

**Ольга БОЛДИРЄВА, Владислав ЛІСНЯК**

**ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ**

**Частина I**

**Навчальний посібник**

**КИЇВ–2023**

УДК 544.47:544.344

Рецензенти:

Неділько С.А. – професор, доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії;

Савченко І.О. – професор, доктор хімічних наук, професор кафедри хімії ВМС

Болдирева О. Ю., Лісняк В. В. Гетерогенний Каталіз Частина І. Навч. посіб. – К: 2023. –48 с.

Рекомендовано до друку Вченою Радою хімічного факультету  
Київського національного університету імені Тараса Шевченка  
( протокол №14 від 9 травня 2023 року )

Ухвалено науково-методичною радою  
Київського національного університету імені Тараса Шевченка  
( протокол № 9-23 від 28 вересня 2023 року )

У навчальному посібнику представлено сучасні погляди на гетерогенний каталіз та наведено його нетрадиційної складові: біфазний, міжфазний та каталізу у надкритичному стані, зроблено історичний огляд та викладено основні наявні на теперішній час теорії каталізу. Посібник також містить базові характеристики каталізаторів, представляє технологічні властивості деяких типів каталізаторів, включаючи розумні каталізатори, знайомить з особливостями технології їх приготування та наводить умови дезактивації та регенерації каталізаторів, а також приклади їх використання у сучасній хімічній промисловості. В посібнику також представлено вимоги сучасних стандартів ІЮПАК до визначення та порівняння активності каталізаторів. Розділи посібника присвячено технології використання каталізу з метою перероблювання органічних сполук та одержання цінних продуктів органічного і нафтохімічного синтезів.

Для студентів спеціальності напрямку 102 “Хімія”.

© Болдирева О. Ю., Лісняк В. В., 2023.

## ЗМІСТ

<b>Вступ</b>	<b>4</b>
<b>1. Основні положення гетерогенного каталізу</b>	<b>5</b>
1.1. Історичне коріння та феноменологія каталізу	5
1.2. Визначення каталізу	6
1.3. Термодинамічні межі застосування каталізаторів	8
1.4. Причини каталітичної дії	9
1.5. Класифікація каталізу та каталізаторів	16
1.6. Стадії гетерогенно-каталітичних реакцій	19
1.7. Основні характеристики каталізаторів	19
1.7.1. Активність.	19
1.7.2. Селективність	22
1.7.3. Стабільність	24
1.7.4. Втрата каталітичної активності	25
<b>2. Теорії гетерогенного каталізу</b>	<b>26</b>
2.1. Теорія об'ємних проміжних сполук	26
2.2. Адсорбційні теорії каталізу	27
2.3. Теорія поверхневих проміжних сполук	28
2.4. Мультиплетна теорія	29
2.5. Теорія активних ансамблів	32
2.6. Електронні теорії каталізу	32
2.7. Ланцюгові теорії каталізу	34
<b>3. Методи одержання каталізаторів</b>	<b>35</b>
3.1. Методи приготування металічних каталізаторів	35
3.2. Методи приготування каталізаторів	37
3.3. Синтез оксидних та змішаних каталізаторів	39
<b>4. Актуальні напрями розвитку каталітичної хімії</b>	<b>41</b>
4.1. Мембранний каталіз	41
4.2. Міжфазний каталіз	44
4.3. Біфазний каталіз	45
4.4. Каталіз у розчинниках в надкритичних станах	47
4.5. Перехід до «розумних» та поліфункціональних каталізаторів	47
<b>Рекомендована література</b>	<b>48</b>

## Вступ

Гетерогенний каталіз реалізується шляхом прискорення швидкості реакції або ініціювання перебігу нетипових або навіть заборонених за енергетикою хімічних реакції за рахунок взаємодії (контакту) реагентів з каталізаторами, які можуть утворювати індивідуальну фазу, відокремлену від реакційного середовища поверхнею розділу; застаріла назва процесу "контактний каталіз". Найчастіше явище каталізу обумовлено циклічними (відтворюваними) проміжними процесами – взаємодією молекул реагуючих речовин із каталізатором. Такі процеси та взаємодія приводять до утворення реакційноздатних проміжних хімічних сполук – каталітичних інтермедіатів, зазначимо, що після завершення циклу взаємодій та утворення кінцевих продуктів прискорюваної реакції каталізатор відновлює свій хімічний склад. Результуюче стехіометричне рівняння хімічних перетворень зазвичай не містить каталізатора. Найбільш поширеними є гетерогенно-каталітичні процеси в яких каталізатор є твердою речовиною, що прискорює реакції між реагентами в газовій або рідкій фазах. В такому випадку каталітичному перетворенню реагентів передують дифузія молекул реагуючих речовин до поверхні каталізатора та їх адсорбція (зазвичай хемосорбція) на поверхні каталізатора, відзначимо, що основні каталітичні перетворення та хемосорбція реагентів, відбуваються на різних або однакових активних центрах каталізатора. Надалі відбувається десорбція продуктів реакції з поверхні каталізатора та дифузія їх молекул у рідку або газову фазу.

Базовими характеристиками каталізаторів у гетерогенному каталізі є каталітична активність, яка кількісно визначається за швидкістю перебігу каталітичної реакції, тобто вираховується з числа перетворень молекул реагентів в одиницю часу віднесено до певної маси або об'єму каталізатора або, надалі, так визначається питома каталітична активність, розглянута як відношення швидкості до одиниці поверхні каталізатора або до одного активного центру, а також селективність процесу (відношення швидкості накопичення цільового продукту до суми швидкостей всіх перетворень вихідного реагенту), що визначає ймовірність того, що перетворення молекул реагентів відбувається в необхідному напрямку. Температура та тиск (концентрація) реагентів є найважливіші параметри, що дозволяють впливати на швидкість процесу. Висока активність практично важливих каталізаторів обумовлена великою концентрацією активних центрів цільових реакцій на їх поверхні. Відзначимо, що у переважній кількості випадків збільшення поверхні каталізаторів, у тому числі за рахунок змін їх мікроструктури, зазвичай посилює каталітичну активність. Впорядкування структурних елементів на рівні нанометрів впливає здебільшого на селективність та стабільність каталітичної дії каталізаторів. Питома поверхня типових промислових гетерогенних каталізаторів становить від декількох десятків до кількох сотень м<sup>2</sup> на 1 г каталізатора.

Природа речовин, здатних до каталітичної дії дуже різноманітна і залежить від типу реакції, що каталізуються, а також умов її проведення, наприклад, від температури. Так, типовими каталізаторами кислотно-основних реакцій є прості та змішані оксиди неперехідних металів, у тому числі наноструктуровані молекулярні сита, різнотипні цеоліти, а також іонообмінні смоли. Як каталізатори окислювально-відновних перетворень широко застосовують дисперговані шляхетні та коштовні метали, зокрема у високодисперсному стані, або такі, що закріплені на носії, а також різнотипні оксиди перехідних металів тощо. У гетерогенному фотокаталізі використовують напівпровідникові оксиди та комплексні оксидні матеріали із напівпровідниковими властивостями. У промисловості каталізатори відносять до середньотоннажних та малотоннажних продуктів. Питома вартість промислових каталізаторів у загальній собівартості виробленої хімічної продукції зазвичай не перевищує 0,1%–2%. Гетерогенно-каталітичні процеси мають важливе практичне значення, оскільки на їх використанні засновано до 90% технологій нафтопереробної, нафтохімічної та хімічних галузей промисловості.

Гетерогенно-каталітичні процеси мають важливе практичне значення, оскільки їх випроваджено у 90% технологій нафтопереробної, нафтохімічної та хімічної галузей промисловості. Гетерогенно-каталітичні процеси застосовують при глибокій переробці нафти, виробництві високооктанового бензину, малосірчистого дизельного і спеціальних видів палива, органічних розчинників, мономерів для одержання пластмас, полімерів, органічних і неорганічних кислот, добрив та засобів захисту рослин, ліків та біологічно активних речовин, деяких харчових продуктів тощо.

Реакції з використанням гетерогенних каталізаторів лежать в основі процесів очищення відхідних, димових та вихлопних газів та газових сумішей від летких органічних сполук, монооксиду карбону, оксидів нітрогену та сірки, сірководню, водню тощо. У промислово розвинених країнах діють закони, що вимагають обов'язкового обладнання автотранспорту, який працює на бензині, каталітичними конвертерами – ефективними нейтралізаторами вихлопних газів. Атомна, воднева і нетрадиційна

енергетика потребують використання гетерогенних каталізаторів, зокрема з метою створення паливних елементів високоефективних електрохімічних генераторів та у процесах електрокаталізу.

## 1. Основні положення гетерогенного каталізу

### 1.1. Історичне коріння та феноменологія каталізу

Вивчення будь-якої науки корисно починати з історії її виникнення. Невідомо, коли вперше було виявлено таке явище, яке зараз отримало імення каталіз. Першою задокументованою датою його відкриття можна вважати 1480 р., коли алхіміки спостерігали перетворення спирту у ефір під дією сірчаної кислоти (купоросного масла), детальний пропис цього каталітичного синтезу з'явився в 1552 р. У XVII столітті німецький хімік Йоганн Йоахім Бехер (1635–1682 рр.), який вперше отримав спирт із картопляної сировини (1669 р.), спостерігав за перетворенням спирту, пропускаючи його через нагріту керамічну трубку. При цьому утворювався «олійний газ», який при барботуванні крізь шар сірчаної кислоти утворював «олію», яка була легша від води та плавала на поверхні сірчаної кислоти. Зараз цей газ називається етиленом, а «масло» відповідає олігомерами етилену. Процес описувався наступним чином: у керамічній трубці спирт під дією «купоросної олії» перетворюється у «олійний газ», що надалі утворює «олію».

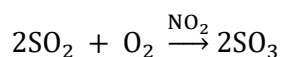
Видатний хімік, член Королівської шведської академії наук, Карл Шеєле (1742–1786 рр.) описав реакцію етерифікації з утворенням «фруктової» есенції з прекрасним яблучним запахом, яку він одержав при пропусканні спирту та оцту через гарячу керамічну трубку, цією «фруктовою» есенцією був етилацетат. Шеєле довів, що органічні кислоти у присутності міцних мінеральних кислот сполучаються зі спиртом, утворюючи ефіри. В подальшому, Шеєле описав розроблені ним способи отримання ефірів у праці «Дослідження та нотатки про ефір» (1782 р.).

Французькі вчені Нікола Клеман (1779–1841 рр.) і Шарль Дезорм (1777–1862 рр.), які вивчали процес отримання мінеральних кислот, вперше описали (із зазначенням певних пропорцій) дивну на ті часи реакцію горіння сірки на повітрі у присутності води та червоного оксиду азоту (NO<sub>2</sub>) з утворенням (в супереч сподіванням вчених) сірчаної кислоти замість сірчистої кислоти.

На початок XIX ст. накопичилися численні записи результатів експериментів, які свідчили на користь наявності широкої групи незвичних реакцій, перебіг яких можливий і відповідає позастехіометричному співвідношенню реагентів. За відсутності певних речовин (наприклад, червоного оксиду азоту в досліджах Клемана і Дезорма) ці реакції не відбуваються, але вони мають місце та швидко перебігають у присутності дуже малих кількостей «особливих» речовин: достатньо однієї частини червоного оксиду азоту на тисячі частин сірки та повітря щоб утворити тисячі частин «купоросного масла».

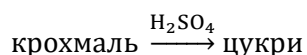
Енс Якоб Берцеліус (1779–1848 рр.) – видатний хімік першої половини XIX ст. запропонував запис хімічних перетворень речовин за допомогою формул, до того реакції між речовинами записували словами. Берцеліус суттєво спростив опис хімічних реакцій, він запровадив у практику символи елементів та широко популяризував запис реакцій за допомогою хімічних формул сполук.

У 1806 р. Клеман і Дезорм опублікували своє знамените дослідження про природу дії оксиду азоту при отриманні сірчаної кислоти камерним способом:

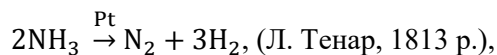


На цій реакції тривалий час базувався єдиний з тоді відомих промислових способів виробництва сірчаної кислоти. Клеман і Дезорм вперше визначили та визнали роль оксидів азоту як сполук, здатних до окиснення киснем повітря та таких, що в подальшому здатні передавати кисень сірчистому газу, окислюючи його.

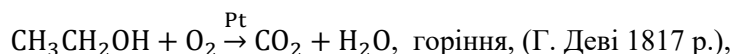
У 1811 р. один з фундаторів вчення про каталіз, німецький хімік Готліб Сигізмунд Костянтин Кірхгоф (1764–1823 рр.) виявив перебіг нової реакції гідролізу крохмалю. Він встановив, що речовиною, яка стимулює утворення солодкого сиропу, який містив глюкозу, а також суміш її ізомерів та димерів, є розбавлена сірчана кислота:



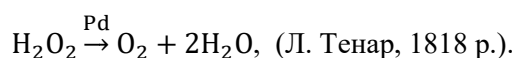
Вищевказані роботи мали важливе значення оскільки ініціювали пошук нових речовин, що здатні стимулювати перетворення хімічних сполук у реакціях із позастехіометричною участю реагентів. Менш ніж за 20 років було знайдено безліч таких реакцій. До великих відкриттів тих років насамперед відносять реакції перетворення складних речовин у простіші, відкриті видатним англійським вченим Гемфрі Деві (1778–1829 рр.) і французьким хіміком Луї Тенаром (1777–1857 рр.). Це розкладання аміаку у присутності металевої черні міді, заліза, срібла або платини:



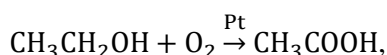
горіння парів спирту на повітрі в присутності платини, що дозволило створити «безполум'яні лампи» Деві:



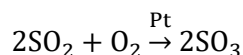
а також бурхливе розкладання перекису водню в присутності ряду порошків металів, зокрема міді, заліза, паладію або платини:



Один з славетних німецьких хіміків, Йоганн Вольфганг Деберейнер (1780–1849 рр.), займаючись дослідженням платинових металів, виявив, що дрібнодисперсна платина (платинова чернь) здатна викликати, сама при цьому не змінюючись, окиснення винного (етилового) спирту, яке приводить до утворення оцтової кислоти (1821 р.):



або здатна підтримувати окиснення сірчистого ангідриду у сірчаний ангідрид (1822 р.):



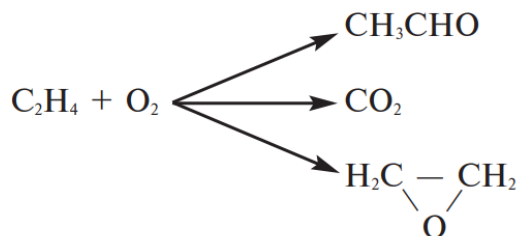
Ці роботи, поряд із дослідженнями англійського вченого Гемфрі Деві, заклали основи каталітичної хімії за участі платини та металів платинової групи. Відкриття Деберейнера, Деві та Кірхгофа спричинили стрімкий розвиток наукових робіт спрямованих на вивчення каталітичних процесів та започаткували напрямок з дослідження особливостей перебігу каталітичних реакцій та вивчення каталітичних явищ загалом, що було зумовлено їх великим практичним і технічним значенням та значним економічним ефектом, який було отримано при перших спробах застосування та залучення каталітичних процесів на виробництві.

## 1.2. Визначення каталізу

Накопичення великої кількості експериментальних даних щодо аномальних реакцій дозволило спробувати розвинути каталітичну теорію та пов'язати каталітичні перетворення у одну особливу групу явищ. Природа каталітичних явищ розглядалася із різних позицій. У 1833 р. Елхард Мітчерліх (1794–1863 рр.), учень Єнса Якоба Берцеліуса, проаналізувавши відомі каталітичні реакції, ввів поняття «контактної реакції». Оскільки переважна більшість (майже 100%) речовин, що стимулюють реакції, були твердими, то передбачалося, що аномальні реакції перебігають при контакті реагуючих речовин з деякими твердими субстанціями (контактами). Але більш живучим виявилось поняття, введене двома роками пізніше самим Берцеліусом (1835 р.). Оскільки переважна більшість реакцій були реакціями розкладання, Берцеліусом було запропоновано слово «каталіз» – від грецького *καταλυσισ* — руйнування (тобто каталізатор – субстанція, що має руйнівну силу). Слово прижилося, як таке, що означає деяке незвичайне явище або феномен. Вважалося, що каталіз – це явище пов'язане із проявом певної каталітичної сили, властивої деяким речовинам. Якщо каталітична сила є, то ця речовина здатна проводити позастехіометричні реакції. З того часу було зроблено декілька визначень каталізу.

Найбільш ємним можна вважати визначення, сформульоване Георгієм Костянтиновичем Боресковим (1962 р.): *«Каталіз, як явище, можна визначити як ініціювання хімічних реакцій або зміна їх швидкості під впливом речовин – каталізаторів, що багаторазово вступають у проміжні хімічні перетворення за участі реагентів та проміжних сполук, останні відновлюють свій склад після кожного каталітичного циклу».*

Перша важлива особливість визначення: тут йдеться про ініціювання перебігу хімічних реакцій, а не лише про їхнє прискорення. У чому відмінність? Як приклад розглянемо три напрямки окиснення етилену:



Один із наведених напрямків – реакція згорання етилену на повітрі, тобто повне окислення з утворенням вуглекислого газу та води. Ця реакція відбувається за відсутності каталізатора при температурі 500–600 °С, але ця реакція також може відбуватися при меншій температурі, при температурі в 100 °С в присутності каталізатора. У цьому випадку каталізатор прискорює реакцію, оскільки вона має місце за нижчої температури. Але існують два інших (альтернативних) напрямки перебігу цієї ж реакції – селективне окиснення етилену у ацетальдегід та селективне окиснення етилену у оксид етилену. Ці продукти двох паралельних реакцій ніколи не утворюються за відсутності каталізатора, хоча їх утворення не є забороненим з огляду на термодинаміку процесу селективного окиснення. Всі три реакції є можливими за термодинамікою та енергетикою взаємодії, вони перебігають з від’ємними енергіями Гіббса, але тільки одна з них перебігає у відсутності каталізатора. Отже, за допомогою каталізатора можна порушити напрямок перебігу хімічних реакцій, або лише прискорити перебіг певної реакції.

Другим важливим моментом, що наявний у визначенні Борескова є присутність проміжної хімічної взаємодії каталізатора з речовинами, які реагують під час каталітичного процесу. Тому каталіз слід розглядати не як суто фізичне явище, а як переважно хімічне явище. Були спроби пояснити прояви каталізу тим, в рамках суто фізичної моделі, що різні речовини конденсуються в порах твердих каталізаторів у значних концентраціях, і саме цей концентраційний фактор і є фактором, який спричиняє прискорення реакції. Однак у переважній більшості випадків явища, що спостерігаються, та сам феномен можна пояснити утворенням хімічних зв’язків реагентів з каталізатором.

Таким чином, каталіз можна вважати циклічним процесом: реагенти зв’язуються з однією формою каталізатора, а продукти вивільняються з іншої форми каталізатора, відновлюючи його початковий стан. Каталітичний цикл можна описати так, як показано на рисунку 1.1.

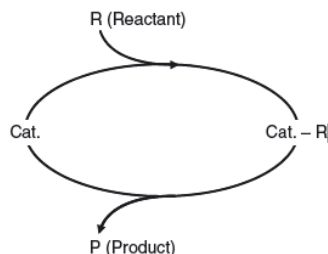


Рис. 1.1. Каталітичний цикл. R – реагент (реактант), P – продукт, Cat – каталізатор.

Необхідно відзначити ще два положення у визначенні каталізу за Боресковим:

1) Каталізатор не витрачається у процесі реакції – ця властивість відрізняє каталізатор від органічної сполуки – ініціатора. Ініціатор втрачається під час реакції вже на перших її стадіях, при цьому ініціатор вносить вільну енергію свого перетворення до загальної енергетики хімічної системи,

ініціюючи ланцюг хімічних перетворень, тоді як каталізатор не вносить вільну енергію свого перетворення у загальну енергетику реагуючої системи;

2) Каталізатор може змінюватися в ході реакції, але зміна вільної енергії при зміні каталізатора не є його внеском до вільної енергії реакції, а ті зміни, які відбуваються з каталізатором – це наслідок побічних процесів, які не пов'язані із каталітичною дією.

Звідси можна зробити висновок, що малою кількістю каталізатора можна перетворити величезні кількості речовини у корисні продукти. Зазначимо, що співвідношення кількості перетвореної речовини до кількості використаного каталізатора, інакше кажучи – фактор використання каталізатора, може досягати мільйонів у відомих нині прикладах каталітичних реакцій.

### 1.3. Термодинамічні межі застосування каталізаторів

Сучасна версія терміну "каталіз" дозволяє визначити видимі термодинамічні межі реалізації каталізу, як явища. Відповідно до другого закону термодинаміки, представленого у формі  $dG \leq 0$  при  $T$  і  $P = const$  або  $dF \leq 0$  при  $T$  і  $V = const$  (відповідно, за відсутності корисної роботи, в т.ч. роботи електричних сил, поверхневого натягу та інш., коли  $\delta A' = 0$ ) самочинні хімічні перетворення дозволені з огляду на термодинаміку тільки за умови зменшення вільної енергії, а саме потенціалу Гіббса  $G$  при постійних значеннях  $P$  і  $T$ , або потенціалу Гельмгольца  $F$  при постійних значеннях  $V$  і  $T$ .

При цьому вирази  $dG = 0$  (при  $T$  і  $P = const$ ) і  $dF = 0$  (при  $T$  і  $V = const$ ) є характеристикою рівноважного стану системи. Це наочно ілюструє аналіз ізотерми Вант-Гоффа одного перебігу хімічної реакції поблизу хімічної рівноваги. Коли в умовах реального хімічного процесу, де беруть участь десятки або сотні тисяч моль речовин, і хімічній рівновазі передують лише один перебіг, що відповідає взаємодії вихідних речовин у кількості стехіометричних коефіцієнтів, можна прийняти наступні умови:  $T = const$  і  $P = const$  при цьому  $\Delta G_T = 0$ , тоді

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a, \quad (1.1)$$

де  $K_a$  – термодинамічна константа рівноваги.

У свою чергу  $\Delta G_T^0$  характеризує зміну вільної енергії Гіббса хімічної реакції, що перебігає до кінця і яку можна обчислити на підставі довідникових даних з термодинамічних таблиць.

Таким чином, термодинаміка визначає лише можливість протікання хімічного процесу та рівноважний склад після завершення процесу. Реальна зміна складу хімічної системи залежить від кінетики процесу. Ця залежність обумовлена тим, що хімічні перетворення речовин супроводжуються подоланням потенційного бар'єру, який чисельно дорівнює енергії активації елементарного хімічного акта. Фактично, активаційний бар'єр є основною перешкодою, яка виникає на шляху хімічного перетворення вихідних речовин на продукти при результативних зіткненнях.

Оскільки участь каталізаторів у процесах перетворення вихідних речовин на продукти пов'язано з зміною вільної енергії термодинамічної системи, то каталізатори, які неспроможні ініціювати процеси, заборонені за термодинамікою. Наприклад, реакція розкладання води на водень і кисень в закритій системі при кімнатній температурі є забороненою за термодинамікою, тому ніякий наявний каталізатор не здатний збудити перебіг реакції в цих умовах.

За участі каталізатора не можна впливати на характер рівноважного стану системи, яка приймає участь у хімічному процесі.

Отже, можна підсумувати:

1. У присутності каталізаторів неспроможні перебігати хімічні реакції, заборонені за термодинамікою;
2. Каталізатори не можуть змінювати хімічну рівновагу;
3. У присутності каталізаторів може збільшуватися швидкість прямої, і зворотної реакції, тобто, може збільшуватися швидкість досягнення хімічної рівноваги.

З огляду на вищевказане, доцільно запропонувати наступне визначення каталізатора: *каталізатор* – це речовина (індивідуальна хімічна сполука або їх суміш), присутність якої в суміші реагентів приводить до порушення або суттєвого прискорення термодинамічно дозволеної хімічної реакції між реагентами, під час перебігу якої ця речовина не витрачається. Каталітичний ефект обумовлюється специфічною хімічною властивістю речовини-каталізатора, що полягає в його здатності вступати в хімічну взаємодію з реагентами з утворенням проміжних сполук, які перетворюються на продукти реакції з регенерацією каталізатора вихідного складу.



#### 1.4. Причини каталітичної дії

Проаналізуємо найбільш ймовірні причини каталітичного прискорення шляхом порівняння механізму хімічних реакцій за відсутності та у присутності каталізатора. Зупинимося на загальних особливостях перебігу таких реакцій. Розглянемо реакцію в газовій фазі між насиченими двоатомними молекулами наступного типу



У відсутності каталізатора реакція може перебігати за молекулярним або ланцюговим механізмом. При молекулярному механізмі хімічне перетворення відбувається в результаті безпосередньо реакції між вихідними молекулами  $A_2$  та  $B_2$ . Задовільну картину перебігу елементарного хімічного акту надає теорія активованого комплексу, запропонована та апробована з метою пояснення перебігу гомогенних процесів. Відповідно до цієї теорії молекули  $A_2$  і  $B_2$ , які володіють необхідним запасом енергії, зближуються до дотику і утворюють деякий перехідний стан, активований комплекс  $A_2B_2^*$ , в якому одна молекула інтегрується в іншу, а зв'язки, що рвуться в молекулах  $A-A$  і  $B-B$  приводять до взаємного орієнтування атомів. Такий комплекс повинен мати не тільки певний запас надлишкової енергії, необхідної щоб активувати міцні насичені хімічні зв'язки, але й мати необхідну геометричну будову, сприятливу щодо перегрупування атомів у молекули (кінцевих) продуктів реакції. Якщо утворюється активований комплекс, він неминуче (з плином часу) перетворюється на продукти реакції.

За допомогою квантовохімічних розрахункових методів можна обчислити енергію системи, що реагує, при різних міжатомних відстанях і побудувати відповідну поверхню потенційної енергії. Розгляд цієї поверхні показує, що система атомів, яка реагує, переходить з початкового стану в кінцевий, рухаючись вздовж так званої реакційної координати, якій відповідає шлях, близький до найбільш вигідного з точки зору загальної енергетики системи. Відповідний перетин поверхні потенційної енергії схематично зображено на рис. 1.2. Система на цьому шляху проходить крізь стан, енергетична конфігурація якого відповідає вершині потенційного бар'єру; відзначимо, що ця конфігурація є нічим іншим, як конфігурацією активованого комплексу, якому відповідає перехідний стан. Розрахунки вказують, що геометричну будову активованого комплексу реакцій типу (I.1) можна представити у вигляді трапеції. В такій конфігурації зв'язки  $A-A$ ,  $B-B$  і  $A-B$  послаблені, а міжатомні відстані більші, аніж у молекулах вихідних речовин та продукту реакції. По мірі наближення молекули  $A_2$  до молекули  $B_2$  енергія системи спочатку зростає (див. рис. 1.2) внаслідок збільшення відштовхування між електронними хмарами частинок, що реагують; однак, після досягнення певної виграшної конфігурації, що відповідає активованому комплексу  $A_2B_2^*$ , енергія системи знижується, оскільки починає переважати вклад, який надає вигреш за енергією, обумовлений утворенням нових зв'язків ( $A-B$ ), більш міцних, порівняно з вихідними наявними. Відстань  $A-B$  поволі наближається до рівноважної відстані, яка притаманна стійкій молекулі  $AB$ .

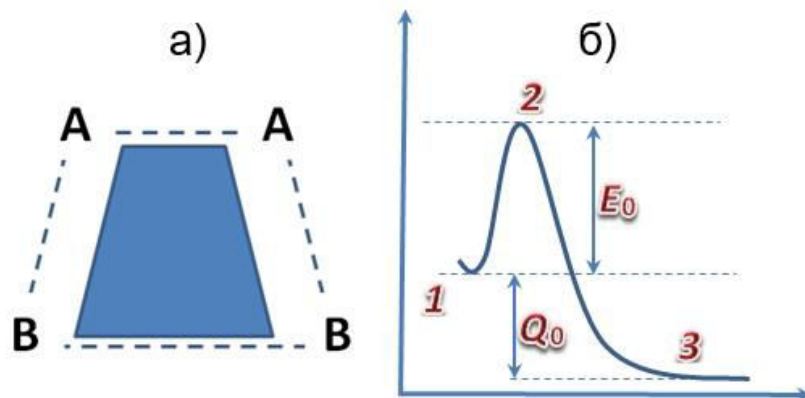


Рис. 1.2 (а) Геометрична будова активованого комплексу та (б) енергетична діаграма реакції (I.1): 1 – початковий стан ( $A_2$ ,  $B_2$ ); 2 – активований комплекс ( $A_2B_2^*$ ); 3 – кінцевий стан ( $AB$ ,  $AB$ ).

Різниця нульових енергій  $E_0$  активованого комплексу і вихідних частинок є енергія активації за  $0^\circ$  К. Таким чином, щоб відбулася термодинамічно можлива реакція (I.1), необхідно подолати

активаційний бар'єр  $E_0$ , що виникає внаслідок електронного відштовхування під час наближення реагуючих молекул одна до одної. Усі інші шляхи реакції, крім описаного вище, пов'язані з витратою більшої енергії активації і тому значно менш вигідні.

Наявність активаційного бар'єра є найзагальнішою (хоча й не єдиною) причиною того, що хімічні перетворення відбуваються з кінцевою швидкістю, значно меншою, ніж це відповідало б числу зіткнень частинок, що реагують, за одиницю часу.

В основі теорії активованого комплексу лежить припущення про те, що статистично рівноважний максвелл-больцманівський розподіл молекул за енергетичними станами під час хімічної реакції не порушується завдяки тому, що хімічне перетворення зазвичай відбувається значно повільніше, ніж перерозподіл енергії (кількість міжмолекулярних зіткнень, внаслідок яких здійснюється перерозподіл енергії після кожного акту реакції, значно перевищує число актів реакції). Це дає змогу застосувати для розрахунку швидкостей реакцій методи статистичної механіки.

Згідно з розглянутою теорією активованого комплексу, швидкість елементарної гомогенної реакції (I.1) визначається таким чином:

$$r = \alpha \frac{kT}{h} \frac{f^*}{f} e^{-\frac{E_0}{RT}} C_{A_2} C_{B_2}, \quad (1.2)$$

якщо припускаємо, що система ідеальна, де  $r$  – швидкість;  $C_A$  та  $C_B$  – концентрації реагентів;  $k$  – постійна Больцмана;  $h$  – постійна Планка;  $R$  – газова постійна;  $T$  – абсолютна температура;  $f$  – добуток статистичних сум початкових молекул, обчислених для одиниці об'єму;  $f^*$  – статистична сума активованого комплексу (для одиниці об'єму), яка не містить множника, що відповідає реакційній координаті;  $\alpha$  – трансмісійний коефіцієнт або коефіцієнт проходження, що показує ймовірність того, що на поверхні відбудеться бажане упорядкування атомів – конфігурації, яка відповідає активованому комплексу. У випадку адіабатичних реакцій, тобто, коли під час руху системи атомів реагентів уздовж координати реакції в кожен момент часу і за кожного нового взаємного положення ядер досягається рівноважний розподіл електронів, у цьому випадку величина  $\alpha$  близька до одиниці. У випадку неадіабатичних процесів значення  $\alpha$  складає дуже малу частку від одиниці. Рівняння (1.2) слід переписати в рамках термодинаміки методу активованого комплексу, а вираз  $\frac{f^*}{f} e^{-\frac{E_0}{RT}}$  можна розглядати як константу рівноваги між активованим і вихідним станами:



$$\text{тобто} \quad \frac{f^*}{f} e^{-\frac{E_0}{RT}} = K^* \quad (1.3)$$

Активований комплекс зазвичай розглядають як частинку, подібну до звичайних молекул у тому сенсі, що залежність поступальної, обертальної та коливальної енергії активованого комплексу від так званих нормальних координат в двох станах підпорядковується одним і тим самим законам. Однак внаслідок короткочасності існування перехідного стану періодичні коливання і обертання (в ньому) не встигають відбутися. На відміну від звичайних стабільних молекул, кількість коливальних ступенів свободи активованого комплексу менша на одиницю – відсутній коливальний рух вздовж реакційної координати (як зазначалося, статистична сума  $f^*$  не включає відповідного множника).

Параметр  $K^*$  з рівняння (1.3) безпосередньо пов'язаний зі стандартними значеннями вільної енергії активації  $\Delta G^*$ , ентальпії активації  $\Delta H^*$  та ентропії активації  $\Delta S^*$ , тобто зі стандартними змінами відповідних термодинамічних величин, що характеризують рівновагу:

$$-RT \ln K^* = \Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*. \quad (1.4)$$

Тому вираз (1.2) буде мати вигляд

$$r = \alpha \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} e^{-\frac{\Delta S^*}{R}} C_{A_2} C_{B_2}, \quad (1.5)$$

таким чином, швидкість реакції, що перебігає за механізмом, який ми розглядаємо, за даних концентрацій і температури, визначається вільною енергією активації  $\Delta G^*$  або сукупністю

енергетичного ( $\Delta G^*$ ) та ентропійного ( $\Delta S^*$ ) чинників. Добуток множників, що стоять перед  $C_{A_2} C_{B_2}$  у рівнянні швидкості реакції, дорівнює константі швидкості реакції  $k$ :

$$k = \alpha \frac{kT}{h} \frac{f^*}{f} e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (1.6)$$

$$k = \alpha \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} = \alpha \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}. \quad (1.7)$$

З іншого боку, досвід показує, що температурна залежність константи швидкості різних реакцій задовільно передається рівнянням Ареніуса

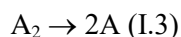
$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.8)$$

де  $k_0$  – передекспоненціальний множник, який у першому наближенні не залежить від температури;  $E$  – експериментальна теплота активації, що дорівнює різниці середньої енергії молекул в активному, готовому для реакції стані та середній енергії вихідних молекул за температури дослідження. На відміну від енергії активації  $E_0$ , яка характеризує окремих елементарний акт хімічної реакції та відноситься до  $0^\circ \text{K}$ , ентальпія  $\Delta H^*$  і теплота активації  $E$  є величинами термодинамічними, статистичними. Однак кількісна відмінність між величинами  $E_0$ ,  $\Delta H^*$  і  $E$  невелика. Для розглянутої бімолекулярної газової реакції вона зазвичай не перевищує 2 ккал/моль (за  $500^\circ \text{K}$ ).

Активований комплекс ендотермічний – він завжди утворюється з витратою енергії (що дорівнює енергії активації). Що менша ця витрата (і, отже, що нижче значення вільної енергії активації ( $\Delta G^*$ ), то вища швидкість реакції. Принципово інший шлях протікання хімічного процесу полягає в тому, що енергія, яка виділяється в результаті реакції (I.1), не розсіюється в реакційному просторі, а акумулюється в молекулах продукту і потім використовується для здійснення нового хімічного перетворення, для продовження реакції. За такого механізму кожен наступний акт реакції тісно пов'язаний з тим, що йому передувало, і тому цей механізм називається ланцюговим. Тут можливі два варіанти. Перший полягає в тому, що молекули продукту акумулюють енергію, яка звільнилася в результаті реакції, і перебувають у збудженому стані. Ця надлишкова енергія передається новій порції вихідних молекул під час зіткнення з ними та використовується для їхньої активації та подолання активаційного бар'єра. Такий ланцюг називається енергетичним. Експеримент показує, що роль енергетичних ланцюгів у механізмі газових реакцій незначна, хоча в окремих випадках її треба враховувати. Суттєвою особливістю цього шляху реакції є порушення рівноважного розподілу молекул за енергіями.

Найімовірніша можливість передбачає акумулювання енергії хімічної реакції завдяки утворенню реакційноздатних частинок – атомів і радикалів, які й спричиняють продовження реакції (матеріальні ланцюги). Реакції за участю атомів і радикалів, що володіють неспареними електронами, зазвичай характеризуються невисоким активаційним бар'єром і протікають з великою швидкістю – вищою, ніж реакції насичених молекул.

Атоми або радикали (активні центри ланцюга) можуть спочатку виникнути в реакційному просторі в результаті дисоціації вихідних молекул або бімолекулярної реакції між ними. Цей початковий етап ланцюгової реакції називається зародженням ланцюга. Наприклад, під час дисоціації молекул  $A_2$  виникають атоми  $A$ :



Взаємодія атомів  $A$  з молекулами  $B_2$  приводить до появи атомів  $B$ , які далі реагують з  $A_2$ , утворюючи  $A$ :



і надалі продовження ланцюга. У результаті рекомбінації атомів  $A$  і  $B$  на стінках посудини  $M$  ( $2A \rightarrow A_2$ ,  $2B \rightarrow B_2$ ,  $A + B \rightarrow AB$ ) відбувається обрив ланцюга.

Участь третього тіла (стінок посудини) необхідна для відводу енергії, яка виділяється під час рекомбінації, і запобігання тим самим миттєвому розпаду молекул, що утворюються, на атоми. У розглянутій схемі механізму кожен атом А (або В), реагуючи з насиченою молекулою в процесах продовження ланцюга, в кожній елементарній стадії породжує одну активну частинку і, отже, дає початок одній ланці ланцюга. Частинка, що виникла, вступає в черговий елементарний акт, у результаті якого знову виникає тільки один активний центр (нерозгалужені або лінійні ланцюги). Такий механізм реалізується, зокрема, в реакції синтезу хлористого водню з елементарного хлору та водню. Якщо в елементарній реакції продовження ланцюга один вихідний атом або радикал породжує більш ніж одну активну частинку, то виникає розгалужений ланцюг. За таким розгалужений ланцюговим механізмом перебігає, наприклад, окислення водню.

Висока швидкість ланцюгових реакцій (як нерозгалужених, так і розгалужених) забезпечується тим, що атоми й радикали, які беруть участь у розвитку ланцюгів, накопичуються в системі в надрівноважних кількостях. Так, для процесу окиснення водню методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) було показано, що концентрація Н-атомів під час ланцюгової реакції досягає 10–15%, що значно перевищує максимально можливу рівноважну концентрацію цих частинок. Методом ЕПР було виявлено також значні, надрівноважні концентрації атомарного кисню і гідроксильних радикалів у зоні реакції.

Найважчими етапами сумарного процесу є стадії зародження ланцюгів, що являють собою реакції насичених молекул. Такі процеси вимагають зазвичай високої енергії активації та підвищених температур. Зокрема, гомогенне окислення водню протікає за температур вище 400 °С.

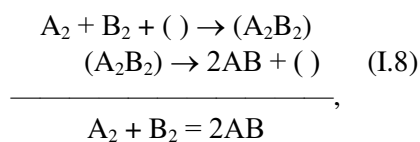
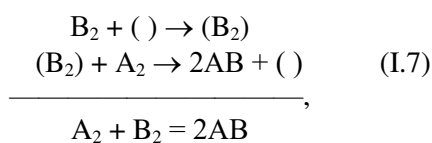
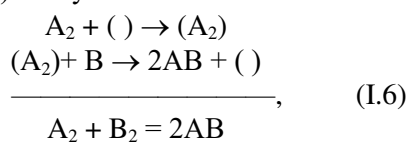
Зазвичай дія активних гетерогенних каталізаторів газових реакцій особливо ефективна за відносно низьких температур, тож доцільно зіставляти передбачуваний механізм гетерогенно-каталітичного процесу з молекулярним механізмом відповідної некаталітичної реакції.

Теорія активованого комплексу може бути застосовна також до поверхневих реакцій – до процесів адсорбції, десорбції та гетерогенного каталізу. Тому під час розгляду причин каталітичного прискорення можна скористатися уявленнями цієї ж теорії, отже, виходити з припущення про збереження максвелл-болцманівського рівноважного розподілу енергії, під час перебігу як некаталітичної, так і каталітичної реакцій. Очевидно, новий реакційний шлях, що відкривається у випадку перебігу реакції в присутності каталізатора, матиме перевагу перед некаталітичним лише в тому разі, якщо вільна енергія активації каталітичної реакції буде нижчою, аніж така некаталітичної реакції.

Можливі два типи каталітичних механізмів. Перший з них передбачає таку взаємодію в системі, за якої реакція протікає через декілька елементарних стадій, які включають утворення і руйнування проміжних хімічних сполук реагентів з каталізатором. Такий механізм називається стадійним. У найпростішому випадку реакційний цикл складається з двох стадій і містить одну проміжну сполуку – на першій стадії вона виникає, на другій – руйнується, в результаті чого утворюються кінцеві продукти реакції та регенерується каталізатор (проста схема, яка складається з двох стадій).

Якщо процес відбувається в присутності гетерогенного каталізатора, то проміжні сполуки являють собою частинки, які адсорбуються на поверхні твердого тіла.

Можна уявити три варіанти простої двостадійної схеми гетерогенно-каталітичної реакції (I.2) (порожні дужки тут і надалі позначають вільний активний центр на поверхні каталізатора, символи речовин у дужках – адсорбовані частинки) наступним чином:



Згідно з цими схемами, поверхневі проміжні сполуки утворюються під час взаємодії каталізатора або з одним із реагентів (I.6), (I.7), або з обома реагентами (I.8).

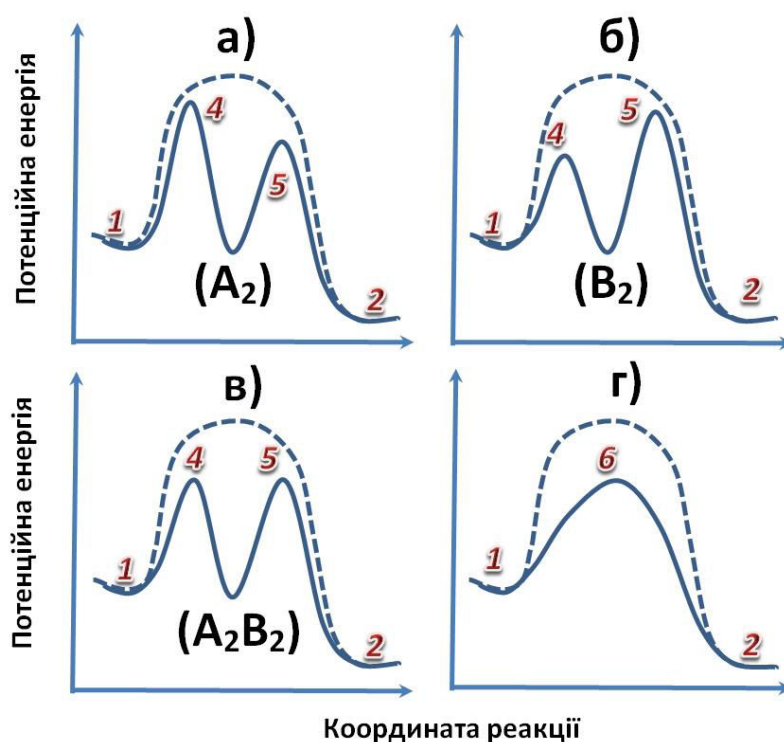
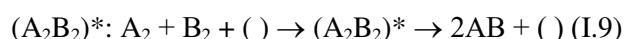


Рис. 1.3. (а-г) Енергетична діаграма реакції (I.2) у відсутності (-----) та за присутності (—) каталізатора: 1 – вихідний стан ( $A_2$ ,  $B_2$ ), 2 – кінцевий стан ( $AB$ ,  $AB$ ); 3 – перехідний стан некаталітичного процесу ( $A_2B_2$ )\*; 4, 5 – перехідні стани проміжних стадій каталітичної реакції; 6 – перехідний стан каталітичної реакції, яка перебігає за деформаційним механізмом.

Шлях некаталітичної реакції (I.2) (пунктирна крива), а також шлях відповідного гетерогенно-каталітичного процесу (суцільні криві) схематично зображено на рис. 1.3 (а-в). Кожній проміжній сполуці відповідає певний мінімум на кривій потенційної енергії, кожна стадія має свій активований комплекс, що включає каталізатор. Зовсім інший тип механізму передбачає участь каталізатора тільки в утворенні активованого комплексу



Під час потрапляння вихідних молекул  $A_2$  і  $B_2$  на поверхню каталізатора останній вступає з ними в хімічну взаємодію, однак при цьому відбувається розпушування і деформація зв'язків у молекулах, які реагують, що полегшує утворення нових хімічних зв'язків у молекулах продуктів реакції. Стіжкі хімічні зв'язки з каталізатором, які відповідають проміжним сполукам, не встигають виникнути, і перехід з їхнього початкового стану в кінцевий відбувається впродовж однієї стадії. Такий механізм називають деформаційним або одно стадійним механізмом, а також механізмом прямого каталізу. Енергетична діаграма, яка зображує цей механізм (рис. 1.3а), не містить якихось інших мінімумів на кривій потенційної енергії, окрім тих, що відповідають вихідним речовинам і продуктам реакції.

Тривалий час стадійний і деформаційний механізми різко протиставляли один одному. Зокрема, висловлювалася думка, що тільки деформаційний механізм враховує специфіку каталізу і відображає якісну відмінність його від інших (некаталітичних) хімічних процесів. Згідно з цією точкою зору, каталіз не можна зводити до суми простіших хімічних реакцій (стадій), як це робиться в теорії проміжних сполук. Однак стадійний механізм не суперечить сучасному визначенню поняття «каталіз», і на основі цього механізму можна пояснити всі відомі специфічні особливості цього явища. Зазначимо, що досягнуті до теперішнього часу успіхи в розв'язанні вузлових проблем каталізу – у пізнанні конкретних механізмів каталітичних реакцій, розвитку теорії їх кінетики і розв'язанні проблеми наукового передбачення каталітичної дії – пов'язані зі стадійними схемами, а також з концепцією проміжних сполук.

Навряд чи має сенс протиставляти концепції стадійного та деформаційного механізмів каталізу. Найімовірніше, йдеться про різні форми проміжної хімічної взаємодії в каталізі, реалізація яких залежить від конкретних властивостей системи хімічна реакція–каталізатор і від умов проведення каталітичного процесу.

Порівняння швидкості каталітичної і некаталітичної реакцій (1.1) простіше здійснити у випадку деформаційного механізму каталізу. В рамках деформаційного механізму рівняння швидкості каталітичного процесу має вигляд

$$r_{\text{кат}} = \alpha \frac{kT}{h} GLe^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} e^{-\frac{\Delta S^*}{R}} C_{A_2} C_{B_2}. \quad (1.9)$$

де  $L$  – число елементарних майданчиків на одиниці поверхні каталізатора (де  $1 \text{ см}^2 L \cong 10^{15}$ );  $G$  – число можливих положень активованого комплексу, коли один із займаних ним майданчиків закріплений (середнє значення  $G = 4$ , так що  $GL \cong 4 \times 10^{15}$ ).

Швидкість реакції визначимо в молек/( $\text{см}^2 \times \text{с}$ ), а концентрації визначимо в молек/ $\text{см}^3$ . У рівнянні (1.9) уніфікуємо швидкості каталітичної та некаталітичної реакцій, тобто візьмемо такі самі одиниці виміру концентрації при визначенні швидкості некаталітичної реакції, представимо  $r$  в молек/ $\text{см}^3 \times \text{с}$ . Для співставлення значень  $r_{\text{кат}}$  та  $r$  необхідно першу з цих величин помножити на відношення величини поверхні каталізатора ( $S, \text{см}^2$ ) до об'єму реакційної посудини ( $V, \text{см}^3$ ), тобто на величину  $S/V$ . Тоді

$$\frac{r_{\text{кат}}}{r} = \frac{\alpha_{\text{кат}}}{\alpha} \alpha \frac{kT}{h} GLe^{-\frac{\Delta H_{\text{кат}}^* - \Delta H^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{\text{кат}}^* - \Delta S^*}{R}} \left(\frac{S}{V}\right) \quad (1.10)$$

Зазвичай у каталітичних процесах, як і в некаталітичних процесах, трансмісійний коефіцієнт близький до одиниці, так що  $\alpha/\alpha_{\text{кат}} \cong 1$ . Спочатку прийемо також співвідношення  $\alpha/\alpha_{\text{кат}}$  рівним одиниці (це означає, наприклад, що за об'єму реакційної посудини, який дорівнює  $100 \text{ см}^3$ , поверхня каталізатора становить  $100 \text{ см}^2$ , це близько до умов проведення каталітичної реакції на гладких металічних поверхнях або на нанесених каталізаторах з низькою концентрацією нанесеного активного компоненту). Тоді вираз (1.10) можна переписати у вигляді

$$\frac{r_{\text{кат}}}{r} \approx GLe^{\frac{\Delta S_{\text{кат}}^* - \Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H_{\text{кат}}^* - \Delta H^*}{RT}} = GLe^{\frac{\Delta S_{\text{кат}}^* - \Delta S^*}{R}} e^{-\frac{E_{\text{кат}} - E}{RT}}, \quad (1.11)$$

де  $E - E_{\text{кат}}$  – різниця ареніусівських теплот активації. Розрахунок показує, що каталітичному процесу відповідає значно нижча ентропія активації порівняно з некаталітичною реакцією. В останньому випадку величина  $\Delta S^*$  дорівнює різниці між ентропією газоподібного активованого комплексу  $A_2B_2$  і сумою значень ентропії газоподібних вихідних молекул (у стандартному стані, який позначимо верхнім індексом «0»):

$$\Delta S^* = \Delta S^0(A_2B_2)^* - \Delta S^0(A_2) - \Delta S^0(B_2). \quad (1.12)$$

Для каталітичного процесу

$$\Delta S_{\text{кат}}^* = \Delta S^0(A_2B_2)^* - \Delta S_{\text{кат}}^0 - \Delta S^0(A_2) - \Delta S^0(B_2), \quad (1.13)$$

де  $\Delta S^0(A_2B_2)^*$  – ентропія активованого комплексу, що включає каталізатор;  $\Delta S_{\text{кат}}^0$  – ентропія каталізатора. Якщо активований комплекс локалізовано на поверхні, він має лише коливальні ступені свободи з досить високою частотою, тоді величина  $\Delta S^0(A_2B_2)^*$  за звичайних температур близька до величини ентропії твердого каталізатора-кристала, який також має тільки коливальну ентропію. Тому різниця  $\Delta S^0(A_2B_2)^* - \Delta S_{\text{кат}}^0$  у рівнянні (1.13) близька до нуля, а різниця ентропії активації, що нас цікавить,  $\Delta S_{\text{кат}}^* - \Delta S^* \sim -\Delta S^0(A_2B_2)^*$ . Ентропія активованого комплексу  $A_2B_2$  велика – вона відповідає ентропії звичайних газових молекул. Якщо середнє значення  $\Delta S^0(A_2B_2)^*$  прийняти рівним  $140 \text{ а. о.}$  (у стандартному стані  $C = 1 \text{ молекул/см}^3$ ,  $T = 500 \text{ K}$ ), то

$$GLe^{-\frac{\Delta S_{\text{кат}}^* - \Delta S^*}{R}} \cong 10^{-15} \quad (1.14)$$

Це означає, що якби теплоти активації каталітичної і некаталітичної реакцій, які перебігають за механізмом, який ми розглядаємо, були рівними, то каталітичний процес внаслідок невігідного ентропійного чинника протікав би набагато повільніше. Щоб компенсувати несприятливий вплив величини  $\Delta S_{\text{кат}}^*$ , теплота активації каталітичної реакції має бути істотно нижчою, ніж теплота активації некаталітичної реакції. Рівність швидкостей (тобто  $\frac{r_{\text{кат}}}{r} = 1$ ) забезпечується за умови, якщо  $e^{-\frac{E_{\text{кат}}-E}{RT}} \cong 10^{15}$ , що відповідає  $E - E_{\text{кат}} = 34,5$  ккал/моль (за  $T = 500^\circ \text{K}$ ). Якщо різниця  $E - E_{\text{кат}}$  більша за цю величину всього на кілька ккал/моль, то внаслідок істотної залежності швидкості від теплоти активації каталітичний ефект виявляється значним – значення  $\frac{r_{\text{кат}}}{r}$  різко збільшується.

Посиленню ефекту прискорення швидкості реакції сприяє також збільшення відношення  $S/V$ , яке може досягати значення  $10^3 - 10^4$ . Відношення  $\frac{r_{\text{кат}}}{r}$  зростає також при збільшенні ентропії активованого комплексу  $-\Delta S^0(A_2B_2)^*$ . Останнє може досягатися завдяки високій поверхневій рухливості активованого комплексу та можливості і наявності в ньому обертального руху. Такі випадки дійсно спостерігаються якщо, наприклад, величина  $-\Delta S^0(A_2B_2)^*$  становить 35 ентропійних одиниць ((1 е. о. = 1 кал/град = 4,1 Дж/К, або  $1,38 \times 10^{-23}$  Дж/К),  $a = 10^3$ , то відношення  $r_{\text{кат}}/r$  стає таким, що дорівнює вже при  $E - E_{\text{кат}} \sim 10$  ккал/моль.

Відомо, що під час протікання каталітичної реакції за одним зі стадійних механізмів (типу (I.6) – (I.8)) ентропійний множник у рівнянні з якого проводиться визначення  $r_{\text{кат}}$  або зменшується, або залишається приблизно таким самим, якщо порівнювати його з ентропійним множником швидкості реакції за відсутності каталізатора, тож і в цьому разі швидкість каталітичної реакції буде суттєво вищою за некаталітичну, якщо різниця  $E - E_{\text{кат}}$  є достатньо великою.

Таким чином, за різних варіантів механізму ефект прискорення досягається за умови, що в присутності каталізатора теплота активації реакції знижується – проміжна хімічна взаємодія реагентів з каталізатором відкриває для реакції такий шлях, за якого енергетичний бар'єр зменшується порівняно з каталітичним шляхом. Саме цей чинник зумовлює зниження вільної енергії активації процесу і збільшення його швидкості. Наявні експериментальні дані про теплоти активації підтверджують цей висновок.

Необхідно зазначити, що для багатьох типів каталітичних реакцій винятково важливу і, можливо, вирішальну роль має відігравати ентропійний чинник. Зокрема, процес стереоспецифічної полімеризації  $n$  молекул мономера  $R$  з утворенням стереорегулярного полімеру  $R_n$  за відсутності каталізатора не відбувається не лише тому, що енергія активації взаємодії частинок  $R$  є великою, а й здебільшого в результаті того, що утворення складної регулярної структури  $R_n$  потребує складного впорядкованого перехідного стану. Імовірність досягнення такої орієнтації при зіткненні газових молекул мізерно мала, що відповідає дуже низькій ентропії активації некаталітичного процесу. У присутності каталізатора молекули мономера орієнтуються на поверхні як на своє подібній матриці і процес стереоспецифічної полімеризації стає можливим.

Проведений розгляд ґрунтується на уявленні про збереження рівноважного розподілу енергії в ході каталітичної реакції. На противагу цьому відомі спроби пов'язати причину каталітичного прискорення з тим, що в присутності каталізатора легко протікає ланцюговий процес.

Загальновідомо, що тверді каталізатори та ферменти здатні акумулювати енергію хімічної реакції та передавати її наступним молекулам, що реагують. Здатність каталізатора до акумуляції енергії тим вища, чим складніший каталізатор, чим більшою кількістю ступенів свободи руху він володіє («ефект агравації»). Такі погляди по суті аналогічні уявленням про енергетичні ланцюги.

Механізми більшості досліджених дотепер реакцій можуть бути також пояснені на основі уявлень, згідно з якими під час каталізу зберігається рівноважний розподіл енергії. Такі механізми узгоджуються з експериментальними даними. Це не виключає того, що за певних умов у присутності каталізатора процес може протікати як ланцюговий. Вище зазначалося, що найважчим етапом ланцюгової реакції є зародження ланцюгів. Каталізатор здатний полегшити цей процес і тим самим прискорити сумарне перетворення, якщо тільки обрив ланцюгів, що також прискорюється каталізатором, не має переважного впливу. Приклади прискорювального впливу каталізаторів па стадії зародження ланцюгів відомі з даних щодо механізму каталізу в рідкій фазі. Так, розчинені солі перехідних металів каталізують розкладання гідроперекисів під час ланцюгового окиснення вуглеводнів.

Розглянуті приклади не можуть, однак, змінити загального висновку про те, що в більшості випадків природа каталітичного прискорення може бути зрозуміла без залучення уявлень про ланцюговий механізм.

Проведений аналіз дає змогу загалом пояснити, як досягається каталітичний ефект, проте ще не з'ясовано, чому він досягається, чому в присутності каталізатора енергія активації знижується. Питання це складне, відповідь на нього поки що далеко не ясна.

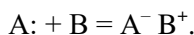
Зазвичай енергія активації елементарної реакції менша за енергію зв'язку, що розривається під час хімічних перетворень. Це, природно, пояснюється тим, що при утворенні перехідного стану не відбувається повного розриву зв'язків у вихідних молекулах. Після часткового їх розриву (ослаблення) починається утворення нових зв'язків. Енергія, що виділяється при цьому, компенсує витрати на активацію зв'язків у вихідних молекулах. Така компенсація спостерігається, як у некаталітичних, так і в каталітичних реакціях. Очевидно, істотну допомогу при з'ясуванні питання про те, чому в останньому випадку вона нижча, має надати квантова хімія.

Одна з можливих точок зору на причини каталітичного прискорення спирається на роль симетрії молекулярних орбіталей. Електронна будова молекул, що реагують, може бути такою, що симетрія орбіталей, які взаємодіють, несприятлива, і внаслідок заборони за симетрією енергія активації некаталітичного процесу велика. У присутності каталізатора відкривається можливість для нового шляху реакції – проміжної взаємодії реагентів з каталізатором, за якої симетрія орбіталей сприятлива. Іншими словами, каталізатор ніби знімає заборону за симетрією і тим самим зменшує енергію активації.

### 1.5. Класифікація каталізу та каталізаторів

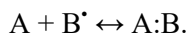
Нині існує кілька варіантів класифікації каталізу та каталізаторів. Один з варіантів класифікації каталізу пов'язаний з особливостями хімічної взаємодії речовин, що реагують безпосередньо з каталізатором. При цьому використовують принцип поділу каталітичних реакцій на дві групи, запозичений із хімічної кінетики. Для некаталітичних хімічних реакцій перебіг процесу завжди пов'язано з розривом хімічних зв'язків у вихідних речовинах та утворенням нових зв'язків у продуктах реакції. При цьому можуть бути реалізовані два механізми – *гомолітичний* та *гетеролітичний*.

Реакції **гетеролітичного типу** включають утворення та розрив гетеролітичних (або іонних) зв'язків:



Каталізатори таких реакцій повинні мати здатність віддавати або приймати електронну пару або протон. Реакції цього типу перебігають за кислотно-основним механізмом і каталізуються кислотами або основами.

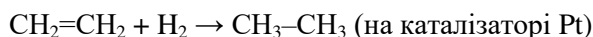
У реакціях **гомолітичного типу** відбувається утворення або розрив гомолітичних (або ковалентних) зв'язків:



У цьому випадку каталізатор повинен мати здатність постачати або приймати неспарені електрони. Ця група каталітичних реакцій протікає по окислювально-відновному механізму, її ефективними каталізаторами є сполуки перехідних елементів з незаповненими d- або f-оболонками.

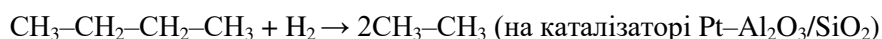
Наступний варіант класифікації ґрунтується на **функціональності каталізаторів**. При цьому розрізняють моно-, бі- та поліфункціональні каталізатори. Каталізатори, що містять переважно один тип активних центрів, називають монофункціональними. Якщо каталізатор містить два або більше типів активних центрів, які прискорюють різні реакції, то такий каталізатор називають бі- або поліфункціональним.

1. Отримати етан з бутану можна у дві стадії, причому на різних каталізаторах:



Якщо ж поєднати ці два каталізатори, то можна провести реакцію в одну стадію:

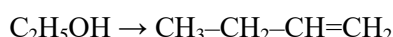




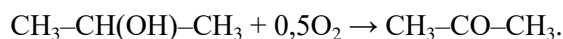
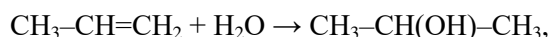
2. Отримання бутілену з етилового спирту – двостадійний процес, кожна стадія здійснюється на спеціальному каталізаторі:



Але на біфункціональному каталізаторі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/SiO}_2 + \text{NiO/Al}_2\text{O}_3$  бутілен утворюється в одну стадію:



3. Аналогічна картина спостерігається і для окислення пропілену в ацетон:



На каталізаторі  $\text{NiO+Al}_2\text{O}_3$ , у якому перший оксид прискорює окиснення, а другий оксид прискорює гідратацію, процес можна здійснити в одну стадію:

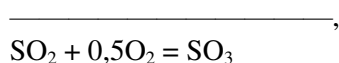
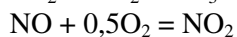
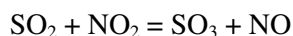


Третій варіант класифікації каталізаторів, загальніший і широко використовується, він зазвичай враховує їх фазовий стан. При цьому виділяють такі типи каталізу та каталізаторів.

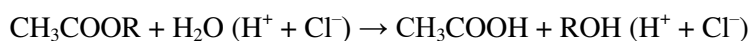
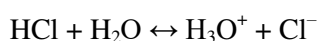
**1. Гомогенний каталіз.** Цей тип каталізу характеризується тим, що каталізатор знаходиться в реакційному обсязі, іноді в газоподібному, але частіше – в розчиненому молекулярно-дисперсному стані.

а) Гомогенний каталіз в газовій фазі

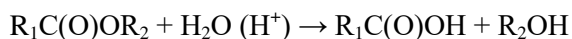
Окиснення оксиду сірки (IV), каталізатор оксид азоту (IV)



б) Гомогенний каталіз, що перебігає у рідкій фазі: наприклад, гідроліз складного ефіру з кислотним каталізатором.



Кислота, що утворюється при гідролізі, дисоціює з утворенням протонів  $H^+$ , які можуть прискорювати гідроліз складного ефіру в рамках *автокаталізу*:



2. **Гетерогенний каталіз.** Цей каталіз представляє процеси, які у системах, у яких каталізатор і реагують речовини перебувають у різних агрегатних станах. При цьому, як правило, каталізатор є твердою речовиною, а реагенти навпаки знаходяться в газоподібному або рідкому стані.

3. **Мікрогетерогенний каталіз.** Ця область каталізу займає проміжне місце між гомогенним та гетерогенним каталізом. Межі розмірів мікрогетерогенних каталізаторів визначаються досить умовно, найчастіше, від 1 до 30 нм. При цьому частинки металів, розміри яких становлять 1–2 нм відносять до великих кластерів, 2–10 нм – до гігантських кластерів, а частинки 10–30 нм належать до колоїдних металів. В останні роки ця галузь каталізу отримала назву – нанорозмірний каталіз. До цього типу каталізу можна також віднести також і ферментативний каталіз. Ця область каталізу представлена ферментами чи ензимами, які мають складну білкову структуру. Зазначимо, що більшість хімічних процесів, які перебігають у живій клітині, є каталітичними процесами.

З метою подальшого розгляду особливостей роботи каталізаторів нам слід ввести поняття активного центру каталізатора (АЦ).

**Активний центр каталізатора** – це сукупність функціональних груп, зв'язків і активних ділянок у структурі хімічної сполуки (ізолювані або агреговані з іншими молекулами або атомами), що мають певний склад і структуру та забезпечують реакційну здатність щодо утворення проміжних речовин (інтермедіатів), наявність яких є необхідною умовою перетворення субстратів на продукти.

Активні центри каталізаторів можуть залучати мізерно малу частину загальної маси каталізатора ( $\sim 1 \times 10^{-6} \%$ ), або включати практично всю масу каталізатора ( $\sim 100\%$ ).

В наш час гомогенні каталізатори поділяють на кислотно-основні та металокомплексні.

У **гомогенних** каталітичних процесах як каталізатори застосовуються певні хімічні сполуки або їх суміші. Каталітичні властивості цих сполук цілком визначаються їх хімічним складом та будовою. В ідеальному випадку, всі молекули розчиненого каталізатора є активними центрами, які утворюють з реагентами проміжні реакційноздатні комплекси. Характер проміжної хімічної взаємодії залежить від типу гомогенного каталізу.

У **кислотно-основному гомогенному** каталізі активними центрами є кислоти та основи, які приймають участь в реакціях або знаходячись у недисоційованій формі в процесах загального кислотно-основного каталізу, або – у вигляді іонів  $H_3O^+$  та  $OH^-$  в процесах специфічного кислотно-основного каталізу.

У **металокомплексному гомогенному** каталізі активними центрами є іони перехідних металів (Pd, Pt, Rh, Ti, Fe та ін.), такі іони входять до складу координаційних сполук, вони здатні до утворення комплексів з молекулами реагентів.

У **гетерогенному** каталізі широко використовується висунуте ще у 30-х роках минулого століття припущення про те, що активні центри, які існують на поверхні твердих каталізаторів, це кути, вершини, ребра та різні порушення кристалічної структури, зокрема дислокації та дефекти, вакансії та включення.

Активні центри в **гетерогенному кислотному** каталізі – поверхневі гідроксильні групи (наприклад, в оксидах  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $MgSO_4$  та ін.). Ці групи мають різні кислотні властивості:  $Al_2O_3$  – досить сильна тверда кислота,  $SiO_2$  виявляє слабкі кислотні властивості,  $MgSO_4$  – слабка кислота.

Виявлення природи (складу та будови) активних центрів та розробка методів їх створення в максимально можливій об'ємній або поверховій концентрації є головними завданнями науки про каталіз.

Гетерогенні каталізатори можна класифікувати за низкою ознак.

1. Каталізатор може бути як індивідуальною речовиною, так і сумішшю речовин. Відповідно розрізняють однокомпонентні і багатокомпонентні системи:

- однокомпонентні системи – метали, оксиди, сульфіді, кислоти; наприклад металічна Pt,  $Al_2O_3$ ,  $H_2SO_4$ ;

- багатокомпонентні системи – сплави, змішані оксиди тощо; наприклад, каталізатор синтезу аміаку (мас. Частка %): Fe – 80%; FeO – 14%;  $Fe_2O_3$  – 1%;  $Al_2O_3$  – 1%;  $K_2O$  – 4%; CaO,  $SiO_2$ , MgO тощо.

2. Каталізатор може бути масивним, нанесеним та закріпленим на поверхні носія:
- масивний каталізатор повністю складається з активного компонента (наприклад, металу – залізо, як каталізатор синтезу аміаку або високодисперсна платина, як каталізатор окислення);
  - у нанесеному каталізаторі активний компонент (АК) нанесений на каталітично інертне тіло (носій), наприклад, нанесені метали такі, як платина нанесена на силікагель;
  - у закріпленому каталізаторі активний центр (АЦ) прикріплений до каталітично інертного тіла (носія); при отриманні таких каталізаторів активний центр синтезується окремо та потім фіксується на поверхні носія за допомогою різних методів хімічного закріплення (рис. 1.4).

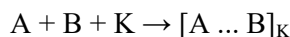


Рис. 1.4. Каталізатори: а – масивний, б – нанесений, в – закріплений, показано активний компонент (АК) та активний центр (АЦ) каталізатора

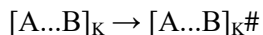
### 1.6. Стадії гетерогенно-каталітичних реакцій

Каталітичні реакції складні багатадійні процеси, особливо у разі гетерогенного каталізу. Їх можна розділити на три групи: дифузійні, адсорбційно-десорбційні та хімічні:

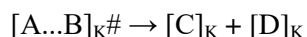
- Дифузія вихідних речовин до поверхні каталізатора;
- Адсорбція вихідних речовин на поверхні з утворенням адсорбційного комплексу:



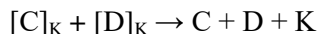
- Активація адсорбованого стану (необхідна для цього енергія є реальна енергія активації процесу):



- Розпад активованого комплексу з утворенням адсорбованих продуктів реакції:



- Десорбція продуктів реакції із поверхні каталізатора.



- Дифузія продуктів реакції поверхнею каталізатора.

### 1.7. Основні характеристики каталізаторів

Будь-який каталізатор насамперед характеризується трьома основними параметрами: активністю, селективністю та стабільністю роботи.

#### 1.7.1. Активність.

Якщо за відсутності каталізатора реакція практично не відбувається, то активність каталізатора щодо такої реакції досить просто виміряти.

Активність каталізатора в цьому випадку можна характеризувати швидкістю реакції в заданих умовах (тиск, температура) при заданій ваговій кількості, що дозволяє порівнювати між собою різні каталізатори.

Виникають питання: до якої кількості каталізатора треба відносити спостережувані перетворення і як будуть називатися величини, які характеризують активність каталізатора?

Найчастіше *каталітичною активністю* називають швидкість реакції, віднесена до одиниці маси каталізатора  $m$

$$A_m = \frac{r}{m} \quad (1.15)$$

Або до одиниці об'єму каталізатора  $V_k$

$$r_v = \frac{r}{V_k} \quad (1.16)$$

Після того як навчилися вимірювати питому поверхню дисперсних тіл, активність стали відносити к  $1 \text{ м}^2$  поверхні ( $S$ ) – *питомою каталітичною активністю*.

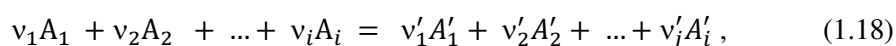
$$r_s = \frac{r}{S} \quad (1.17)$$

Однією з найважливіших характеристик перебігу каталітичної реакції є *ступінь перетворення* або *конверсія* ( $x$ ).

Ступінь перетворення  $x$  визначає частку продукту, що утворюється під час перебігу реакції по відношенню до вихідної речовини.

Ця величина характеризує повноту перебігу хімічної реакції, відзначимо, що ступінь перетворення однієї речовини у іншу називають відносним виходом продукту реакції або розглядають співвідношення маси або кількості одного з прореагувавши реагентів до його вихідної маси або кількості.

Так, для реакції, що описується у загальному вигляді рівнянням:



де  $v_i, v'_j, \dots$  – відповідні стехіометричні коефіцієнти), якщо в систему введено  $N(A_1^0), N(A_2^0), \dots, N(A_i^0)$ , молей вихідних речовин, які взято у стехіометричних співвідношеннях, та до певного моменту  $t$  залишилися  $N(A_1), N(A_2), \dots, N(A_i)$ , молей реагентів з утворенням  $N(A'_1), N(A'_2), \dots, N(A'_j)$ , молей продуктів, тоді ступінь перетворення реагентів  $x$  може бути визначено як

$$x = \frac{N(A_1^0) - N(A_1)}{N(A_1^0)} \times 100\% = \frac{N(A_i^0) - N(A_i)}{N(A_i^0)} \times 100\% \quad (1.19)$$

Як видно з рівняння, під час перебігу реакції можливі зміни значення  $x$  від 0 до 100.

Існують інші варіанти визначення активності. Наприклад, якщо *частота обороту* (TOF – turnover frequency) є мірою того, наскільки активним є каталітичний центр, тоді *число оборотів* (TON – turnover number) є мірою стабільності такого активного центру. Існуючі тлумачення цих термінів зарозумілі, враховуючи, що в надійних джерелах інформації можна знайти неоднозначні визначення. Наприклад, Золота книга IUPAC визначає частоту обороту (TOF) як «зазвичай називається числом обороту,  $N$ , і визначається, як у ферментативному каталізі, як молекули, що реагують в перерахунку на активний центр в одиницю часу», див. визначення IUPAC в [1]. Судячи з цього опису, здається, що TOF і TON є однаковими, але в контексті каталізу це не так. Поширені проблеми визначення розглянуто в [2]:

1) TOF розраховується як середнє значення, шляхом поділу кількості всіх молекул, перетворених за певний період, на загальну кількість активних центрів. Цей підхід обумовлює результуюче значення TOF, оскільки він спотворює чисельні значення до найнижчого можливого числа;

2) TON розраховується як загальна кількість перетворень в перерахунку на один активний центр за певний час, навіть якщо каталізатор може бути ще активним наприкінці цього періоду [2]. Цей розрахунок дуже чутливий до розглянутого часу перебігу каталітичної реакції.

З іншого боку частота обороту (TOF) визначається як кількість оборотів каталітичного циклу за одиницю часу [3]. Цей параметр розраховується як кількість молекул, перетворених на один активний центр за одиницю часу [2], з рівняння [4]:

$$TOF = \frac{N_{Av}}{A_c} \frac{dN_i}{dt}, \quad (1.20)$$

$TOF = \text{об'ємна швидкість реакції} / \text{кількість активних центрів в одиниці об'єму} = \text{кількість моль в об'ємі на одиницю часу} / (\text{об'єм/моль}) = \text{час}^{-1}$ . Тут  $dN_i/dt$  – диференціальна зміна концентрації і з часом,  $N_{Av}$  – число Авогадро, а  $A_c$  – кількість активних центрів, або  $TOF = TON/\text{час}$ .

Слід підкреслити, що частота обороту має фізичний зміст та дійсна лише для певного набору умов перебігу реакції та в певному інтервалі концентрацій реагентів. Таким чином, TOF слід повідомляти разом із методом вимірювання поверхневих активних ділянок, зміни концентрації реагентів та зазначати умови тестування [2, 3]. Визначення каталітичної активності, як функції TOF має багато переваг за [3, 5]. Деякі з них: 1) параметр TOF можна використовувати з метою прямого порівняння каталізаторів навіть таких, що одержано у різних лабораторіях. Рібейро та ін. [6] показали цінність цього підходу для реакцій гідратування етилену та метанування CO. Наявність ефектів тепло перенесення та переносу маси можна однозначно оцінити, вимірявши TOF каталізаторів з різною кількістю активних центрів. Звичайно, слід враховувати і деякі інші міркування в рамках методу, запропонованого Коросом і Новаком [7]. TOF можна використовувати, щоб визначити, чи є реакція є чутливою до структури каталізатора або встановити, що реакція є структурно нечутливою, а також, використати з метою визначення впливу кристалічної анізотропії та розмірного фактору. Наприклад, за даними Безмера та інш. [8], реакція стає структурно-нечутливою, коли частинки кобальту досягають розміру приблизно 6 нм. Існують також аргументи проти використання як TOF, так і TON [9-11]. Наприклад визначення каталітичної активності на одиницю об'єму більш цікаве для промислового застосування, аніж визначення TOF [12]. Це не зменшує корисність вимірювань TOF, але дозволяє врахувати зміни під час перебігу реакції.

Розглянемо TON, що є мірою стабільності та довговічності роботи каталізатора за Козучем та Мартіном [13]. Цей параметр розраховується як кількість каталітичних циклів, які активний центр здатний виконати до повної дезактивації [2], це означає, що каталітичний тест необхідно проводити до повної дезактивації каталізатора [2]. Розрахунок задається рівнянням [13]:

$$TON = \int_0^{\infty} TOF(t) dt \quad (1.21)$$

або

$$TOF [\text{ч}^{-1}] \times \text{час функціонування каталізатора} [\text{ч}]$$

Відмітимо, що вимірювання TOF непросте завдання. За Ванніс [4], точні значення TOF для гетерогенних каталізаторів не так легко визначити, як у випадку гомогенного або ферментного каталізу, оскільки центри адсорбції, кількість яких зазвичай вимірюють хемосорбцією відповідного газу та використовуються з метою підрахунку атомів металу на поверхні, наприклад, не обов'язково відповідають «активним» центрам наявним в умовах реакції, тобто немає прямої відповідності між центрами адсорбції та каталізу. В рамках перебігу будь-якої гетерогенної реакції конкретний атом або група атомів (ансамбль), що утворюють активний центр, як правило, невідомі. Дуже ймовірно, що може існувати широка різноманітність активних центрів, кожен з них перетворює реагенти зі своєю власною швидкістю, таким чином спостережуваний TOF являє собою середнє значення загальної активності каталізатора.

Таким чином, необхідно бути уважним під час вимірювання та при подальшому обговоренні одержаних значень TOF. По суті, (i) потрібно вимірювати та порівнювати значення TOF у широкому діапазоні робочих умов за умов, які гарантують відсутність впливу перенесення тепла та маси; (ii) слід чітко вказати експериментальні умови, які використовуються під час визначення TOF (температура, тиск, а також концентрація частинок); і (iii) необхідно вказати метод, використаний для визначення кількості активних центрів каталізатора. Додаткові вказівки та детальну інформацію щодо визначення TOF твердих кислот і металевих каталізаторів можна знайти в [3, 6]. За Козучем та Мартіном [13], дебати щодо визначення TOF ще далекі від завершення, але може настати день, коли кожен каталізатор відповідно до його кінетичної поведінки буде чітко зведено в таблицю, подібну до стандартних термодинамічних таблиць.

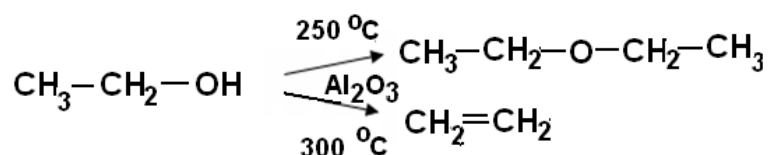
Література до підрозділу 1.7.1.

- [1] Burwell, R. L. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units - Appendix II. Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. PART II: Heterogeneous catalysis. Pure and Applied Chemistry 1976, 46, pp. 71–90.
- [2] Schüth, F.; Ward, M. D.; Buriak, J. M. Common Pitfalls of Catalysis. Chemistry of Materials 2018, 30, 3599–3600.
- [3] Boudart, M. Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis. Chemical Reviews 1995, 95, pp. 661–666.
- [4] Vannice, M. A. Kinetics of Catalytic Reactions; Springer, Boston, MA, 2005, 240 p.

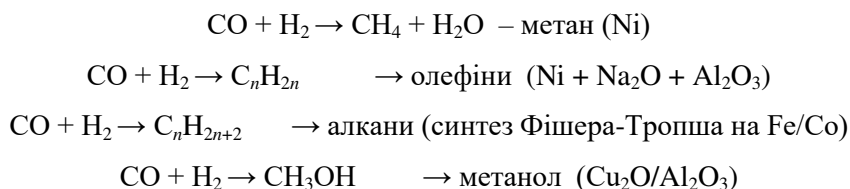
- [5] Dumesic, J.A., Huber, G.W., Boudart, M., Principles of Heterogeneous Catalysis in Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., Weitkamp, J., Eds. Handbook of Heterogeneous Catalysis; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH: Weinheim, 2008. pp. 1–15.
- [6] Ribeiro, F. H.; von Wittenau, A. E. S.; Bartholomew, C. H.; Somorjai, G. A. Reproducibility of Turnover Rates in Heterogeneous Metal Catalysis: Compilation of Data and Guidelines for Data Analysis. *Catalysis Reviews* 1997, 39, pp. 49–76.
- [7] Koros, R.; Nowak, E. A diagnostic test of the kinetic regime in a packed bed reactor. *Chemical Engineering Science* 1967, 22, 470.
- [8] Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Kuipers, H. P. C. E.; Oosterbeek, H.; Holewijn, J. E.; Xu, X.; Kapteijn, F.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128, pp. 3956–3964.
- [9] Ritter, S. K. The Turnover Fallacy. *Chemical & Engineering News*, 2013, 91, №9, pp. 46–47.
- [10] Lente, G. *Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology*; Springer-Verlag GmbH, Springer Cham, 2015, 148 p.
- [11] Lente, G. Comment on "Turning Over" Definitions in Catalytic Cycles. *ACS Catalysis* 2013, 3, pp. 381–382.
- [12] Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*; Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 469.
- [13] Kozuch, S.; Martin, J. M. L. "Turning Over" Definitions in Catalytic Cycles. *ACS Catalysis* 2012, 2, pp. 2787–2794.

### 1.7.2. Селективність

Добре відомо, що етиловий спирт може перетворюватися з утворенням різних продуктів навіть на одному каталізаторі:

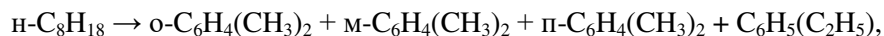


З газової суміші карбон монооксиду та водню можна одержати:



Характеристика каталізатора, що відображає те, що він прискорює хімічні перетворення реагенту у бік утворення певного продукту з можливих, називається *селективністю*.

Так, наприклад, платина, нанесена на оксид алюмінію (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) є каталізатором реакції ароматизації та ізомеризації н-октану з утворенням орто-, мета-і пара-ксилолів та етилбензолу:



селективність каталізатора за ксилолом визначається як відсотковий вміст цієї речовини серед продуктів реакції.

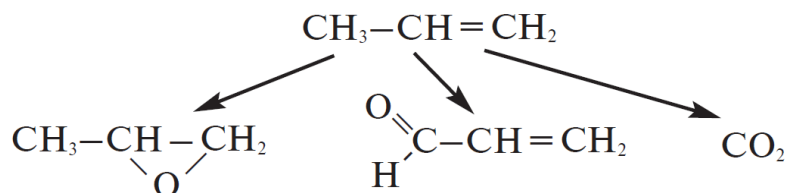
Якщо в системі існує кілька напрямків протікання реакцій з утворенням різних продуктів, то селективність зазвичай визначають як відношення швидкості утворення цільового продукту (P) до суми швидкостей утворення інших продуктів або, якщо деякі маршрути не відомі, а тільки передбачаються, то в рамках швидкості зникнення вихідної сполуки (A) в системі справедливе рівняння:

$$S_i = \frac{r_{Pi}}{\sum_{i=1}^N r_{Pi}} \quad (1.22)$$

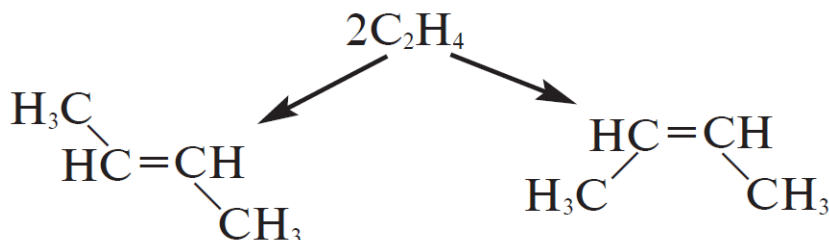
Розрізняють кілька видів селективності. Про **вибірковість** говорять, якщо з однієї речовини утворюються різні види продуктів. При окисненні пропілену утворюються продукти повного та парціального окислення, і говорять про вибірковість в утворенні оксиду пропілену. Якщо з речовини утворюються різні стереоізомери, то говорять про **стереоселективність**. Наприклад, при димеризації

етилену можуть утворюватися цис-бутен-2 і транс-бутен-2. Енантіоселективність пов'язана з утворенням оптично активних речовин. Наприклад, гексамеризація формальдегіду може призводити до утворення D- і L-глюкози. Оскільки корисною для людського організму є тільки D-глюкоза, завдання досліджень при створенні методів регенерації їжі в замкнутих системах може полягати в пошуку каталізатора, який має енантіоселективність до цього оптичного ізомеру.

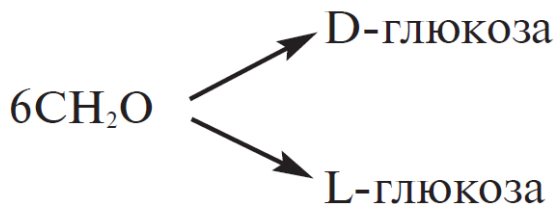
Розрізняють кілька видів селективності. Про *вибірковість* говорять, якщо з однієї речовини утворюються різні види продуктів. При окисненні пропілену утворюються продукти повного та парціального окислення, і говорять про вибірковість в утворенні оксиду пропілену.



Якщо з речовини утворюються різні стереоізомери, то говорять про **стереоселективність**. Наприклад, при димеризації етилену можуть утворюватися цис- і транс-бутен-2.



Енантіоселективність пов'язана з утворенням оптично активних речовин. Наприклад, гексамеризація формальдегіду може призводити до утворення D- і L-глюкози.



Оскільки корисною для людського організму є тільки D-глюкоза, завдання досліджень при створенні методів регенерації їжі в замкнутих системах може полягати в підборі каталізатора, який має енантіоселективність до цього оптичного ізомеру.

Властивість каталізатора спрямовувати хімічний процес у бік утворення певного продукту пояснюється так:

- Речовини, які можуть перетворюватися з утворенням різних продуктів, можуть утворювати на різних активних центрах каталізатора активовані комплекси різної конфігурації. Різниця у конфігураціях активованого комплексу приводить до зміни напрямку процесу утворення різних продуктів.

У розмірній селективності (**селективність форми**), яка може спостерігатися в каталізаторах з дуже малими порами, селективність значною мірою визначається об'ємом або розміром одного або кількох реагентів.

На цеолітах, наприклад, швидкість реакції що перебігає за участі алканів з лінійними вуглецевими ланцюгами може бути набагато вищою, ніж такої за участі алканів з розгалуженими ланцюгами.

Селективність гетерогенних каталізаторів може досягатися також завдяки їх поруватій структурі (рис. 3.1).

Наприклад, у випадку мікропористих каталізаторів, у яких діаметр наскрізних пор менший від 1 нм, а активні центри реакції локалізовано на їх поверхні, продуктом каталітичного алкілування

толуолу метиловим спиртом є тільки п-ксилол, тобто, найменш розгалужений ізомер з родини ксилолів. Це вказує на ряд обмежень (просторові, дифузійні та структурні ускладнення на всіх стадіях каталітичного процесу), які виникають при утворенні необхідних активованих комплексів, як видно, в присутності таких каталізаторів наявна реакція проявляє селективність за продуктом

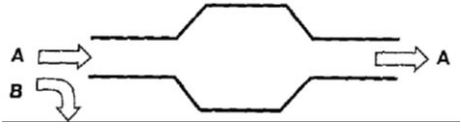

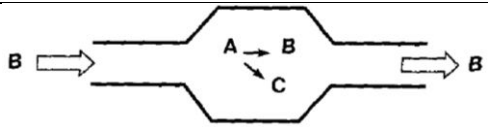
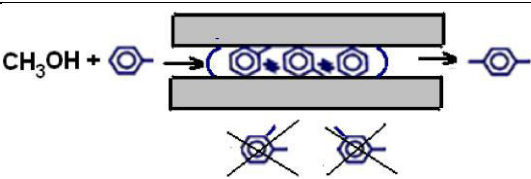
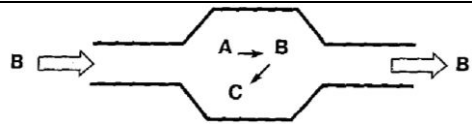
 <p>селективність за реагентом</p>	
 <p>селективність за продуктом</p>	 <p>(г)</p>
 <p>Реакційна селективність</p>	<p>Селективність за продуктом</p>

Рис. 1.5. Схеми, які ілюструють типи селективності форми

Рисунок ілюструє іншу властивість каталізатора – селективність за реагентом та здатність до каталізу щодо перетворення лише певних сполук даного класу. Напевно, цю властивість краще визначати терміном вибірковість або специфічність. Таким чином, каталізатор відрізняється високою вибірковістю або специфічністю, якщо в ряду гомологів прискорює реакцію тільки одного з них.

Властивість вибірковості може бути обумовлено тим, що на каталізаторі саме певна сполука утворює активований комплекс, а для інших існують ті чи інші обмеження. Наприклад, на каталізаторах із системою однакових наскрізних пір молекулярного розміру лінійні алкани вступають у каталітичні реакції, а саме, зазнають дегідрації та ароматизації, тоді як розгалужені алкани не зазнають перетворень, оскільки активні центри обох реакції для них недоступні. (рис. 1.5).

У третьому випадку можлива реакція між B та C не йде, оскільки проміжний комплекс не може сформуватися в порожнині – реакційна селективність. (рис. 1.5).

Найбільш специфічними каталізаторами є ферменти, тоді як у металічних нанесених каталізаторів специфічність зазвичай невелика. Найбільш селективні гомогенні каталізатори працюють в м'яких умовах при температурах перебігу реакцій нижче 150 °С. З підвищенням температури процесу селективність каталізаторів знижується, а за високої температури селективність взагалі втрачається.

### 1.7.3. Стабільність

Серед властивостей каталізаторів – активність, селективність та стабільність – найважливіші. Вони знаходяться в складній взаємозалежності від численних факторів, таких як температура, тиск, природа і чистота реагентів тощо.

**Стабільність** – це найважливіша властивість каталізатора, яка характеризує здатністю каталізатора зберігати початкову активність і селективність каталітичної дії у часі. Каталізатор повинен тривало працювати (в достатніх межах часу з огляду на його економічну доцільність) з постійною активністю та мати прийнятний, в межах комерціалізації процесу, загальний термін роботи. Чим довше каталізатор працює без перезавантаження, тим краще. Характеристика стабільності є величина TON.

Період стабільної роботи різних каталізаторів, від моменту встановлення стаціонарної активності до початку її зниження внаслідок дезактивації, може сильно відрізнятися. Так, промислові залізни



каталізатори синтезу аміаку зберігають активність протягом кількох років, тоді як алюмосилікатні каталізатори крекінгу необхідно регенерувати вже через кілька секунд. Працювати необмежений час перетворюючи значні кількості реагентів здатні лише ідеальні каталізатори, на превеликий жаль, навіть найактивніші каталізатори з часом дезактивуються. У багатьох випадках регенерація каталізаторів, яка передбачає спеціальну обробку каталізаторів в певних умовах, дозволяє частково або до високого ступеня відновити їх початкову активність.

#### 1.7.4. Втрата каталітичної активності

Перетворення в каталітичній реакції виконується під постійні умови реакції часто зменшуються з часом пробігу або часу на потоці. Якщо можливо визначити кінетичну форму реакції й, таким чином, виміряти константу швидкості каталітичної реакції  $k$  то іноді можна виразити швидкість *дезактивації* за допомогою емпіричного рівняння:

$$-dk/dt = Bk^n \quad (1.23)$$

де  $t$  – час знаходження каталізатора у потоці реагентів,  $n$  – деяка позитивна стала, і  $B$  залишається константою протягом каталітичного експерименту, але залежить від температури та інші умов перебігу реакції.

Як альтернативу можна припустити, що результатом дезактивації є зниження  $k$  внаслідок зменшення активних центрів і тоді можна замінити  $k$  у попередньому рівнянні на параметр  $L$  – ефективну концентрацію поверхневих центрів. Це звичайна практика яку використовують з метою визначення часу дезактивації (або час розпаду) як час знаходження (роботи) каталізатора у потоці, протягом якого значення  $k$  падає до заданої частки від початкового значення, здебільшого до 0,5. Часи дезактивації може варіюватися від хвилин, як у каталітичному крекінгу, до років, як при гідродесульфурації. Каталітичну дезактивацію іноді можна скасувати, а каталізаторам повернути первісну каталітичну активність, відновлення за допомогою деяких спеціальних операцій називають регенерацією. Наприклад, коксований крекінг-каталізатор регенерується шляхом спалювання коксу. Якщо каталітична реакція являє собою мережу різноманітних процесів, дезактивація може призвести до зміни складу продуктів. У таких випадках дезактивація не тільки знижує загальну швидкість каталітичної реакції, але й змінює її вибірковість.

Причини дезактивації каталізаторів численні, насамперед з часом може змінюватися природа каталізаторів внаслідок руйнування кристалічної структури, розпилення або спікання активної маси каталізатора, ерозія активного компонента з поверхні/об'єму каталізатора в процесі роботи.

Найпоширенішою причиною втрати активності та дезактивації каталізаторів є отруєння активних центрів реакції внаслідок: присутності домішок у вихідній сировині, такі домішки адсорбуються на активних центрах дезактивуючи їх; перебігу побічних реакцій, зокрема коксування та утворення продуктів в міжшаровому просторі поруватих каталізаторів; хемосорбції різних молекул сполук, які є каталітичними отрутами, на поверхні гетерогенних каталізаторів. Однак, при раціональному підході до промислового процесу, можна усунути ці причини або зменшити їхній вплив. Так, потрібно домагатися високих ступенів очищення сировини та розробляти нові більш стабільні каталізатори тощо.

Сліди домішок у рідині під впливом дії каталізатора можуть адсорбуватися на активних центрах і зменшувати каталітичну активність чи взагалі призводити до повної дезактивації каталізатора. Зазвичай така дія називається отруєнням і дієва домішка називається каталітичною отрутою. Якщо адсорбція отрути сильна, тобто адсорбцію отрути важко зробити оборотною, отруєння називається постійним. Якщо адсорбція отрути слабша й оборотна, як така, то видалення отрути з флюїдів (рідкої фази) приводить до відновлення вихідної каталітичної активності. Таке отруєння називають тимчасовим отруєнням. Якщо адсорбція отрути слабка за своєю силою ненабагато сильніша ніж адсорбція реагенту, це призводить до зниження швидкості каталітичної реакції отрутою. Зазвичай таку ситуацію називають конкурентне гальмування або гальмування каталітичної реакції. В цьому випадку отрута може бути присутня в кількостях набагато більших, ніж слідові. Як правило немає різкої межі між стійкими отруєнням, тимчасовим отруєнням та конкурентним гальмуванням.

При вибіркового отруєнні (вибіркове інгібування) отрута уповільнює швидкість однієї каталітичної реакції більше, ніж іншої або може затримувати лише одну з реакцій. Наприклад, є селективні отрути, які сповільнюють гідрогенізацію олефінів набагато більше, ніж гідрогенізацію ацетилену або дієнів. Так сліди сполук сірки вибірково інгібують гідрогеноліз вуглеводнів під час

каталітичного риформінгу. Відзначимо, що продукт реакції також може викликати отруєння або гальмування. Таке явище називається самоотруєнням або автоотруєнням.

Багато реакцій за участі вуглеводнів, зокрема реакції, які реалізуються при високих температурах, призводять до осадження на каталізаторі високомолекулярних сполук вуглецю і водню, які деактивують каталізатор, це явище зветься **закоксуванням**. Деактивовані в такий спосіб каталізатори можуть бути регенеровані. Часто дезактивація каталізатора може бути наслідком змін у структурі або текстурі каталізатора під час та за умов каталізу. Зміни цього типу зазвичай незворотні, тому каталізатор не може бути регенерованим. Такий вид дезактивації часто називають **старіння каталізатора**. Спікання та перекристалізація також впливають на роботу каталізаторів. За високих температур перебігу каталітичних реакцій середні розміри кристалітів поступово збільшуються та/або відбувається зростання розміру первинних частинок в складі каталізаторів. Це явище зазвичай називають спіканням. Спікання призводить до зменшення площі поверхні й, отже, до зменшення кількості поверхневих центрів активних в процесах адсорбції та каталізу. У деяких випадках спікання призводить до зміни каталітичних властивостей активних центрів, наприклад, для каталізаторів, що складаються з частинок високодисперсних металів нанесених на різних носіях, каталітичні властивості можуть змінитися внаслідок спікання та зміни відносної доступності різних кристалічних площин нанесеного металу – активної складової каталізатора або з інших причин. Таким чином, спікання призводить до зниження швидкості каталітичної реакції та, можливо, також призводить до зміни її вибірковості. Подібні явища можуть відбуватися в присутності оксидних каталізаторів, які використовуються в каталітичному окисненні, якщо під час перебігу середній розмір кристаліту в їх складі збільшується, або змінюється початкова структура оксидів. Наприклад, бінарна тверда сполука може розклатися на компоненти або може кристалізуватися певна аморфна фаза. Такі процеси можна назвати **рекристалізацією** в умовах перебігу каталітичної реакції.

У деяких випадках спікання та рекристалізація можуть бути пов'язані до одного і того ж самого процесу. Часто спікання та рекристалізацію супроводжує зменшення кількості поверхневих дефектів, зокрема вакансій за киснем. У деяких випадках, як, наприклад при каталітичному крекінгу, який перебігає за участі кремнезему-глинозему, процеси, подібні до тих, що спостерігаються при спіканні та перекристалізації можуть призвести до зміни текстури каталізатора, а саме до зменшення питомої поверхні та змін доступної поруватої структури, зокрема розподілу пор за розміром.

## 2. Теорії гетерогенного каталізу

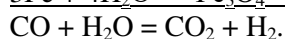
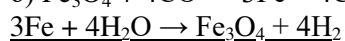
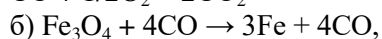
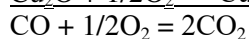
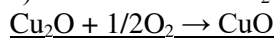
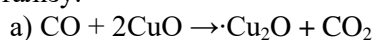
У науці про каталіз можна виділити три основні проблеми, тісно пов'язані між собою, однак, кожна з них має своє самостійне значення та шляхи розвитку: 1) кінетика каталітичних реакцій; 2) приготування каталізаторів з оптимальною та стабільною структурою та 3) природа каталітичного прискорення.

Розглянемо спочатку теперішній стан останньої, найбільш принципової та складної проблеми теорії каталізу, що має найбільшу актуальність в рамках виробничої практики, оскільки теорія має бути основою наукового передбачення каталітичних властивостей речовин та підбору каталізаторів.

### 2.1. Теорія об'ємних проміжних сполук

Однією з перших теорій як гомогенного, так і гетерогенного каталізу стала теорія проміжних сполук, що належить до хімічних теорій каталізу. Ця теорія робить різницю між гомогенними та гетерогенними каталізаторами, які, утворюючи ті чи інші проміжні сполуки, регенеруються після кожного циклу перетворень. Прискорення досягається внаслідок того, що кожна зі стадій перебігає швидше за сумарний некаталітичний процес.

Розглянемо деякі приклади. Окислення CO молекулярним киснем на оксиді міді і конверсія CO водяною парою на окисно-залізному каталізаторі реалізуються, з точки зору теорії об'ємних проміжних сполук, через наступні стадії, кожна з яких дійсно можна здійснити при температурах каталізу:



Один з головних творців теорії проміжних сполук Поль Сабатьє, який відкрив цілу низку органічних каталітичних реакцій, припускав, що в ході каталізу утворюються і розкладаються нестійкі фази – проміжні сполуки типу гідридів (у процесах гідрування), алкохолів (при розкладанні спиртів), оксидів (у реакціях окислення) тощо.

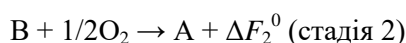
Позитивною стороною теорії є те, що вона походить з уявлень про хімічний характер взаємодії між реагентами та каталізатором, що надає певні вказівки для підбору каталізаторів: їх слід шукати серед речовин, які вступають у реакцію з компонентами реакції, яка перебігає каталітично. Якщо можна здійснити ці реакції окремо в умовах досліду, то знайдена речовина буде каталізатором сумарного процесу. З теорії проміжних сполук в якісній формі впливає уявлення про оптимальну міцність проміжних сполук: вони повинні утворюватися досить легко, але не бути занадто міцними, оскільки в цьому випадку буде сильно утруднена стадія, під час перебігу якої відбувається регенерація каталізатора.

Справді, у ряді випадків такий підхід приводить до успіху. Наприклад, створення нового каталізатора синтезу аміаку слід починати зі складання ряду металів, здатних утворювати нітриди, розглядаючи їх в ряду за зменшенням міцності зв'язку. Цілком імовірно, що метали, які стоять наприкінці ряду, будуть хорошими каталізаторами синтезу аміаку, оскільки нітриди таких металів здатні до найлегшого гідрування згідно з уявленнями Вальтера Густава Франкенбурга. Насправді цій умові добре відповідає залізо – відомий каталізатор синтезу аміаку.[А]

Пропонувався навіть приблизний кількісний підхід до підбору каталізаторів на основі уявлень теорій об'ємних проміжних сполук (Соджі Макішіма та інш.). Наприклад, процес окиснення карбон монооксиду киснем



що супроводжується стандартною зміною вільної енергії  $\Delta F^\circ = -61,4$  ккал, у присутності шуканого каталізатора А повинен протікати за наступними стадіями:



Очевидно, що значення як  $\Delta F_1^0$ , так і  $\Delta F_2^0$  не повинні бути більш негативними ніж  $-61,4$  ккал. Кращим буде такий каталізатор, для якого  $\Delta F_1^0 \approx \Delta F_2^0$ . Для А = CuO величина  $\Delta F_1^0 = -30,4$  ккал, а  $\Delta F_2^0 = -31,0$  ккал, тобто CuO відповідає умові та дійсно є добрим каталізатором окиснення СО.

Теорія об'ємних проміжних сполук має дуже суттєві недоліки. Уявлення про утворення під час каталізу проміжних сполук у вигляді окремої нової фази по теперішній час необґрунтовано теоретично та різко суперечить експериментальним фактам. Так безпосередні вимірювання швидкості утворення та руйнування таких фаз-сполук (наприклад, виміри швидкості відновлення вищих оксидів (А) до нижчих оксидів (В) та окислення нижчих оксидів (В) киснем) показують, що окремі стадії перебігають повільніше, ніж сумарний каталітичний процес; Досліди з міченими атомами також приводять до висновку, що у разі перебігу окислювально-відновного каталітичного процесу на оксидах не відбувається поперемінного відновлення-окислення каталізатора, як це передбачає теорія об'ємних проміжних сполук. Недоліком теорії об'ємних проміжних сполук є також ігнорування нею фізичного стану каталізатора, зокрема, неоднорідності поверхні каталізатора, а також наявного розподілу активних центрів за їх активністю тощо.

## 2.2. Адсорбційні теорії каталізу

Ці теорії, які розвивалися паралельно з теорією проміжних сполук, належать до фізичних теорій каталізу. Фарадей справедливо вважав, що хімічна реакція відбувається в адсорбційному шарі на поверхні каталізатора; він, проте, припускав, що прискорення досягається з допомогою концентрування речовин, у цьому шарі. Однак розрахунок показує, що прискорення реакції внаслідок такого концентрування на багато порядків менше, ніж те, що спостерігається на практиці під час перебігу каталітичних реакцій. Причина різкого зростання швидкості в присутності каталізатора пояснюється в більш сучасних варіантах теорії головним чином дією каталізатора, що деформує та розпушує зв'язки в молекулах, які реагують (М. Поляні та Г.М. Шваб) (рис. 1.6).

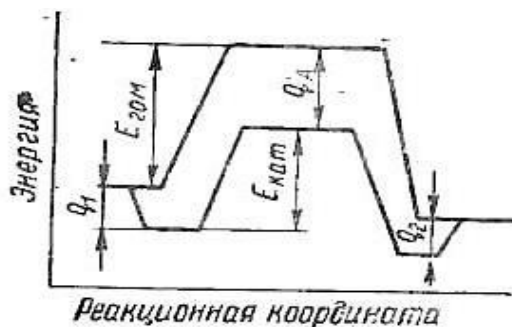


Рис. 1.6. Енергетична діаграма гомогенної некаталітичної реакції (верхня ламана) та гетерогенного-каталітичного процесу (нижня ламана).

Верхня лінія зображує енергетичну схему некаталітичної реакції, нижня – каталітичної,  $q_1$  і  $q_2$  – теплоти адсорбції вихідних речовин і продуктів реакції, де  $q_A$  – теплота адсорбції активованого комплексу. Полянй висунув гіпотезу, згідно якої

$$q_A > q_1 \text{ і } q_A > q_2, \quad (1.24)$$

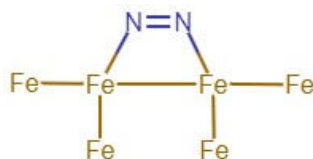
тобто активовані молекули з деформованими, розпушеними зв'язками адсорбуються легше і мають теплоту адсорбції більшу, аніж молекули вихідних речовин або молекули речовин, що утворюються. Тому,

$$E_{\text{гом}} - E_{\text{кат}} = q_A - q_1 > 0, \quad (1.25)$$

тобто каталізатор знижує енергію активації. Адсорбційна теорія враховує фізичний стан поверхні каталізатора, проте в рамках цієї теорії не можна пояснити вибірковість каталізу, оскільки недостатньо враховується хімізм процесів. Тому було запропоновано розглядати  $q$  не як теплоту адсорбції, а більш широко, розглядаючи її як енергетичну характеристику взаємодії каталізатора з субстратом. Таким чином відбулося наближення фізичних та хімічних уявлень.

### 2.3. Теорія поверхневих проміжних сполук

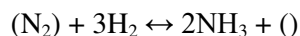
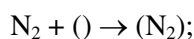
Теорія поверхневих проміжних сполук (Г. К. Боресков, М. І. Темкін, Н. І. Кобозев та інш.) відображає це зближення і є однією з найпоширеніших на теперішній час теорій гетерогенного каталізу. Вона базується на засадах стадійної схеми каталізу. Передбачається, що в процесі каталізу на поверхні контакту утворюються не фазові, а проміжні поверхневі сполуки, в яких атоми каталізатора зберігають зв'язок з кристалічною решіткою, наприклад, азот утворює із залізом поверхневий комплекс типу



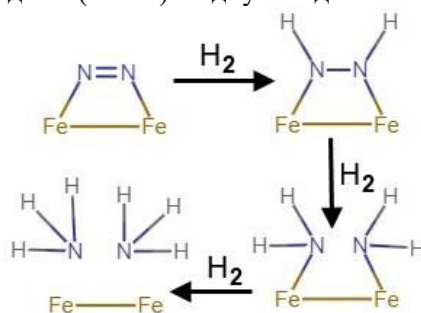
При окисленні CO молекулярним киснем на окису міді замість утворення фазового нижчого оксиду  $\text{Cu}_2\text{O}$  в першій стадії відновлення CuO окисом вуглецю – передбачається лише видалення деякої кількості поверхневого кисню, що не супроводжується виникненням нової фази.

Поверхневі сполуки в багатьох випадках міцніші за відповідні об'ємні хімічні сполуки. Так, поверхневі оксиди платини розкладаються лише у високому вакуумі при температурі білого гартування, тоді як об'ємні оксиди платини – нестабільні речовини. Пояснюється це тим, що енергія кристалічних ґраток металевої платини більша, ніж у її оксидів. Тому на фазове перетворення витрачається частина енергії утворення зв'язку кисню з атомами металу. Важлива особливість поверхневих сполук – залежність їхньої вільної енергії від поверхневої концентрації, тобто від ступеня заповнення поверхні.

З погляду аналізованої теорії, синтез аміаку в присутності каталізатора проходить через наступні стадії (М. І. Тьомкін):



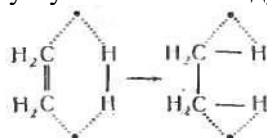
Тут ( ) – вільний активний центр на поверхні каталізатора, (N<sub>2</sub>) – поверхневий нітрид, який може утворювати продукти гідрування воднем (аміни) в одну або декілька стадій:



До схем такого типу виведені кінетичні рівняння, що описують результати проведених дослідів, проте прямих доказів участі проміжних сполук у каталітичному процесі немає. Спроби здійснення каталітичної реакції стадіями у ряду випадків були безрезультатні. Наприклад, платину, попередньо прогріту в повітрі, доводиться обробляти газовою сумішшю SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> протягом кількох годин з метою досягнення такої ж швидкості процесу синтезу SO<sub>3</sub>, яка спостерігається за участі каталізатора – металічної платини, поверхня якої не є окисненою. Зазначимо, що оброблений газоподібним воднем нікель повільно реагує з газоподібним етиленом, і навіть із газовою сумішшю етилену з воднем.

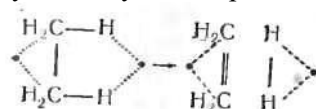
#### 2.4. Мультиплетна теорія

Мультиплетна теорія (М. Д. Зелінський, О. О. Баландін). Ця теорія також передбачає існування поверхневих сполук: важливою передумовою реалізації каталітичного процесу в рамках теорії є одночасна адсорбція обох компонентів реакції групою сусідніх активних центрів каталізатора, тобто адсорбція реагентів на так званому мультиплеті. Наприклад, гідрування етилену відбувається завдяки адсорбції молекул C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> і H<sub>2</sub> на подвійному мультиплеті – на дублеті, що позначений точками.

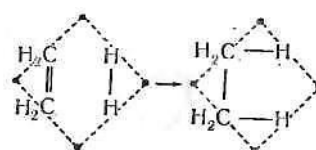


Тяжіння атомів С і атомів Н до атомів дублета приводить до збудження зв'язків в молекулах C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> і H<sub>2</sub>, що своєю чергою приводить до розриву зв'язків; в результаті утворюються нові зв'язки, які відповідають утворенню продукту реакції.

Чітких уявлень щодо природи проміжного мультиплетного комплексу на теперішній час немає (у ряді випадків його розглядають як активований комплекс і підраховують відповідні параметри, а іноді розглядають як проміжну поверхневу сполуку. У своєму первісному вигляді мультиплетна теорія протистоїть принципу широкої рівноваги: оптимальна відстань у дублеті для прямої реакції не є такою для зворотного процесу (у цьому випадку – дегідрогізації):



Тому той самий каталізатор по-різному прискорював би пряму і зворотну реакцію. З огляду на це даний процес слід зображати таким, що перебігає за участі чотирьох атомів каталізатора, див. схему.



Мультиплетна теорія пред'являє до каталізаторів дві вимоги, які визначаються принципами структурної та енергетичної відповідностей (рис. 1.7).

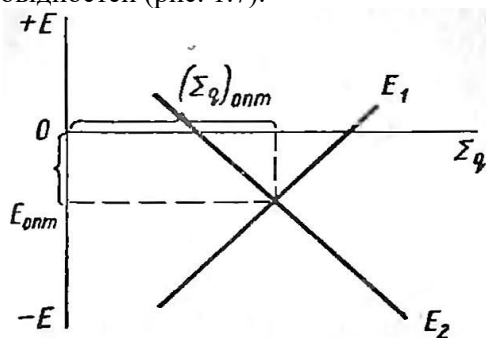


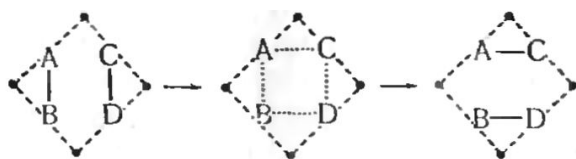
Рис. 1.7. Графік, що ілюструє принципи енергетичної відповідності за Баландіним

Перший принцип – принцип структурної відповідності вимагає відповідності між параметрами кристалічної решітки каталізатора і довжинами зв'язків, що рвуться та утворюються в процесі каталітичної реакції. В рамках цього принципу запроваджується поняття індексної групи, що містить зазначені зв'язки; нижче ми наводимо типові приклади індексних груп (обведені рамкою) для реакцій дегідратації та дегідрогізації спиртів:

Дегідратація	
Дегідрування	

Чим менше напруги та спотворення валентних кутів в індексній групі при її накладенні на мультиплет, тим легше перебігає елементарний каталітичний акт. Наприклад, кристалічні решітки з гексагональною симетрією (з відповідними міжатомними відстанями) найкраще підходять в якості каталізаторів дегідрогізації цикланів, молекули яких накладаються на поверхню таких каталізаторів площинами. Якщо оптимальні відстані та симетрія решітки не дозволяють здійснитися такому накладенню, то молекула циклану адсорбується ребром.

Принцип енергетичної відповідності розберемо на прикладі реакції



Сумарний процес розбивається на дві стадії – утворення мультиплетного комплексу та його розкладання на продукти реакції.

Вказаним стадіям відповідають енергії:

$$E_1 = -Q_{AB} - Q_{CD} + \sum q, \quad (1.26)$$

$$E_2 = Q_{AC} + Q_{BD} - \sum q, \quad (1.27)$$

де  $Q_i$  – енергія зв'язків, які рвуться або утворюються у реагуючих молекулах;  $\sum q$  – так званий адсорбційний потенціал каталізатора;  $K$  – сума теплот адсорбції атомів A, B, C, D, тобто

$$\sum q = q_{AK} + q_{BK} + q_{CK} + q_{DK}. \quad (1.28)$$

Загальна швидкість реакції може визначатися першою або другою стадією реакції в залежності від співвідношення величин  $E$ . Очевидно, оптимальною умовою буде

$$E_1 = E_2 = Q/2 \quad (1.29)$$

(Теплові ефекти стадій рівні між собою і, отже, дорівнюють половині теплового ефекту сумарного каталітичного процесу (рис. 15)). Враховуючи співвідношення (1.26) і (1.27), одержуємо

$$(\Sigma q)_{\text{opt}} = U/2, \quad (1.30)$$

де  $U = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}$ , тобто адсорбційний потенціал оптимального каталізатора дорівнює напівсумі енергій зв'язків, що рвуться і утворюються у реагуючих молекулах.

Енергія активації  $\varepsilon^*$  є деякою функцією від  $E$ , має значення, менше, ніж  $E$ , оскільки повного розриву зв'язків не відбувається:

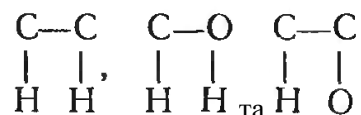
$$\varepsilon \approx \text{const} - 0.75 \times E \quad (1.31)$$

Тут  $\varepsilon$  – енергія активації екзотермічного напряму процесу. Для зворотного, ендотермічного процесу

$$E_{\text{акт}} = \varepsilon - Q, \quad (1.32)$$

де  $Q$  – тепловий ефект реакції.

Таким чином, оптимальний каталізатор той, у якого  $(\Sigma q) = (\Sigma q)_{\text{opt}}$ . Це дає можливість підбору оптимальних каталізаторів певної реакції (необхідно врахувати також вплив зарамкових замісників, генезис каталізаторів і таке інш.). Якщо каталізатор прискорює кілька реакцій, то на основі наведених міркувань можна розрахувати послідовність їхнього протікання (шляхом обчислення послідовності величин  $E$ ). Досліди у багатьох випадках підтвердили такі розрахунки



Для визначення значень  $q$  було запропоновано так званий кінетичний метод Баландіна: шляхом експериментального визначення енергій активації для кількох реакцій зі спеціально підібраними індексними групами можна зворотним розрахунком знаходити енергії зв'язків різних атомів з даним каталізатором. Наприклад, вивчаючи кінетику реакцій за участю індексних груп над каталізатором  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  знайшли:  $q(\text{H}-\text{Cr}) = 56$  ккал/моль,  $q(\text{C}-\text{Cr}) = 6$  ккал/моль,  $q(\text{O}-\text{Cr}) = 70$  ккал/моль.

Цими величинами можна використовувати для розрахунків будь-яких інших реакцій речовин, що мають в індексній групі атоми вуглецю, водню і кисню, на окисно-хромових каталізаторах.

Мультиплетну теорію, за всієї її зовнішньої стрункості й завершеності, не можна все ж таки вважати кількісною теорією каталізу, оскільки вона містить малообґрунтовані припущення. Наприклад, теоретично не обґрунтовано наведене вище співвідношення між величинами  $E$  та  $\varepsilon$ . Тому значення  $\varepsilon$ , отримані шляхом розрахунку з використанням величин  $q$  можуть сильно відрізнятися від експериментальних значень енергії активації  $E$ . Далі, згідно з цією теорією, швидкість реакції однозначно визначається величиною енергії активації, тоді як великий вплив на швидкість реакції має величина ентропії активації, яка може бути суттєво неоднаковою для різних реакцій. Потребують пояснення високі швидкості каталітичних реакцій при дотриманні необхідної теорії суворой впорядкованості та складності активованого комплексу, чому відповідали б високі негативні значення ентропії активації. Висновок співвідношення енергетичної відповідності, більш менш логічний для ендотермічних реакцій, призводить до невизначених результатів для екзотермічних процесів.

Таким чином, мультиплетну теорію слід розглядати лише як більш менш наближену схему механізму деяких типів каталітичних реакцій. Досить задовільних результатів можна очікувати від неї порівнюючи швидкості близьких за типом реакцій, наприклад дегідрогізації низки вуглеводнів на певному каталізаторі, або при передбаченні відносної каталітичної активності різних каталізаторів

близької природи для реакцій певного типу. Малонадійні її передбачення вибіркості каталізатора щодо реакцій з різною структурою активованого комплексу; ця теорія не може бути застосовна у випадку сильно екзотермічних реакцій, наприклад окислювально-відновних та інших подібних.

## 2.5. Теорія активних ансамблів

Теорія активних ансамблів Миколи Івановича Кобозєва. У певному сенсі ця теорія близька до мультиплетної теорії, однак у ряді положень вона суперечить останній. Кобозєв, як і Баландін, вважає, що каталітичний акт відбувається не на окремому атомі, але в групі атомів – так званому активному ансамблі. На відміну від уявлень мультиплетної теорії, що вважає ці атоми елементами кристалічної решітки і оперує кристалографічними параметрами, теорія активних ансамблів розглядає каталітично активну групу атомів як аморфне, некристалічне утворення. Теорія Кобозєва була спочатку розвинена в рамках пояснення властивостей нанесених каталізаторів, що містять дуже невелику кількість активного компонента, нанесеного на вугілля, пемзу, силікагель тощо. Передбачалося, що атоми нанесеної речовини не утворюють кристалічної решітки, а групуються в аморфні каталітично-активні ансамблі.

Неоднорідну поверхню носія можна розглядати як сукупність ділянок, обмежених енергетичними бар'єрами. Атоми ансамблів можуть вільно переміщуватися всередині кожної такої ділянки (області міграції), але перехід за його межі утруднений наявністю потенційного бар'єра на межі: мігрувати можуть лише особливо рухливі атоми, тому кристалічна решітка не утворюється. При підвищенні температури рухливість атомів зростає, починається кристалізація, що призводить до спікання та зменшення каталітичної активності. З допомогою статистичних методів можна розрахувати ймовірність утворення одно-, дво-, трьох атомних ансамблів в умовах експерименту, тобто при даній величині питомої поверхні, кількості нанесеної речовини, ступені заповнення, а потім виміряти каталітичну активність у розрахунку на одиницю маси нанесеного каталізатора та порівняти результати розрахунку та досліду. Виявляється, що за певних ступенів заповнення, що відповідають найбільшій ймовірності існування передбачених ансамблів, каталітична активність максимальна; звідси випливає, що саме ці ансамблі виявляють каталітичну активність. На масивних каталізаторах, на думку Кобозєва, також існують області міграції, в яких знаходяться аморфні атоми, що дають каталітичні активні ансамблі.

Слід зазначити, що до теперішнього часу теорія активних ансамблів не дала практичних вказівок щодо підбору каталізаторів або певних обґрунтованих уявлень про процеси, що перебігають на промислових каталізаторах.

Сумнівними є фізичні уявлення, що лежать в основі теорії; так, енергетичні бар'єри на межах областей міграції мали б швидше зосереджувати атоми, сприяючи утворенню кристалічних зародків. Електронна мікроскопія не підтверджує аморфності нанесених каталізаторів. Наприклад, платина, нанесена на азбест, знаходиться у вигляді кристалів на волокнах носія: чим менш платини містить каталізатор, тим більша відстань між цими кристалами.

Проте уявлення цієї теорії є корисними при створенні теорії каталізу на так званих адсорбційних каталізаторів, в яких активна речовина дійсно може перебувати в атомізованому стані, і для теорії біокаталізу.

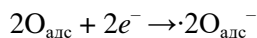
## 2.6. Електронні теорії каталізу

Початок електронних уявлень у каталізі поклали роботи Льва Володимировича Писаржевського (30-ті роки ХХ ст.). Він звернув увагу на те, що більшість каталізаторів, зокрема для відновлювально-відновних реакцій, речовини, що проводять електричний струм (провідники або напівпровідники). Через те, що процеси окислення-відновлення пов'язані з переходами електронів, то зазначена властивість каталізаторів повинна відігравати важливу роль у процесі каталітичного перетворення.

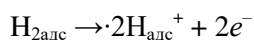
В основі сучасної електронної теорії каталізу, започаткованої С.З. Рогінським, Ф.Ф. Волькенштейном та інш. (Федір Федорович Волькенштейн) лежить уявлення про те, що наявність вільних або слабо зв'язаних електронів у каталізатора робить його радикалоподібним і це значно полегшує реакції, що йдуть на каталізаторі. Електронна теорія дає детальну картину каталітичного процесу. Вона розглядає структуру електронних рівнів у твердих тілах, енергії відриву електронів від поверхні та інші параметри, що залежать не від властивостей окремого атома, а від властивостей всього кристала.



Розглянемо теорію окислювально-відновного каталізу на металах за Писаржевським на прикладі реакції окиснення водню ( $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ ) на платині. Безпосереднє окиснення молекул водню молекулами кисню вимагає високої енергії активації через насиченість зв'язків у молекулах, що реагують. Якщо молекула кисню потрапляє на поверхню платини, то вільні електрони металу легко переходять до  $\text{O}_2$ , внаслідок чого утворюються іони кисню:



Поверхня платини заряджається позитивно, тому молекули водню, що адсорбуються на платині, віддають їй свої електрони, перетворюючись на позитивно заряджені іони:

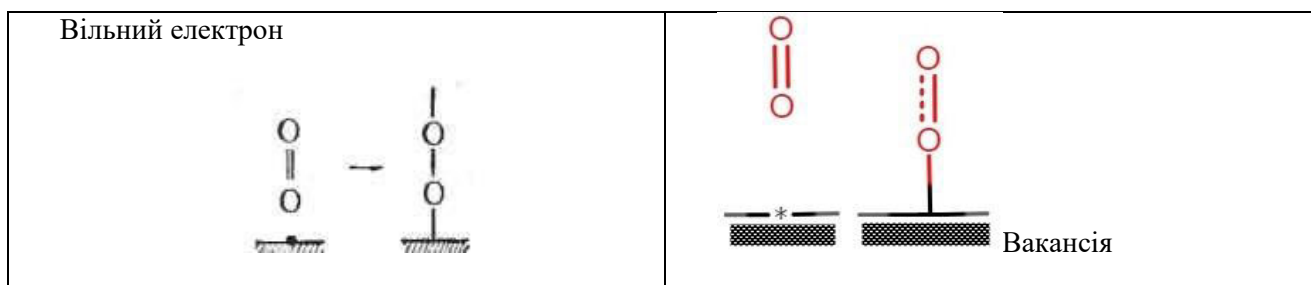


Адсорбовані іони водню та кисню взаємодіють між собою, утворюючи продукт реакції. Зазначені стадії протікають не послідовно, а паралельно, у взаємодії один з одним, що становить специфіку каталізу. Наприклад, азот на поверхні заліза іонізується досить важко, однак у присутності водню, здатного віддавати електрони металу, цей процес полегшується. Аналогічно здатність перекису водню бути і окисником і відновником полегшує її іонізацію лежить на поверхні платини.

Теорія Писаржевського враховувала наявність вільних електронів та їх концентрацію в каталізаторі, чистота поверхні, здатність кристалічної решітки каталізатора розчиняти іони (наприклад, іони водню можуть «мандрувати» платиною, що сприяє взаємодії з іонами кисню). Однак суворе обґрунтування цих уявлень не могло бути на той час дано через відсутність розробленої теорії провідників і напівпровідників. Писаржевським було також зазначено, що каталізатори окислення-відновлення зазвичай містять перехідні елементи довгих періодів. У багатьох сучасних роботах багато уваги приділяється зв'язку каталітичних властивостей з наявністю недобудованих d-оболонки атомів каталізатора. Вільні місця в d-зоні каталізатора сприяють утворенню зв'язків із молекулами субстрату. Георг Марія Шваб вивчав каталітичну активність різних сплавів, у яких поступово заповнювалася d-зона (такі сплави можна отримати, додаючи, наприклад, лужні метали до металів з недобудованими d-хмарами — платині, паладію тощо).

Виявилось, що каталітична активність не прямо пропорційна числу вільних місць у d-зоні, а є максимум, що лежить поблизу повного заповнення. Останнім часом роботам такого характеру стали протиставляти каталітичну активність речовин із заповненою d-зоною (германій, кремній та інш.), що суперечить винятковій ролі вакантних місць у d-зоні.

Сучасна електронна теорія каталізу намагається пов'язати каталітичні властивості з роботою виходу електронів з поверхні та електропровідністю каталізаторів, зокрема напівпровідників (Ф. Ф. Волькенштейн та ін.). Наявність вільних електронів або дірок на поверхні веде до утворення в процесі хемосорбції вільних радикалів, яким притаманна висока реакційна здатність. Наприклад, адсорбцію кисню схематично можна представити так:



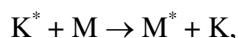
Сучасна електронна теорія каталізу розглядає різні форми адсорбції з різною природою утвореного зв'язку (більш і менш міцного), а також зв'язки, які мають іонний або ковалентний характер, і різні форми поверхневих сполук – валентно-насичені, радикальні, іонно-радикальні. Між різними формами адсорбційного зв'язку передбачається рівновага, що враховує взаємні переходи між такими формами. Останнє регулюється положенням рівня Фермі, яке і визначає адсорбційну здатність певного напівпровідника, поверхневий заряд, а також реакційну здатність адсорбованих частинок. Таким чином, хімічно адсорбовані частинки розглядаються як центри локалізації вільних електронів або дірок, що є відповідно акцепторами або донорами електронів. Зарядження

адсорбованого шару виникає при утворенні міцних зв'язків – акцепторних або донорних зв'язків, які можуть бути як іонними, так і ковалентними за своєю природою. Слабший адсорбційний зв'язок виникає спонтанно та не потребує участі вільних валентностей поверхні, його утворення не спричинює заряджання адсорбованого шару. Згідно з концепцією та в рамках електронної теорії каталізу зі зміною енергетики рівня Фермі, відсоток частинок, що перебувають у різних станах та характеризуються утворенням різних адсорбційних зв'язків, відповідно, змінюється. Наприклад, підвищення рівня Фермі може приводити до зменшення відсотка утворених донорних зв'язків і збільшення відсотка акцепторних зв'язків, при цьому відсоток слабких зв'язків пройде через максимум. За досить високого положення рівня Фермі може реалізуватися виключно акцепторний зв'язок, а за досить низького положення рівня Фермі – донорний зв'язок.

Докладно розвинена теорія адсорбції поверхнями напівпровідників. Показано, що в більшості випадків хемосорбції, яка має важливу роль у каталізі, відбувається або захоплення електронів з поверхні, або віддача електронів каталізатора, тобто речовини, які адсорбуються, можуть бути або акцепторами електронів, наприклад, кисень, або його донорами, наприклад, водень. Однак розглядаючи каталіз в рамках адсорбційної теорії лише в окремих випадках враховують взаємний вплив хімічних речовин, які взаємодіють із поверхнею. Електронні уявлення в рамках теорії, що описують каталіз як сукупність ряду послідовних стадій за участі електронів, не відрізняються по суті від уявлень стадійного каталізу, на відміну від останнього вони лише деталізують трактування механізму кожного елементарного акту.

## 2.7. Ланцюгові теорії каталізу

Уявлення про ланцюговий характер каталітичних реакцій висунуто Миколою Миколайовичем Семеновим та Владиславом Владиславовичем Воєводським. Причиною каталітичного прискорення автори ланцюгової теорії каталізу вважають ланцюговий механізм процесу, в рамках якого ланцюг зароджується на поверхні завдяки її радикальному характеру: каталізатор розглядається як типовий полірадикал ( $K^*$ ), який започатковує ланцюгові перетворення. Схематично це можна зобразити так:



При взаємодії насиченої молекули  $M$  з вільною валентністю каталізатора виходить радикал  $M^*$ , який легко вступає в подальші перетворення. Очевидно, ланцюга за певних умов відіграють важливу роль у каталізі. Так, іноді на поверхні твердого тіла в результаті взаємодії з компонентами реакції утворюються радикали, які здатні до десорбції у об'єм та здатні надати початок перебігу гомогенних ланцюгових реакцій за гетерогенно-гомогенним механізмом каталізу.

Реальність цієї гіпотези, яку висунуто Михайлом Володимировичем Поляковим, доведено наочно методом Олександра Олексійовича Ковальського: у центрі та біля стінок реакційної посудини поміщаються термопари, в той час як каталізатор нанесено на стінки посудини. У деяких випадках температура в центрі посудини виявляється вищою, аніж у стінок, що свідчить про протікання реакції не тільки на поверхні, але і в газовому об'ємі посудини.

Спроби вважати ланцюгову схему загальним механізмом каталізу є необґрунтованими. Утворення радикалів – ендотермічний процес, що вимагає великих витрат енергії, яка витрачається на розрив хімічних зв'язків. Швидкий перебіг ланцюгових реакцій можливе лише тому, що на кожен радикал, який утворився та утворення якого супроводжується такою витратою енергії, утворюється багато ланок ланцюгу, які відтворюють радикали, внаслідок чого концентрація останніх значно перевищує їх рівноважну концентрацію.

Багато каталітичних процесів, зокрема, синтез аміаку, окиснення  $SO_2$  в  $SO_3$  тощо, оборотні. Немає підстав вважати, що при віддаленні від рівноваги механізм реакції докорінно змінюються. Однак у стані рівноваги діє принцип мікроскопічної оборотності, згідно з яким всі стадії процесу перебувають у стані рівноваги. Тому накопичення вільних атомів або радикалів понад рівноважних кількостей, що зумовлює вигоду перебігу реакції за ланцюговим механізмом, тут неможливо, і ланцюговий механізм перебігу реакції не матиме жодних переваг перед звичайним молекулярним механізмом.

Для реакції окиснення  $SO_2$  в  $SO_3$  на платині вдалося експериментально показати, що кінетика реакції в умовах рівноваги, яку вимірювали за допомогою радіоактивного ізотопу сірки, у швидкості переходу якого з  $SO_2$  в  $SO_3$  в умовах рівноваги можна розрахувати швидкості прямої та зворотної

хімічної реакції) збігається з кінетикою того ж процесу при деякому віддаленні від рівноваги 168. Очевидно, для цього процесу ланцюговий механізм не має місця і при віддаленні від рівноваги, хоча, взагалі кажучи, принципових заперечень проти уявлень про ланцюговий механізм далеко від рівноваги немає.

Різновидом ланцюгової теорії каталізу є так званий рекупераційний механізм, який запропоновано М. І. Кобозєвим, Мойсеєм Володимировичем Товбіном та інш. Так само, як і в ланцюговій теорії, тут передбачається, що енергія елементарного акту каталізу не розсіюється за законом Максвелла-Больцмана, а може тією чи іншою мірою зберегтися на певній ділянці каталізатора, породжуючи активний центр, на якому легко здійснюється каталітична реакція наступної порції реагентів.

На відміну від викладених уявлень ланцюгової теорії, як активний центр тут фігурує не радикал, а певний агрегат атомів каталізатора або носія, що утворив за рахунок енергії реакції більш багату енергією форму. Стосовно цих уявлень залишаються чинними ті самі міркування, які висловлено щодо ланцюгового механізму. Однак, досі немає ще достатньо обґрунтованої теоретичної оцінки ймовірності існування таких нерівноважних центрів на поверхні працюючого каталізатора.

### 3. Методи одержання каталізаторів

На теперішній час існує багато способів виготовлення каталізаторів, деякі з них стали традиційними, а також, за потреби, розробляються нові методи. В рамках раціонального синтезу каталізаторів використання специфічні методи синтезу з метою отримання кожного класу каталізаторів є типовим підходом.

Згадаймо наявні типи каталізаторів:

- Металічні (мікрогетерогенні та гетерогенні каталітичні системи),
- Оксидні (гетерогенні каталітичні системи),
- Кислотно-основні (гомогенні та гетерогенні каталітичні системи).

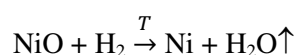
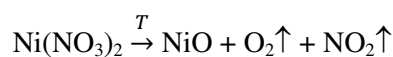
#### 3.1. Методи приготування металічних каталізаторів

Металічні каталізатори за своїми характеристиками та природою можуть бути різні – це масивні метали, металеві сітки, металічна чернь, наночастинки металів. Розглянемо типові приклади використання металів у каталізі, так,

- Окислення аміаку в нітрозні гази перебігає на масивному Pt–Ir каталізаторі;
- Синтез аміаку – на залізному каталізаторі, що отримано з магнетиту;
- Гідрування жирів (тристеарату гліцерину) – на нікелевому поруватому каталізаторі.

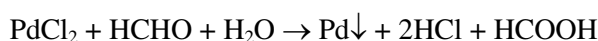
Під час приготування металічних каталізаторів вибір способу відновлення перехідних металів з їх сполук залежить від природи металу.

Метали, що легко відновлюються, можна отримати за допомогою м'яких методів синтезу, яких існує багато. Зазначимо, що метали найпростіше отримати із солей, які легко розкладаються під дією температурного чинника, у ряді випадків синтез може комбінувати стадії розкладання та відновлення, наприклад



Температура розкладання за своєю величиною обмежується температурою початку дифузії, температурою Таммана ( $T_T$ ), яка дорівнює  $2/3 T_{\text{плавл}}$ , оскільки при її досягненні починається активна дифузія атомів металу, що перешкоджає утворенню дисперсних систем. Слід відзначити, що високодисперсне залізо на оксидних носіях не можна отримати в такий спосіб позаяк відновлення відбувається при температурі, яка перевищує  $T_T$ . Порошок заліза спікається і величина питомої поверхні металу приймає мізерні значення в межах  $S_{\text{пит}} = 1-1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ .

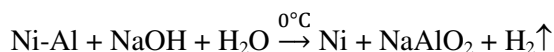
Крім водню відновлювати метали можна й іншими сполуками, такими як CO, R–CH=O, або гідридами  $\text{NaBH}_4$  та  $\text{LiAlH}_4$ . У такий спосіб отримують металічні черні платини та паладію:



Для всіх металів, що важко відновлюються, практично не можливо отримати чисту поверхню металу – на такій поверхні завжди присутні плівки оксидів, карбідів, нітридів тощо.

Скелетні металеві каталізатори можуть бути отримані з бінарних сплавів шляхом вилугування одного з металів. Типовими представниками скелетних каталізаторів є каталізатор Бага – шматочки нікель-алюмінієвого сплаву, що містить 65–75% Ni та 35–25% Al, та нікель Ренея – дрібнодисперсний порошок, що складається з чистого нікелю.

Дуже активний нікель Ренея отримують, повністю вилугуваючи зі складу нікель-алюмінієвого сплаву Ренея 50%Ni+50%Al ( $d = 0,1-1,25$  мм) алюміній обробкою сплаву 20–30% розчином лугу



Нікель виходить у вигляді високодисперсного чорного порошку: частинки  $d = 0,1-1,25$  мм, значення  $S_{\text{пит}}$  досягає  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ , порувата структура представлена порами із середнім розміром 10 нм. На поверхні нікелю міститься багато адсорбованого водню, тому каталізатор має пірофорні властивості, зазвичай нікель Ренея зберігають під шаром води чи етанолу. При застосуванні такого каталізатора слід пам'ятати, що випаровування рідини може призвести до його загоряння на повітрі. Цей каталізатор застосовують у гідруванні рослинних олій, регенерується він погано.

Під час отримання активних каталізаторів велике значення має спосіб приготування та склад сплаву. З метою одержання нікелевих скелетних каталізаторів слід використовувати сплави із вмістом активного металу (Ni) від 40 до 60%, зазначимо, що при вмісті нікелю більшому від 60% ускладнює вилучення алюмінію зі складу сплаву, що зазвичай виконується за допомогою розчинів лугів.

Під час отримання активних каталізаторів велике значення мають спосіб приготування та склад сплаву. При виготовленні нікелевих скелетних каталізаторів прийнятні сплави із вмістом активного металу (Ni) від 40% до 60%. Підвищення вмісту Ni понад 60% ускладнює розкладання сплаву лугом.

Початкові стадії виробництва каталізаторів Бага і нікелю Ренея однакові: при температурі  $660^\circ \text{C}$  проводять плавлення алюмінію в тиглі, а потім підвищують температуру до  $900-1200^\circ \text{C}$  та витримують розплав алюмінію при цій температурі з метою вилучення з металу газів та солей. Далі в розплав вносять дисперсний порошок нікелю, температура в печі підіймається до  $1900^\circ \text{C}$  за рахунок екзотермічного ефекту (теплоти) при утворенні сплаву. У процесі сплавлення металів спостерігається зміщення їх зовнішніх електронних рівнів, з чим пов'язують ефект добавки алюмінію як промотора. Після цього сплав охолоджують:

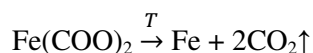
- при повільному охолодженні утворюється дрібнокристалічна структура, яка сприяє отриманню каталізатора у високо дисперсному стані;
- при швидкому охолодженні утворюється грубокристалічна структура металу.

Охолоджений нікель-алюмінієвий сплав дроблять і в апаратах з мішалкою та виконують вилугування алюмінію 20–30% розчином NaOH. При виробництві нікелю Ренея алюміній вилужують повністю, а у разі каталізатора Бага, вилуження проводять до певного відсоткового вмісту алюмінію. Кількість вилугуваного алюмінію визначають за об'ємом водню, який виділився під час процесу.

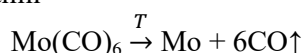
Зазвичай час ефективної роботи нікелю Ренея невеликий, цей активний каталізатор швидко отруюється сірчистими, кисневими або азотистими сполуками, регенерація відпрацьованих каталізаторів не проводиться. Каталізатор Бага регенерують типовим шляхом, додатковим вилугуванням алюмінію.

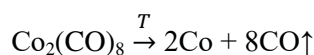
Оксиди перехідних металів (Cr, Mo, W, V, Ta, Ti, Zr) відновлюються воднем у жорсткіших умовах – необхідна температура вища від  $1000^\circ \text{C}$ , тобто вище температури  $T_T$  і такий шлях не є доцільним. На заміну йому використовують інші шляхи, наприклад, шлях відновлення перехідних металів з їх сполук:

- розкладання оксалату заліза при нагріванні

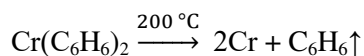


- розкладання карбонілів при нагріванні





– а також термічне розкладання інших сполук, наприклад,  $\pi$ -комплексу бісбензолхрому



З метою отримання таких металів використовують різні фізичні методи:

1. Лазерна абляція – у вакуумі під впливом лазерного променя, спрямованого на поверхню металу, відбувається випаровування його (до того ж це ще й метод очищення поверхні) та утворюється дисперсія металу в газі. Цим способом одержують міліграмові кількості розпиленого металу.

2. Електричний вибух – руйнування та розпилення металу при проходженні через нього імпульсу струму великої густини, понад  $10^4$  А/мм<sup>2</sup>, тобто внаслідок короткого замикання чи розряду конденсатора високої місткості. Таким чином отримують грами порошоків з діаметром частинок < 0,1 мм, які мають сферичну форму.

3. Електроконденсація – у разі виникнення вольтової дуги між двома електродами, частинки металу конденсуються у рідину (грамові кількості). Отримують золь металу рідини (грамові кількості). Якщо метал реагує з рідкою фазою, можуть утворитися оксиди (у воді), карбіди (у рідких вуглеводнях, наприклад, у гексані та октані).

4. Метало-паровий синтез (кріосинтез). У вакуумований реактор напускають пари органічної сполуки (ОС), які конденсуються на стінках, що охолоджуються рідким азотом. Потім випаровують метал, що виконується нагріваючи дріт з цього металу електричним струмом; при цьому випаровуються переважно (98%) індивідуальні атоми. Пари ОС та атоми металу з газової фази сумісно конденсуються на замороженій органічній матриці у вигляді «шуби». Потім охолодження знімають, заморожений золь тоне, і утворюється рідкий золь, з якого розчинник видаляють при нагріванні. Якщо метал реагує з розчинником, можуть утворитися металоорганічні сполуки, наприклад,  $\pi$ -комплексу бісбензолхрому  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . Іноді одержують колоїдний розчин металу (наприклад, у гексані). Цим методом одержують грами розпорошеного металу. Процеси, які відбуваються в умовах метало-парового синтезу, наведено на схемі (Рис. 3.1):

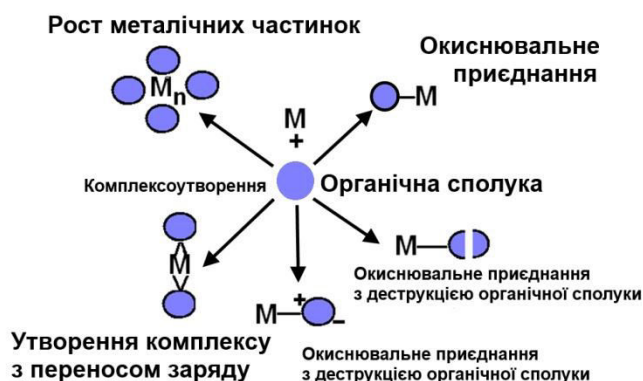


Рис. 3.1. Взаємодія атомів металу з кріоматрицею органічної речовини у метало-паровому синтезі.

### 3.2. Методи приготування нанесених каталізаторів.

З метою приготування каталізаторів використовують різні способи:

- Осадження та сумісного осадження;
- Просочення;
- Адсорбційне нанесення;
- Іонний обмін;
- Змішування;
- Сплавлення та інш.

з наступним сушінням каталізатора, прожарюванням, відновленням і активацією.

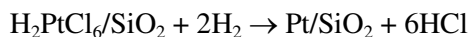
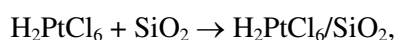
Метод просочення (примусова адсорбція) полягає в тому, що поруватий носій просочують розчином солі перехідного металу, яка легко розкладається, з подальшим сушінням і прожарюванням.

Як визначити необхідний об'єм розчину? Адже у надлишку розчину визначити точну концентрацію нанесеної солі неможливо. Тому проводять просочення за вологомисткістю, тобто, розрахований об'єм розчину повинен дорівнювати або бути менше доступного об'єму пор носія. Об'єм пор носія визначають за кількістю води, яка повністю поглинається носієм.

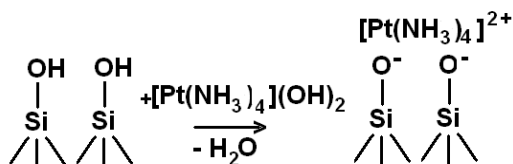
В такий спосіб отримують металічні каталізатори такого типу. При цьому зазвичай використовують як носії  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{C}_{\text{акт}}$ , полімери, як носії, та активні метали, зокрема, платина, паладій і нікель, як нанесену активну фазу.

Приклади:

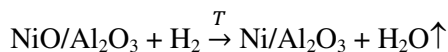
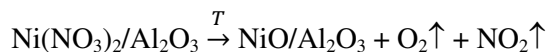
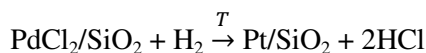
1. З метою приготування каталізатора окиснення  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  використовують 25 мл 0,2 М розчину гексахлорплатинатної кислоти ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) до якої додають наважку оксиду силіцію 30 г  $\text{SiO}_2$ . Пастоподібну масу, що утворилася, перемішують, сушать і прожарюють при  $500^\circ\text{C}$  в струмі повітря. Йони  $\text{Pt}^{4+}$ , сорбовані на  $\text{SiO}_2$ , відновлюють до металу розчином формаліну в лужному середовищі або воднем при підвищених температурах:



2. Адсорбція сполук перехідного металу на поверхні носія. Наприклад, при отриманні каталізатора  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$



Інші каталізатори



Слід наголосити, що при такому способі отримання каталізатора активний метал завжди залишається на поверхні носія.

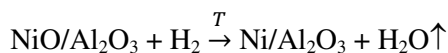
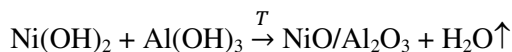
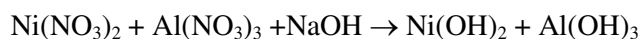
Метод осадження полягає в осадженні гідроксиду перехідного металу на суспензію носія, утворену під час гідролізу солі. Як сполуки, що спонукають гідроліз, можуть використовуватися сечовина та аміачна вода.

Метод співосадження передбачає одночасне осадження сполук перехідного металу і матеріалу носія з подальшим їхнім сушінням і прожарюванням.

Приклади:

1. Каталізатор  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (нікель на оксиді алюмінію)

Беруть двокомпонентний розчин солей, що здатні легко розкладатися, наприклад, нітрати  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , і осаджують відповідні гідроксиди розчином лугу:



Отриманий цим способом каталізатор буде дорожче, ніж отриманий за описаною вище методикою, оскільки частина металу міститься в об'ємі каталізатора і є недоступною для реагентів.

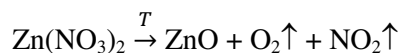
2. Каталізатор Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>SiO<sub>2</sub> (платина на алюмосилікаті)

Беруть розраховані об'єми водних розчинів NaAlO<sub>2</sub>+NaOH (1), [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (2), а також Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (3). Розчини 1 і 2 зливають разом, після чого додають розчин 3 і кип'ятять зі зворотним холодильником кілька годин.

### 3.3. Синтез оксидних та змішаних каталізаторів

Розкладання нітратів – один із найпоширеніших способів отримання оксидів.

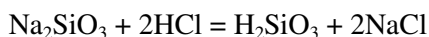
Наприклад,



Золь-гель метод (гідролітична поліконденсація) – це метод отримання матеріалів, у тому числі і наноматеріалів, що включає отримання золю з подальшим переведенням його в гель, тобто у колоїдну систему, яка складається з рідкого дисперсійного середовища, складеного в просторову сітку, утворену частинками дисперсної фази, які об'єдналися. Основна перевага золь-гель методу полягає у високому ступені гомогенізації вихідних компонентів, що досягається завдяки розчиненню солей та оксидів вихідних речовин у вихідному розчині.

Розглянемо синтез силікагелю.

На першій стадії виходить золь з розчину силікату натрію під дією соляної кислоти, осаджується гідроксид кремнію і утворюється золь кремнієвої кислоти:



Друга стадія – це перетворення золю H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> на гель у результаті формування просторової сітки (рис. 3.2):

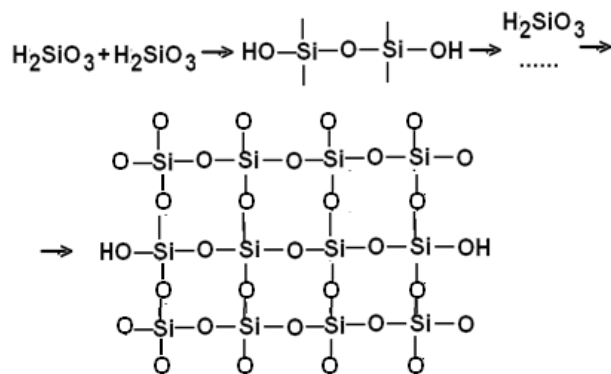


Рис. 3.2. Схема формування гелю H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

Золь-гель метод порівняно з традиційною схемою синтезу речовин має спрощену технологічну схему синтезу. Даний метод дозволяє досягти зниження енерговитрат та високого ступеня чистоти матеріалів на всіх стадіях синтезу при мінімумі витрат на її досягнення. Стає можливим отримання даним методом матеріалів, що характеризуються: монофазною кристалічною структурою, що має високий ступінь досконалості; строго стехіометричним складом; відсутністю сторонніх фаз.

Гідротермальний синтез каталізаторів. Алюмосилікатні каталізатори можуть бути як кристалічними, так і аморфними. Якщо отримувати алюмосилікати з осадженням, то вони будуть аморфними. Інтерес же становлять цеоліти, тобто. кристалічні алюмосилікати. Виявляється, їх можна отримати з аморфних, використовуючи гідротермальні процеси.

Гідротермальні процеси (від грец. Нυδωρ – вода і θερμη – тепло) – це, одержання кристалічних неорганічних речовин (гідротермальний синтез), перекристалізація або вирощування монокристалів в умовах, що моделюють фізико-хімічні процеси утворення мінералів у земних надрах, тобто. у закритих системах, що протікають у водних розчинах при температурах понад 100 °С та тисках вище 1 атм. Ці процеси засновані на здатності води та водних розчинів розчиняти за високих температур

(до 500 °С) та в умовах високого тиску (10–80 МПа, іноді до 300 МПа) речовини, практично нерозчинні у звичайних умовах, деякі оксиди, силікати, сульфіді та ін. технологічних способів гідротермального синтезу. По першому – вихідні реагенти розчиняються, взаємодіють між собою та утворюють нові сполуки в одному стакані автоклава. Якщо при розчиненні реагенти не взаємодіють, застосовують другий спосіб – розчини кожного реагентів готують в окремих апаратах, а власне синтез відбувається при змішуванні цих розчинів; при цьому часто досягається 100% перетворення вихідних компонентів в кінцевий кристалічний продукт. Синтез здійснюють в автоклавах, що являють собою герметичні сталеві циліндри, здатні витримувати високу температуру та тиск протягом тривалого часу. Проведення гідротермального синтезу можливе як при температурі та тиску нижче критичної точки для даного розчинника, вище за яку зникають відмінності між рідиною і паром, так і в надкритичних умовах.

Перевагами методу гідротермального синтезу є можливість синтезу кристалів речовин, нестабільних поблизу температури плавлення, можливість синтезу великих кристалів високої якості.

Гідротермальними методами у промисловості отримують велику кількість сполук, наприклад:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaNdSi}_6\text{O}_{14}$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$  (табл. 3.1).

**Таблиця 3.1.** Умови гідротермального вирощування деяких монокристалів

Сполука	Температура ( $T$ , °С)	Тиск ( $P$ , МПа)	Компонент, що входить в розчинник
$\text{SiO}_2$	300–450	40–250	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ або $\text{NaF}$
$\text{ZnO}$	300–350	6–80	$\text{NaOH}$
$\text{AlPO}_4$	300–350	20–30	$\text{H}_3\text{PO}_4$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	400–500	68–70	$\text{NaOH}$

Приклад:

Синтез нанорозмірних частинок кристалічного оксиду титану з необхідною структурою здійснювали із спиртового розчину, який містить суміш з металоорганічні сполуки титану, наприклад ізопропілоксиду титану, та полімеру, в якості якого часто використовують полівінілпіролідон. В ході синтезу металоорганічна сполука титану гідролізується з утворенням аморфних наночастинок  $\text{TiO}_2$ . Наступна гідротермальна обробка у присутності оцтової кислоти після розчинення полімерної матриці приводить до кристалізації діоксиду титану, який кристалізується у вигляді фази анатазу. Кристали діоксиду титану, що утворюються, мають форму усіченої тетрагональної біпіраміди яка займає об'єм порядку 20 нм. Частка бажаних граней  $\{001\}$  високоактивних у каталізі та доступних на поверхні отриманих кристалів становить лише 8,9% за даними електронної мікроскопії.

Переваги одержання каталізаторів методом гідротермального синтезу, полягають в тому, що модифікування таких каталізаторів здійснюється на стадії синтезу, а в якості елементів, що модифікують, використовують нанорозмірні частинки різних металів, зокрема можна використовувати наночастинки одержані методом електричного вибуху провідників або газофазним синтезом. Крім того, каталізатори які не містять дорогоцінних і важких металів, значно дешевші за платинові каталізатори риформінгу. Вони не чутливі до підвищеного вмісту сірки, не вимагають стадії гідроочищення сировини від сірки та азотовмісних сполук, та мають високу активність і селективність в реакціях, зокрема у конверсії вуглеводневих сумішей і метанолу.

Молекулярний імпринтинг (англ. molecular imprinting) – це метод отримання «молекулярних відбитків», що базується на полімеризації функціональних мономерів у присутності спеціально введених цільових молекул-шаблонів (темплат). Молекулярний імпринтинг використовується з метою отримання високоселективних сорбентів та каталізаторів, які структурно налаштовуються на цільовий сорбат або реагент, налаштування відбувається та виконується на нанорівні. При цьому розпізнавання стає можливим завдяки присутності в таких матеріалах ділянок, здатних до специфічної (комплементарної) взаємодії з молекулами-шаблонами або сполуками близькими до них за просторовою будовою. У поняття комплементарності входить відповідність ділянки молекули-шаблону як за розміром, так і за формою, така взаємодія реалізується за наявності у відбитку функціональних груп, здатних до взаємодії з функціональними групами молекули-шаблону.

Метод отримання каталізаторів з молекулярними відбитками включає три етапи. На першому етапі суміш функціональних мономерів та молекулярний шаблон змішують у відповідному розчиннику до початку реакції. При цьому відбувається так звана передорганізація – утворення стійкого «передполімеризаційного» комплексу молекул мономерів і речовини-шаблону, завдяки



якому молекули мономерів розташовуються певним чином і фіксуються навколо молекули шаблону (рис. 3.3).

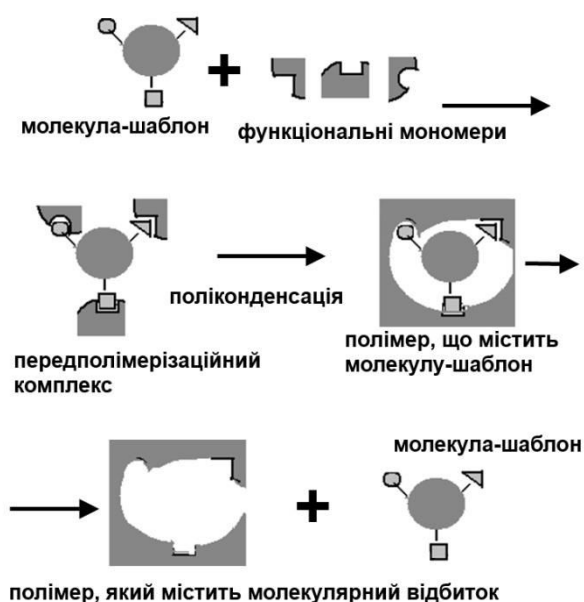


Рис. 3.3. Схема ковалентного імпринтингу.

На другому етапі відбувається реакція, і в результаті полімеризації або поліконденсації, передполімеризації комплексів утворюється сильно зшитий полімер з жорсткою структурою, що містить молекулу-шаблон. На третьому етапі видаляють молекулярний шаблон полімерної сітки. Для цього, отриманий полімер обробляють розчинником, сушать, подрібнюють, просіюють, з метою вилучення потрібного розміру частинок, а в результаті проведення всієї процедури отримання в матеріалі утворюються порожнини (пори) – тривимірні (об'ємні) молекулярні відбитки, які в ідеалі здатні до специфічних взаємодій з молекулами-шаблонами або близькими до них за об'ємною структурою сполуками. Залежно від типу зв'язку, зазвичай розглядається ковалентний або відмінний від ковалентного зв'язок між молекулами вихідного реагенту і шаблону, тому розрізняють ковалентний і нековалентний імпринтинг. Типовий приклад здійснення ковалентного імпринтингу представлено на рис. 3.3.

#### 4. Актуальні напрями розвитку каталітичної хімії

Синтез каталізаторів – область каталітичної хімії, що інтенсивно розвивається. Розробляються нові підходи та методи отримання каталізаторів абсолютно нові типи каталізаторів, а також нові способи здійснення каталітичних реакцій, серед них мембранний каталіз, міжфазний каталіз, біфазний каталіз або каталіз в іонних рідинах, а також каталіз у середовищі надкритичних розчинників. На теперішній час започатковано перехід до «розумних» і поліфункціональних каталізаторів.

Раніше ми розглянули традиційні (класичні) методи приготування каталізаторів, і деякі інші, які вже стали звичними, а їх використання рутинним. Розглянемо деякі порівняно нові напрями в каталізі в цілому. Серед інших актуальних напрямів розвитку каталітичної хімії, пов'язаних зі способами здійснення каталітичних реакцій, слід зазначити три порівняно нові типи каталізу: мембранний, міжфазний та біфазний. Перші два були розроблені у другій половині ХХ ст., останній наприкінці 1990-х років ХХ ст.

##### 4.1. Мембранний каталіз

Мембранний каталіз базується на вибіркового перенесенні через каталізатор, як через мембрану, однієї з речовин, що беруть участь в реакції [1–3]. Мембраною (тобто мембранним каталізатором) може служити або сам каталізатор, або який-небудь пористий матеріал з нанесеним на нього каталітично активним компонентом або речовиною (рис. 4.1).

Монолітні мембранні каталізатори (ММК) зазвичай є металевією фольгою або тонкостінною трубкою. З метою перебігу реакцій з участю водню ММК використовують Pd та його сплави з Ag. При цьому водень або кисень, що пропускаються з одного боку ММК, проникають через каталізатор в атомарній формі, яка є активною щодо приєднання молекул, адсорбованих на протилежній поверхні каталізатора. В результаті цього збільшується загальна швидкість реакцій, зростає селективність каталізатора в реакціях утворення продуктів неповного гідрування або окислення. Наприклад, на ММК з Pd-сплаву відбувається селективне гідрування циклопентадієну в циклопентен (вихід 98%), а на каталізаторах з Ag – окислення спиртів в альдегіди. Висока селективність реакції обумовлена також тим, що ступінь заповнення поверхні каталізатора субстратом залежить від ступеня її заповнення газом, що проходить крізь каталізатор. При дегідруванні та дегідроциклізації вилучення із зони реакції водню, що утворюється, завдяки його дифузії через мембрану, пригнічує зворотні та побічні процеси.

На ММК можливий також мембранний каталіз з перенесенням водню та азоту у вигляді атомів через мембрану з Fe; на протилежній поверхні вони сполучаються в молекули  $\text{NH}_3$ , концентрація яких набагато перевищує рівноважну концентрацію  $\text{NH}_3$ , яку розраховано з огляду на взаємодію молекулярних  $\text{H}_2$  і  $\text{N}_2$  в тих самих умовах.

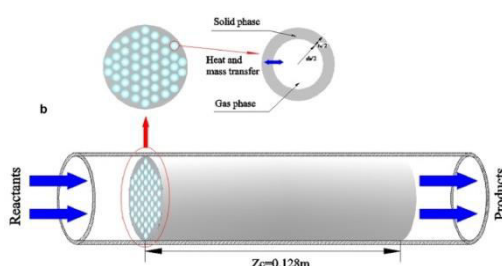


Рис. 4.1. Схема роботи мембрани в каталітичній реакції.

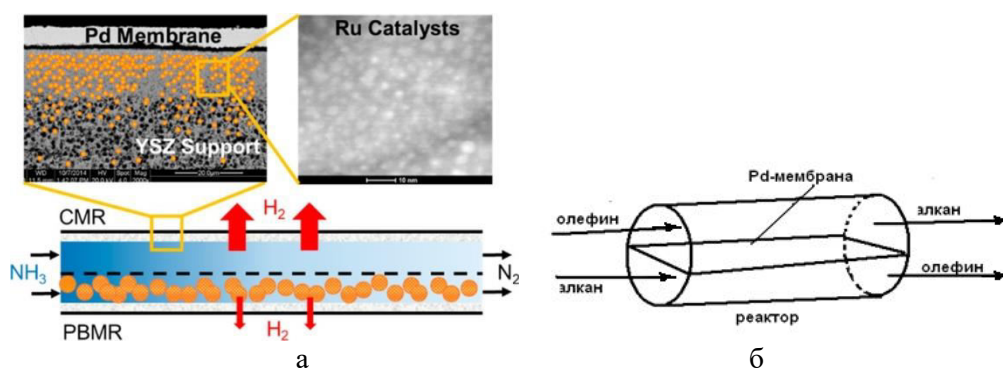


Рис. 4.2. (а) Схема роботи ПМК з нанесеним шаром каталізатора та (б) поєднання реакцій на ПМК

Пористі мембранні каталізатори (ПМК) зазвичай є пористими пластинами або трубками, у яких поверхневий шар або весь об'єм є каталітично активним (рис. 4.2а). На відміну від монолітних каталізаторів, вони не забезпечують підведення атомарного реагенту в зону реакції, але дозволяють подавати значний об'єм газоподібного реагенту або більш рівномірно розподіляти його в рідкому реагенті.

Перевага мембранного каталізу порівняно зі звичайним обумовлена також вибіркоким перенесенням енергії, що є необхідною умовою перебігу реакції. Якщо реакція на одній з поверхонь каталізатора супроводжується зменшенням загальної енергії Гіббса системи, то на іншій поверхні стає можливою реакція зі зростанням енергії Гіббса. Крім того, перенесення тепла, яке виділяється при екзотермічному приєднанні  $\text{H}_2$ , що протікає на одній поверхні каталізатора, полегшує проведення на іншій його стороні пов'язаної ендотермічної реакції дегідрування, що виключає залучення складних теплообмінних пристроїв (рис. 4.2б).

Так, поєднання дегідрування нафтенів або олефінів з гідродекільуванням гомологів бензолу на ММК підвищує швидкості обох реакцій та виходи цільових продуктів порівняно з тими, що спостерігаються при роздільному їх здійсненні.

На теперішній час використання каталітичних мембранних реакторів та мембранний каталіз взагалі розглядають як потенційно проривну технологію в різних галузях промисловості, включаючи біотехнологію, фармацевтичний сектор, нафтохімію, енергетику та екологію тощо. Крім того, каталітичні мембранні реактори як такі наслідують стратегію інтенсифікації процесу; цей процес є інноваційною альтернативою для сталого зростання в залежності від стратегії проектування, що дозволяє отримання переваг у виробництві та переробленні хімічної сировини. Ці переваги базуються на зменшенні розмірів промислового обладнання, зниженні капітальних витрат, зниженні енергоспоживання, регулюванні впливу на навколишнє середовище, підвищенні ефективності кожної промислової установки, дозволяє ефективний контроль безпеки та сприяє вдосконаленню промислової автоматизації [4].

Вибір типу каталітичної мембрани залежить від декількох параметрів, таких як продуктивність, селективність розділення, термін служби мембрани, механічна та хімічна досконалість в умовах експлуатації та вартість [5]. За цими параметрами каталітичні мембрани класифікують як органічні (полімерні) та неорганічні (керамічні та металічні) та в залежності від вимог хімічного процесу. Полімерні мембрани зазвичай працюють при температурах, які не перевищують 300 °С. Неорганічні мембрани можуть працювати при високих температурах. Ці мембрани мають широку толерантність до рН і високу стійкість до хімічної деградації. Більшість неорганічних мембран було розроблено під створення ефективних реакторів в яких перебігають реакції малих молекул або для реакцій розкладання при високих температурах. Інша класифікація каталітичних мембран може бути розглянута відповідно до ролі мембран на три типи: екстракційні, розподільчі та контактні каталітичні мембрани. Роль екстракційної каталітичної мембрани полягає у виділенні або видаленні одного з продуктів з реакційного середовища з метою підвищення виходу реакції. Роль розподільчих каталітичних мембран полягає в дозуванні одного з реагентів, особливо газів, які можуть вступати в послідовні реакції. Роль контактних каталітичних мембран полягає в забезпеченні відмінного контакту між реагентами й каталізатором, коли реагенти подаються окремо по обидва боки мембрани або шляхом їх спільного проходження через каталітичні пори мембран. Попри високі робочі характеристики, якими характеризуються каталітичні мембрани, вони мають певні недоліки, зокрема високі капітальні витрати на процес їх виготовлення. Таблиця 4.1 ілюструє переваги та вади сучасних каталітичних мембран.

**Таблиця 4.1.** Переваги та недоліки каталітичних мембран

Тип каталітичної мембрани	Переваги	Недоліки
Органічні каталітичні мембрани (Полімерні каталітичні мембрани)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Полімерні мембрани мають низьку вартість у порівнянні з металічними або керамічними;</li> <li>• Технологія виготовлення каталітичних полімерних мембран набагато краще розвинена, ніж неорганічних і металевих мембран;</li> <li>• Каталітичні полімерні мембрани переважно працюють при низьких температурах;</li> <li>• Менш жорсткі вимоги до матеріалів, необхідних для виготовлення модулів.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Виробничі витрати на підготовку мембран і виготовлення модулів;</li> <li>• Обмежений термін служби мембран;</li> <li>• Відповідно до процесів хімічної реакції та складності процесу, що може призвести до більш складного моделювання та прогнозування;</li> <li>• Полімерні мембрани менш стійкі до високих температур та агресивних хімічних речовин, ніж неорганічні або металеві мембрани.</li> </ul>
Неорганічні каталітичні мембрани (керамічні та металеві)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Стійкість до агресивних середовищ;</li> <li>• Висока термічна стабільність;</li> <li>• Стійкість до високого тиску.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Високі капітальні витрати;</li> <li>• Крихкість;</li> <li>• Загалом низька проникність високоселективних (щільних) мембран при середніх температурах;</li> <li>• Ускладнене з'єднання мембрани з модулем при високих температурах.</li> </ul>

Література до підрозділу 4.1.

- [1] Algieri, Catia, Gerardo Coppola, Debolina Mukherjee, Mahaad Issa Shammass, Vincenza Calabro, Stefano Curcio, and Sudip Chakraborty. (2021). "Catalytic Membrane Reactors: The Industrial Applications Perspective" *Catalysts* 11, no. 6: 691. <https://doi.org/10.3390/catal11060691>
- [2] Abdallah, H. (2017). A Review on Catalytic Membranes Production and Applications. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 12 (2), 136–156.
- [3] Lalia, B.S., Kochkodan, V., Hashaikeh, R., Hilal, N. (2013). A Review on Membrane Fabrication Structure, Properties and Performance Relationship. *Desalination*, 326, 77–95.
- [4] Westermann, T., Kopriwa, N., Schröder, A., Melin, T. (2010). Effective Dispersion Model for Flow through Catalytic Membrane Reactors Combining Axial Dispersion and Pore Size Distribution. *Chemical Engineering Science*, 65: 1609–1615.
- [5] Gu, Y., Favier, I., Pradel, C., Gin, D.L., Lahitte, J.F., Noble, R.D., Gómez, M., Remigy, J.C. (2015). High Catalytic Efficiency of Palladium Nanoparticles Immobilized in a Polymer Membrane Containing Poly (Ionic Liquid) in Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction. *Journal of Membrane Science*, 492: 331–339.

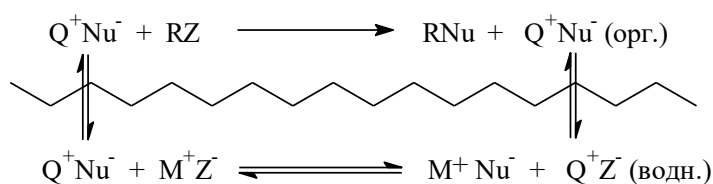
## 4.2. Міжфазний каталіз

Міжфазним каталізом (МФК) називають прискорення реакцій між хімічними сполуками, що знаходяться у різних фазах. Як правило, це реакції між солями, розчиненими у воді або присутніми у твердому стані, з одного боку, і речовинами, розчиненими в органічній фазі, з іншого, тобто, де факто процес, що перетікає в умовах близьких до гетерогенних. У відсутність каталізатора такі реакції зазвичай протікають повільно і неефективні або не відбуваються взагалі. Використання перемішування не дає бажаного ефекту.

МФК дозволяє розв'язати проблему вибіркової розчинності та реакційної здатності реагентів, такий каталіз робить можливими або прискорює реакції в малополярних розчинниках між іонними сполуками та органічними (не розчинними у воді) речовинами.

Як каталізатори (переносники) в системах «рідина – рідкість» використовують четвертинні амонієві, фосфонієві або арсонієві солі, а в системах «рідина – тверде тіло» – макроциклічні комплекси: краун-полієфіри, криптанди та ін. Найбільше поширення отримали каталізатори міжфазного перенесення такі як: тетрабутиламоній йодид (ТБАЙ), тетрабутиламоній бромід (ТБАБ), тетрабутиламоній бі-сульфат (ТБАБС, "каталізатор Брендстрема"), бензилтриетиламоній хлорид, "каталізатор Старкса".

Класична схема каталітичного циклу з міжфазним перенесенням реагентів може бути представлена, згідно з Ч. Старксом, наступним чином:



де  $\text{Q}^+$  - катіон тетраалкіламонію або фосфонія,  $\text{Nu}^- = \text{CN}^-; \text{SCN}^-; \text{NO}_2^-; \text{RCOO}^-; \text{N}_3^-; \text{RS}^-$  і т.д. У цьому циклі сіль  $\text{Q}^+\text{Z}$ , що генерується в органічній фазі, не обов'язково повинна бути ідентична солі, що спочатку вводиться як каталізатор. Обов'язковою умовою є наявність ліпофільного катіону  $\text{Q}^+$  та можливість обміну аніонів  $\text{Z}^-$  та  $\text{X}^-$  на нуклеофіл  $\text{Nu}^-$ .

Основна функція каталізатора полягає в перенесенні аніонів солі, яка реагує, в органічну фазу у формі іонних пар. В апротонних розчинниках аніони фактично не сольватовані та нічим не екрановані, за винятком, можливо, їх протийонів, і, отже, мають високу реакційну здатність.

З цього ясно, що МФК має значні переваги порівняно із загальноприйнятими методами:

- не потрібні дорогі безводні або апротонні розчинники;
- забезпечуються вищі швидкості реакцій та/або нижчі температури реакцій;
- у багатьох випадках можна використовувати простіше обладнання та реагенти: замість алкоголю, аміду натрію, гідриду натрію або металевого натрію можна використовувати водні розчини гідроксидів лужних металів.

Крім того, є ще й особливі переваги, наприклад: можливість здійснення реакцій, які не йдуть в інших умовах; зміна селективності; вищі виходи внаслідок придушення побічних реакцій.

### 4.3. Біфазний каталіз

Біфазний каталіз – каталіз за участі низько плавких розтопів та сольових розплавів, не слід плутати із міжфазним каталізом, оскільки це порівняно новий тип здійснення каталітичних реакцій, розроблений на рубежі XX та XXI ст.

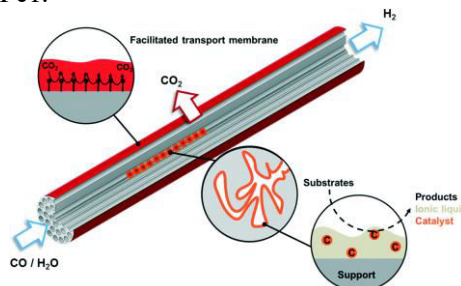


Рис. 4.2. Схема процесу у реакторі при проведенні біфазного каталізу.

У більшості промислових процесів основного і тонкого органічного синтезу, так само як і в нафтохімії, необхідні нові підходи до вирішення наявних економічних та екологічних проблем, пов'язаних з великими енергетичними витратами та забрудненням навколишнього середовища. Досягнення останніх років у хімії розплавів сумішей органічних і неорганічних солей, які прийнято називати "іонними рідинами" або "низькотемпературними розплавами солей", можуть частково вирішити згадані вище проблеми.

Новий клас рідин, саме іонні рідини, було відкрито наприкінці XIX в. Перша публікація вийшла 1888 р. У ній Зигмунд Габріель повідомив про нітрат етаноламмонію, який має температуру плавлення 52–55 °С. У 1914 р. Пауль Вальден отримав першу іонну рідину з температурою плавлення нижче за кімнатну: нітрат етиламонію  $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ , який має температуру плавлення 12 °С. Після цього іонні рідини на якийсь час були забуті та вважалися лише лабораторним курйозом. У 1951 р. Ф. Харлі отримав іонні рідини з хлороалюмінатів, які використовував для електроосадження алюмінію. У 1981 р. хлороалюмінати вперше були використані як розчинники та каталізатори одночасно, з метою проведення реакції Фріделя–Крафтса. У 1990 р. нобелівський лауреат Ів Шовен застосував іонні рідини у двофазному каталізі. У цьому році Роберт Остерйонг використовував іонні рідини з метою полімеризації етилену за участі каталізатора Циглера–Натта. Прорив у дослідженні настав у 1992 р., коли Джон Вілкес та Майк Джон Заворотько повідомили що отримали перші іонні рідини, стійкі до повітря та вологи – солі імідазолію з аніонами  $[\text{BF}_4]^-$  і  $\text{MeCO}_2^-$ .

Більшість відомих рідин є молекулярними. Це означає, що незалежно від цього полярні вони, чи неполярні – вони складаються з молекул. На відміну від молекулярних рідин, незалежно від ступеня дисоціації, іонні рідини складаються здебільшого з іонів. Властивості та поведінка таких рідин при використанні їх як розчинників або каталізаторів (каталітичних середовищ) сильно відрізняються від властивостей молекулярних рідин.

Іонні рідини, що містять четвертинний катіон амонію або фосфонію (наприклад,  $\text{R}_4\text{N}^+$ ,  $\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$  та інш.) і аніон ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$  та інш.) – нелеткі та сильнополярні сполуки, в рідкому стані вони знаходяться у дисоційованому стані. Температура плавлення їх нижче 100 °С, тиск пари ~0 Па.

Спочатку кислі іонні рідини розглядали як ефективні каталізатори Фріделя–Крафтса, у той час, як розплави фосфонієвих галогенідів успішно використовували для реакцій нуклеофільного заміщення в ароматичному кільці. Надалі було показано, що іонні рідини є ефективними каталізаторами багатьох процесів конверсії та перероблення вуглеводнів, таких як олігомеризація, алкілування, диспропорціонування та інш.

Здійснюється каталітична реакція в такий спосіб. У реакторі при кімнатній температурі знаходяться дві фази: розчин реагенту у воді та розчин каталізатора в іонній рідині. При збільшенні температури утворюється 1 фаза – відбувається реакція. Після закінчення реакції температура знижується і знову в реакторі 2 фази: розчин продукту у воді і розчин каталізатора в іонній рідині.

Використання іонних рідин, як і надкритичних розчинників (див. далі), дозволяє різко зменшити шкідливі викиди.

#### 4.4. Каталіз у розчинниках в надкритичних станах

Можливість використання води у надкритичному стані була згадана в описі гідротермального методу синтезу каталізаторів. Відомо, що у надкритичному стані густину речовини можна змінювати, змінюючи навколишні умови (оскільки в надкритичній зоні густина безперервно зростає), але зміна відбувається через процес поступового переходу від пари до рідини, що контрастує з раптовим переходом, який зазвичай відбувається в процесах конденсації. Це означає, що після перевищення критичної точки жоден процес стиснення не може забезпечити співіснування рідкої та газової фаз. Тому можна вважати, що від критичної точки, коли тиск зростає, зрідження не відбувається, так само як і випаровування не відбувається при підвищенні температури. Важливо відзначити, що нижче і лівіше надкритичної області немає чітких меж, і перехід від однієї фази, газу або рідини, до надкритичної рідини не відбувається різко, а скоріше зміна відбувається поступово (рис. 4.3). У надкритичному стані речовина стискається і поводить себе як газ, хоча має густину, як у рідини ( $0,1-1,0 \text{ г/см}^3$ ). Ця властивість надкритичних рідин (НР) привела до того, що їх також називають "густими газами". Розглядаючи екстракцію за допомогою НР, останні можна назвати "газами з залежною від густини силою розчинника". Іншими словами, потужність як розчинника сполуки в надкритичному стані сильно залежить від її густини й, отже, від умов, в яких вона знаходиться, тобто від тиску і температури.

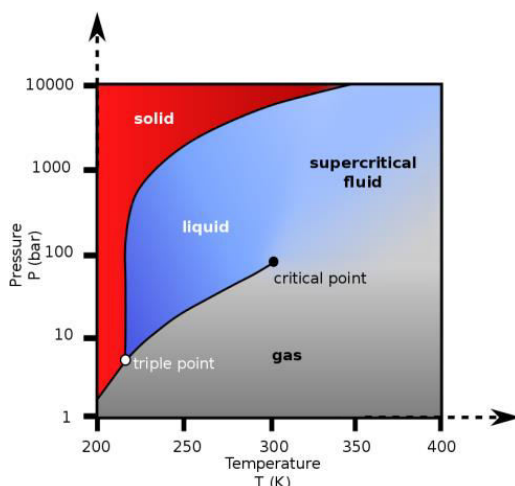


Рис. 4.3. Фазова діаграма  $\text{CO}_2$ : 1 – точка рівноваги "тверде тіло–рідина–газ" (triple point), 2 – критична точка (critical point), ОКС – область надкритичного стану (SCF)

НР перебувають під тиском та при температурі, що є вищими за температуру та тиск критичної точки певної рідини. За цих умов НР мають дуже цікаві властивості як розчинники. Їм притаманна газоподібна дифузійна здатність і густина близька до густини рідини. Дифузійну здатність і густину можна модулювати як умовами навколишнього середовища ( $P$  і  $T$ ), так і введенням додаткових розчинників з метою їхнього використання як специфічних розчинників та в якості реакційного середовища в якому має перебігати каталітична реакція [1-3].

Найбільш використовуваною надкритичною рідиною у теперішніх синтезах з НР є діоксид вуглецю, оскільки він має відносно низькі критичні параметри ( $P_c = 72,8 \text{ бар}$ ,  $T_c = 31,5^\circ\text{C}$ ), з характеристиками розчинника, близькими до органічних сполук, тобто йому властива модульована гідрофобність, хоча має інші переваги перед органічними розчинниками як розчинник і реакційне середовище, такі як висока швидкість перенесення речовини, високі коефіцієнти дифузії, і низька вартість. Крім того, надкритичний вуглекислий газ є особливо вигідним, оскільки він має критичну температуру, близьку до кімнатної, помірний критичний тиск і може використовуватися багаторазово.

Застосування вуглекислого газу у надкритичному стані (НКС– $\text{CO}_2$ ) як розчинника має такі переваги:

- НКС– $\text{CO}_2$  прекрасно змішується з воднем;
- НКС– $\text{CO}_2$  фізіологічно не викликає пересторог, він стерильний та бактеріостатичний;

- НКС–CO<sub>2</sub> негорючий і не є вибуховою речовиною, отже, в технологічному циклі немає потреби у використанні спеціальних пристроїв з метою запобігання спалаху, загоряння та вибуху;
- НКС–CO<sub>2</sub> екологічно безпечний, його використання виключає забруднення стічних вод та відпрацьованих розчинників, тим самим, скорочує звичайні додаткові витрати;
- у виробничих цілях НКС–CO<sub>2</sub> може бути отримано у великих кількостях, запаси його у зрідженій формі є показником рівня техніки.

азначимо, що при використанні НКС–CO<sub>2</sub> в якості реакційного середовища отримані продукти можна легко розділити, оскільки розчинність одного і того ж продукту в середовищі надкритичного вуглекислого газу є функцією тиску і температури, тому його розчинну здатність можна модулювати. Всі ці властивості роблять НКС–CO<sub>2</sub> дуже привабливим щодо його використання в якості "розчинника для зеленого дизайну". Очікується, що все вищеперераховане, з одного боку, дозволяє підвищення активності та селективності каталізаторів, з іншого боку, всі вказані властивості можуть забезпечити збереження навколишнього середовища, оскільки в процесі не використовуються органічні розчинники та навіть вода. Застосування НР в різних типах операцій, зокрема екстракції, у каталітичних реакціях, в процесах отримання наночастинок, при сушінні тощо і в різних секторах харчової промисловості, фармацевтики, біомедицини, мікроелектроніки, текстильного виробництва, лісової промисловості, нафтохімії, хімія, а також з метою очищення навколишнього середовища та на виробництві синтетичного палива, полімерів, покриттів, зростає з 1980-х років.

Література до підрозділу 4.5.

Leitner, W. (2004). Recent advances in catalyst immobilization using supercritical carbon dioxide" *Pure and Applied Chemistry*, vol. 76, no. 3, pp. 635-644. <https://doi.org/10.1351/pac200476030635>

G. Montalbán, M., & VÍllora, G. (2022). *Supercritical Fluids: Properties and Applications*. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.105485

Wai, C.M., Hunt, F., Ji, M., Chen, X. (1998) *Chemical Reactions in Supercritical Carbon Dioxide*. *Journal of Chemical Education*, vol. 75, no. 12, 1641. <https://doi.org/10.1021/ed075p1641>

#### 4.5. Перехід до «розумних» та поліфункціональних каталізаторів

"Розумні" каталізатори – це металокомплексні каталізатори, в яких металокомплекси зв'язано з молекулами олігомерів.

Перевага таких "розумних" каталізаторів у тому, що його розчинність у реакційному середовищі змінюється з температурою. За температури каталітичної реакції – вони розчинні, тобто, працюють як гомогенні каталізатори, а при зниженні температури їх розчинність зменшується, "розумні" каталізатори випадають в осад, тобто, перетворюються на гетерогенні каталізатори. Спостерігається тенденція трансферу виробництва "розумних" каталізаторів – від однокомпонентних каталізаторів простого складу до складних багатокомпонентних та поліфункціональних каталізаторів. Останні мають ділянки поверхні, які різняться за характером каталітичної дії. В присутності поліфункціональних каталізаторів в одному каталітичному реакторі (апараті) за один прохід реакційної суміші здійснюється ряд послідовних хімічних перетворень і часто, особливо у разі утворення нестійких проміжних речовин, досягається кращий вихід цільового продукту в порівнянні з роздільним проведенням стадій такого каталітичного процесу, що зазвичай виконується за допомогою монофункціональних каталізаторів. Поліфункціональними є, наприклад, каталізатор Лебедева – каталізатор синтезу бутадієну з етилового спирту, а також алюмоплатиновий каталізатор виробництва високооктанових бензинів тощо.

Світове виробництво каталізаторів становить щонайменше 200 тис. т каталізаторів на рік. Зараз випускається близько 250 основних типів каталізаторів, кожен тип включає низку різновидів. Між однорідними за призначенням каталізаторами, що виробляються в різних країнах або різними фірмами, є певні відмінності, особливо між каталізаторами нових процесів. Загальною тенденцією є концентрація виробництва каталізаторів. За цією метою і створюються великі фабрики з виробництва каталізаторів, це дозволяє поліпшити якість продукції, механізувати та автоматизувати виробництво каталізаторів. Так, каталізатори, які вироблялися раніше тільки для споживання всередині підприємств, стали надходити на внутрішні та міжнародні ринки, зокрема як комерційні продукти від відомих виробників.

### Рекомендована література

- Satterfield C. N., Heterogeneous catalysis in industrial practice, 2nd edition, McGraw–Hill Inc., New York, U.S., 1991, 554 p.
- Gratzel M., Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems, CRC Press, Boca Raton, FL, U.S., 1991, 536 p.
- Masel R.I., Chemical Kinetics & Catalysis 1st Edition, Wiley–Interscience; New York, NY, U.S., 1st edition, 2001, 970 p.
- Catalysis: An Integrated Textbook for Students / U. Hanefeld, L. Lefferts (Eds.), Wiley–VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Germany, 2018, 384 p.
- Starks C.M., Liotta C.L., Halpern M.E., Phase-Transfer Catalysis: Fundamentals, Applications, and Industrial Perspectives. Springer Dordrecht, 1994, p. 682.
- Dehmlow E.V. Volker E., Dehmlow S. Phase Transfer Catalysis, 3ed, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1993, 327 p.