10} torr) převládají na povrchu aminokarbyny ($M\equiv C-NH_2$), *N*-alkylaminokarbyny ($M\equiv C-NHCH_3$, obr. 1), popř. *N,N*-dialkylaminokarbyny ($M\equiv C-N(CH_3)_2$). V případě adsorpce ethylaminu na Pt (111) dochází k postupné dehydrogenaci za vzniku povrchového aminovinylidenu ($M=C=CHNH_2$, nad 57 °C) a aminoethynylu ($M=C-C(M)(NH_2)$, nad 147 °C), při vyšších teplotách již dochází ke štěpení vazby C–C.

V kontextu výše uvedené teorie katalýzy překryvnou vrstvou je opodstatněné se domnívat, že povrchové komplexy identifikované ve zmíněných povrchových studiích nejsou pravými reakčními meziprodukty, ale elementy překryvné vrstvy primárně adsorbovaných částic. Není proto rozpor mezi prokázanou existencí aminokarbynových komplexů na povrchu Pt a tím, že současné mechanistické modely povrchových reakcí při hydrogenacích nitrilů^{5,6} takové reakční meziprodukty neuvažují, ale přisuzují jim roli jen potenciálních zdrojů nebo „přenašečů“ vodíkových atomů.

6. Závěr

Mezi fundamentální mechanismy heterogenní katalýzy na kovech patří vedle dobře známé dvojice mechanismů typu Langmuir-Hinshelwood a Eley-Rideal také koncept katalýzy překryvnou vrstvou. Podle něj je při hydrogenačně-dehydrogenačních procesech probíhajících na kovovém katalyzátoru pokryt povrch kovu velmi silně chemisorbovanou monovrstvou uhlovodíkových fragmentů a částic, a tato vrstva je aktivní součástí pracujícího katalyzátoru. Koncept předpokládá, že molekula reaktantu může být přeměněna i bez vytvoření chemické vazby s atomem povrchu kovu, tj. že reaktanty jsou adsorbovány až na vrchu překryvné vrstvy, kde může docházet k přenosu atomů. Zvláště vodíkové atomy mohou být reaktantům poskytnuty silně vázanými povrchovými komplexy překryvné vrstvy. U strukturálně citlivých reakcí a reakcí, kde typ kovu ovlivňuje reakční selektivitu (jako je např. hydrogenace nitrilů), je představa reakce na vrchu překryvné vrstvy – bez přímého kontaktu s povrchem kovu – méně pravděpodobná; reakční mechanismus musí být složitější. Pravděpodobná je paralelní chemisorpce silně vázaných fragmentů překryvné vrstvy a slaběji vázaných, skutečných povrchových meziproductů na kovových aktivních centrech, přičemž právě silně vázané fragmenty „adjustují“ aktivní místo do „správných“ katalytických vlastností. Z konceptu katalýzy překryvné vrstvy vyplývá, že ne všechny povrchové komplexy, které jsou identifikovány spektrofotometrickými metodami, musí být nutně pravými meziprodukty reakce –

což pochopitelně komplikuje rozkrytí skutečného mechanismu reakce.

Tato práce byla realizována v rámci Operačního programu Praha – Konkurenceschopnost (CZ.2.16 / 3.1.00 / 24501) a Národního programu udržitelnosti (NPU I LO1613) MSMT-43760/2015).

LITERATURA

1. Somorjai G. A., v knize: *Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis* (Joyner R.W., van Santen R.A., ed., NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, vol. 398), kapitola „Surface science as a basis for understanding heterogeneous catalysis“, str. 3, Kluwer Academic Publ, Dordrecht 1993.
2. Somorjai G. A.: *Surf. Sci.* 299, 849 (1994).
3. Somorjai G. A., Li Y.: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, 2. vyd., J. Wiley, Hoboken, New Jersey 2010.
4. Sachtler W. M. H., Huang Y.: *Appl. Catal. A* 191, 35 (2000).
5. Krupka J., Pašek J.: *Curr. Org. Chem.* 16, 988 (2012).
6. Krupka J., Dražanský J., Hlavačková A.: *React. Kinet. Mech. Cat.* 108, 91 (2013).
7. Petrisko M., Krupka J.: *Res. Chem. Intermed.* 31, 769 (2005).
8. Krupka J., Patera J.: *Appl. Catal. A* 330, 96 (2007).
9. Krupka J.: *Chem. Listy* 104, 709 (2010).
10. Krupka J., Dluhoš L., Mrozek L.: *Chem. Eng. Technol.* 40, 870 (2017).
11. Krupka J.: *Am. J. Chem. Appl.* 4, 26 (2017).
12. Volf J., Pašek J.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 27, 105 (1986).
13. Volf J., Pašek J., Duraj M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38, 1038 (1973).
14. Ponc V., Bond G. C., v knize: *Catalysis by Metals and Alloys*, str. 477. Elsevier, Amsterdam 1996.
15. Somorjai G. A., Blakely D. W.: *Nature* 258, 580 (1975).
16. Kesmodel L. L., Stair P. C., Baetzold R. C., Somorjai G. A.: *Phys. Rev. Lett.* 36, 1316 (1976).
17. Zaera F.: *Langmuir* 12, 88 (1996).
18. Davis S. H., Zaera F., Somorjai G. A.: *J. Catal.* 77, 439 (1982).
19. Busseil M. E., Somorjai G. A.: *J. Catal.* 106, 93 (1987).
20. Cremer P. S., Somorjai G. A.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91, 3671 (1995).
21. Somorjai G. A.: *Adv. Catal.* 26, 1 (1977).
22. Sachtler W. M. H.: *Chem. Ind.* 189, 22 (1985).
23. Huang Y., Sachtler W. M. H.: *J. Phys. Chem. B* 102, 6558 (1998).
24. Huang Y., Sachtler W. M. H.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 A, 527 (2000).
25. Huang Y., Sachtler W. M. H.: *J. Catal.* 190, 69 (2000).
26. Huang Y., Sachtler W. M. H.: *J. Catal.* 184, 247 (1999).

27. Krupka J.: *Habilitační práce*, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2017.
28. Krupka J.: Catalytic aspects of industrial hydrogenations of nitriles, v: *Proceedings of 6th International Conference on Chemical Technology, April 16. - 18. 2018*, Mikulov – Czech Republic (Česká společnost průmyslové chemie, ed.), Praha 2018.
29. Gomez S., Peters J. A., Maschmeyer T.: *Adv. Synth. Catal.* **344**, 1037 (2002).
30. Koubek J., Pašek J., Horyna J.: *Chem. Prum.* **31**, 349 (1981).
31. Ruhswurmová N., Trejbal J.: Hydrogenace nitrilů na kovových katalyzátorech v plynné fázi, *65. Zjazd chemikův, Tatranské Matliare, Slovensko, 09. - 12. září 2013*.
32. Kovářová L.: *Bakalářská práce*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2018.
33. Waluyo I., Krooswyk J. D., Yin J., Ren Y., Trenary M.: *J. Phys. Chem. C* **117**, 4666 (2013).
34. Kang D.-H., Trenary M.: *Surf. Sci.* **519**, 40 (2002).
35. Kang D.-H., Chatterjee B., Herceg E., Trenary M.: *Surf. Sci.* **540**, 23 (2003).
36. Erley W., Xu R., Hemminger J. C.: *Surf. Sci.* **389**, 272 (1997).

J. Krupka and D. Bílková (*Department of Organic Technology, Faculty of Chemical Technology, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic*): **Catalysis by an Overlayer for the Hydrogenation of Nitriles**

The concept of the so-called “overlayer catalysis” belongs, besides the well-known pair of Langmuir-

Hinshelwood and Eley-Rideal mechanisms, to the core mechanisms of heterogeneous catalysis on metals. In this review, the concept is briefly summarized and discussed in the context of experimental research of mechanism and kinetics of nitrile hydrogenations and amine conversions on metal catalysts. According to the concept, the metal surface is covered with a very strongly chemisorbed monolayer of carbonaceous fragments and species in the hydrogenation-dehydrogenation processes occurring on a metal catalyst; and this overlayer is an active part of the working catalyst. The concept assumes that the molecule of a reactant can be converted even without creating a chemical bond with the metal surface atom, i.e., that the reactants are adsorbed on the top of the overlayer where the transfer of atoms can occur. The idea of reactions proceeding on the top of the overlayer – without direct contact with the metal surface – is less likely for structure sensitive reactions and reactions where the type of metal affects reaction selectivity (such as in hydrogenations of nitriles). For them, the reaction mechanism must be more complex. Parallel chemisorption of strongly bound species of the overlayer and less strongly bound true reaction intermediates on metal active sites is likely. Thus the strongly bound species modify the metal active sites and impart them “proper” catalytic properties. It follows from the overlayer catalysis that not all surface species that are identified by spectrophotometric methods in surface studies must necessarily be the true reaction intermediates – which, of course, complicates the elucidation of the real reaction mechanism.

Keywords: catalysis by metals, carbonaceous chemisorbed overlayer, reaction mechanism, hydrogenation, aminocarbyne