

Влияние ультразвука на каталитические процессы

М.Г.Сульман

Тверской государственный технический университет
170026 Тверь, наб. А.Никитина, 22, факс (082)244–9317

Обобщены результаты исследований звукохимических каталитических реакций. Рассмотрены проблемы воздействия ультразвука на процессы приготовления, активации и регенерации катализаторов, а также его влияния на протекание каталитических реакций. Обсуждена целесообразность использования ультразвуковой обработки на различных этапах каталитических процессов.

Библиография — 143 ссылки.

Оглавление

I. Введение	178
II. Предреакционная подготовка катализатора	179
III. Звукохимический катализ	184
IV. Регенерация катализаторов	189
V. Заключение	189

I. Введение

Впервые действие ультразвуковых волн на химические реакции было обнаружено в 1927 г.¹ С каждым годом увеличивается число публикаций, посвященных изучению реакций, значительно изменяющих свою скорость или направление в ультразвуковом поле. По отношению к воздействию акустических колебаний звукохимические реакции можно разделить на две группы: одни из них ускоряются в ультразвуковом поле, но могут идти и в его отсутствие, хотя и с меньшей скоростью, а другие без воздействия ультразвуковых колебаний не протекают совсем. Для осуществления обеих групп реакций применяют высоко- (2–10 МГц), средне- (20–100 кГц) и низкочастотные (от 10 Гц) колебания.^{1–7} Классификация звукохимических реакций, предложенная в работе², предусматривает следующее их деление:

- окислительно-восстановительные реакции в водных растворах между растворенными веществами и продуктами ультразвукового расщепления воды (H , OH , H_2 , H_2O_2);

- реакции между растворенными газами и веществами, находящимися в виде пара под высоким давлением внутри кавитационных пузырьков;

- цепные реакции, инициируемые не радикальными продуктами расщепления воды, а другим присутствующим в системе веществом, которое расщепляется при кавитации;

- реакции с участием макромолекул, в том числе получившие в последнее время широкую известность колебательные реакции;^{1,8}

- звукохимические реакции в неводных системах;

- инициирование взрыва в жидких и твердых взрывчатых веществах.

Согласно этой классификации почти все каталитические процессы могут быть отнесены к числу реакций в неводных системах, так как основным растворителем или реагентом в них выступает органическое вещество, хотя может участвовать и вода. Поэтому каталитические процессы целесообразно подразделять по видам катализа (например, гомогенные, гетерогенные), а также классифицировать их по типам катализаторов и по виду реакции (гидрогенизация, окисление и т.д.). Данный подход использован в основных трудах по звукохимии^{1–5,9} и стал классическим в теории катализа.^{10,11} Результаты воздействия акустических колебаний на химические процессы предложено делить на так называемые эффекты первого и второго порядка.^{12–14} Это — нелинейные эффекты, развивающиеся в жидкости при распространении мощных акустических волн. Однако при таком подходе невозможно оценить степень влияния отдельных параметров ультразвука на химические реакции. Тем не менее уравнения, описывающие каждый из этих параметров и эффектов, могут быть использованы для формализации задач математического моделирования соответствующих химических процессов.^{9,15}

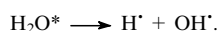
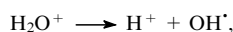
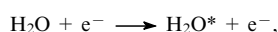
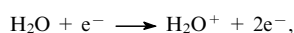
Действие акустических колебаний отличается большим разнообразием.¹⁶ Ультразвуковые волны могут ускорять химические реакции благодаря эмульгированию жидких компонентов,¹⁷ диспергированию твердых компонентов и катализаторов, эрозии их поверхности, дегазации, предотвращению осаждения или коагуляции продуктов, интенсивному перемешиванию и т.д.^{18–20} Действие ультразвука на твердые катализаторы далеко не всегда сводится только к диспергированию, так как при определенных условиях их активность намного больше той, которой следовало бы ожидать после простого измельчения частиц.^{1–3} В результате диспергирования возрастает площадь поверхности раздела фаз реагирующих компонентов. Диспергирование при этом происходит как за счет разрушения частиц твердой фазы, так и вследствие поверхностного трения между твердой и жидкой фазами.^{21,22} В результате уменьшения толщины диффузионного пограничного слоя растет число

М.Г.Сульман. Кандидат технических наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией «Катализатор», доцент кафедры автоматизации технологических производств ТГТУ.
Телефон: (082)244–9317, e-mail: sulman@online.tver.ru
Область научных интересов: каталитические процессы, звукохимия, компьютерное моделирование.

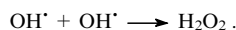
Дата поступления 16 июня 1999 г.

результативных соударений молекул реагирующих компонентов.²³ Процесс эрозии твердых тел под воздействием низких звуковых частот имеет следующую особенность: если при использовании средних и высоких частот из поверхности выкрашиваются довольно крупные частицы, в результате чего она становится шероховатой, то под действием низких частот происходит сглаживание и своеобразная полировка поверхности, по-видимому, вследствие выкрашивания из нее микроскопических частиц.^{2, 24, 25}

Повышение скорости и селективности большинства химических реакций в ультразвуковом поле, вероятно, обусловлено возникновением кавитации:^{26–29} под действием акустических волн в жидкости происходит образование и рост паровых пузырьков, которые осциллируют, пульсируют и «схлопываются». Имеется два основных подхода к объяснению энергоемких химических и физико-химических эффектов, вызываемых кавитацией, — тепловой и электрический. При тепловом подходе эти эффекты связывают с высокой температурой внутри кавитационного пузырька, достигаемой в процессе его адиабатического сжатия с непрерывно возрастающей скоростью, а при электрическом — с разрядом внутри пузырька вследствие накопления на его стенках электрических зарядов.^{1, 2, 6, 12} Электрическое действие ультразвука можно проиллюстрировать на примере получения пероксида водорода.¹ Пероксид образуется в микропузырьках при возникновении электрического разряда в парах воды. Сначала происходят элементарные процессы ионизации и возбуждения:



Пероксид водорода образуется в результате рекомбинации



Получить H_2O_2 путем адиабатического сжатия паров воды и благородного газа невозможно, так как процесс протекает при высокой температуре. Пероксид водорода разлагается при более низкой температуре, чем H_2O , и поэтому не накапливается в значительном количестве, если при адиабатическом сжатии кавитационного пузырька под влиянием ультразвука действуют только термические факторы.

Эффекты ультразвукового воздействия являются причиной возрастающего интереса к использованию звукохимических методов в органическом синтезе и катализе.^{30–37} Понятно, что необходимость совместного исследования таких сложных явлений, как катализ и звукохимическое воздействие, не обещает быстрых успехов в изучении механизма катализа в ультразвуковом поле. Однако в некоторых случаях действие ультразвука на каталитические процессы исследовано достаточно полно, и число публикаций, посвященных каталитическим реакциям в ультразвуковых полях, весьма велико.^{38–46} В большинстве экспериментальных работ лишь констатируются факты интенсификации процессов, повышения выхода продуктов и увеличения каталитической активности, но не рассматриваются механизмы ультразвукового воздействия, приводящие к таким эффектам.

В связи с широким применением в качестве растворителей или реагирующих веществ органических жидкостей особый интерес представляет изучение звукохимических эффектов в неводных системах. В большинстве случаев использование акустических колебаний позволяет резко интенсифицировать химические реакции в подобных системах.^{9, 21, 22, 47–49} Исследование механизма звукохимических реакций в неводных системах осложняется тремя обстоятельствами: на результатах таких реакций одновременно

сказываются обычные термические и звукохимические эффекты; подобные процессы протекают в весьма разнообразных системах; под действием ультразвука возникают и другие сопутствующие физико-химические и коллоидно-химические эффекты, например эмульгирование, диспергирование твердых тел, образование микроскопических пузырьков и т.д.

Предлагаемый вниманию читателей обзор посвящен рассмотрению влияния ультразвуковых колебаний на каталитические системы и катализаторы на разных стадиях подготовки и проведения химических реакций.

II. Предреакционная подготовка катализатора

1. Ультразвуковое воздействие в процессе приготовления катализаторов

Акустические колебания используют в процессе получения катализатора для повышения его активности.⁵⁰

По данным работ^{51–53}, ультразвук существенно влияет на свойства платиновых и палладиевых черней. Черни, полученные восстановлением H_2PtCl_6 или PdCl_2 40%-ным раствором формальдегида, в условиях воздействия ультразвуковых волн (УЗВ) различной частоты и в присутствии различных газов повышали свою активность в 1.5–2 раза по сравнению с чернями, полученными без УЗВ. Поверхность платинового катализатора увеличивалась в среднем с 15 до 18 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Основные характеристики Pt- и Pd-черней представлены в табл. 1.

Магнитная восприимчивость катализаторов под действием ультразвука повышается. Парамагнетизм «ультразвуковых» черней, полученных в атмосфере азота, значительно (в ~2 раза) возрастает и почти не изменяется при дальнейшей тренировке этих катализаторов в вакууме. На рентгенограммах «ультразвуковых» черней наблюдается заметное увеличение фона, что указывает на присутствие существенных количеств атомарной фазы металла. Повышение активности Pt-черни в реакциях гидрирования гекс-1-ена и окисления этанола можно объяснить увеличением поверхности. Но в процессе разложения H_2O_2 эффект, вызванный

Таблица 1. Относительная активность платиновой и палладиевой черней, полученных в атмосфере различных газов в ультразвуковом поле.

Условия приготовления		Активность (%) ^a в реакциях		
газовая среда	частота звука, кГц	разложения H_2O_2	гидрирования гекс-1-ена	окисления EtOH
<i>Pt-чернь</i>				
H_2	3000	195	119	69
N_2	20	135	113	74
	548	175	104	84
Воздух	3000	260	138	140
	20	226	90	118
	548	226	87	110
	3000	116	79	125
<i>Pd-чернь</i>				
H_2	3000	150	150	82
N_2	20	320	130	240
	548	200	140	135
Воздух	3000	100	175	79
	20	—	84	—
	548	158	79	173
	3000	58	70	30

^a За 100% принята активность в соответствующей реакции черни, полученной без УЗВ.

УЗВ, превышает эффект возрастания поверхности в ~ 2.5 раза. Следовательно, ультразвук оказывает специфическое действие на активные центры катализатора. В реакции окисления этилового спирта Pt- и Pd-черни, полученные в определенных условиях в ультразвуковом поле, оказываются менее активными, чем контрольные катализаторы.

Согласно данным статьи⁵¹, под действием ультразвукового поля на поверхности кристаллов возможно формирование наиболее неупорядоченной аморфной фазы, в которой находятся активные центры разложения H_2O_2 ; в реакциях гидрирования гекс-1-ена и окисления этанола аморфная фаза обладает пониженной каталитической активностью. Причина повышенной активности «ультразвуковых» Pt-черней в каталитическом процессе разложения пероксида водорода и их сравнительно малой активности в реакциях гидрирования и окисления заключается в том, что в реакции распада H_2O_2 практически вся аморфная фаза активна, поскольку эта простейшая реакция может идти на активных центрах любого типа. В то же время для гидрирования и окисления требуются активные центры с более упорядоченной структурой, которых при воздействии ультразвука образуется немного. Повышение порядка реакции¹ гидрирования гекс-1-ена на Pt-черни, обработанной ультразвуком, от нулевого до первого свидетельствует об изменении механизма процесса. Таким образом, говоря о повышении или понижении активности гетерогенного металлического катализатора под действием ультразвука, следует указывать, к какой реакции это изменение относится. Данное обстоятельство, впервые установленное в работе⁵¹, необходимо учитывать при исследовании гетерогенных каталитических систем.

Природа газов, применяемых в процессе получения черней, как видно из табл. 1, оказывает сходное влияние на различные катализаторы. Так, в реакции разложения H_2O_2 наиболее активны черни, полученные в атмосфере азота. Черни, полученные в ультразвуковом поле на воздухе, заметно дезактивируются, что, возможно, связано с адсорбцией на их поверхности оксидов азота, образующихся с участием продуктов сонолиза воды.⁵³ Сильнее всего дезактивация «ультразвуковых» катализаторов, полученных на воздухе, проявляется в реакциях гидрирования. По-видимому, повышенная хемосорбция оксидов азота и O_2 в ультразвуковом поле препятствует поглощению водорода катализатором, что снижает его гидрогенизационную активность.

Интересно, что катализаторы, полученные из разбавленных растворов в ультразвуковом поле, более активны в реакциях разложения H_2O_2 и гидрирования гекс-1-ена (табл. 2), чем полученные в отсутствие УЗВ. При восстановлении разбавленных растворов H_2PtCl_6 в ультразвуковом поле, вероятно, в большей мере проявляется диспергирующее действие ультразвука, а при восстановлении концентрированных растворов преобладают эффекты ускорения кристаллизации и коагулирующего действия ультразвука.⁵¹ Следует, однако, иметь в виду, что результаты работ^{51–53}

Таблица 2. Активность платиновых черней (в ммоль \cdot с $^{-1}$ \cdot г $^{-1}$), приготовленных восстановлением растворов H_2PtCl_6 различной концентрации водородом с использованием ультразвукового поля и механического перемешивания.

Концентрация H_2PtCl_6 , мас. %	Разложение H_2O_2		Гидрирование гекс-1-ена	
	I	II	I	II
0.05	0.37	0.72	—	—
0.10	0.28	0.14	0.19	0.25
0.25	0.21	0.065	0.17	0.071
0.50	0.27	0.062	0.068	0.049

Примечание. Приняты следующие обозначения: I — механическое перемешивание; II — ультразвуковое воздействие.

были интерпретированы с позиций теории активных ансамблей Н.И.Кобозева, не все положения которой в дальнейшем нашли подтверждение в теории и практике катализа.

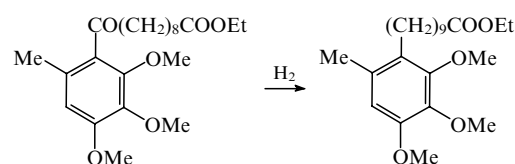
Под действием ультразвука в процессе приготовления адсорбционных катализаторов возникают некоторые специфические эффекты.^{52,53} Например, в результате действия ультразвука (частота 550 кГц, плотность потока 5.4 Вт \cdot см $^{-2}$) на систему H_2PtCl_6 –силикагель, в которой носитель практически не адсорбирует H_2PtCl_6 , в атмосфере водорода образуется механическая смесь платиновой черни и силикагеля; в системе H_2PtCl_6 –алюмогель, в которой носитель хорошо адсорбирует H_2PtCl_6 , под действием ультразвука H_2PtCl_6 восстанавливается непосредственно на алюмогеле. Полученный катализатор проявляет активность в реакции гидрирования гекс-1-ена, тогда как алюмогелевый адсорбционный катализатор, приготовленный без использования ультразвука, неактивен.

Ультразвук успешно используют для получения нанесенных катализаторов (носители — силикагель, оксид алюминия, слоистые неорганические материалы). Так, восстановление гексахлорплатината аммония в акустическом поле (частота 440 кГц, плотность потока 5 Вт \cdot см $^{-2}$) в присутствии суспендированного силикагеля приводит к увеличению площади поверхности металла на 80% по сравнению с образцом, полученным при механическом перемешивании. Этим можно объяснить повышение активности высокодисперсных катализаторов Pd/ Al_2O_3 или Pd/C в реакции восстановления ацетофенона водородом.⁵⁴

Предполагаемый механизм каталитического гидрирования включает в качестве одной из стадий миграцию (спилlover) водорода к адсорбированным молекулам субстрата.⁵⁵ Этим объясняется повышение активности катализатора Pd/C, полученного восстановлением соли палладия формальдегидом под действием ультразвука, в реакции гидрирования нитробензола при 303 К.⁵⁶ При использовании ультразвуковой обработки количество водорода, способного участвовать в процессе спилловера, значительно увеличивается: отношение H : Pd после обработки ультразвуком катализатора Pd/C (0.8 мас. % Pd) может достигать 6.8.

Предварительная обработка ультразвуком катализатора Pt/ SiO_2 , предназначенного для гидрирования коричневого альдегида, способствовала значительному увеличению селективности образования коричневого спирта (до 80%) при двукратном увеличении скорости реакции. Подобный эффект объясняют⁵⁷ образованием на носителе эффективных металлических центров, обеспечивающих более прочную адсорбцию субстрата по связи C = O.

Сравнительное исследование глубокого восстановления групп C = O на немодифицированном и модифицированном серной кислотой платиновых катализаторах, как подвергавшихся, так и не подвергавшихся обработке ультразвуком, также подтвердило активирующее действие УЗВ.^{58,59} Этот вывод был сделан на основании результатов, полученных при гидрировании карбонильной группы этилового эфира 9-(2,3,4-триметокси-6-метилбензоил)нонановой кислоты на катализаторе Pt/сibunит.



В ходе эксперимента кондуктометрическим методом контролировали дисперсность катализатора. Анализ полученных данных позволил сделать вывод о неизменности гранулометрического состава катализатора при действии УЗВ интенсивностью до 1 Вт \cdot см $^{-2}$. Вместе с тем скорость процесса возрастала при увеличении продолжительности предварительной ультразвуковой обработки от 15 до 30 с.

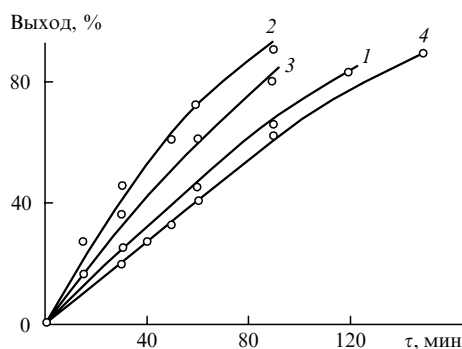


Рис. 1. Зависимость выхода продукта гидрирования этилового эфира 9-(2,3,4-триметокси-6-метилбензоил)нонановой кислоты на катализаторе Pt/сбунит от продолжительности реакции (τ) при интенсивности УЗВ, Вт·см⁻²: 1 — 0.1, 2 — 1, 3 — 3, 4 — без УЗВ. Продолжительность ультразвукового воздействия 30 с.

Катализатор, подвергнутый действию УЗВ в течение 60 и 120 с, проявлял меньшую активность. Увеличение плотности ультразвукового потока от 0.1 до 1 Вт·см⁻² приводит к возрастанию, а его дальнейшее повышение до 3 Вт·см⁻² — к снижению активности катализатора (рис. 1). Дезактивацию катализатора при увеличении продолжительности и интенсивности УЗВ можно объяснить перестройкой активных центров, связанной со значительным изменением морфологии поверхности катализатора. Исследование образцов катализаторов до и после УЗВ методом электронной микроскопии подтвердило этот вывод в полном согласии с данными работы²⁵. Методом РФЭС было показано, что отношение Pd(II):Pd(0) в катализаторе, обработанном ультразвуком, увеличивается. Если предположить, что гидрирование группы C=O протекает на бифункциональном активном центре Pd(0)—Pd^{δ+}, то возрастание активности катализатора можно объяснить увеличением доли Pd(II) под действием УЗВ.^{31, 32}

Систематическое исследование воздействия ультразвука на новые полимерные палладиевые каталитические системы, содержащие коллоиды металлов, позволило сделать вывод о значительном влиянии акустических колебаний на активность этих катализаторов в реакциях селективного гидрирования тройной связи ацетиленовых спиртов в двойную.^{60, 61} Высокая дисперсность активной фазы катализатора достигалась и в результате использования ультразвука на стадии приготовления нанесенных рутениевых катализаторов.⁶² Ультразвук оказывает сильное влияние на генезис и свойства алюмогеля,⁶³ широко применяемого в качестве носителя катализаторов гидрирования и дегидратации, а также носителя активной фазы адсорбционных катализаторов. В ультразвуковом поле ускоряется кристаллизация алюмогеля, его поверхность возрастает на 40% по сравнению с образцами, не обработанными ультразвуком. В результате формируется вторичная структура, состоящая из более мелких агрегатов с сильно развитой поверхностью, и повышается гидрофильность частиц, что препятствует их укрупнению.

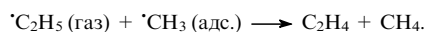
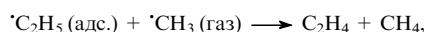
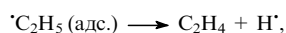
В литературе высказано предположение, что разрыв углерод-углеродных связей при гидрогенолизе происходит после их активации на «металлических» активных центрах.⁵⁵ Число таких центров, по-видимому, увеличивается в результате изменения дисперсности под действием ультразвука, и это приводит к ускорению гидрогенолиза. Палладиевые и родиевые нанесенные катализаторы, приготовленные на основе гелей TiO₂—SiO₂ в условиях ультразвуковой обработки, обладают более высокой активностью, чем аналогичные системы, не подвергавшиеся воздействию ультразвука, и обеспечивают необходимую селективность в процессе гидрогенолиза *n*-бутана.⁶⁴

Каталитическая активность никеля, получаемого восстановлением оксалата никеля при 583 К, в результате воздействия акустических колебаний частотой 25 кГц и интенсивностью 3000 Вт·м⁻², возрастает в реакции гидрирования бензола на 87% (см.⁹). Вероятно, как и в случае Pt и Pd,^{5, 59} это связано с модификацией структуры поверхности катализатора под действием ультразвука. Аналогичные эффекты наблюдались и при использовании других никелевых катализаторов. Применение УЗВ при восстановлении иодида никеля литием позволило получить активированный никель, способный катализировать 1,4-присоединение фенилсилана к α,β -ненасыщенным кетонам и нитрилам, обеспечивая высокий выход (после гидролиза) продуктов гидрирования.⁶⁵ Активированный никелевый порошок используют также при синтезе аминоаренов восстановлением нитроаренов. Такой катализатор получают восстановлением безводного хлорида никеля калием, подвергнутым диспергированию ультразвуком.⁶⁶

Ультразвуковое воздействие дает положительный эффект при получении промотированных и нанесенных оксидных катализаторов, применяемых в процессах окислительного присоединения метана (Na₂O—ZnO, Li₂O—MgO, La₂O₃—MgO, Sm₂O₃—MgO), окисления пропилена (Na₂O—ZnO) и полного окисления метанола до CO₂ (CuO—SiO₂).⁶⁷ Под действием УЗВ на стадии пропитки повышается каталитическая активность оксидов в окислительных процессах. При использовании полученного таким способом катализатора 10% Na₂O—ZnO конверсия метана увеличивается с 14 до 18%, а селективность — с 40 до 54%. На активированном катализаторе 1% La₂O₃—MgO конверсия увеличивается незначительно, но селективность возрастает с 54 до 60%. Соотношение C₂H₄:C₂H₆ изменяется в сторону преобладания этилена. Подобный эффект увеличения каталитической активности оксидов марганца и хрома наблюдался и в гетерогенном процессе окисления 1-гидроксифосфонатов.⁶⁸

По мнению авторов работы⁶⁷, улучшение каталитических свойств оксидов при применении УЗВ может быть вызвано изменением количества и структуры (состава) активных центров, что согласуется с выводами,⁵² сделанными при исследовании окисления этанола на платине и палладии. Электронно-микроскопический анализ образцов, приготовленных с использованием и без использования УЗВ, показал, что применение ультразвука обеспечивает более однородное распределение компонентов. Этот вывод соответствует результатам анализа палладиевых катализаторов.^{24, 25} Оксиды-промоторы, находящиеся на ZnO или MgO в виде агломератов, диспергируются на поверхности носителя. Промотор увеличивает выход радикалов [•]CH₃ и [•]C₂H₅ в газовую фазу,⁶⁹ следовательно, однородное распределение ионов натрия и лантана, достигаемое при действии УЗВ, способствует образованию радикалов и препятствует их захвату поверхностью. В результате выход углеводородов C₂ увеличивается.

Методом ЭПР установлено, что при активации метана и этана на обработанных ультразвуком катализаторах достигается более высокая концентрация свободных радикалов в газовой фазе. Если на катализаторе Sm₂O₃—MgO, не подвергнутом действию УЗВ, отношение десорбирующихся радикалов [[•]CH₃]:[[•]C₂H₅] = 0.9, то при ультразвуковом воздействии оно возрастает до 1.75. Можно предположить, что в последнем случае в ходе образования радикалов [•]C₂H₅ протекают дополнительные процессы распада с выделением C₂H₄. Опыты по конверсии CH₄ при атмосферном давлении показали, что под действием УЗВ отношение [C₂H₆]:[C₂H₄] изменяется в пользу этилена. Этильные радикалы распадаются либо на поверхности, либо в газовой фазе, т.е. реализуется радикальный механизм без участия растворителя:



Внедрение ионов другой валентности (M^+) в решетку оксидов щелочноземельных металлов приводит к изменению дефектной структуры катализатора и повышению его активности в изучаемом процессе. В результате ультразвукового воздействия этот эффект усиливается.

Степень окисления пропилена на активированном ультразвуком в течение 60 мин катализаторе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}$ увеличивалась по сравнению со степенью окисления на необработанном образце на 4%, причем изменялся и состав продуктов:⁶⁷ выход диаллила возрастал, а количества водорода и бензола уменьшались (табл. 3). В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}$ имеется много незащищенных центров ZnO , на которых и происходит окисление. Значительное содержание водорода в образующихся продуктах связано с возможной дегидроароматизацией диаллила на оксиде цинка. Оксид натрия в катализаторе, подвергнутом действию УЗВ, равномерно покрывает поверхность оксида цинка и подавляет этот процесс, благодаря чему выход диаллила возрастает.

Те же подходы были использованы при исследовании полного окисления метанола на катализаторе 5% $\text{CuO}-\text{SiO}_2$. Данные по температурной зависимости конверсии метанола в этой системе представлены в табл. 4. Селективность образования CO_2 при всех изученных температурах составляет 100%. Как видно из табл. 4, независимо от пористости SiO_2 (катализаторы 1 и 2 имеют размеры пор соответственно 10^2-10^5 и $10-100 \text{ \AA}$) ультразвуковое воздействие на стадии приготовления катализатора увеличивало конверсию метанола, которая при 668 К достигала 86%. Обработанные ультразвуком катализаторы сохраняют свою активность продолжительное время. Был также изучен фазовый состав катализаторов, приготовленных методом термической обработки при 623 К под действием и в отсутствие УЗВ. Дифрактограммы катализаторов окисления метанола, проработавших одинаковое время, в обоих случаях свидетельствуют о наличии только фазы CuO , хотя активность катализатора, обработанного ультразвуком, остается на высоком уровне. Ультразвук благоприятствует равномерному распределению активной фазы CuO по поверхности SiO_2 . Образцы $\text{CuO}-\text{SiO}_2$, полученные при 623 К как с воздействием ультразвука, так и без него, были исследованы до и после реакции также методом ЭПР. Концентрация парамагнитных ионов Cu^{2+} в обработанном до реакции ультразвуком катализаторе на порядок выше, чем в катализаторе, полученном обычным способом. После реакции для обоих катализаторов наблюдаются примерно равные низкие концентрации ионов меди. Это можно объяснить распадом промежуточной фазы $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ до CuO во время реакции.

Таблица 3. Состав продуктов окисления пропилена на катализаторе 10% $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}$. Условия реакции: температура 843 К, время контакта 5,5 с, давление 1 атм.

[C_3H_6], об. %	Кон- вер- сия, %	Условия обработки катализа- тора	Состав продуктов, об. %				
			$\text{CO} + \text{CO}_2$	H_2	C_2H_6	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2$	MeOH
3.5	30	Механичес- кое переме- шивание	8.32	2.7	0.112	0.01	0.081
3.9	33.9	Ультразву- ковое воздействие	9.00	0.5	0.082	0.08	0.103

Таблица 4. Температурная зависимость конверсии метанола в CO_2 на катализаторе 5% $\text{CuO}-\text{SiO}_2$ (1.5 об. % MeOH в воздухе).

Условия обработки	Конверсия (%) при температуре, К				
	573	598	623	648	668
<i>Образец № 1</i>					
Механическое перемешивание	20	43	56	66	75
Ультразвуковое воздействие	43	60	65	77	86
<i>Образец № 2</i>					
Механическое перемешивание	33	43	48	67	73
Ультразвуковое воздействие	40	50	66	70	86

Таким образом, использование ультразвука при приготовлении промотированных и нанесенных катализаторов значительно повышает эффективность каталитических систем.

Обработка ультразвуком суспензии в период сосаждения и старения оксидов меди, цинка и алюминия заметно увеличивала активность катализатора синтеза метанола.⁷⁰ Было высказано предположение, что под действием ультразвука соотношение $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Al}$ в предшественнике катализатора становится таким, как в соединении $\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, т.е. 3:3:2. Удельная поверхность получаемых высокодисперсных частиц $\text{Cu}(\text{Cu}^+)$, ZnO , Al_2O_3 и выход метанола линейно зависят от содержания этой гидратоподобной фазы.

Ультразвук используют также на стадии осаждения при приготовлении катализаторов и их предшественников.⁷¹ Изучено образование под действием акустических волн различной интенсивности агломератов в перемешиваемых, наполовину осажденных суспензиях $(\text{Cu}/\text{Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Ультразвук существенно влияет на размер частиц и поверхность агломератов. Предшественники, сосажденные ультразвуком низкой интенсивности, в основном имеют небольшую удельную поверхность и состоят из малых агломератов. Предшественники, приготовленные с использованием УЗВ высокой интенсивности, характеризуются более развитой поверхностью и образованием более крупных агломератов. Приготовленный в условиях ультразвукового воздействия высокой интенсивности катализатор MnO_2 проявляет более высокую активность в процессе образования кислорода из H_2O_2 , чем такой же катализатор, не подвергавшийся ультразвуковому воздействию.

Ультразвуковую обработку применяют и для приготовления электродных катализаторов твердооксидной топливной ячейки.⁷² Например, при ультразвуковом пиролизе водной смеси нитрата лантана и нитрата алюминия получают анодный катализатор $\text{La}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$. Этот способ обеспечивает более высокую активность анодного катализатора, чем другие методы. Оптимальные условия обработки определяют экспериментально на основании контроля размера частиц, а также зависимости количества нанесенных частиц и их размера от концентрации водного раствора и температуры.

Существует возможность звукохимического синтеза различных наноструктурных материалов с применением высокоинтенсивного ультразвука.⁷³ При распаде металлоорганических соединений под действием ультразвука удельная поверхность твердой фазы, состоящей из агломератов и нанокластеров, увеличивается. Таким способом были синтезированы наноструктурированные металлы и сплавы из пентакарбонила железа и трикарбонилнитрозилкобальта, получен карбид металла из гексакарбонила молибдена. Эти материалы являются активными гетерогенными катализаторами риформинга углеводородов и гидрирования CO .

Использование поверхностных акустических волн и резонансных колебаний позволяет создавать гетерогенные катализаторы с искусственно контролируемыми функциями.⁷⁴

Например, тонкие пленки катализаторов осаждали с применением горизонтальных поверхностно-активных волн, генерированных на ферроэлектрических одиночных кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 . Это вызывало значительное увеличение активности Ag-, Pd- и Ni-катализаторов в окислении этанола и Pd-катализатора в окислении CO. Увеличение каталитической активности связывают с изменением коэффициентов электромеханического сцепления ферроэлектриков и с состоянием поверхности катализатора.

Необходимо отметить, что ультразвук не только влияет на процесс приготовления катализаторов, но и повышает активность готовых катализаторов в разных реакциях.⁹

2. Ультразвуковое воздействие на готовый катализатор

Ультразвуковое воздействие влияет на генезис кристаллических катализаторов, их свойства и каталитическую активность в различных реакциях, способствует уменьшению размера твердых частиц независимо от природы применяемого материала.⁷⁵ Значительное уменьшение размера частиц особенно заметно при низком содержании металла.⁷⁶ Дополнительный вклад в увеличение активности под действием ультразвука вносит удаление примесей с поверхности металла.⁵⁹

Асимметрический катализ на металлах предполагает взаимодействие субстрата с активным центром, образованным в результате координирования хирального модификатора с металлическим компонентом катализатора.⁷⁷ Обработка катализаторов ультразвуком приводит к повышению энантиоселективности многих процессов, например гидрирования этилиривата до соответствующего этиллактата на различных платиновых катализаторах (Pt/C , $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, Pt/SiO_2 и Pt/монтмориллонит).⁷⁸ После воздействия УЗВ на катализаторы Pt/SiO_2 и Pt/монтмориллонит существенно возрастает энантиоселективность, скорость гидрирования увеличивается на порядок по сравнению со скоростью реакции на необработанном катализаторе, а выход целевого продукта достигает 100%. Одной из причин повышения активности является уменьшение размеров частиц катализатора (табл. 5) и изменение их морфологии. Первоначально кристаллы платины имеют размеры от 5 до 60 нм. После ультразвукового воздействия преобладают мелкие частицы (3–5 нм), и их распределение близко к равномерному. Это, вероятно, способствует образованию большого числа реакционных разнолигандных комплексов, необходимых для гидрирования, а следовательно, увеличению активности катализатора. Аналогичные результаты дала звукохимическая обработка каталитической системы $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ – хинидин в уксусной кислоте.⁷⁹ Кроме того, применение ультразвука сделало возможным повторное использование катализатора без его регенерации, т.е. сделало катализатор более стабильным.

Ряд исследований посвящен изучению ультразвукового воздействия на никель Ренея.^{22, 80–87} Методом акустической обработки никеля Ренея в воде⁸⁰ с последующей асимметрической модификацией удалось получить высокоэффективный катализатор энантиодифференцированного гидрирования. Комплекс винная кислота – NaBr – модифицированный

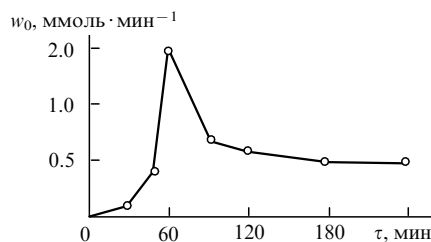


Рис. 2. Зависимость начальной скорости гидрирования нон-1-ена (w_0) от продолжительности активирования ультразвуком (τ) порошка никеля; температура 273 К, давление 1 атм.

никель Ренея проявляет высокую энантиоразделительную способность и каталитическую активность в реакциях гидрирования β -дикетон и β -кетозифоров.^{81, 82}

В результате ультразвуковой обработки (20 кГц, 50 Вт \cdot см $^{-2}$) в октане порошка никеля с размером частиц 5 мкм его способность катализировать процесс гидрирования алкенов повышалась в 10^5 раз (см. 22). Впрочем, такой значительный эффект отчасти связан с тем, что сравнение проводилось с неактивной формой никеля. Использование акустического поля значительно упрощает метод получения катализатора. Начальная скорость гидрирования достигает максимального значения после предварительного «озвучивания» образца в течение 60 мин; дальнейшее действие ультразвука понижает каталитическую активность (рис. 2). Методом сканирующей электронной микроскопии было показано, что действие акустического поля не изменяет размера частиц, однако заметно влияет на морфологию поверхности. Сонолиз позволяет получить никель, удельная поверхность которого близка к удельной поверхности никеля Ренея. Вначале поверхность, имеющая кристаллическое строение, под действием звука сглаживается, а затем происходит «слипание» частиц,^{22, 86} которое, как полагают, и является главной причиной понижения скорости гидрирования при длительном действии ультразвука. Однако с физической точки зрения эффект «слипания» частиц трудно объяснить, поскольку для осуществления этого процесса необходимо нагреть частицы до температуры плавления, а это возможно при их минимальной относительной скорости в момент столкновения,¹ равной $15000 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, что в 30 раз больше реально наблюдаемой ($500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$) и почти в 10 раз превышает скорость звука в жидкости.

Обработанные ультразвуком платиновые (в основном Pt/C), никелевые и палладиевые катализаторы успешно применяют в реакциях гидрирования и гидросилирования алкенов.^{83–85}

Активированная ультразвуком каталитическая система гидрид металла – диалкилцинк эффективна в реакциях восстановления карбонильных соединений и эпоксидов (как и система, не подвергавшаяся ультразвуковому воздействию) и в реакциях частичного восстановления карбоновых кислот до альдегидов.⁸⁸ Эта система очень привлекательна благодаря своей доступности, низкой цене и простоте в обращении и может быть особенно полезна при осуществлении крупномасштабного процесса восстановления.

Отметим также возможность ультразвуковой активации катализаторов полимеризации, альдольной конденсации, аллилирования и окисления. Ультразвуковое воздействие (20–500 кГц, 4–20 Вт \cdot см $^{-2}$) на суспензию в октане трихлорида титана, являющегося катализатором Циглера – Натта, приводило к уменьшению размера частиц от 15–40 до 0.1–5 мкм. В присутствии этого катализатора образуются кристаллические полимеры, более однородные по молекулярной массе, чем полимеры, полученные на не обработанном ультразвуком катализаторе. Сходные результаты были отмечены при использовании и других катализаторов Циглера – Натта.⁵ Под действием ультразвука повышается

Таблица 5. Средний диаметр частиц металла в нанесенных платиновых катализаторах до и после ультразвуковой обработки в течение 30 мин.⁷⁸

Катализатор	Диаметр частиц, нм	
	до обработки	после обработки
5% Pt/C	3.0	2.5
3% Pt/SiO_2	6.7	4.2
5% Pt/монтмориллонит	3.7	3.8
5% $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$	23.1	12.6

каталитическая активность промотированного иодидами металлов BiCl_3 , применяемого в катализе реакций Мукамы и Мукамы – Михаэля.⁸⁹ Ускоряющее действие ультразвук оказывает на системы $\text{BiCl}_3 - 1.5 \text{ ZnI}_2$ или $\text{BiCl}_3 - 1.5 \text{ SnI}_2$ (5 мол. %), катализирующие перекрестную альдольную конденсацию ацетофенона и бензальдегида.

Палладий, активированный ультразвуком, катализирует гетерогенное аллилирование карбонильных соединений γ -замещенными аллиловыми спиртами в присутствии SnCl_2 в неполярных растворителях (диэтиловом эфире, диизопропиловом эфире и толуоле).⁹⁰ Реакция протекает региоселективно, и в ней с высоким выходом получают 1,4-замещенные 3-бутен-1-олы, причем региоселективность (α -селективность) в реакции на активированном ультразвуком палладии является обратной по отношению к региоселективности (γ -селективности) катализируемого палладием гомогенного карбонильного аллилирования в полярных растворителях.

Изучено влияние ультразвука на стадии приготовления катализаторов на их каталитическую активность и селективность в процессах окислительной конденсации метана, окисления пропилена на $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ и глубокого окисления MeOH на CuO/SiO_2 .²⁵

Но наиболее интересные результаты были получены при воздействии ультразвука непосредственно на каталитический процесс.

III. Звукохимический катализ

1. Гомогенный катализ

Воздействие ультразвука, интенсивность которого достаточна, чтобы вызвать кавитацию, ведет к ускорению гомогенных химических реакций, обусловленному, по-видимому, образованием свободных радикалов.⁹¹

Исследован целый ряд гомогенных каталитических процессов, проводимых в условиях ультразвукового воздействия. Так, показана возможность высокоэффективного энантиоселективного удлинения цепи лабильной аминокислоты с защищенной фторметоксикарбонильной группой посредством осуществления перегруппировки Вульфа соответствующих α -диазокетонов при комнатной температуре в процессе, катализируемом ионами серебра, при воздействии ультразвука.⁹² Изучен катализируемый соляной или щавелевой кислотами и стимулированный ультразвуком гидролиз тетраэтоксисилана при 312 К и смесей тетраметоксисилана и тетраэтоксисилана при 308 К.⁹³ Показано, что кислоты Льюиса в условиях ультразвукового воздействия катализируют конденсацию иминов со смолой «Wang», состоящей из связанных *N*-аминофосфонатов; в результате достигаются высокие выходы соответствующих α -аминофосфонатов или фосфиновых кислот.⁹⁴ Под действием ультразвука в присутствии катализаторов — кислот Льюиса — путем высокорегииоселективного циклоприсоединения стиролов к замещенным 1,4-бензохинонам получен ряд дитерпеноидов.⁹⁵ Под действием ультразвука значительно увеличивается скорость реакции сочетания альдегидов и метилакрилатов, катализируемой 1,4-диазабиклооктаном.⁹⁶ Ультразвуковые волны с амплитудой 120 мкм в присутствии $200 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ усиливают разложение 2-хлорфенола.⁹⁷ Конденсация индена или 2-нитрофлуорена с ароматическими альдегидами, катализируемая бис(*n*-метоксифенил)теллуриксидом, при воздействии ультразвуковых колебаний приводит к образованию с хорошим выходом соответствующих фульвенов.⁹⁸ Ультразвук используют и в реакциях с участием жирных кислот.⁹⁹ Например, изомер эфира 8-(5-гексил-4,5-дигидро-3*H*-пиррол-2-ил)гексановой кислоты можно синтезировать из метилтрицинолеата несколькими способами. Наибольший выход (42%) и мини-

Таблица 6. Характеристики продукта окисления *n*-тетрадекана при 385 К в присутствии стеарата кобальта в качестве катализатора.

Характеристика	Без ультразвукового воздействия	При воздействии ультразвука с частотой, кГц		
		300	600	1000
Кислотное число ^a	21.0	29.2	27.2	25.0
Эфирное число	10.6	14.9	14.2	13.7
Карбонильное число	22.4	28.1	26.4	27.4
Гидроксильное число	7.2	7.5	6.2	5.5
Сумма кислородсодержащих соединений	61.2	79.1	73.9	71.6

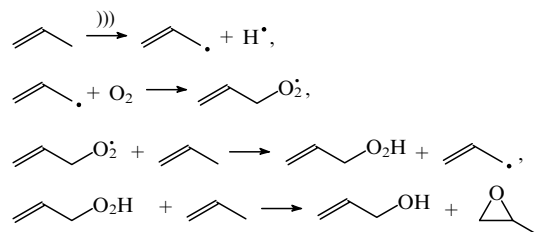
^a В мг КОН на 100 г продукта.

мальная продолжительность реакции наблюдаются в случае синтеза с использованием УЗВ (20 кГц, 53 Вт · см⁻²).

Рассмотрим подробнее реакции окисления и изомеризации, протекающие при действии УЗВ. Результаты исследования влияния ультразвука на жидкофазное окисление углеводородов по радикально-цепному механизму в присутствии 0.3% стеарата кобальта²⁶ представлены в табл. 6. Как видно, накопление кислородсодержащих соединений под действием УЗВ возрастает на 15–30%. С повышением давления скорость окисления еще больше увеличивается. Максимальное ускорение процесса достигается при частоте ~300 кГц. Существенно, что скорость окисления в ультразвуковом поле в течение длительного времени сохраняется постоянной, тогда как без воздействия ультразвука она проходит через максимум и затем значительно уменьшается. Стеарат кобальта при окислении обычно образует с углеводородом мицеллу, что является одной из причин снижения активности катализатора. В ультразвуковом поле такого рода комплексы могут разрушаться или даже вообще не образовываться, и это предотвращает экранирование катализатора углеводородными молекулами и повышает их стабильность, благодаря чему скорость реакции остается постоянной.

Интересно, что при частоте УЗВ 16 кГц скорость окисления заметно уменьшается. Этот эффект может объясняться несколькими причинами: интенсивной дегазацией углеводорода при низких частотах и больших интенсивностях излучения; химическими изменениями молекул катализатора; ускорением разложения пероксидных соединений, образующихся в процессе окисления.

Под действием ультразвука осуществлено окисление алкенов кислородом в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с образованием енолов и эпоксидов.⁵ Полагают, что первичным звукохимическим актом в этом процессе является гомолиз аллильной связи $\text{C} - \text{H}$ под действием кавитации.



Гомогенные катионные ферропорфирины при ультразвуковом перемешивании становятся эффективными катализаторами окисления циклогексена в присутствии MeCN . При 93%-ном общем выходе отношение селективностей образования эпоксида, спирта и кетона составляет 77 : 12 : 11.¹⁰⁰

Изучена гомогенная каталитическая изомеризация алк-1-енов в алк-2-ены в присутствии карбонил металлов в ультразвуковом поле.²⁶ В присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ изомеризация пент-1-ена под действием УЗВ (частота 20 кГц, мощ-

ность 100 Вт) протекает с постоянной скоростью в течение 1 ч, после этого в течение нескольких часов активность катализатора падает вследствие образования дисперсного металлического железа и небольших количеств $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Высокая начальная активность карбонила $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ быстро уменьшается, так как он в условиях сонолиза с большой скоростью превращается в комплекс $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, однако даже при длительном действии ультразвука не наблюдается разрушения комплекса с выделением металлического железа. Начальная скорость каталитической изомеризации пент-1-ена через 5 мин после включения ультразвука возрастает более чем в 10^6 раз по сравнению со скоростью в контрольном эксперименте (без ультразвука).

Исследования показали, что при наличии в алк-1-енах с терминальной двойной связью заместителей, создающих стерические затруднения, эффективность изомеризации уменьшается (табл. 7). Поэтому 2-этилпент-1-ен и аллилбензол изомеризуются значительно медленнее, чем пент-1-ен. Изомеризация *цис*-стильбена практически не происходит либо вследствие неконцевого положения двойной связи, либо из-за трудности образования промежуточного комплекса с $\text{Fe}(\text{CO})_5$. В соответствии с данными табл. 7, скорость изомеризации линейных алк-1-енов изменяется в ряду: пент-1-ен \approx гекс-1-ен \gg окт-1-ен $>$ дец-1-ен.

Исследована также изомеризация алкенов в ультразвуковом поле в присутствии карбониллов не только железа, но и других металлов. Из табл. 7 видно, что в присутствии карбонила железа *транс*- и *цис*-пент-2-ены образуются в соотношении, практически близком к термодинамически равно-весному. Этого и следовало ожидать, так как независимо от наличия или отсутствия ультразвукового поля каталитически активными остаются одни и те же частицы. Однако в присутствии $\text{Ru}(\text{CO})_5$ и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ достигаются другие соотношения *цис*- и *транс*-изомеров пент-2-ена, что указывает на иной механизм каталитического действия карбониллов рутения и участие в реакции других промежуточных продуктов. Каталитическая активность карбониллов в реакции изомеризации под действием УЗВ падает в ряду: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} > \text{Fe}(\text{CO})_5 > \text{Mo}(\text{CO})_6 > \text{Fe}_3(\text{CO})_{12} \gg \text{W}(\text{CO})_6 \approx \text{Cr}(\text{CO})_6$. Скорость фотокаталитической изомеризации изменяется в другой последовательности: $\text{Fe}(\text{CO})_5 > \text{Fe}_3(\text{CO})_{12} > \text{Ru}_3(\text{CO})_{12} > \text{W}(\text{CO})_6 \approx \text{Mo}(\text{CO})_6 \gg \text{Cr}(\text{CO})_6$. Соотношения *транс*- и *цис*-изомеров при звукокаталитической и фотохимической изомеризации во многих случаях близки, однако при использовании $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ они значительно различаются: 2.8 и 6.0 соответственно.

Эти результаты свидетельствуют о существенном различии механизмов звукохимического и фотохимического инициирования каталитического процесса, причем в первом случае каталитическая активность выше. Экспериментальные данные подтверждают предположение о том, что в обоих случаях стадии, в которых осуществляется миграция водо-

рода из β -положения алкена и образуется промежуточный гидрид — π -аллильный комплекс, — аналогичны. В соответствии с принятой схемой при сонолизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в присутствии избытка пент-1-ена образуется $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_{10})]$, что подтверждается ИК-спектрами.

Под действием ультразвука не только увеличивается скорость гомогенных каталитических реакций, но и возрастает число каталитических циклов. Ультразвук является одним из факторов, влияющих на каталитическую активность *мезо*-тетракис(2,6-дихлорфенил)порфирина хлорида железа(III) ($\text{Fe}(\text{TDCPP})\text{Cl}$) в гомогенной системе,¹⁰¹ где реакция образования циклогексанола из циклогексана протекает по классическому механизму гидроксирования с участием иодозилбензола: PhIO восстанавливается до иодбензола, окисляя $\text{Fe}(\text{TDCPP})\text{Cl}$, в результате чего образуются каталитически активные частицы радикала железо(IV)оксопорфина, которые непосредственно гидроксилируют циклогексан. Подобранные оптимальные условия реакции: $[\text{Fe}(\text{TDCPP})\text{Cl}] = 3 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ в 1,2-дихлорэтаноле, ультразвуковое перемешивание при 273 К в избытке PhIO . Ультразвук позволяет достичь необычайно высокого выхода циклогексанола (96%) и более чем удвоить (с 45 до 96) число оборотов реакции. Катализатор $\text{Fe}(\text{TDCPP})\text{Cl}$, действующий в ультразвуковом поле, можно рассматривать как хорошую биоподобную модель. Это стабильный, устойчивый и селективный катализатор, позволяющий получать циклогексанол в качестве единственного продукта.

Под действием ультразвукового поля (35–40 кГц) значительно увеличивается число каталитических циклов, в которых участвует водорастворимый родиевый катализатор гидроформилирования алкенов.⁵ Число таких циклов при получении альдегидов в водном растворе, содержащем монооксид углерода и водород в соотношении 1:1 при давлении 2.5 МПа, а также гекс-1-ен и родиевый комплекс $\text{HRhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_3]_3$, под действием ультразвука составляет 11.34, тогда как в условиях механического перемешивания со скоростью 500 об \cdot мин $^{-1}$ оно равно 3.24.

Таким образом, ультразвук способен ускорять ряд гомогенных каталитических реакций, изменяя в некоторых случаях их механизмы, и повышать стабильность гомогенных катализаторов.

2. Гетерогенный катализ

Акустические колебания могут оказывать двойное воздействие на гетерогенно-каталитические реакции. С одной стороны, они улучшают массоперенос, а с другой — повышают активность катализатора.^{51, 102, 103} Использование ультразвука в гетерогенных реакциях открывает широкие возможности для применения физических и химических факторов акустического воздействия. Трудности изучения таких факторов связаны с отсутствием однозначных и четких представлений о природе действия ультразвука на гетерогенно-каталитические процессы. В настоящее время можно говорить о нескольких вероятных механизмах наблюдаемых эффектов, но пока не удается ответить на вопрос, какой из них является преобладающим.²⁶

Рассмотрим механизм[†] гетерогенно-каталитической реакции в ультразвуковом поле на примере синтеза NH_3 . В работе⁵¹ был обнаружен интересный эффект: в воде, насыщенной смесью $\text{N}_2 + \text{H}_2$ стехиометрического состава, в присутствии катализаторов — металлов платиновой группы — при ультразвуковом облучении скорость образования NH_3 достаточно велика, тогда как без ультразвука реакция вообще не идет.

[†] К сожалению, в литературе не рассматривается механизм каталитического синтеза NH_3 в ультразвуковом поле, и о нем можно высказать лишь некоторые предположения.

Таблица 7. Изомеризация алк-1-енов в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в ультразвуковом поле.

Исходный алкен	Продукты ^a	Относительная скорость изомеризации
Пент-1-ен	<i>транс</i> -Пент-2-ен (77%) <i>цис</i> -Пент-2-ен (23%)	1.0
Гекс-1-ен	<i>транс</i> -Гекс-2-ен (74%) <i>цис</i> -Гекс-2-ен (26%)	1.1
2-Этилпент-1-ен	2-Этилпент-2-ен	0.31
Окт-1-ен	<i>транс</i> - и <i>цис</i> -Окт-2-ены	0.17
Дец-1-ен	<i>транс</i> - и <i>цис</i> -Дец-2-ены	0.05
Аллилбензол	β -Метилстирол	0.02
<i>цис</i> -Стильбен	<i>транс</i> -Стильбен	0.02

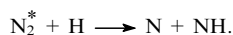
^a В скобках указаны выходы.

Таблица 8. Скорости образования NH_3 (в $\text{мкмоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) при сонолизе воды, насыщенной смесью $\text{N}_2 + \text{H}_2$, в присутствии металлических катализаторов.⁵¹

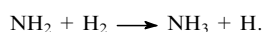
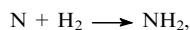
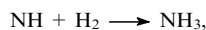
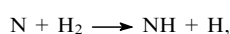
Катализатор	Скорость образования NH_3 (см. ^а)	Катализатор	Скорость образования NH_3 (см. ^а)
Rh (из RhCl_3)	2.5, 3.0	Rh-чернь	1.4, 1.3
Pt (из H_2PtCl_6)	1.6, 2.0	Pt-чернь	1.0, 0.9
Pd (из PdCl_2)	1.3, 1.5	Pd-чернь	0.73, 0.80
Без катализатора	0.4	Rh-чернь (без УЗВ)	0.00

^а В большинстве случаев приведены два значения, полученные в параллельных опытах.

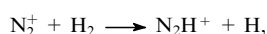
В табл. 8 приведены значения скорости образования NH_3 в присутствии различных катализаторов при сонолизе воды (550 кГц, 4–5 Вт·см⁻², 298 К), насыщенной смесью $\text{N}_2 + \text{H}_2$. Скорость образования NH_3 в смеси $\text{N}_2 + \text{H}_2$ в отсутствие катализаторов близка к скорости образования HNO_2 в результате сонолиза воды в атмосфере азота (продуктами этого процесса, кроме азотной кислоты, являются также H_2O_2 и HNO_3).¹⁰⁴ Соответственно можно полагать, что в ультразвуковом поле некаталитический синтез NH_3 осуществляется в газовой фазе в кавитационных пузырьках с участием возбужденных молекул азота, например относительно долгоживущего метастабильного термина $\text{N}_2^*(4^3\Sigma_u^+)$



При этом образование аммиака может происходить по схеме



Возможно,¹⁰⁵ при звукохимическом синтезе NH_3 , как и при проведении процесса в электрическом разряде, первичным элементарным актом является ионизация азота, после чего реализуется стадия



а затем стадия, которая в конечном итоге и приводит к образованию аммиака.

В ультразвуковом поле заметно ускоряется гидрирование сложных ненасыщенных соединений,⁸¹ например индена, аценафтилена, нон-1-ена, α -метилстирола, *транс*-бензил-иденацетона.

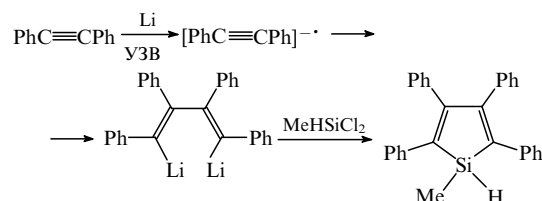
Гидрирование проводили на катализаторе, полученном нанесением 10% Pd на активированный уголь, в присутствии муравьиной кислоты в качестве переносчика водорода. В ультразвуковом поле при 298 К в течение 1 ч достигалось 100%-ное гидрирование двойных связей, тогда как ароматические кольца оставались не затронутыми. Без ультразвука реакция шла значительно медленнее, и выход составлял 70% за 1 ч и 90% за 2 ч.

В ультразвуковом поле значительно возрастает скорость гидрирования олефинов в безводной среде в присутствии платинированного угля, причем гидрирование алифатических олефинов ускоряется в большей степени, чем гидрирование циклических непредельных углеводородов.²⁶

Скорость гидрирования акриловой кислоты на платиновой черни при 298 К в акустическом поле (440 кГц, 5 Вт·см⁻²) в 3 раза больше, чем при механическом перемешивании со скоростью 1000 об·мин⁻¹ (см.¹⁰⁶). Использование ультразвука (1 МГц, 3 Вт·см⁻²) в процессе каталитического гидрирования оливкового масла на никеле

Ренея позволило значительно снизить остаточную концентрацию непредельных соединений в готовом продукте (иодное число после гидрирования в течение 3 ч составляет 77.0, а при гидрировании в ультразвуковом поле — 50.0).¹⁰⁷

Под действием ультразвука антрацен можно восстановить литием до дианиона. Добавление воды приводит к образованию 9,10-дигидроантрацена. В сходных условиях дифенилацетилен дает анион-радикал, который затем димеризуется. Этот дианион может быть «перехвачен» некоторыми частицами,⁵ как показано на схеме.



Ультразвуковые волны оказывают ускоряющее действие не только на гидрирование, но и на дегидрирование, что, вероятно, связано с протеканием обеих реакций по общему механизму. Например, степень дегидрирования тетрагидронафталина в нафталин в присутствии катализатора 3% Pd/C в диэтиленгликоле за 6 ч при 473 К достигает 55%.¹⁰⁸ Применение ультразвука позволяет снизить температуру реакции до 453 К и достичь за то же время полного превращения. Использование пульсирующего ультразвука так же эффективно, как и непрерывного. Намного меньшее влияние оказывает ультразвук на дегидрирование в среде диметилового эфира триэтиленгликоля.

Ультразвуковое воздействие позволяет повысить эффективность получения соединений, меченных дейтерием.¹⁰⁹ Катализируемый никелем Ренея обмен водорода на дейтерий в моносахаридах был проведен под действием ультразвука в различных растворителях. Введение дейтерия происходило с высокой стереоспецифичностью и региоселективностью.

Ультразвуковое воздействие на реакционную смесь, содержащую гидроксид бария, повышало скорости и выходы реакций с участием ароматических альдегидов. Например, реакция диспропорционирования 4-хлорбензальдегида по Канницаро в отсутствие ультразвука вообще не идет. Использование каталитических ядов, селективно действующих на окисляющие активные центры, позволило установить, что данная реакция протекает на восстанавливающих центрах, причем каталитический цикл инициируется одноэлектронным переносом с катализатора на субстрат.⁵

Об ускорении реакции альдольной конденсации кетонов в ультразвуковом поле в присутствии Al_2O_3 свидетельствуют следующие данные:¹¹⁰ при сонолизе тетрал-1-она в атмосфере аргона при 353 К в течение 24 ч выход кетона достигает 80–90%, тогда как без воздействия ультразвука за 144 ч он составляет лишь 52%.

Скорость реакции сочетания 2-иоднитробензола по Ульману, которую проводят в диметилформамиде с использованием медной бронзы при 333 К, под действием ультразвука увеличивается в 64 раза.¹¹¹ Если этот процесс проводить обычным способом, но используя медную бронзу, предварительно обработанную ультразвуком, то его скорость также возрастает (по сравнению со скоростью процесса, в котором применялась не обработанная ультразвуком медная бронза), но в заметно меньшей степени. Этот эффект можно легко объяснить уменьшением размера частиц порошка металла при ультразвуковой обработке. Значительное ускорение реакции при непосредственном действии ультразвука на реакционную смесь является результатом постоянной активации поверхности металла. Кроме того, звукохимический процесс обладает еще двумя преимуществами: требуется существенно меньший избыток меди и отсутствует прилипание металлического порошка к стенкам реакционного сосуда.

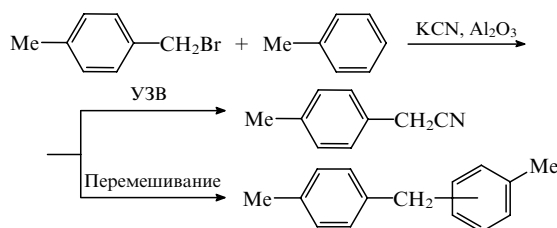
Ультразвуковое воздействие было использовано также при синтезе α -аминокислот из аминокислотных γ -анионов.¹¹² В реакции цинка, активированного ультразвуком, с производным *n*-иодбензиламина образуется алкилцинкиодид, который в присутствии палладия реагирует с рядом электрофилов (арилиодидами и хлоридами кислот), давая соответствующие производные α -аминокислот. Достаточные выходы обеспечиваются применением в качестве растворителя тетрагидрофурана, для достижения хорошего выхода в реакциях с хлорангидридами кислот в условиях ультразвукового воздействия требуется диметоксизтан или, предпочтительнее, комбинация толуола и диметилацетамида. Кроме того, алкилцинкиодид может превращаться в цинкмедный реагент, который взаимодействует с аллилгалогенидами и с хлорангидридами кислот, давая с достаточным выходом соответствующие аддукты.

Ускоряющий эффект ультразвукового воздействия был продемонстрирован на примере жидкофазного алкилирования бензола циклогексеном с образованием циклогексилбензола.¹¹³ Реакцию проводили на катализаторе AlCl_3 , приготовленном методом химического нанесения на SiO_2 из паровой фазы. Эти катализаторы активны ниже 273 К и поддаются регенерации. Несмотря на то, что активность катализаторов в повторных опытах падает, их можно применять многократно. По крайней мере до шестого цикла число оборотов составляет не менее 110. Вероятно, жидкофазные реакции на твердых катализаторах лимитируются диффузией реагентов и/или продуктов в поры катализатора. Ультразвуковое воздействие во время каталитической реакции обеспечивает ускоряющий эффект, так что скорость реакции в зависимости от размера частиц катализатора может возрастать даже на порядок.

Интересно, что действие поверхностных акустических волн значительно изменяет энергии активации и порядки реакции на окисленных каталитических поверхностях, в то время как на восстановленных поверхностях эти изменения намного меньше. При резонансной частоте окисление этанола на палладии ускоряется в 140–160 раз, что можно объяснить большим искривлением решетки в этих условиях.⁷²

Применение УЗВ существенно ускоряет β -гидросилилирование акрилонитрила при комнатной температуре (такой же эффект отмечен и в гомогенной реакции¹⁰¹) на каталитической системе, состоящей из оксида меди(I) и тетраметилэтилендиамина. Выход β -аддукта также возрастает от 30% при простом перемешивании до 70–75% при использовании УЗВ.¹¹⁴ Ультразвуковое ускорение реакций на неметаллических катализаторах (при использовании в качестве силилирующего агента HSiCl_3) изучено не столь подробно, как на металлах,^{115,116} однако и в этих случаях увеличение скорости процесса связывают с ростом удельной поверхности твердого реагента за счет уменьшения размера частиц при кавитации и улучшения массопереноса жидкого реагента к поверхности твердой фазы.

Под действием ультразвука может изменяться путь реакции.⁵ Обычное перемешивание оксида алюминия с KCN в смеси *n*-метилбензилбромидом и толуола приводит к образованию продуктов реакции Фриделя–Краффта (оксид алюминия в данном случае действует как катализатор). Под действием ультразвука эта реакция идет по другому пути — с образованием *n*-метилбензилцианида в результате прямого замещения Br на CN .



Полагают, что состав продуктов изменяется при ультразвуковом воздействии благодаря насыщению льюисовских кислотных центров поверхности оксида алюминия ионами CN^- , что и вызывает протекание нуклеофильного замещения.⁵

В реакции арилиодидов с цинковым порошком, ускоряемой ультразвуком, образуются арилцинковые соединения, которые содержат электроноакцепторные группы — CO_2Me , $\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2$, CN , Br , Cl , CF_3 . Наличие этих групп обеспечивает хороший выход несимметричных многофункциональных биариллов при их каталитическом синтезе с участием $\text{Pd}(0)$.¹¹⁷

Ультразвуковое воздействие применяют и в электрохимических процессах для интенсификации электродных реакций. Примером может служить соновольтамперометрическое восстановление нитробензола на стеклоуглеродном и золотом электродах.¹¹⁸ В качестве модели было изучено четырехэлектронное восстановление нитробензола в щелочном растворе (рН 13). Известно, что механизм электрохимического восстановления сложный, он включает протонирование и дегидратацию, причем процессы протекают как на поверхности, так и в объеме в зависимости от природы и состояния электрода. В отсутствие и в присутствии ультразвука восстановление нитробензола на стеклоуглеродных электродах включает химически обратимый одноэлектронный процесс, за которым следует необратимое трехэлектронное восстановление. Комбинированное использование вращающегося диска и соновольтамперометрии позволяет уменьшить емкость двойного слоя.

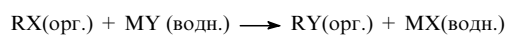
Под действием ультразвука электрохимическое дегалогенирование органических соединений в микроэмульсиях системы дидодецилдиметиламмонийбромид – вода – додекан в присутствии фталоцианина цинка в качестве катализатора протекает быстрее, чем в гомогенной системе, включающей токсичные и дорогие органические растворители.¹¹⁹

Таким образом, ультразвук ускоряет гетерогенно-каталитические реакции благодаря улучшению массопереноса, уменьшению размеров поверхностных частиц и созданию активных центров, на которых происходит превращение субстрата в определенном направлении.

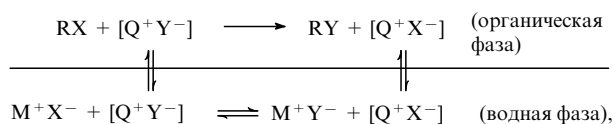
3. Межфазный катализ

Ультразвук инициирует и ускоряет реакции с участием катализаторов межфазного переноса.^{120,121} Химическое действие ультразвука в этом случае также объясняют «схлопыванием» кавитационных пузырьков, а его механическое воздействие связывают с образованием высокодисперсной эмульсии, что значительно увеличивает площадь контакта фаз.

Механизм типичной межфазной каталитической реакции напоминает механизм реакции замещения. Суммарное уравнение

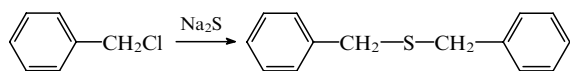


включает каталитический цикл

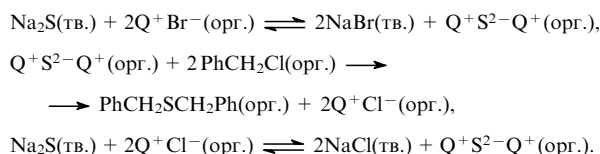


где Q^+ — катион катализатора межфазного переноса (КМП).

Совместное действие КМП и ультразвука в гетерогенных реакциях можно продемонстрировать на примере взаимодействия бензилхлорида и сульфида натрия в присутствии тетрабутиламмонийбромидом в качестве КМП и ацетонитрила в качестве растворителя.¹²²



Предложенный механизм включает две межфазные ионообменные стадии и основную стадию реакции в органической фазе:



Результаты, полученные при использовании в данном процессе КМП, ультразвука и их комбинированного воздействия представлены на рис. 3.

В каталитическом цикле превращения бензилхлорида происходит перенос сульфид-анионов в органическую фазу. Действие ультразвука на молекулярную диффузию и растворение сульфида натрия в ацетонитриле является минимальным, а небольшое увеличение конверсии происходит из-за увеличения площади межфазной поверхности, где протекает реакция, облегчения массопереноса и эффективного перемешивания реакционной смеси в результате кавитации. Комбинирование КМП и ультразвука обеспечивает максимальное увеличение конверсии благодаря сложению эффектов их индивидуального воздействия на систему.

Возможность неоднократного использования катализатора межфазного переноса рассмотрена в работе¹²³. Катализатор (гексацилтри-*n*-бутилфосфонийбромид) концентрируется в третьей фазе, образующейся между органической (додекан) и водной (насыщенный раствор KBr) фазами. Эта средняя фаза способна катализировать реакции замещения бензилхлорида бромом, причем первый находится в органической фазе, а последний — в водной. После завершения реакции реакционную органическую фазу удаляли и вводили новую. Применение УЗВ позволяло избегать прямого контакта между органической и водной фазами. Три фазы не перемешивались, перенос реагентов через поверхности раздела фаз осуществлялся с помощью ультразвуковых колебаний.

Согласно теоретическим представлениям⁴⁸ химическое действие ультразвука ограничивается переносом неспаренного электрона. В данном случае механизм реакции включает только ионные частицы, поэтому действие ультразвука имеет здесь физическую природу. Ультразвук фактически увеличивает площадь поверхности катализатора, так как кавитация препятствует агломерации частиц.

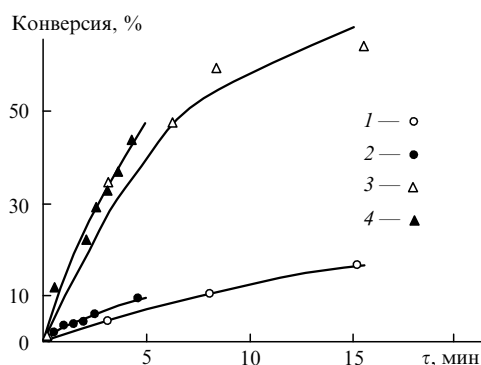
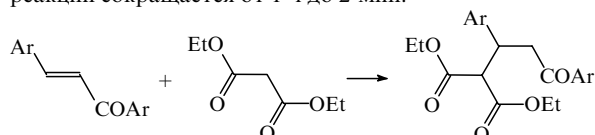


Рис. 3. Результаты использования КМП и ультразвука в реакции образования бензилсульфида (интенсивность УЗВ — $150 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$); 1 — без использования УЗВ и КМП, 2 — с УЗВ, 3 — 0.4% КМП, 4 — 0.4% КМП + УЗВ.

В присутствии катализатора межфазного переноса и под действием ультразвука было осуществлено звукохимическое ацетилирование третичных алкилгалогенидов с использованием ацетата цинка.¹²⁴ Алкилирование глицинового производного активированными галогенорганическими соединениями в условиях ультразвукового ускорения межфазного переноса приводило к получению продуктов, при кислотном гидролизе которых образовывались аминокислоты, а затем, при мягком омылении, чистые α -аминокислоты с хорошим суммарным выходом.¹²⁵

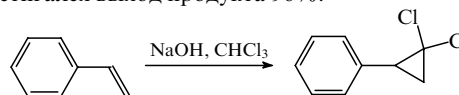
На примере присоединения этилмалоната к халкону в присутствии КОН и хлорида триметилбензиламмония в качестве КМП (реакция Михаэля) было показано, что при ультразвуковом перемешивании время полного завершения реакции сокращается от 1 ч до 2 мин.⁸⁹



В присутствии КМП, обработанного ультразвуком, были проведены реакции алкилирования и бензилирования натриевой соли 5- β -D-глюкопиранозил-1,3-диметилбарбитуровой кислоты с участием бромистого бензила в Me_2SO , бромистых аллилов и бензолов.¹²⁶

Применение ультразвука в комбинации с катализаторами межфазного переноса, краун-эфирами и хлоридом лития ускоряло реакцию превращения 6-метокситетралинов в 8-метокситетралины, протекающую через стадии расщепления и циклизации путем межмолекулярного алкилирования по Фриделю — Крафтсу.¹²⁷

Примечательно, что применение ультразвука позволяет в ряде случаев отказаться от КМП. В качестве примера можно привести реакцию циклопропанирования стирола, в которой без использования межфазного катализатора в течение 1 ч достигался выход продукта 96%.¹²⁸



В контрольной реакции, проведенной при механическом перемешивании, выход составил лишь 30% за 16 ч.

4. Ферментативный катализ

В последние годы появились работы, в которых показывается возможность применения ультразвукового воздействия на ферментативные реакции. Акустические колебания существенно увеличивают активность и уменьшают размер частиц субтилизина, катализирующего реакции переэтерификации в органическом растворителе, причем изменение амплитуды УЗВ не влияет на скорость реакции.¹²⁹ Вместе с тем активация ферментов зависит от продолжительности ультразвукового воздействия. Так, кратковременное акустическое воздействие активирует бутирилхолинэстеразу, а продолжительное вызывает частичную диссоциацию тетрамерного фермента и его необратимую инактивацию.¹³⁰ Полная инактивация пероксидаз (липоксеназы и фенолоксидазы) под действием ультразвука и повышенных температур используется в пищевых технологиях.¹³¹

Обнаружено влияние ультразвука на гидролиз сахарозы, катализируемый инвертазой.¹³² Воздействие ультразвука на гидролиз было изучено в широком диапазоне изменения биохимических и физических условий, таких как pH, концентрация сахарозы, интенсивность УЗВ. Было обнаружено увеличение скорости реакции при низких концентрациях сахарозы. При высоких концентрациях непрерывные ультразвуковые колебания оказывают более существенное влияние на ферментативную реакцию.

Скорости реакций, катализируемых липазой из поджелудочной железы свиньи, увеличиваются в 3–60 раз в условиях азеотропной дистилляции и в 7–83 раза под действием ультразвука, причем в обоих случаях сохраняется энантиоселективность.^{133, 134}

IV. Регенерация катализаторов

Традиционные способы регенерации катализаторов включают их высокотемпературное прокаливание в атмосфере кислорода для удаления органических остатков.¹³⁵ При этом первоначальная активность катализатора все же восстанавливается не полностью. Физические составляющие ультразвукового воздействия позволяют использовать акустическую обработку для эффективной регенерации катализаторов. Так, латунный катализатор получения ацетона из пропан-2-ола на 83% восстанавливает свою начальную активность под действием ультразвука ($18–22 \text{ кГц}$, $6–20 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) в ванне, содержащей раствор серной и азотной кислот, а также бихромат натрия.⁵ Без использования ультразвука активность восстанавливается лишь на 63%.

Ультразвук значительно интенсифицирует окислительную регенерацию дезактивированного родийтрифенилфосфинового катализатора, применяемого в реакции гидроформилирования олефинов.¹³⁶

Никельмолибденовый катализатор крекинга углеводородов регенерировали окислением на воздухе с последующим действием УЗВ в маслах с низкой вязкостью.⁵ Точно так же получасовое действие акустического поля в воде приводило к восстановлению активности катализатора денитрификации отходящих газов ($\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$).

Ультразвук полностью восстанавливает удельную поверхность, пористость и активность палладийалюминиевого катализатора АРК-Z, который используется для удаления оксидов азота из отработанных газов.¹³⁷ Активность катализатора 3% Pd/C в диэтиленгликоле, применяемого для дегидрирования тетрагидронафталина и изученного ранее в аналогичной реакции без ультразвука,¹³⁸ падает в процессе реакции, но может быть восстановлена с помощью ультразвука.¹⁰⁸

Ряд работ^{24, 139–143} посвящен регенерации промышленного катализатора ШПАК-0.5 (0.5% Pd/ Al_2O_3), модифицированного уксуснокислым цинком, пиридином и КОН. Этот катализатор используется для селективного гидрирования тройной связи ацетиленовых спиртов до двойной в синтезе полупродуктов витаминов А и Е. В процессе гидрирования катализатор теряет свою активность, а его селективность падает. Кроме того, физико-химическими методами (рентгеноспектральным микроанализом, электронной микроскопией и РФЭС) показано, что поверхность катализатора существенно изменяется. Ультразвуковое воздействие интенсивностью $1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ и длительностью 3 мин приводит к полному восстановлению первоначальных свойств катализа-

тора (рис. 4).⁵⁴ В результате обработки ультразвуком содержание цинка и палладия в поверхностных слоях регенерированного катализатора становится таким же, как в свежем образце. Вероятно, это объясняется очисткой поверхности от отложений кокса и диффузией атомов цинка в приповерхностный слой. Данные РФЭС-спектроскопии свидетельствуют также о возможной аморфизации структуры поверхности катализатора, что не противоречит выводам работ^{54, 66}.

V. Заключение

Применение ультразвука в химии, в частности в катализе, — один из наиболее удачных примеров использования нетрадиционных физических методов воздействия на реакционную систему. В настоящем обзоре отражены лишь основные результаты изучения возможности применения УЗВ для приготовления, активации и регенерации различных каталитических систем, а также для проведения каталитических реакций. Уникальные результаты воздействия ультразвука делают весьма привлекательными перспективы его технологического использования, а также представляют значительный интерес для фундаментальных исследований. Обобщая приведенный материал, выделим следующие важнейшие моменты.

Установлено, что ультразвук увеличивает удельную поверхность катализатора, так как кавитация препятствует агрегации частиц. При действии ультразвука на твердые тела, в том числе на катализаторы, увеличивается содержание мелких частиц (3–5 нм), изменяется их лиофильность. Возрастание активности катализаторов при ультразвуковом воздействии зачастую на несколько порядков превышает возрастание их удельной поверхности. Это может быть связано со специфическим действием ультразвука на природу активных центров. Изменение природы активных центров влияет не только на каталитическую активность, но и на селективность реакции, в том числе на энантиоселективность. Скорость каталитических реакций в ультразвуковом поле в течение длительного времени остается постоянной, т.е. увеличивается стабильность катализатора. Помимо этого, акустические волны способны изменять энергию активации и порядки реакций. Комбинированное использование катализатора межфазного переноса и ультразвука обеспечивает максимальное увеличение конверсии благодаря сложению эффектов их индивидуального воздействия на систему. Применение ультразвука позволяет в ряде случаев проводить реакции без межфазного катализатора.

Актуальной задачей является использование УЗВ и резонансных колебаний для создания гетерогенных катализаторов с искусственно контролируемыми функциями. Гетерогенные реакции в жидкой фазе лимитируются диффузией реагентов и/или продукта в порах катализатора. Применение ультразвуковых колебаний во время каталитической реакции приводит к возрастанию ее скорости в несколько раз, в зависимости от размера частиц катализатора.

Оптимальные параметры УЗВ индивидуальны для каждого катализатора и каталитической реакции. При ультразвуковой обработке значительно увеличивается спилlover водорода, чем объясняется повышенная активность подвергнутых действию ультразвука катализаторов в реакциях гидрирования. Явление дезактивации катализаторов, которое иногда наблюдается при увеличении длительности и интенсивности ультразвуковой обработки, можно объяснить перестройкой активных центров, которая, в свою очередь, связана со значительным изменением морфологии поверхности катализатора.

В настоящее время остается открытым фундаментальный вопрос о детальном механизме катализа в ультразвуковом поле. Решение этой задачи относится к числу приоритетных проблем катализа и определяет перспективы технологического использования УЗВ.

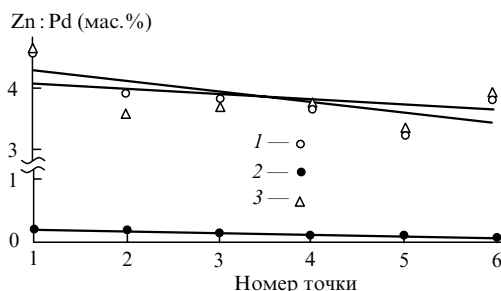


Рис. 4. Изменение соотношения Zn:Pd по глубине гранул в приповерхностных слоях свежего катализатора (1), отработанного катализатора (2) и катализатора, подвергнутого ультразвуковой регенерации (3). Шаг между точками 0.05 мм.

Литература

1. М.А.Маргулис. *Sonochemistry and Cavitation*. Gordon and Breach, Luxemburg, 1995
2. М.А.Маргулис. *Основы звукохимии. (Химические реакции в акустических полях)*. Высш. шк., Москва, 1984
3. T.J.Mason, J.Ph.Lorimer. *Sonochemistry. Theory, Application and Uses of Ultrasound in Chemistry*. Ellis Horwood, London, 1988
4. *Ultrasound, Its Chemical, Physical and Biological Effects*. (Ed. K.S.Suslick). VCH, New York, 1988
5. *Химия и ультразвук*. Мир, Москва, 1993
6. М.А.Маргулис. *Журн. всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **35**, 579 (1990)
7. R.L.Hunicke. *Ultrasonics*, **28**, 291 (1990)
8. М.А.Маргулис, Г.П.Лось, О.И.Зиновьев. *Журн. физ. химии*, **65**, 3054 (1991)
9. Б.Г.Новицкий. *Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах*. Химия, Москва, 1983
10. В.И.Иванский. *Катализ в органической химии*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1985
11. В.С.Gates. *Catalytic Chemistry*. Wiley, London, 1992
12. Ультразвук. Маленькая энциклопедия. (Под ред. И.П.Голяминой). Сов. энциклопедия, Москва, 1979
13. И.Е.Эльпинер. *Ультразвук. Физикохимическое и биологическое действие*. Физматгиз, Москва, 1963
14. Г.А.Кардашев. В кн. *Акустическая кавитация и применение ультразвука в химической технологии. (Тез. докл. Всесоюз. науч. конф.)*. Славское, 1985. С. 66
15. М.Г.Сульман, И.Ю.Янов, Ю.Ю.Косивцов. В кн. *Программные и технические средства медико-биологических и технических систем*. Тверь, 1998. С. 108
16. D.Bremner. *Adv. Sonochem.*, **1**, 1 (1990)
17. B.Abismail, J.P.Canselier, A.M.Wilhelm, H.Delmas, C.Gourdon. In *Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing. (Abstracts of Reports)*. Toulouse, 1997. P. 151
18. М.А.Маргулис. In *Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing. (Abstracts of Reports)*. Toulouse, 1997. P. 87
19. K.V.Patel, K.Ethirajulu, N.Subrahmanyam. *Chem. Age India*, **35**, 29 (1984)
20. А.Н.Котюсов. *Акуст. журн.*, **38**, 179 (1992)
21. J.Lindley, T.J.Mason, J.P.Lorimer. *Ultrasonics*, **25**, 45 (1987)
22. K.S.Suslick, D.J.Casadonte. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3459 (1987)
23. В.М.Фридман. *Физико-химическое действие ультразвука и ультразвуковая аппаратура для интенсификации химико-технологических процессов*. НИИХМ, Москва, 1965
24. М.Г.Сульман, В.Г.Матвеева, Э.М.Сульман, Н.И.Комарова, С.П.Кобелева. *Кинетика и катализ*, **39**, 635 (1998)
25. Т.А.Гарибян, А.А.Мурадян, Р.Р.Григорян, Н.С.Манукян. *Кинетика и катализ*, **34**, 742 (1993)
26. М.А.Маргулис. *Звукохимические реакции и сонолюминесценция*. Химия, Москва, 1986
27. K.S.Suslick. *Science*, **247**, 1439 (1970)
28. E.A.Neppiras. *Phys. Rep.*, **61**, 159 (1980)
29. I.Anton. *Cavitatia. Vol. 2*. Academia RSR, Bucuresti, 1985
30. C.Einhorn, J.Einhorn, J.L.Luche. *Synthesis*, 787 (1989)
31. Э.М.Сульман, М.Г.Сульман, Д.Н.Пирог, Н.В.Семагина. В кн. *Органический синтез и комбинаторная химия. (Тез. докл. Междунар. науч. конф.)*. Москва, Звенигород, 1999. С. 153
32. M.Sulman, E.Sulman, D.Pirog, N.Semagina. In *The 13th International Congress of Chemical and Process Engineering. Vol. 2. (Abstracts of Reports)*. Praha, 1998. P. 33
33. J.L.Luche, C.Einhorn, J.Einhorn, J.C.de Souza Barboza, C.Petrier, C.Dupuy, P.Delair, C.Allavena, T.Tuschl. *Ultrasonics*, **28**, 316 (1990)
34. P.G.Manzo, S.M.Palacios, R.A.Alonso. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 677 (1994)
35. I.Hua, R.H.Höchemer, M.R.Hoffmann. *J. Phys. Chem.*, **99**, 2335 (1995)
36. G.Gopalakrishnan, S.Anandhi, N.S.Narasimhan. *Indian J. Chem. B, Org. Chem. Incl. Med.*, **35**, 1194 (1996)
37. G.Gopalakrishnan, S.Anandhi, N.S.Narasimhan. *Indian J. Chem. B, Org. Chem. Incl. Med.*, **35**, 1197 (1996)
38. A.-S.Y.Lee, C.-L.Cheng. *Tetrahedron*, **53**, 14255 (1997)
39. M.Woltersdorf, R.Kranich, H.-G.Schmalz. *Tetrahedron*, **53**, 7219 (1997)
40. R.SanMartin, R.Olivera, E.Martinez de Marigorta, E.Domingues. *Tetrahedron*, **51**, 5361 (1995)
41. H.C.Chou, J.O.Stoffer. *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 797 (1999)
42. E.A.Mistryukov. *Mendeleev Commun.*, **6**, 251 (1993)
43. M.T.Molina, C.del Valle, A.M.Escribano, J.Ezquerria, C.Pedregal. *Tetrahedron*, **49**, 3801 (1993)
44. М.А.Маргулис, А.Н.Мальцев. *Вест. МГУ. Сер. 2. Химия*, (5), 540 (1971)
45. М.А.Маргулис, А.В.Сокольская, И.Е.Эльпинер. *Акуст. журн.*, **10**, 370 (1964)
46. Д.М.Колосов, В.А.Никулин, С.П.Черных. *Журн. физ. химии*, **64**, 355 (1990)
47. K.S.Suslick, D.A.Hammerton, R.E.Cline. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5641 (1986)
48. J.L.Luche, C.Einhorn, J.Einhorn, J.V.Sinisterra-Gago. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4125 (1990)
49. Ю.И.Скорик, К.Г.Гилева, Э.В.Кухарская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 932 (1963)
50. А.Н.Мальцев. *Журн. физ. химии*, **50**, 1641 (1976)
51. Ли Вень-чжоу, А.Н.Мальцев, Н.И.Кобозев. *Журн. физ. химии*, **38**, 80 (1964)
52. Ли Вень-чжоу, А.Н.Мальцев, Н.И.Кобозев. *Вест. МГУ. Сер. 2. Химия*, (1), 39 (1964)
53. А.Н.Мальцев, И.В.Соловьева. *Журн. физ. химии*, **44**, 1092 (1970)
54. C.L.Bianchi, R.Carli, C.Fontaneto, V.Ragaini. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **91**, 1095 (1995)
55. Э.М.Сульман. *Успехи химии*, **63**, 981 (1994)
56. Z.X.Cheng, S.B.Yuan, J.W.Fan, J.W.Zhu, M.S.Zhen. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **112**, 261 (1997)
57. G.Szöllösi, B.Török, G.Szakonyi, I.Kun, M.Bartók. *Appl. Catal. A, Gen.*, **172**, 225 (1998)
58. Э.М.Сульман, И.П.Шкилева, М.Г.Сульман, О.Б.Санников. *Кинетика и катализ*, **36**, 865 (1995)
59. Пат. 2102136 РФ; *Бюл. изобрет.*, (2), 191 (1998)
60. М.Г.Сульман, В.Г.Матвеева, Д.Н.Пирог, Н.В.Семагина, Л.М.Бронштейн, Д.М.Чернышов. В кн. *XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Ч. 2. (Тез. докл.)*. Москва, 1999. С. 496
61. M.G.Sulman, D.N.Pirog, V.G.Matveeva, E.M.Sulman. In *Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing. (Abstracts of Reports)*. Toulouse, 1997. P. 139
62. C.L.Bianchi, R.Carli, S.Lanzani, D.Lorenzetti, G.Vergani, V.Ragaini. *Catal. Lett.*, **22**, 319 (1993)
63. Т.В.Парышак, А.Н.Мальцев, Н.И.Кобозев. *Журн. физ. химии*, **41**, 1206 (1967)
64. S.Bernal, J.J.Calvino, M.A.Cauqui, J.M.Rodriguez Izquierdo, H.Vidal. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **91**, 461 (1995)
65. P.Boudjouk, S.-B.Choi, B.J.Nauck, A.B.Rajkumar. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 3951 (1998)
66. H.B.Li, R.Zhang, H.Wang, Y.Pan, Y.Z.Shi. *Synth. Commun.*, **27**, 3047 (1997)
67. Т.А.Гарибян, А.А.Мурадян, Р.Р.Григорян, В.Т.Минасян. In *Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing. (Abstracts of Reports)*. Toulouse, 1997. P. 45
68. Y.Liao, H.Shabany, C.D.Spilling. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 8389 (1998)
69. А.А.Мурадян, Т.А.Гарибян, А.Б.Налбандян. *Кинетика и катализ*, **30**, 824 (1989)
70. J.L.Li, T. Inui. *Appl. Catal. A, Gen.*, **139**, 87 (1996)
71. U.Kunz, C.Binder, U.Hoffmann. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **91**, 869 (1995)
72. K.K.Moe, T.Tagawa, S.Goto. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **106**, 242 (1998)
73. K.S.Suslick, T.Hyeon, M.Fang. *Chem. Mater.*, **8**, 2172 (1996)
74. Y. Inoue, Y.Watanabe, Y.Ohkawara. *Nippon Kagaku Kaishi*, 317 (1996); *Chem. Abstr.*, **124**, 271550 (1997)
75. J.Lindley. In *Chemistry with Ultrasound. Vol. 28*. Elsevier, London; New York, 1990. P. 27
76. C.L.Bianchi, R.Carli, S.Lanzani, D.Lorenzetti, G.Vergani, V.Ragaini. *Ultrason. Sonochem.*, **1**, S47 (1994)
77. Е.И.Клабуновский, А.А.Веденяпин. *Асимметрический катализ. Гидрогенизация на металлах*. Наука, Москва, 1980

78. B.Török, K.Felföldi, G.Szakonyi, Á.Molnár, M.Bartók. In *Catalysis of Organic Reactions*. (Ed. F.E.Herkes). Marcel Dekker, New York; Basel; Hong Kong, 1998. P. 129
79. B.Török, K.Felföldi, G.Szakonyi, K.Balazsik, M.Bartók. *Catal. Lett.*, **52**, 81 (1998)
80. A.Tai, T.Kikukawa, T.Sugimura, Y. Inoue, S.Abe, T.Osawa, T.Harada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2473 (1994)
81. A.Tai, T.Kikukawa, T.Sugimura, Y. Inoue, S.Abe, T.Osawa, T.Harada. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **75**, 2443 (1993)
82. A.Tai, T.Kikukawa, T.Sugimura, Y. Inoue, T.Osawa, S.Fujii. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 795 (1991)
83. B.H.Han, P.Boudjouk. *Organometallics*, **2**, 769 (1983)
84. P.Boudjouk, B.-H.Han. *J. Catal.*, **79**, 489 (1983)
85. P.W.Cains, L.J.McCausland, D.M.Bates, T.J.Mason. *Ultrason. Sonochem.*, **1**, S45 (1994)
86. K.S.Suslick, S.J.Doktycz. *Adv. Sonochem.*, **1**, 197 (1990)
87. J.-P.Mikkola, T.Salmi. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1583 (1999)
88. M.Uchiyama, S.Furumoto, M.Saito, Y.Kondo, T.Sakamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11425 (1997)
89. C.Le Roux, H.Gaspard-Ioughmane, J.Dubac, J.Jaud, P.Vignaux. *J. Org. Chem.*, **58**, 1835 (1993)
90. Y.Masuyama, A.Hayakawa, M.Kishida, Y.Kurusu. *Inorg. Chim. Acta*, **220**, 155 (1994)
91. N.Ratoarino, A.M.Wilhelm, J.Berlan, H.Delmas. *Chem. Eng. J.*, **50**, 27 (1992)
92. A.Müller, C.Vogt, N.Sewald. *Synthesis*, **6**, 837 (1998)
93. D.A.Donatti, D.R.Vollet. *J. Non-Cryst. Solids*, **208**, 99 (1996)
94. C.Zhang, A.M.M.Mjalli. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 5457 (1996)
95. Z.-r.Zhang, F.Flachsmann, F.M.Moghaddam, P.Rüedi. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2153 (1994)
96. G.H.P.Roos, P.Rampersadh. *Synth. Commun.*, **23**, 1261 (1993)
97. J.G.Lin, C.N.Chang, J.R.Wu, Y.S.Ma. *Water Sci. Technol.*, **34**, 41 (1996)
98. M.Zheng, L.C.Wang, J.G.Shao, Q.Zhong. *Synth. Commun.*, **27**, 1751 (1997)
99. M.S.F.L.K.Jie, M.S.K.Syedrahmatullah, C.K.Lam, P.Kalluri. *Lipids*, **29**, 889 (1994)
100. Y.Iamamoto, Y.M.Idemori, S.Nakagaki. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **99**, 187 (1995)
101. Y.Iamamoto, M.D.Assis, K.J.Ciuffi, H.C.Sacco, L.Iwamoto, A.J.B.Melo, O.R.Nascimento, C.M.Prado. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **109**, 189 (1996)
102. W.Lintner, D.Hansian. *Ultrasonics*, **15**, 21 (1977)
103. P.Boudjouk. In *Ultrasound, Its Chemical, Physical and Biological Effects*. (Ed. K.S.Suslick). VCH, New York, 1988. P. 165
104. M.A.Маргулис, Ю.Т.Диденко. *Журн. физ. химии*, **54**, 1587 (1980)
105. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. *Химические процессы в газах*. Наука, Москва, 1981
106. H.Bönnemann, B.Bogdanovic, R.Brinkmann, D.-w.He, B.Splithoff. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 728 (1983)
107. T.Ando, T.Kawate, J.Yamawaki, T.Hanafusa. *Synthesis*, 637 (1983)
108. T.J.Mason, J.P.Lorimer, L.Paniwnyk, P.W.Wright, A.R.Harris. *J. Catal.*, **147**, 1 (1994)
109. E.A.Cioffi. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 6231 (1996)
110. B.C.Barot, D.W.Sullins, E.J.Eisenbraun. *Synth. Commun.*, **14**, 397 (1984)
111. J.Lindley, J.P.Lorimer, T.J.Mason. *Ultrasonics*, **24**, 292 (1986)
112. R.F.W.Jackson, J.L.Fraser, N.Wishart, B.Porter, M.J.Wythes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1903 (1998)
113. S.Sato, F.Nozaiki, S.J.Zhang, P.Cheng. *Appl. Catal. A, Gen.*, **143**, 2, 271 (1996)
114. A.B.Rajkumar, P.Boudjouk. *Organometallics*, **8**, 549 (1989)
115. S.Raucher, P.J.Klein. *J. Org. Chem.*, **46**, 3558 (1981)
116. B.H.Han, P.Boudjouk. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1643 (1982)
117. K.Takagi. *Chem. Lett.*, 469 (1993)
118. F.Marken, S.Kumbhat, G.H.W.Sanders, R.G.Compton. *J. Electroanal. Chem.*, **414**, 95 (1996)
119. J.F.Rusling, S.Schweizer, S.P.Zhang, G.N.Kamau, P.Lo Nostro, S.H.Chen, Y.C.Liu, J.Teixera, L.Kevan. *Colloid Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects*, **88**, 41 (1994)
120. E.Diez-Barra, A.de la Hoz, A.Diaz-Ortiz, P.Prieto. *Synlett*, 893 (1992)
121. S.Deshayes, M.Liagre, A.Loupy, J.-L.Luche, A.Petit. *Tetrahedron*, **55**, 10851 (1999)
122. L.C.Hagenson, S.D.Naik, L.K.Doraiswamy. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 4787 (1994)
123. T.Ido, K.Yamaguchi, T.Yamamoto, S.Goto. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 804 (1995)
124. J.Jayasree, J.M.Rao. *Synth. Commun.*, **26**, 1103 (1996)
125. W.Oppolzer, R.Moretti, C.Y.Zhou. *Helv. Chim. Acta*, **77**, 2363 (1994)
126. G.Wulff, G.Clarkson. *Carbohydr. Res.*, **257**, 81 (1994)
127. D.C.Harrowven, R.F.Dainty. *Tetrahedron*, **53**, 15771 (1997)
128. O.Repic, C.Vogt. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2729 (1982)
129. E.Bracey, R.A.Stenning, B.E.Brooker. *Enzyme Microb. Technol.*, **22**, 147 (1998)
130. M.-T.Froment, O.Lockridge, P.Masson. *Biochim. Biophys. Acta (Protein Structure and Molecular Enzymology)*, **1387**, 53 (1998)
131. L.De Gennaro, S.Cavella, R.Romano, P.Masi. *J. Food Eng.*, **39**, 401 (1999)
132. M.Sakakibara, D.Wang, R.Takahashi, K.Takahashi, S.Mori. *Enzyme Microb. Technol.*, **18**, 444 (1996)
133. G.Lin, H.-C.Liu. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 6067 (1995)
134. G.Lin, H.-C.Liu, S.H.Liu. *J. Chin. Chem. Soc.*, **42**, 957 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 201511 (1995)
135. Р.А.Буянов. *Сиб. хим. журн.*, **1**, 5 (1991)
136. Y.V.Slivinskii, V.I.Kurkin, M.M.Ali, G.A.Korneyeva, R.A.Aronovich, O.Y.Pesin, M.A.Margulis, Y.I.Solovetskii. *Petrol. Chem.*, **35**, 154 (1995)
137. А.В.Роменский, А.Я.Лобойко, В.И.Атрощенко. *Хим. технол.*, **6**, 39 (1986)
138. R.E.Malz, H.Greenfield. In *Catalysis of Organic Reactions*. (Eds P.N.Rylander, H.Greenfield). Marcel Dekker, New York, 1990. P. 262
139. Пат. 2080921 РФ; *Бюл. изобрет.*, (16), 77 (1997)
140. E.M.Sulman, M.G.Sulman, O.B.Sannikov, V.G.Matveeva, M.V.Gridneva, N.I.Komarova. In *The 18th International Conference on Science and Technology. (Abstracts of Reports)*. New Dheli, India, 1995. P. 18
141. Э.М.Сулман, М.Г.Сулман, В.Г.Матвеева, И.П.Шкилева, Т.В.Анкудинова. В кн. *XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 4. (Тез. докл.)*. Минск, 1993. С. 198
142. М.Г.Сулман, В.Г.Матвеева, И.П.Шкилева. В кн. *Научно-технические химические технологии. (Тез. докл. III междунар. конф.)*. Тверь, 1995. С. 174
143. М.Г.Сулман, В.Г.Матвеева, Т.В.Анкудинова, Н.И.Комарова. В кн. *Синтез биологически активных веществ*. Тверск. гос. техн. ун-т, Тверь, 1996. С. 51

EFFECTS OF ULTRASOUND ON CATALYTIC PROCESSES

M.G.Sulman

Tver' State Technical University

22, Nab. A.Nikitina, 170026 Tver', Russian Federation, Fax +7(082)244-9317

The results of investigations of sonochemical catalytic reactions are generalised. The effects of ultrasonic treatment on the preparation, activation and regeneration of different catalytic systems as well as on the course of catalytic reactions are analysed. The expediency of ultrasonic treatment in different stages of catalytic processes is discussed.

Bibliography — 143 references.

Received 16th June 1999