

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗА *IN SITU*

Крылов О. В., Берман А. Д.

Рассмотрены основные задачи и некоторые примеры применения физических методов исследования в ходе катализа. Наиболее подробно рассмотрены методы изучения фазовых превращений в гетерогенном катализе и применение ИК-спектроскопии для изучения поверхностных соединений. Библиография — 65 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	371
II. Изучение фазовых превращений в гетерогенных системах	372
III. Применение ИК-спектроскопии в кинетических исследованиях	378

I. ВВЕДЕНИЕ

Состояние как активной поверхности катализатора, так и структуры его объема в условиях катализа отличается от состояния до или после катализа. В процессе катализа может изменяться химический и фазовый состав катализатора. Изучение строения поверхностного слоя, объемных и поверхностных фазовых превращений катализатора необходимо для понимания природы селективности в сложных катализитических процессах и выяснения причин нестационарных явлений в гетерогенном катализе. Поэтому необходимость применения физических (спектральных, структурных и др.) методов исследования непосредственно в ходе катализитической реакции очевидна.

Можно выделить две основные задачи, для решения которых применяют физические методы исследования *in situ*, т. е. непосредственно в условиях катализа.

1. Выяснение структуры активного центра, фазового состава катализатора и их изменений при катализе.

2. Выяснение структуры поверхностных соединений, образованных реагирующими веществами, и их роли в катализитической реакции. Для решения первой задачи применяют рентгенофазовый анализ, γ -резонансную спектроскопию, ЭПР и другие методы; вторую задачу наиболее успешно решают методом ИК-спектроскопии.

По специфике применения физические методы можно разделить на стационарные и нестационарные. В первом случае измерения проводят при постоянной температуре и концентрациях реагентов, в условиях, когда не происходит каких-либо изменений измеряемых величин во времени. В этом случае определяющим фактором является чувствительность метода и менее принципиальным — время измерения. Поэтому такой, например, метод, как γ -резонансная спектроскопия, требующий длительного времени для получения спектра, применяют в основном в стационарных условиях. Стационарные методы позволяют охарактеризовать химический или фазовый состав катализатора, состояние его поверхности в ходе катализитической реакции. В принципе можно идентифицировать и поверхностные соединения, образующиеся в процессе стационарного катализа.

Изучая зависимость скорости катализитической реакции от концентраций поверхностных соединений, измеренных физическими методами в стационарных условиях, можно сделать некоторые предположения о механизме процесса. Однако стационарные методы не позволяют непосредственно измерять скорости процессов, происходящих на поверхно-

сти или в объеме катализатора, без чего часто трудно бывает говорить и об их роли в гетерогенном катализе (например, об участии в реакции поверхностных соединений). Проверка гипотез о механизме катализа часто требует измерения или сравнения скоростей отдельных стадий.

Для решения подобных задач применяют нестационарные методы¹. В этом случае измеряют скорость катализитической реакции и концентрации различных структур в объеме и на поверхности катализатора в неустановившихся режимах, возникающих при изменении значений некоторых параметров: концентраций реагентов, температуры и т. д. При нестационарных измерениях наряду с чувствительностью большое значение имеет и быстродействие прибора. Чем меньше постоянная времени установки, тем более быстрые стадии могут быть измерены, и тем больше информации, в принципе, может быть получено о механизме гетерогенного катализа. Рассмотрим некоторые примеры применения физических методов в ходе катализа.

В настоящий обзор включены работы, в которых физические методы применялись для изучения фазовых превращений катализатора, а также поверхностных соединений, образующихся непосредственно в условиях катализа. Рассматриваются наиболее употребительные для этих целей методы: рентгенофазовый анализ, γ -резонансная спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс и ИК-спектроскопия. Примеры подобраны так, чтобы показать специфику и возможности применения физических методов *in situ*, а также отразить наиболее интересные, по нашему мнению, результаты, полученные этими методами в последнее время. Более подробные сведения по применению физических методов в катализе можно найти в обзорах, ссылки на которые даются ниже в тексте статьи.

II. ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

1. Рентгенофазовый анализ

Исследования изменений фазового состава катализатора в условиях катализа представляют значительные трудности. Стандартные высокотемпературные рентгеновские камеры мало пригодны для этой цели. В них не всегда возможен нагрев в контролируемой по составу газовой среде. Кроме того, объем этих камер обычно слишком велик и не позволяет быстро фиксировать изменения состава газовой среды при изменении фазового состава катализатора.

Для изучения изменения структуры катализаторов в ходе реакции разработан дифференциальный проточный реактор малого (1 см^3) объема [1]. В рентгеновскую камеру-реактор можно поместить 0,5 г катализатора. Реактор имеет бериллиевое окно, прозрачное для рентгеновских лучей; на выходе из камеры-реактора установлен газовый хроматограф для измерения состава продуктов реакции. Записывая изменение интенсивности отдельных линий в рентгеновском спектре катализатора, находящегося в реакционной среде, можно непосредственно измерить кинетические параметры фазовых превращений в условиях катализа.

Изучение сложных катализаторов селективного окисления показало, что их фазовый состав, определенный при быстром охлаждении до комнатной температуры, отличается от состава в условиях катализа [1, 2]. Этот результат, полученный на примере молибдатов никеля, подчеркивает необходимость изучения фазового состава катализатора в ходе реакции.

Разработанная методика была использована [3] для изучения фазовых превращений и перестройки кристаллической структуры сложных окисных катализаторов ($\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,0}$, $\text{Fe}_{1,5}\text{O}_x$; $\text{Mg}_6\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,75}\text{Fe}_{0,35}\text{K}_{0,25}\text{O}_x$;

¹ Нестационарные методы называют также методами отклика или переходными (*transient*) методами.

$\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_x$; $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_x$) окисления пропилена в акролеин. Опыты показали, что молибдат трехвалентного железа, содержащийся в сложных многокомпонентных катализаторах, восстанавливается в процессе окисления пропилена при 623 К в реакционной смеси, состав которой является стехиометрическим по отношению к мягкому окислению пропилена в акролеин ($\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{He} = 1 : 1 : 8$). Интересно, что не наблюдалось восстановления в опытах с чистым $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и механическими смесями $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$. На рис. 1 показано изменение содержания различных фаз в сложном катализаторе в условиях катализа. Содержание $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ практически не изменяется. Рост интенсивности линий молибдата кобальта $\beta\text{-CoMoO}_4$, изоструктурного с $\beta\text{-FeMoO}_4$, при одновременном падении интенсивности линий $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ указывает на восстановление ионов железа до двухвалентного состояния.

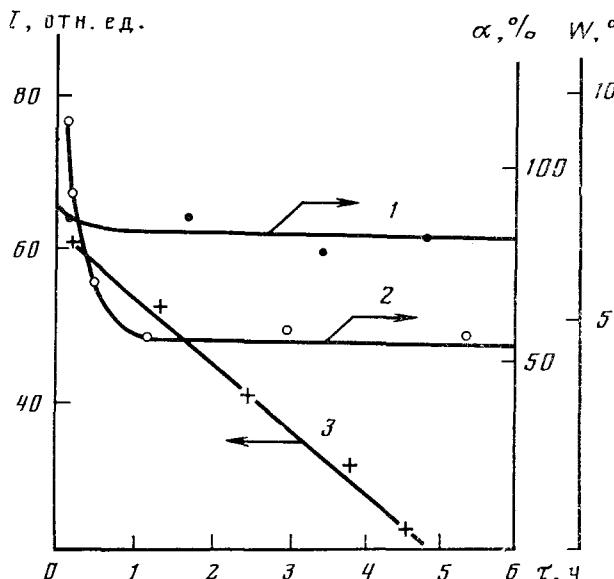


Рис. 1. Изменение степени превращения (α) пропилена (1), выхода CO_2 (2) и интенсивности (I) основной линии молибдата Fe^{3+} (3) в сложном Co—Mo—Bi—Fe—O катализаторе при окислении пропилена в акролеин (по данным [3])

ния. Почти одинаковые параметры ячеек молибдатов кобальта и железа приводят к наложению линий на дифрактограммах. Как видно из рис. 1, время выхода каталитической активности на стационарный уровень в этих условиях составляет 1–2 ч. После этого каталитическая активность не меняется, хотя продолжается изменение количества молибдата железа. По-видимому, активные центры на поверхности катализатора формируются раньше, чем завершается перестройка объемной структуры катализатора.

Авторы работы [4] изучали фазовый состав нанесенных ванадиевых катализаторов $\text{V}_2\text{O}_5\text{—SiO}_2$ в процессе окисления тетрагидрофурана. Было показано, что при восстановлении водородом или тетрагидрофурном при 200°C образуется фаза V_4O_9 . В стационарном состоянии после выдерживания в смеси тетрагидрофурана с кислородом при 200°C в течение 16 ч также обнаружена фаза V_4O_9 и небольшое количество исходной фазы V_2O_5 .

В [5] фазовый переход в ромбической окиси молибдена MoO_3 обнаружен при пропускании через образец смеси метанола с гелием. Показано, что при этом образуются бронзы состава H_xMoO_3 ; происходит образование диметилового эфира из метанола. В смеси $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 : \text{He}$ наблюдалось окисление метанола, и содержание фазы MoO_3 не изменилось.

2. Мессбауэровская спектроскопия

Можно выделить два возможных способа применения γ -резонансной спектроскопии в гетерогенном катализе: 1) абсорбционная спектроскопия, основанная на том, что излучение от стандартного радиоактивного источника поглощается «мессбауэровским» изотопом в образце; 2) эмиссионная спектроскопия, основанная на том, что в образец добавляют радиоактивный изотоп, который и используется в качестве источника излучения. В этом случае излучение исходит из самого образца и затем поглощается стандартным абсорбентом, содержащим «мессбауэровский» изотоп.

Рассмотрим некоторые примеры применения мессбауэровской спектроскопии *in situ*.

a) Абсорбционная спектроскопия

Впервые γ -резонансные спектры получены в ходе каталитической реакции в работе [6] при изучении окисления пропилена в акролеин

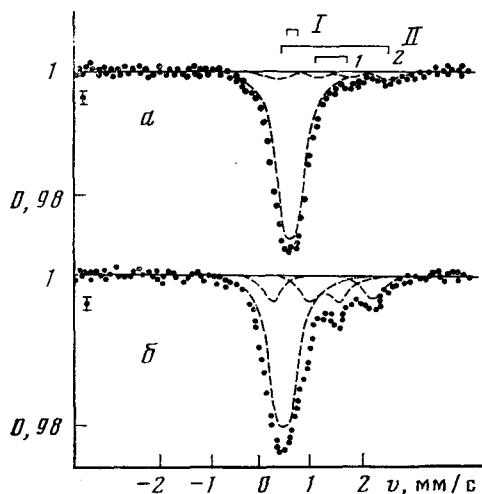


Рис. 2. Мессбауэровские спектры Co—Mo—Bi—Fe—O катализатора, полученные при 623 К в потоке O_2 (a) и в смеси $C_3H_6+O_2$ (б); I — сигнал $Fe_2(MoO_4)_3$, II — сигнал β - $FeMoO_4$ (1 — позиция Fe (1), 2 — позиция Fe (2))

со структурой шеелита. Однако в системе сохраняется и трехвалентное железо, по-видимому, в высокодисперсном состоянии, не обнаруживаемом рентгеновскими методами.

На рис. 3 приведены температурные зависимости величины изомерного сдвига (и. с.) в мессбауэровском спектре молибдата Fe^{3+} и суммарной скорости окисления пропилена ω для того же катализатора [7]. Сплошной линией показана теоретическая зависимость изомерного сдвига от температуры в классическом дебаевском приближении. Стрелками отмечена температурная граница между селективным и глубоким окислением пропилена, соответствующая температуре 680 ± 20 К: при более низкой температуре преобладает мягкое окисление C_3H_6 до акролеина, при более высокой — глубокое окисление. На рис. 3 показаны также значения r — относительной концентрации двухвалентного железа, определенной по отношению площади под спектром Fe^{2+} к суммарной площади спектра.

Как видно из рис. 3, при измерении на воздухе (кривая 1) температурная зависимость и. с. удовлетворительно описывается теоретической кривой. То же можно сказать и относительно опытов *in situ* при

сложном Co—Mo—Fe оксидном катализаторе (состав катализаторов указан выше при описании рентгенофазового анализа). Мессбауэровские спектры снимали *in situ* в специально сконструированной кювете малого объема (60 мл), являющейся одновременно проточно-циркуляционным реактором [7]. Конструкции кювет для измерения γ -резонансных спектров *in situ* описаны также в работах [8, 9].

Как видно из рис. 2, на котором приведены типичные спектры Co—Mo—Bi—Fe—O катализатора [7], в условиях катализа синглетная линия, характерная для кристаллического гранато-подобного $Fe_2(MoO_4)_3$, трансформируется в четырехлинейчатый спектр от двух структурно неэквивалентных позиций атомов железа Fe(1) и Fe(2) молибдата двухвалентного железа β - $FeMoO_4$.

300–520 К. Однако при $T \geq 520$ К изомерный сдвиг испытывает ярко выраженную аномалию, отклоняясь от теоретических значений и достигая в области селективного катализа постоянной величины $0,52 \pm 0,02$ мм/с. В области температур 520–680 К изменение и. с. вдоль кривой, обозначенной на рис. 3 пунктиром, является обратимым. При 680 К (начало глубокого окисления) с катализатором происходят существенные изменения. Доля $\beta\text{-FeMoO}_4$ скачком возрастает (значение r изменяется от 10 до 35%). Температурная зависимость и. с. после этого описывается другой прямой с углом наклона, резко отличающимся от теоретического. Последняя зависимость сохраняется в интервале тем-

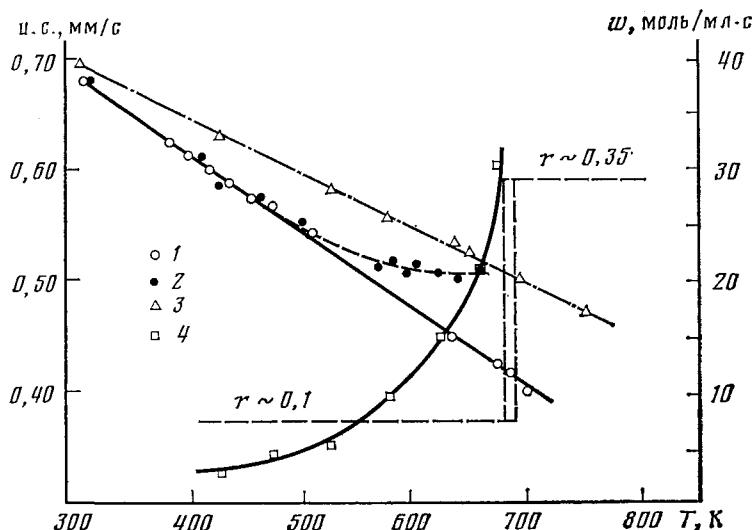
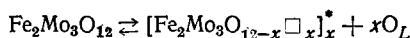


Рис. 3. Температурные зависимости величины изомерного сдвига в спектрах молибдата Fe^{3+} , полученные в статических условиях на воздухе (1), *in situ* в области селективного окисления (2), *in situ* после опытов при 680 К (3) и температурная зависимость суммарной скорости окисления пропилена w (4) на CoMo-Bi-Fe-O катализаторе. Пунктирной полосой отмечена температурная граница между мягким и глубоким окислением, r — доля $\beta\text{-FeMoO}_4$ до и после температурной границы (по данным [7])

ператур 300–750 К как в опытах *in situ* (в условиях катализа), так и на воздухе. Необратимые изменения, происходящие при $T \geq 680$ К с молибдатом Fe^{3+} , подтверждаются и рентгеновскими данными, свидетельствующими об изменении его структуры.

Полученные данные объясняются [7] следующим образом. На границе кристалла молибдата железа в ходе селективного окисления за счет удаления кислорода решетки O_L происходит образование анионных вакансий по схеме:



где \square — анионная вакансия. Термически активируемая ионизация вакансий приводит к появлению избыточного отрицательного заряда, влияющего на электронное состояние ионов железа в молибдате. В опытах наблюдается изменение спектра всего кристалла молибдата железа, что свидетельствует о быстром (за время 10^{-7} – 10^{-8} с) смещении электронной плотности по возбужденному кристаллу $[\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12-x}\square_x]^*$. Железо из состояния $3d^5$ в исходном кристалле переходит в состояние $3d^{5+\Delta}$. Последнее является промежуточным между состоянием железа в окисленном молибдате Fe^{3+} и в восстановленном Fe^{2+} [7].

На границе раздела фаз молибдат железа — молибдат кобальта происходит восстановление $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ до FeMoO_4 , причем структурное соответствие $\beta\text{-FeMoO}_4$ и $\beta\text{-CoMoO}_4$ способствует образованию зародышей фазы $\beta\text{-FeMoO}_4$. На границе раздела фаз молибдатов Fe^{2+} и Fe^{3+} в ходе катализа создается сверхравновесная концентрация вакан-

сий \square_x , которые, диффундируя к поверхности, могут служить центрами диссоциативной адсорбции кислорода из газовой фазы с образованием O_L . Адсорбция кислорода происходит, по-видимому, на фазе $\beta\text{-FeMoO}_4$. Неравновесная поляризованная структура $[\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12-x}\square_x]^*$ является «транспортной артерией», подводящей необходимое количество O_L к активным центрам окисления пропилена в акролеин, которые находятся, согласно предложенной в [10, 11] модели, на границах раздела фаз. В области глубокого окисления происходят необратимые изменения фазы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Резко возрастает количество $\beta\text{-FeMoO}_4$, который не может быть полностью повторно окислен. Окисление $C_3\text{H}_6$ протекает в основном не за счет O_L , а за счет поверхностного, возможно молекулярного, кислорода с образованием CO и CO_2 .

В [12] изучены фазовые превращения при восстановлении и повторном окислении $\text{Fe}-\text{Mo}-\text{O}$ катализатора с соотношением $\text{Mo}/\text{Fe}=2,4$. При восстановлении катализатора метанолом при $T < 553$ К образуется $\alpha\text{-FeMoO}_4$. Если затем образец вновь окислять при 600 К, то появляется метастабильная фаза, в которой Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии находится в искаженном октаэдре.

Изучено изменение состава $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора синтеза Фишера–Тропша [13]. Для измерений использовали стальную ячейку с окном из бериллия [8]. Установка позволяла осуществлять масс-спектрометрический анализ продуктов реакции. Показано, что скорость реакции на восстановленном катализаторе достигает максимума в первый час работы, а затем падает. Метод γ -резонансной спектроскопии был использован для проверки гипотезы о том, что активация катализатора связана с образованием карбидов. Опыты показали, что в присутствии CO и H_2 образуется смесь карбидов $\text{Fe}_{2,5}\text{C}$ и $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$.

б) Эмиссионная спектроскопия

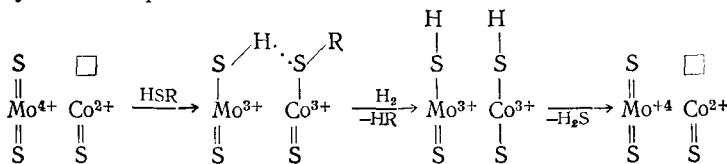
Эмиссионная γ -резонансная спектроскопия часто применяется для изучения кобальтсодержащих катализаторов. Такие катализаторы не содержат изотопа, который позволил бы воспользоваться абсорбционной спектроскопией. Однако можно, добавив изотоп ^{57}Co , использовать его затем в качестве источника излучения в мессбауэровских экспериментах. Информацию об атомах кобальта получают путем изучения сигнала изотопа ^{57}Fe , образующегося при распаде ^{57}Co . Наблюдаемые валентное и спиновое состояния ^{57}Fe могут, однако, отличаться от состояний исходного изотопа ^{57}Co . Одна из причин такого отличия состоит в том, что атомы Co и Fe обладают разными химическими и электронными свойствами. Кроме того, сам распад может вызывать нестабильные, но достаточно долгоживущие (10^{-7} с) изменения в окружении мессбауэровских ядер [9]. Общее рассмотрение «постэффекта» приведено в [14]. В проводящих материалах им можно пренебречь, но «постэффект» важен в случае изоляторов. Например, в эмиссионных спектрах CoO сигналы Fe^{2+} и Fe^{3+} наблюдаются [15], хотя до распада наблюдался только Co^{2+} .

Однако «постэффекта» недостаточно для существенного смещения ядер, например, для удаления ^{57}Fe из мест в решетке, ранее занятых ^{57}Co . Окружение атома ^{57}Fe практически совпадает с окружением ^{57}Co до распада, что позволяет использовать эмиссионную спектроскопию для изучения структуры катализаторов. Таким методом было установлено, что хромит кобальта CoCr_2O_4 имеет структуру прямой шпинели, в которой ионы Co^{2+} занимают тетраэдрические пустоты в анионной подрешетке, а ионы Cr^{3+} — октаэдрические [16].

В некоторых случаях Co-содержащие фазы могут быть идентифицированы путем сравнения спектров катализатора со спектрами модельных соединений. В качестве примера рассмотрим изучение сульфирированных Co–Mo катализаторов гидрообессеривания. В работе [9] показано, что в ходе катализа как в нанесенных на Al_2O_3 , так и в ненанесенных катализаторах образуется Co–Mo–S-фаза, которая имеет

структуре MoS_2 . Этот вывод сделан на основе анализа спектров катализатора, полученных *in situ*, и изучения спектров целого ряда модельных соединений ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CoMoS_4 , Co_9S_8 , Co_3S_4).

В [17] исследована серия $\text{Co}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с различным соотношением Co/Mo и постоянным содержанием Mo. Рассмотрение γ -резонансных спектров показало, что Co может входить в три различные фазы: в решетку Al_2O_3 , Co_9S_8 и $\text{Co}-\text{Mo}-\text{S}$. Получена линейная корреляция между каталитической активностью и количеством кобальта в $\text{Co}-\text{Mo}-\text{S}$ -фазе. Механизм гидрообессеривания по [9, 17] выглядит следующим образом:



Метод γ -резонансной спектроскопии применяют также для изучения биметаллических катализаторов [18]. В случаях, когда один или оба металла активны в отношении эффекта Мессбауэра, удается получить информацию о взаимодействиях металлов друг с другом или с носителем.

Мессбауэровская спектроскопия полезна при выяснении положения ионов железа в каркасе цеолитных катализаторов и их перемещений при дегидратации цеолита. Сведения об этих, а также других применениях γ -резонансной спектроскопии в катализе содержатся в обзорах [19, 20].

3. Метод электронного парамагнитного резонанса

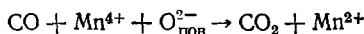
Метод ЭПР широко применяется в каталитических исследованиях благодаря его чувствительности и информативности. Метод позволяет, например, изучать взаимодействие ион-радикалов кислорода с углеводородами или взаимодействие ионов переходных металлов с компонентами окислительных реакций [21–23].

Трудности использования метода для изучения каталитической реакции *in situ* при достаточно высоком давлении, в особенности для реакций окисления, связаны с уширением сигнала от поверхностных ионов и радикалов при физической адсорбции на поверхности катализатора молекул O_2 , H_2O и других за счет диполь-дипольного взаимодействия. Поэтому в условиях стационарного катализа поверхностные ионы или радикалы методом ЭПР практически не наблюдали.

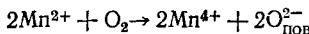
Метод ЭПР может быть успешно применен для изучения процессов обмена между поверхностью и объемом окисла. Так, в [24] показано, что возникновение активных центров изомеризации олефинов на катализаторе MoO_3 связано с образованием анионных вакансий на поверхности MoO_3 , а дезактивация катализатора — с диффузией вакансий в объем. За диффузией вакансий следили по сигналу ЭПР иона Mo^{5+} , стабилизирующегося около вакансии.

В работе [25] метод ЭПР применен для изучения фазовых превращений в BaTiO_3 , который при 120°C претерпевает переход из тетрагональной в кубическую фазу. Этот переход удалось наблюдать, используя в качестве метки примесные ионы Mn^{2+} или Fe^{3+} . В тетрагональной сегнетоэлектрической фазе из-за локальных искажений структуры линии ЭПР-спектра Mn^{2+} уширены, а при снятии искажений (при переходе в кубическую параэлектрическую фазу) интенсивность сигнала возрастает более чем на порядок. Адсорбция различных газов влияет на температуру фазового перехода T_c . Каталитически активной в отношении окисления CO является только кубическая фаза. При низких температурах (130 – 170°C) адсорбционные и каталитические свойства BaTiO_3 полностью определяются примесными ионами Mn^{2+} . При адсорбции CO возрастает сигнал ЭПР от примесного иона Mn^{2+} , причем ко-

личество появившихся ионов Mn^{2+} эквивалентно числу молекул CO в соответствии с уравнением:



Напротив, при адсорбции O₂ ионы Mn²⁺ исчезают:



Спецификой предложенной в [25] модели является то, что активные центры находятся не только на поверхности, но и в объеме титаната бария. Каталитическое окисление CO протекает по окислительно-восстановительному механизму при некоторой постоянной стационарной концентрации Mn²⁺ в BaTiO₃, которая определяется глубиной диффузии электрона от приповерхностных ионов Mn²⁺ к поверхности. Влияние фазового перехода на каталитические свойства BaTiO₃ связано с тем, что перенос электронов от поверхности к объему возможен только в параэлектрической фазе.

Другой пример фазовых превращений в ходе катализа обнаружен при изучении окисления SO₂ в SO₃ на ванадиевых катализаторах [26]. Методом ЭПР удалось проследить за изменением состояния ионов ванадия при переходе из расплава в твердое состояние. С этим процессом связана дезактивация катализаторов и большие времена релаксации скорости реакции. Работы по применению метода ЭПР *in situ* можно найти также в обзоре [27].

4. Video—LEED — новый метод изучения поверхностных фазовых превращений

Рассмотренные выше методы позволяют изучать в основном изменения объемной структуры катализатора. Недавно [28, 29] был разработан новый метод Video—LEED (прямое наблюдение структуры по дифракции медленных электронов), который успешно применен для изучения перестройки грани (100) платины при адсорбции CO и в ходе окисления CO кислородом. Метод позволяет регистрировать одновременно интенсивность сигналов от нескольких двумерных структур. При степенях заполнения $\theta_{\text{CO}} < 0,5$ устойчива структура (5×20), а при больших заполнениях структура (1×1). Фазовый переход происходит по механизму образования и роста зародышей. Превращения этих структур, происходящие при изменении заполнения, приводят к автоколебаниям скорости окисления CO. В [30] было указано на возможную связь между двумерными фазовыми превращениями и нестационарными явлениями в гетерогенном катализе. В работе [28] эта связь впервые экспериментально доказана.

Отметим, что прямое наблюдение структуры поверхностной фазы методом Video—LEED в условиях катализа возможно лишь при достаточно низких давлениях ($< 10^{-3}$ Па), когда электроны, зондирующие поверхность, не рассеиваются газом. Это относится и к другим электронным методам изучения свойств поверхности (рентгено- и фотоэлектронная спектроскопия, Оже-спектроскопия, спектроскопия энергетических потерь медленных электронов), применение которых для изучения адсорбции и катализа пока находится в начальной стадии, но быстро развивается.

III. ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ В КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Для понимания механизма катализа крайне важно иметь информацию о структуре и свойствах поверхностных соединений. Существенно также, чтобы такие данные были получены непосредственно в ходе катализа. Такую возможность, в принципе, дает метод ИК-спектроскопии. Наиболее информативным метод оказывается в случаях, когда удается количественно определить концентрации поверхностных соеди-

нений, измерить скорости их образования и расходования и сравнить со скоростью катализической реакции.

В настоящем разделе рассматриваются в основном работы, в которых ИК-спектроскопия применяется в кинетических исследованиях. Затрагиваются вопросы, связанные с ограничениями по чувствительности и отклонениями от закона Бугера—Ламберта—Бера. Другим аспектам применения ИК-спектроскопии в катализе посвящены обзоры [31—34].

Для изучения кинетики гетерогенных процессов необходимо, чтобы кюветы, которые используются в качестве реакторов, позволяли получать спектры в условиях катализа и надежно определять скорость катализической реакции. Современные конструкции кювет позволяют проводить в них катализические реакции при высоких температурах [35] и давлениях [36, 37]. Проточные кюветы при малых степенях превращения работают в режиме дифференциального реактора. Предложена также конструкция безградиентного реактора с циркуляцией реакционной смеси. Поскольку для ИК-спектроскопии обычно используют таблетки, содержащие 20—100 мг катализатора, чувствительность детекторов, обычно применявшихся для газовой фазы, может оказаться недостаточной для регистрации продуктов реакции. В этом случае в циркуляционный контур можно включить дополнительное количество катализатора [38].

Существенным является вопрос о чувствительности метода. Коэффициенты экстинкции для полос поглощения различных функциональных групп или связей в молекуле изменяются в пределах двух—трех порядков. Приближенные оценки показывают, что в самых благоприятных случаях при использовании обычных спектрометров (без Фурье-преобразования) можно измерить концентрации адсорбированных веществ порядка 10^{12} — 10^{13} молекул/ см^2 . В общем можно сказать, что метод применим для катализаторов с большой удельной поверхностью (10 — $100 \text{ м}^2/\text{г}$) в случае использования обычных спектрометров. Фурье-спектрометры, чувствительность которых на два порядка выше, позволяют изучать поверхностные соединения и на промышленных катализаторах.

1. Закон Бугера — Ламберта — Бера

Количественные изменения методом ИК-спектроскопии основаны на законе Бугера — Ламберта — Бера, из которого следует, что оптическая плотность D пропорциональна концентрации поверхностного соединения:

$$D = \varepsilon cl \quad (1)$$

где l — толщина таблетки, см; c — концентрация поверхностного соединения, выраженная числом молекул в единице объема образца; ε — коэффициент экстинкции, молекула $^{-1}$ см 2 . Для поверхностных соединений данные по ε весьма ограничены; некоторые результаты можно найти в работах [39—41].

Заметим, однако, что закон Бугера — Ламберта — Бера не всегда выполняется. Известно, например, что взаимодействия между адсорбированными молекулами могут приводить к отклонениям от этого закона [42]. Рассмотрим некоторые экспериментальные данные, касающиеся выполнимости уравнения (1) для поверхностных соединений.

Межмолекулярные взаимодействия, по-видимому, не проявляются в случае малых заполнений цеолитных катализаторов. Так, в [43] показано, что закон Бугера — Ламберта — Бера хорошо выполняется для формиатных и ацетатных комплексов, которые образуются при взаимодействии формальдегида, уксусной кислоты и ацетальдегида с цеолитом NaX (концентрация комплексов не превышала 1 молекулы на полость). В [39] получены линейные зависимости интенсивности полосы поглощения при 1630 см^{-1} (связь C=C) от концентрации бутенов, поглощенных цеолитом NaY, вплоть до концентраций, соответствующих трем молекулам на большую полость цеолита. Однако при больших

заполнениях оптическая плотность практически не зависит от количества бутенов, поглощенных цеолитом. Закон Бугера – Ламберта – Бера выполняется также для формиатных комплексов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [40] при заполнениях порядка 10^{13} молекул/см², при адсорбции CO на платине, нанесенной на аэросил [44], а также при адсорбции CO на ряде оксидов и цеолитов [45].

Вместе с тем, в работе [46] показано, что для метоксильных ионов (полоса поглощения при 2830 см⁻¹) на окиси цинка закон Бугера – Ламберта – Бера выполняется только при малых оптических плотностях ($D < 0,25$). Взаимодействия в поверхностном слое могут проявляться также и в сдвиге соответствующих полос поглощения при изменении степени покрытия. По данным работ [47, 48], характер взаимодействия в слое при адсорбции CO на нанесенных платиновых катализаторах и при окислении CO на тех же катализаторах различен. Авторы работ [47, 48] связывают это с образованием «островов» адсорбированных на поверхности катализатора молекул при окислении CO. Рассмотрение литературных данных показывает, что в большинстве случаев можно выделить линейный участок на зависимости оптической плотности от концентрации поверхностных соединений. Однако при проведении количественных измерений выполнимость закона Бугера – Ламберта – Бера должна быть обязательно проверена.

Рассмотрим теперь некоторые экспериментальные данные по изучению образования поверхностных соединений в ходе катализа.

2. Стационарные измерения

В целом ряде работ удавалось обнаружить методом ИК-спектроскопии поверхностные соединения в условиях стационарного катализа (см., например, [37]). Однако на основе стационарных измерений трудно сделать заключение о роли того или иного поверхностного соединения в катализе, поскольку возможны тупиковые формы [37].

В стационарных условиях, в принципе, можно пытаться установить корреляции между скоростью реакции и концентрациями поверхностных соединений при разных концентрациях реагентов в газовой фазе и различных температурах. Такие данные можно было бы использовать для проверки кинетических уравнений. Однако пока мало примеров исследований подобного рода. В [49] при изучении синтеза Фишера – Тропша на нанесенных катализаторах Ru/Al₂O₃, Ru/SiO₂, Pt/SiO₂ и Pt/TiO₂ вообще не было найдено каких-либо корреляций между активностью катализаторов и концентрацией обнаруженных поверхностных соединений. Отметим работу [50], в которой показано, что скорость гидрирования этилена на Pt/Al₂O₃ пропорциональна произведению степеней покрытия поверхности этиленом θ_e и водородом θ_H . Оказалось также, что θ_H и θ_e являются функциями отношения парциальных давлений p_{H_2}/p_e . В [51] получена четкая зависимость скорости синтеза метанола из CO₂ и H₂ на катализаторах, содержащих CuO, ZnO и Al₂O₃ от концентрации поверхностных формиатных комплексов.

Можно сделать вывод, что изучение ИК-спектров поверхностных соединений в стационарных условиях несомненно полезно. Однако в общем случае оно не позволяет решить вопрос об их роли в катализической реакции.

3. Нестационарные измерения

Надежные заключения об участии поверхностных соединений в катализической реакции могут быть сделаны при наличии данных о скоростях образования и расходования этих соединений в сравнении со скоростью катализической реакции.

Эффективным подходом к проблеме идентификации реальных реакционных промежуточных веществ является изучение их динамического поведения в условиях реакции [52]. В этом случае эксперимент состо-

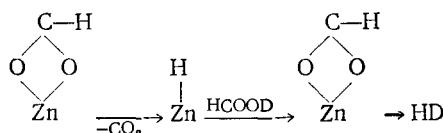
ит в измерении концентрации хемосорбированных частиц при резких изменениях состава реагентов (например, при замене одного из них его изотопным аналогом), при изменениях температуры реакции или давления одного из реагирующих веществ.

Как уже указывалось выше, для нестационарных измерений существенно быстродействие приборов. В распространенных ИК-спектрометрах без Фурье-преобразователя обычная скорость сканирования для получения качественного спектра не превышает $100 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$; поэтому время снятия спектра в интервале частот $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ составляет 30–40 мин. При настройке прибора на максимум фиксированной полосы поглощения удается регистрировать процессы длительностью $\sim 1 \text{ с}$. Быстродействие Фурье-спектрометров можно изменять в широких пределах — от долей секунды до нескольких часов, в зависимости от числа сканирований, которое определяется необходимой чувствительностью прибора. В последнее время появились сообщения о разработке прибора, специально предназначенного для изучения быстрых процессов; время пробега половины шкалы составляет 0,02 с [53]. Современная установка для изучения нестационарных процессов методом ИК-спектроскопии, состоящая из ИК-спектрометра, масс-спектрометра и компьютера, описана в работе [53].

Метод ИК-спектрометрии в нестационарных условиях применяется для следующих целей: 1) для качественной проверки гипотез о механизме процесса; 2) для определения кинетических параметров отдельных стадий, протекающих с участием поверхностных соединений; 3) для подробного изучения кинетики гетерогенных реакций и построения нестационарных кинетических моделей.

В работах [52, 54, 55] изучали разложение муравьиной кислоты на оксида алюминия и на оксиде кремния. Известно, что при разложении муравьиной кислоты на различных металлах и оксидах образуются формиатные ионы. Считалось, что разложение муравьиной кислоты проходит через эти соединения. Однако с помощью ИК-спектроскопии было показано, что скорость разложения формиатных ионов на Al_2O_3 примерно на два порядка меньше скорости разложения муравьиной кислоты при тех же температурах и степенях покрытия [52]. Были проведены также эксперименты по изотопному обмену. По достижении стационарного состояния муравьиную кислоту состава DCOOD (использовавшуюся в качестве исходного реаганта) в газовой фазе быстро заменяли на HCOOH , и за изменением концентрации хемосорбированных частиц следили по полосам поглощения при 2915 см^{-1} (HCOO^-) и 2220 см^{-1} (DCOO^-). Если формиатные ионы являются промежуточными соединениями в реакции разложения муравьиной кислоты, то ионы DCOO^- должны замещаться на HCOO^- со скоростью, равной скорости катализической реакции. Однако экспериментально этого не наблюдалось; поэтому был сделан вывод о том, что разложение муравьиной кислоты не идет через формиатные ионы.

При изучении разложения муравьиной кислоты на оксиде цинка при 448–493 К [54] также были обнаружены поверхностные формиатные ионы. Опыты показали, что скорость разложения не зависит от давления муравьиной кислоты, и отношение продуктов CO_2/H_2 равно единице, если муравьиная кислота присутствует в газовой фазе. Если же кислота удалена (заморожена) из системы, то выделение водорода прекращается, в то время как выделение диоксида углерода происходит с прежней скоростью. При разложении DCOOD на формиате цинка выделялся HD. Был сделан вывод, что формиатные ионы на поверхности оксида цинка являются промежуточными соединениями, и предложена следующая схема разложения муравьиной кислоты на ZnO [55]:



В работе [36] нестационарные измерения были использованы для проверки гипотез об адсорбционном или ударном механизмах при окислении CO на нанесенном катализаторе Pt/SiO₂. О поверхностной концентрации CO судили по полосе поглощения при 2080–2074 см⁻¹ (линейная форма). На рис. 4 показаны результаты, полученные в экспериментах, в которых через реактор пропускали поток кислорода после предварительной адсорбции оксида углерода. На кривых изменения степени покрытия θ_{CO} в зависимости от времени имеется период индукции, зависящий от скорости потока. Эти данные позволяют предположить, что реакция протекает по адсорбционному механизму, причем наличие периода индукции связано с освобождением мест для диссоциативной адсорбции кислорода в процессе десорбции оксида углерода.

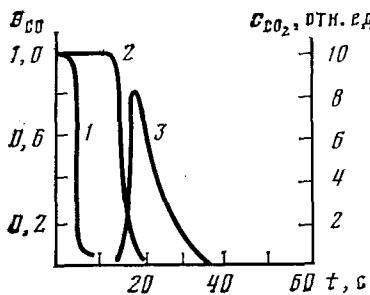


Рис. 4

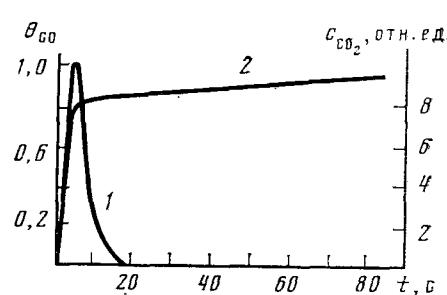


Рис. 5

Рис. 4. Взаимодействие кислорода с предварительно адсорбированным оксидом углерода на катализаторе Pt/SiO₂ при 160°С; 1 и 2 — степень покрытия поверхности CO при скоростях потока 133 и 9,5 см³/мин, 3 — концентрация CO₂ в газовой фазе (по данным [36])

Рис. 5. Взаимодействие оксида углерода с предварительно адсорбированным кислородом Pt/SiO₂ при 160°С; 1 — концентрация CO₂ в газовой фазе, 2 — степень покрытия поверхности оксидом углерода (по данным [36])

Период индукции сокращается при повышении температуры вследствие ускорения десорбции CO. При увеличении скорости потока период индукции также сокращается, поскольку уменьшается концентрация CO в газовой фазе и замедляется реадсорбция оксида углерода. На рис. 5 показаны результаты, полученные при пропускании потока CO после предварительной адсорбции кислорода. Видно, что период индукции отсутствует. Авторы [36] объяснили эти результаты образованием предадсорбционного состояния при взаимодействии CO с поверхностью платины. Оксид углерода в этом состоянии может реагировать с адсорбированным кислородом (модифицированный ударный механизм) или переходить в хемосорбированное состояние. Затем также возможна реакция с адсорбированным кислородом (адсорбционный механизм).

Интересная информация может быть получена путем сочетания метода ИК-спектроскопии с термодесорбией. В качестве примера рассмотрим работу [56], где исследовано окисление циклогексана на цеолите NaX. В ходе глубокого окисления циклогексана обнаружены карбонильные, формиатные и ацетатные комплексы (полосы при 1710, 1620 и 1580 см⁻¹ соответственно). На рис. 6 показано изменение оптических плотностей полос поглощения поверхностных соединений и концентрации CO₂ в газовой фазе при программирующем нагреве [56]. Видно, что карбонильные и карбоксилатные комплексы образуются и разлагаются при температурах, при которых CO₂ выделяется в газовую фазу. Эти данные согласуются с предположением о протекании реакции через указанные комплексы.

Метод отклика в сочетании с ИК-спектроскопией в ряде случаев позволяет выяснить схему превращений поверхностных соединений. В частности, можно попытаться ответить на вопрос о том, по параллельной или по последовательной схеме происходит образование по-

верхностных соединений. С этой целью в условиях протекания катализической реакции резко уменьшают концентрацию исходных веществ в газовой фазе (практически до нуля). Если после этого концентрации одних поверхностных соединений увеличиваются, а других уменьшаются, то это является доводом в пользу последовательной схемы. Если же концентрации поверхностных соединений не изменяются во времени, то это можно рассматривать как аргумент в пользу параллельной схемы. Таким способом в работе [57] показано, что карбонильные и карбоксилатные комплексы образуются на цеолите NaX из адсорбированного циклогексана по параллельной схеме. Аналогично в работе [58] удалось показать, что при окислении пропилена на модельных оксидных катализаторах $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{MgO}$ поверхностные со-

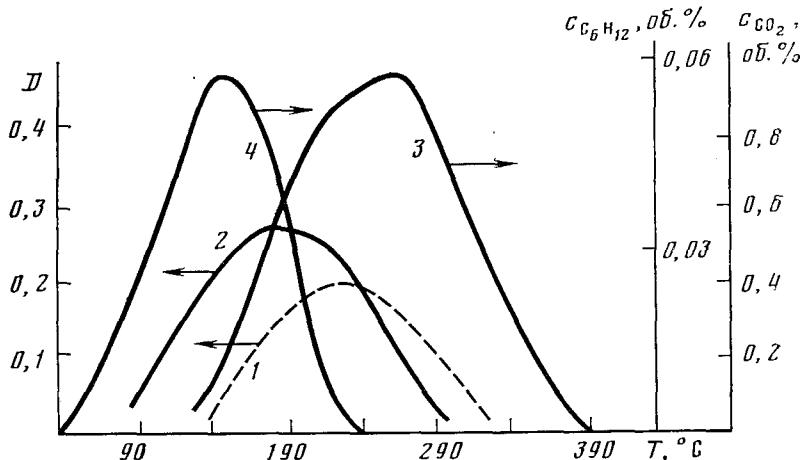


Рис. 6. Окисление циклогексана на цеолите NaX при программированном нагреве [56]; 1 и 2 — оптические плотности полос поглощения при 1620 и 1710 см^{-1} соответственно, 3 и 4 — концентрации CO_2 и C_6H_{12} в газовой фазе

единения (аллил, полиен и карбоксилат) также образуются по параллельной схеме.

Существенным для построения кинетической модели является вопрос о том, на одних и тех же или на разных центрах образуются поверхностные соединения, наблюдаемые методом ИК-спектроскопии. Если удается в предварительных экспериментах получить на поверхности одно из этих соединений, то можно затем сравнить скорости образования второго соединения на исходном образце катализатора и на образце, содержащем первое из поверхностных соединений. На основе таких данных был сделан вывод, что карбонильные и карбоксилатные комплексы при окислении циклогексана на цеолите NaX образуются на различных центрах (рис. 7) [57].

В целом ряде работ метод ИК-спектроскопии использован для определения констант скоростей и энергий активации отдельных стадий гетерогенных реакций. В [59] найдена эффективная энергия активации суммарного процесса гидрирования и десорбции поверхностных соединений, образующихся в процессе гидрокрекинга n -гексена на никеле и платине. В [60] определены энергии активации окисления карбоксилатных комплексов, образовавшихся при окислении пропилена на Cr_2O_3 и NiO . Полученные величины оказались близкими к энергиям активации окисления пропилена, полученным в безградиентном реакторе. На этом основании сделан вывод, что карбоксилаты являются промежуточными соединениями в реакции окисления пропилена на Cr_2O_3 и NiO и что лимитирующей стадией является окисление карбоксилатов. Отметим, что, вообще говоря, сравнения энергий активации недостаточно для того, чтобы сделать подобное заключение.

В работах [61, 62] получены значения эффективной энергии активации окисления поверхностных форм CO, адсорбированных на твердых растворах систем CoO-MgO и MgO.

В работе [58] методом ИК-спектроскопии в интервале температур 200–400° С изучали кинетику превращений ряда поверхностных соединений: π -аллила (1510 см^{-1}), полиена (1605 см^{-1}), карбоксилата (1580 и 1430 см^{-1}) и продукта деструкции пропилена (1340 см^{-1}), образующихся при окислении пропилена на модельных окисных катализаторах $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{MgO}$. Введение в катализатор $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ ионов молибдена резко снижает энергию активации образования и разложения π -аллильного комплекса.

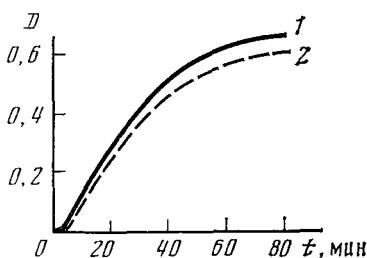


Рис. 7. Зависимость оптической плотности для полосы поглощения при 1710 см^{-1} от времени при 368 K : 1 — поток циклогексана направлен на тренированный образец цеолита NaX ; 2 — поток циклогексана на цеолит NaX после предварительного образования на нем карбоксилатных комплексов [57]

Несмотря на сравнительно большое число работ, в которых метод ИК-спектроскопии применялся непосредственно в ходе катализа, почти нет исследований, в которых было бы проведено подробное изучение кинетики, построена кинетическая модель, основанная на исследовании поверхностных соединений. Одним из немногих примеров такого рода является изучение окисления циклогексана на цеолите NaX [63, 64]. В [63] изучена кинетика окисления кислородсодержащих комплексов, образующихся при окислении циклогексана, в изотермических условиях и при программированном нагреве; результаты приведены в табл. 1.

Полученные данные позволили сравнить скорости окисления комплексов со скоростью катализической реакции. Скорость окисления комплексов вычисляли по формуле

$$w = \varepsilon D_{ct} k \quad (2)$$

где D_{ct} — стационарная оптическая плотность в катализических опытах, k — константа скорости окисления соответствующих комплексов, ε — коэффициент, определенный экспериментально. При небольших степенях превращения проточную кювету можно считать дифференциальным реагентом, поэтому скорость глубокого окисления вычисляли по уравнению:

$$W = F c_{\text{CO}_2} \quad (3)$$

где F — скорость потока, c_{CO_2} — концентрация диоксида углерода в газовой фазе.

Результаты сравнения скоростей катализа (w_{CO_2}) и окисления поверхностных соединений — карбонилов (w_{1710}), формиатов (w_{1620}) и ацетатов (w_{1570}), приведены в табл. 2. Сопоставление показывает, что суммарная скорость окисления поверхностных соединений (w_s) близка к

Таблица 1

Энергии активации E и предэкспоненциальные множители окисления поверхностных комплексов

Комpleксы (полоса в спектре)	$E, \text{ кДж/моль}$		$k_0, \text{ с}^{-1}$	
	термодесорбция	изотермические опыты	термодесорбция	изотермические опыты
Карбонильные (1710 см^{-1})	92	92	$1,1 \cdot 10^7$	$6,1 \cdot 10^6$
Формиатные (1620 см^{-1})	75	75	$5,3 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^4$
Ацетатные (1580 см^{-1})	63	63	$3,4 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^2$

Таблица 2

Сравнение скоростей катализа и окисления поверхностных соединений
($\text{см}^3/\text{мин}$)

$T, \text{ К}$	w_{1700}	w_{1820}	w_{1580}	w_{Σ}	w_{CO_2}
493	0,07	0,02	0,007	0,09	0,13
513	0,13	0,03	0,08	0,17	0,13
533	0,22	0,04	0,01	0,27	0,27
568	0,32	0,06	0,013	0,4	0,34

скорости катализа. Можно сделать вывод, что глубокое окисление циклогексана протекает через образование и окисление карбонильных и карбоксилатных комплексов, причем наибольший вклад вносят карбонильные комплексы. На основе полученных данных предложена кинетическая модель [64], все стадии которой непосредственно доказаны. Модель правильно передает изменения концентраций поверхностных соединений и концентрации CO_2 в нестационарных условиях; удивительно также совпадают с экспериментом стационарные скорости реакции и концентрации поверхностных соединений. Определены кинетические параметры всех стадий.

* * *

В заключение отметим, что быстро развивающиеся новые методы колебательной спектроскопии, в том числе спектроскопия характеристических потерь медленных электронов (EELS), тунNELирующая спектроскопия неупругих электронов (IETS), спектроскопия комбинационного рассеяния с лазерным источником (лазер-Раман) широко применяются для изучения поверхностных соединений. Однако примеров использования этих видов спектроскопии для исследования непосредственно в условиях катализа пока еще мало. В последнее время начали появляться и работы по изучению катализа *in situ* методом ИК-фурье спектроскопии [53, 65].

Экспериментальная техника для изучения катализа спектральными методами быстро развивается. Можно ожидать, что с повышением чувствительности и быстродействия приборов роль спектральных методов в исследованиях катализа *in situ* резко возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

- Ширяев П. А., Кушнерев М. Я., Шашкин Д. П., Крылов О. В. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 1280.
- Крылов О. В. Там же, 1981, т. 22, с. 15.
- Ширяев П. А., Шашкин Д. П., Зурмухташвили М. Ш., Марголис Л. Я., Крылов О. В. Труды VII Советско-японского семинара по катализу (Иркутск, 1983). Новосибирск, 1983, с. 197.
- Srivastava R. D., Stiles A. B. J. Catal., 1982, v. 77, p. 192.
- Guidot J., Germain J. E. React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 15, p. 389.
- Максимов Ю. В., Суздалев И. П., Нечитайло А. Э., Гольданский В. И., Крылов О. В., Марголис Л. Я. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 880.
- Максимов Ю. В., Зурмухташвили М. Ш., Суздалев И. П., Марголис Л. Я., Крылов О. В. Кинетика и катализ, 1984, т. 25, с. 948.
- Delgass W. M., Chen L. V. Rev. Sci. Instrum., 1976, v. 47, p. 968.
- Topsøe H., Clausen B. S., Candia R., Wivel C., Merup S. J. Catal., 1981, v. 68, p. 433.
- Максимов Ю. В., Фирсова А. Л., Суздалев И. П., Марголис Л. Я., Кушнерев М. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 19.
- Кутырев М. Ю. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979.
- Bart J. C., Burriesci A. B., Gennaro A., Petrera M. Appl. Catal., 1983, v. 7, № 3, p. 151.
- Bianchi D., Barcar S., Teule-Gay F., Bennett C. O. J. Catal., 1983, v. 82, p. 442.
- Wertheim G. K. Acc. Chem. Res., 1971, v. 4, p. 373.
- Wertheim G. K. Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 764.

16. Spencer C. D., Schroeder D. Phys. Rev., B, 1974, v. 9, p. 3658.
17. Wivel C., Candia R., Clausen B. S., Morup S., Topsøe H. J. Catal., 1981, v. 68, p. 453.
18. Garten R. H. Mössbauer Effect Methodology, 1976, v. 10, p. 69.
19. Джонс У. В сб.: Методы исследования катализаторов/Под ред. Томаса Дж., Лемберга Р. М.: Мир, 1983, с. 126.
20. Dumesic J. A., Topsøe H. Adv. in Catalysis, 1977, v. 26, p. 121.
21. Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 455.
22. Конь М. Я., Швец В. А., Казанский В. Б., Словецкая К. И. Там же, 1974, т. 15, с. 469.
23. Казанский В. Б. Там же, 1977, т. 18, с. 43.
24. Спиридовон К. Н., Крылов О. В., Гати Д. В сб.: Проблемы кинетики и катализа, т. 18. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978, с. 149.
25. Розентуллер Б. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982.
26. Kozyrev S. V., Balzhinimaev B. S., Boreskov G. K., Ivanov A. A., React. Kinect. Catal. Letters, 1982, v. 20, № 1—2, p. 53.
27. Deglass W. N., Haller G. L., Kellerman R., Lunsford J. H. Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis. N. Y.: Acad. Press, 1979.
28. Thiel P. A., Behm R. J., Norton P. R., Ertl G. Surf. Sci., 1982, v. 121, p. L553.
29. Ertl G., Norton P. B., Rustig J. Phys. Rev. Letters, 1982, v. 49, p. 177.
30. Берман А. Д., Крылов О. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 122.
31. Thomas J. M. Progress in Surface and Membrane Science./Ed. by Cadenhead D., Danielli J. F., Rosenberg M. D. N. Y.: Acad. Press, 1974, v. 8, p. 49.
32. Pritchard J. Surf. Sci., 1979, v. 79, p. 231.
33. Rochester C. H., Trebilko D. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1979, v. 75, p. 2211.
34. Shephard N., Nguyen T. T. In: Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, v. 5/Ed. by Clark R. J. H., Hester R. H. London: Heyden, 1978, p. 67.
35. Кадушин А. А., Матышак В. А., Ухарский А. А. Ж. прикл. спектр., 1976, т. 24, с. 179.
36. Dwyer S. M., Bennet C. O. J. Catal., 1982, v. 75, p. 275.
37. Bell A. T. Catal. Rev., 1981, v. 23, № 1—2, p. 203.
38. Курман П. В., Матышак В. А., Кадушин А. А., Корнейчук Г. П. Ж. прикл. спектр., 1982, т. 36, с. 685.
39. Datka J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1981, v. 77, p. 1309.
40. Vannice M. A., Twiss C. C. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 5944.
41. Cant N. W., Donaldson R. A. J. Catal., 1982, v. 78, p. 461.
42. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969.
43. Ухарский А. А., Берман А. Д. Труды V Всесоюз. конф. по окислительному катализу, т. 2. Баку, 1981, с. 316.
44. Heyne H., Tompkins F. C. Proc. Roy. Soc., A, 1966, v. 292, p. 460.
45. Солтанов Р. И., Паукштис Б. А., Юрченко Э. Н. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 164.
46. Hera A. S., Onishi T., Tamari K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 575.
47. Haaland D. M., Williams F. L. J. Catal., 1982, v. 76, p. 460.
48. Cant N. W., Donaldson R. A. Ibid., 1981, v. 71, p. 320.
49. Vannice M. A., Twiss C. C., Moon S. H. Ibid., 1983, v. 79, p. 70.
50. Soma Yuko. Ibid., 1982, v. 75, p. 267.
51. Amenomiya Y., Tagawa T. Proc. VIII Int. Congress on Catalysis, Berlin: Verlag Chemie, 1984, v. 3, p. 557.
52. Tanaru K. Adv. Catal., 1964, v. 15, p. 65.
53. Oh S. H., Hegedus L. L. In: Catalysis under Transient Conditions/Ed. by Bell A. T., Hegedus L. L. Amer. Chem. Soc. Symposium Ser., v. 178. Washington, 1982, p. 79.
54. Noto Y., Fukuda K., Onishi T., Tamari K. Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 2300.
55. Noto Y., Fukuda K., Onishi T., Tamari K. Ibid., 1967, v. 63, p. 3081.
56. Ухарский А. А., Берман А. Д. Катализические превращения углеводородов. Иркутск, 1980, с. 61.
57. Ухарский А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982.
58. Кадушин А. А., Кутырева Н. А., Матышак В. А., Морозова О. С. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 233.
59. Palasov A. N., Harson M. S., Shopov D. M. J. Catal., 1975, v. 36, p. 251.
60. Горюховский Я. Б., Кузнецова В. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, с. 375.
61. Матышак В. А., Кадушин А. А., Крылов О. В. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969, с. 944.
62. Матышак В. А., Кадушин А. А., Крылов О. В. Там же, 1979, с. 2428.
63. Ухарский А. А., Берман А. Д., Крылов О. В. Кинетика и катализ, 1985, т. 26, с. 185.
64. Ухарский А. А., Берман А. Д., Крылов О. В. Там же, 1985, т. 26, с. 192.
65. Крылов О. В. Там же, 1982, т. 23, с. 1391.

Институт химической физики АН СССР,
Москва