

УДК 541.128 : 542.943 : 547.313.3

© 1990 г.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ

Марголис Л. Я., Фирсова А. А.

Рассмотрен механизм действия добавок, вводимых в оксидные катализаторы и серебро для увеличения их активности и селективности в процессах окисления различных органических веществ. Добавки могут изменять кинетические параметры процесса (скорость и энергию активации реакции) и влиять на механизм реакции, воздействуя на структуру поверхностных соединений и энергию их связи с поверхностью. При модифицировании катализаторов образуются новые соединения (как в объеме, так и на поверхности), что способствует возникновению новых активных центров. Обсуждается действие добавок, вводимых в многокомпонентные оксидные катализитические системы, а также различные аспекты их модификации кислотно-щелочными добавками.

Библиография — 62 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	761
II. Влияние добавок на структуру и фазовый состав катализаторов	763
III. Влияние добавок на состояние кислорода в оксидных катализаторах	766
IV. Модифицирование катализаторов кислотно-основными добавками	769
V. Заключение	773

I. ВВЕДЕНИЕ

Эффективность катализаторов определяется двумя параметрами — степенью конверсии исходных веществ и селективностью их превращения в цедевые продукты. Одним из главных методов регулирования этих показателей является введение в катализатор различных добавок.

Ранее, основываясь на химических свойствах веществ, различали два класса добавок: промоторы, повышающие активность катализаторов, и яды, отравляющие их [1].

В 1940—1950 гг. [2—4] при изучении глубокого окисления углеводородов на различных оксидных катализаторах и платине было открыто новое явление: одна и та же добавка, введенная в катализатор, может оказывать промоториющее или отравляющее действие на активность катализаторов в зависимости от ее концентрации в твердом теле. Было предложено называть действие добавок на свойства катализаторов модифицированием. Двоякое действие добавок объясняли симбатным изменением энергии активации и предэкспоненциального множителя (рис. 1). Это приводило к экстремальной зависимости скорости реакции от концентрации добавки (рис. 2). Явление модифицирования катализаторов оказалось характерным не только для глубокого, но и для парциального окисления [5, 6]. Так, введение добавок в оксид меди CuO — катализатор для окисления пропилена в акролеин, — вызывает характерное для модифицирования изменение скорости и энергии активации образования продуктов. При добавлении в оксид меди ионов лития энергия образования акролеина изменяется от 12 до 22 ккал/моль, а CO_2 — от 26 до 16 ккал/моль. Величина предэкспоненциального множителя закономерно возрастает в ряду $\text{CuO} + \text{Li} < \text{CuO} + \text{PO}_4^{3-} < \text{CuO} < \text{CuO} + \text{Sb}^{3+}$ от 10^{17} до 10^{22} .

Однако, как показали дальнейшие исследования по регулированию конверсии и селективности окислительных процессов, этих объяснений недостаточно. Добавки могут образовывать с основной матрицей-ката-

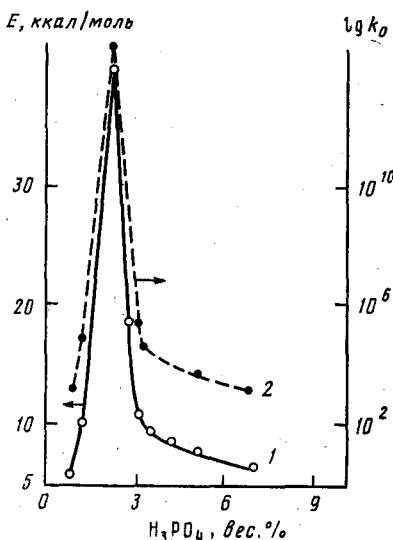


Рис. 1

Рис. 1. Влияние добавки H_3PO_4 на активность MgCr_2O_4 -катализатора в реакции глубокого окисления изооктана: 1 — изменение энергии активации, 2 — изменение предэкспоненциального множителя [3]

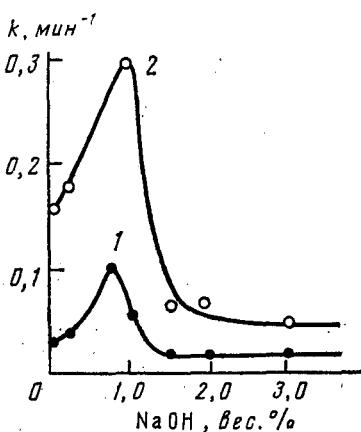


Рис. 2

Рис. 2. Влияние добавки NaOH на константу скорости окисления изооктана на оксиде вольфрама при 320 (1) и 420°С (2) [4]

лизатором твердые растворы и новые соединения и таким образом увеличивать число фаз в катализаторе. Действие таких примесей не ограничивается только изменением фазового состава катализатора: благодаря изменению структуры они влияют также на вероятность электронных переходов между элементами в составе твердого тела. При перестройке структуры катализатора, вызывающей изменение объемных характеристик, изменяется и поверхность; добавки участвуют также в формировании активных центров, на которых протекает катализическая реакция.

Путем введения добавок были созданы высокоселективные катализитические системы, используемые в промышленности, но подбор добавок осуществляли эмпирически, так как многофункциональность их действия затрудняет выявление основных принципов подбора модификаторов для увеличения эффективности катализаторов.

Накопленные экспериментальные данные по модифицированию пока недостаточно обобщены. В 1987 г. появился обзор [8] по промотированию различных металлических и оксидных катализаторов синтеза Фишера — Тропша, гидрирования СО и др., однако систематического рассмотрения природы модифицирующего действия добавок, вводимых в многочисленные катализаторы окисления, в нем нет.

Механизм модифицирования катализаторов пытались объяснить с точки зрения различных теорий катализа. В 1950—1960 гг. Волькенштейн [9], развивавший электронную теорию катализа, объяснил механизм модифицирования оксидных катализаторов-полупроводников в рамках зонной модели изменением положения уровня Ферми в кристаллах. Согласно этим представлениям, добавки могут изменять электронные свойства кристалла в объеме и на поверхности. Поэтому катализическую активность образцов следует сопоставлять с электронными характеристиками твердого тела, например с электропроводностью или работой выхода электрона. Введение донорных или акцепторных добавок изменяет положение уровня Ферми и уменьшает степень заполнения поверхности катализатора реагентами, которые при адсорбции заряжаются (акцепторы или доноры электронов), что может привести даже к изменению лимитирующей стадии процесса и его скорости. Появилось много работ,

в которых рассматривается связь электропроводности с работой выхода электрона при окислении различных веществ на оксидных полупроводниках (см. [5]). Однако знак заряда одной и той же примеси в объеме и на поверхности оксида может быть разным. В зависимости от распределения примесей в твердом теле их электронные характеристики и влияние на скорость процесса могут различаться. Поэтому установить механизм разнообразного действия добавок на основе рассмотрения только электронных свойств оксидов-полупроводников невозможно.

Что касается металлов, то считалось, что добавки и реагенты образуют на их поверхности заряженные диполи, электростатическое взаимодействие которых изменяет заполнение поверхности реагентами и таким образом влияет на скорость реакции.

Однако изучение модифицирования серебра добавками, являющимися донорами или акцепторами электронов, показало [5], что невозможно объяснить механизм действия этих добавок только взаимодействием диполей. Изменение работы выхода электрона при модифицировании серебра не может служить причиной изменения активности катализатора или селективности процесса, а является только «индикатором» изменения свойств поверхности твердого тела. При введении в серебро ионов калия или галогена происходит миграция добавки в объем, растворение ее в решетке и образование микрокристаллов. Изменение работы выхода электрона служит лишь отражением этих процессов и не может влиять на селективность катализитических реакций [10, 11].

Для выявления механизма действия добавок на свойства катализаторов необходимо, в первую очередь, изучать их структуру и фазовый состав, подвижность в них кислорода, а также кислотно-основные свойства.

Из многочисленных модифицированных катализаторов в настоящем обзоре рассматриваются некоторые простые и сложные оксидные системы и один металлический катализатор — серебро.

II. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Простые оксиды металлов

Добавки вводят в катализаторы разными способами: в процессе приготовления основной матрицы или посредством адсорбции на поверхность готового катализатора. В зависимости от метода введения добавки могут распределяться как в объеме катализатора, так и на его поверхности различным образом. Вследствие этого возможны вариации фазового состава, которые здесь рассмотрены на примере оксидного ванадиевого катализатора.

Вследствие особенностей своей структуры пентоксид ванадия легко взаимодействует с посторонними ионами металлов; при этом образуются ванадиевые бронзы — двойные нестехиометрические оксиды общей формулы A_xVO_3 , обладающие характерной полупроводниковой или металлической проводимостью [12, 13]. Образование бронз можно описать как результат внедрения в основную решетку посторонних атомов или ионов. Металл A, попадая в решетку, занимает часть свободных узлов и не влияет на структуру основного оксида. Введение A приводит к возникновению примесного уровня в запрещенной зоне VO_3 ниже зоны проводимости или в самой зоне, которая оказывается «заселенной» электронами металла A. Особенно легко образуются ванадиевые бронзы с щелочными металлами и серебром. Кроме того, для окисления ароматических углеводородов в альдегиды используют ванадий-молибденовые оксидные системы, представляющие собой твердый раствор MoO_3 в V_2O_5 ($V:Mo=1:0,27$), с добавками ионов серебра и меди. При исследовании таких катализаторов методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и ЭПР было обнаружено образование бронз с различным расположе-

нием ионов ванадия. Возникновение этих структур приводит к изменению скорости окисления углеводородов. По данным [13] коэффициент диффузии кислорода, составляющий в V_2O_5 10^{-8} см²/с, в бронзах на два порядка ниже, что объясняется наличием в структуре последних полостей, через которые легко перемещается кислород — основной компонент окислительных процессов.

Для получения эффективных катализаторов окисления пентоксид ванадия вводят в различных концентрациях в MoO_3 и другие оксиды, при этом катализическая активность и селективность существенно зависят от содержания ванадия в образце.

По данным [14] активным компонентом ванадий-молибденового оксидного катализатора окисления акролеина в акриловую кислоту является соединение VMo_3O_{11} , максимальное содержание которого в этой системе достигается при концентрации 7—15 мол. % V_2O_5 ; кроме того, образуются соединения VMo_2O_{8+x} и $V_6Mo_4O_{25}$. Часто в такие системы вводят и другие добавки. Одной из эффективных добавок к ванадий-молибденовому катализатору синтеза акриловой кислоты является оксид меди [15]. При введении иона Cu образуется V — Mo — Cu оксидное соединение переменного состава, которое формируется, по данным рентгенографии, РФЭС и ИК-спектроскопии, на основе структур VMo_3O_{11} и VMo_2O_{8+x} .

Активным катализатором окисления бензола в малеиновый ангидрид является система V_2O_5 — MoO_3 . В ней не только образуется новое соединение $V_6Mo_8O_{40}$, но и возникают ионы V^{4+} , максимальная концентрация которых, по данным ЭПР [16], соответствует пределу растворимости MoO_3 в V_2O_5 (около 30 мол. %).

Для окисления *o*-ксилола во фталевый ангидрид используют ванадий-титановый оксидный катализатор [17]. Наибольшая скорость образования фталевого ангидрида и самая высокая селективность наблюдаются при введении в неактивный диоксид титана 2,5—8 мол. % V_2O_5 . В этой системе образуются ионы ванадия, координационно связанные с ионами титана, и соединение V_6O_{13} . Методом EXAFS показано [18], что диоксид титана способствует разупорядочению структуры V_2O_5 .

Другим примером действия модификатора на фазовый состав простого оксидного катализатора является использование в качестве добавки MoO_3 . По данным рентгенографии, ИК- и УФ-спектроскопии [19] при введении MoO_3 в неактивный диоксид олова SnO_2 в соотношении $Sn : Mo = 9 : 1$ в этой системе обнаруживаются твердый раствор MoO_3 в SnO_2 , а также оксиды Mo и Sn . Этот катализатор используют для окисления пропилена в ацетон.

Зависимость скорости образования ацетона от концентрации ионов Mo в SnO_2 имеет экстремальный характер; скорость падает, если содержание Mo выше, чем при оптимальном соотношении $Sn : Mo = 9 : 1$.

Таким образом, в результате модифицирования простых оксидов различными добавками возникают новые катализитические системы, состоящие из твердых растворов, новых соединений и микрогетерогенных образований, которые отличаются по структуре и фазовому составу от простых оксидов.

2. Сложные оксиды металлов

Как правило, высокоеффективными катализаторами селективного окисления олефинов являются многокомпонентные смешанные оксидные системы.

Для окисления пропилена в акролеин чаще всего применяют молибдаты висмута и кобальта. С помощью ванадий-молибденовой оксидной системы осуществляют превращение ароматических углеводородов в ангидриды кислот, а ванадийфосфорные катализаторы используют для окисления бутана в малеиновый ангидрид. Введение различных добавок в эти системы увеличивает их эффективность.

Таблица 1

Влияние иона Fe на активность и селективность Bi—Mo катализатора

Концентрация Fe^{8+} , ат.%	Фазовый состав	Скорость образования акролеина при $340^{\circ}C$, $мл/м^2 \cdot \text{мин}$	Селективность по акролеину, %
0	$Bi_2(MoO_4)_3$	0,44	88
2	$Bi_2(MoO_4)_3$ $Fe_2(MoO_4)_3$ тройное соединение $Bi_2Fe_2Mo_2O_{12}$	1,32	98
14,8	$Bi_2(MoO_4)_3$ $Fe_2(MoO_4)_3$ тройное соединение $Bi_2Fe_2Mo_2O_{12}$	3,75	91
33,3	Тройное соединение $Bi_2Fe_2Mo_2O_{12}$	0,58	87

Таблица 2

Модифицирование $CoMoO_4$ [21]

Состав катализатора	Фазовый состав
$Co + Mo$	α - $CoMoO_4$, β - $CoMoO_4$, MoO_3
$Co + Mo + Bi$	α - $CoMoO_4$, β - $CoMoO_4$, MoO_3 , $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$
$Co + Mo + Bi + Fe$	α - $CoMoO_4$, β - $CoMoO_4$, MoO_3 , $Fe_2(MoO_4)_3$, $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$
$Co + Mo + Bi + Fe + Sb$	α - $CoMoO_4$, β - $CoMoO_4$, MoO_3 , $Fe_2(MoO_4)_3$, $CoSb_2O_6$, $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$

Добавление железа в молибдат висмута приводит к образованию сложной оксидной системы, содержащей тройное оксидное соединение $Bi_2Fe_2Mo_2O_{12}$ и молибдаты Bi и Fe. В табл. 1 приведены данные по влиянию модифицирования катализатора железом на скорость и селективность образования акролеина из пропилена [20]. Индивидуальное тройное соединение $Bi_2Fe_2Mo_2O_{12}$ малоактивно и близко по катализическим свойствам к молибдату висмута. Модифицирование $CoMoO_4$ добавками Bi, Fe, Sb приводит к резкому изменению его катализических свойств в реакции окисления пропилена в акролеин. Результаты рентгенографического анализа этих систем [21] свидетельствуют об образовании новых соединений (табл. 2).

Катализическая система $Co - Mo - Bi - Fe - Sb - O$ используется для парциального окисления изобутилена в метилацролеин. Методами рентгенографии и мессбауэровской спектроскопии [22] была исследована структура этой многокомпонентной оксидной системы при варьировании концентрации добавок Bi и Fe. Помимо основной матричной структуры $CoMoO_4$ в катализаторе присутствуют молибдаты висмута $Bi_2(MoO_4)_3$ и трехвалентного железа $Fe_2(MoO_4)_3$, а также сложное соединение типа $M_3FeMo_2O_{12}$, где $M=Bi, Sb$. На рис. 3 и 4 приведены данные о конверсии изобутилена и относительном содержании фаз $Fe_2(MoO_4)_3$ и $M_3FeMo_2O_{12}$ в зависимости от концентрации Bi и Fe в системе $Co_xMo_{12}Bi_xFe_xSbO_x$. Максимальная конверсия изобутилена достигается при $x=1$ и $y=4 \div 6$, тогда в катализаторе в равных количествах присутствуют обе железосодержащие фазы.

Таким образом, модифицирование сложных оксидных систем, в которых уже имеются несколько фаз и элементов разной валентности, приводит к еще большему их усложнению. Такая сложная оксидная система позволяет воздействовать на различные стадии процесса окисления и способствует возрастанию скорости и селективности реакции. Применение новых сложных катализических систем позволило достигнуть практически 90% селективности, тогда как на простых оксидах эта величина не превышала 40—50%.

III. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДА В ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Имеется очень много работ, в которых разными методами (изотопный, восстановление—реокисление и т. д.) показано, что селективное окисление органических веществ на оксидных системах протекает с участием кислорода решетки катализатора [5, 23, 24].

В ходе реакций окисления с участием кислорода решетки происходит восстановление катионов, которые при стационарном проведении процесса реокисляются за счет кислорода газовой фазы.

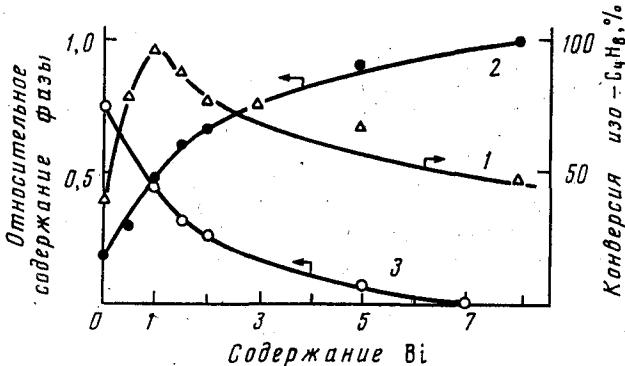


Рис. 3. Зависимости конверсии изобутилена при $370^{\circ}C$ (1) и относительного содержания фаз $Bi_3FeMo_2O_{12}$ (2) и $Fe_2(MoO_4)_3$ (3) от содержания висмута в катализаторе [22]

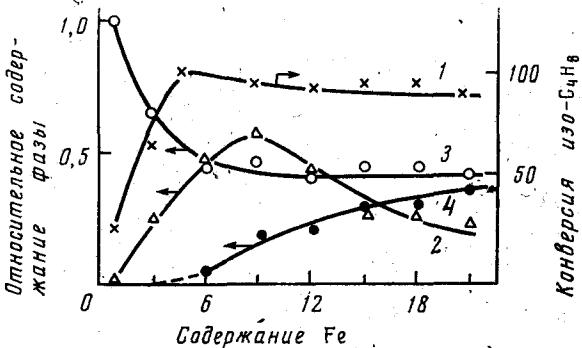
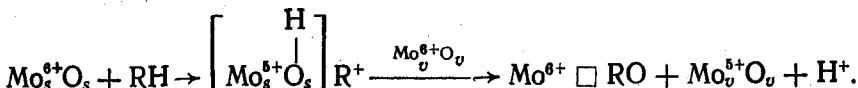


Рис. 4. Зависимости конверсии изобутилена при $370^{\circ}C$ (1) и относительного содержания фаз $Fe_2(MoO_4)_3$ (2), $Bi_3FeMo_2O_{12}$ (3) и $\alpha-Fe_2O_3$ (4) от количества железа в катализаторе [22]

В монографии [24] на примере восстановления MoO_3 окисляемым веществом рассмотрено образование различных нестехиометрических оксидов. При фазовых превращениях не происходит глубокой перестройки решетки, а наблюдается «кристаллографический сдвиг» [25], т. е. в процессе восстановления часть кислорода из решетки удаляется, образуются вакансии, расстояние между ионами Mo сокращается и связь между октаэдрами кислорода вокруг Mo изменяется. При этом образуются блоки, обладающие сравнительно неизменной структурой, которые разделены плоскостями сдвига, построенными из других блоков небольшого размера с иной регулярной структурой.

При восстановлении MoO_3 за счет быстрого движения электрона в объем и захвата его ионами Mo^{6+} вблизи вакансии образуется ион Mo^{5+}



Происходит перемещение вакансии с поверхности к дефекту. Движению вакансии соответствует диффузия кислорода к поверхности по механиз-

Таблица 3

Характеристика катализаторов $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ [26]

x	Поверхностная концентрация, Bi, ат.%	Скорость восстановления водородом, 10^{-6} моль/мин·м ²	Подвижность ионов кислорода решетки*, %
0,00	20,6	12,1	37,0
0,09	14,6	8,7	57,4
0,21	15,1	7,8	75,1
0,27	14,6	7,6	72,2
0,45	14,0	6,4	100

* Доля ионов кислорода решетки, участвующих в окислении, от всех ионов кислорода решетки.

му множественных сдвигов микроблоков; таким образом, поверхностный слой катализатора во время реакции постоянно перестраивается и атомы кислорода меняются местами.

Введение добавок в такие системы влияет на скорость миграции кислорода, а также на скорость перестройки решетки оксидов. Скорости этих процессов зависят от подвижности кислорода решетки твердого тела. В работе [26] с использованием ^{18}O изучена подвижность кислорода в системе $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, используемой для окисления пропилена в акролеин, в зависимости от состава. В табл. 3 приведены скорости восстановления катализаторов разного состава водородом и величины, характеризующие подвижность решеточного кислорода. Скорость восстановления водородом изменяется антибатно скорости восстановления пропиленом, т. е. на способность катализаторов к восстановлению сильно влияет природа восстановителя. Зависимость скорости восстановления от природы реагентов обусловлена, по-видимому, тем, что взаимодействие разных реагентов с кислородом катализатора происходит на различных активных центрах. При увеличении концентрации добавки в катализаторе изменяется состав поверхности, что влияет на скорость его восстановления и активность.

Микрокаталитическим методом в сочетании с мессбауэровской спектроскопией получены количественные данные о восстановлении пропиленом молибдата кобальта, модифицированного добавками Fe и Bi [27]. На рис. 5 приведены гамма-резонансные спектры (ГРС) железа в исходном и восстановленном при разных температурах оксидном Co-Mo-Bi-Fe катализаторе. В окисленном состоянии Fe находится в составе кристаллического $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, и химический сдвиг $\delta E_1 = 0,68 \pm 0,01$ мм/с. При обработке этого катализатора пропиленом происходит частичное его восстановление с образованием $\beta\text{-FeMoO}_4$. Как видно из рис. 5, глубина восстановления, определяемая по отношению площадей под спектрами как $[\text{Fe}^{2+}]$

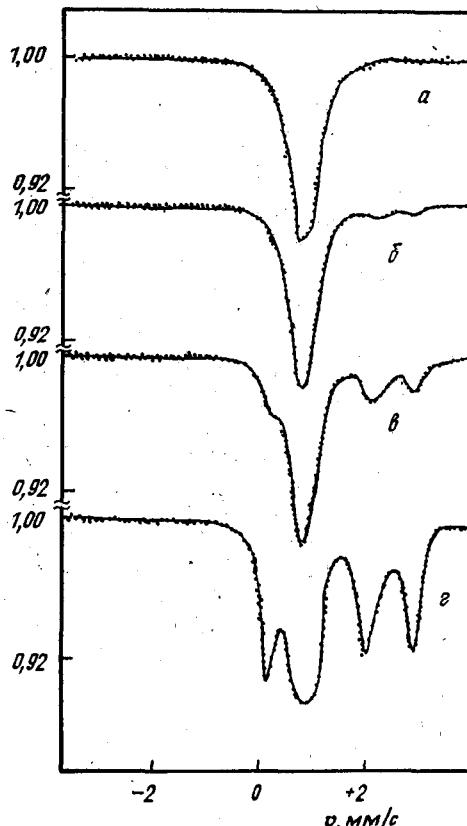


Рис. 5. Мессбауэровские спектры оксидного Co-Mo-Bi-Fe катализатора до (a) и после его восстановления пропиленом при 270 (b), 350 (c) и 390°C (d) [27]

Таблица 4

Количество кислорода (n), удаляемого из оксидного
Co—Mo—Bi—Fe катализатора при взаимодействии
с 40 импульсами C_3H_6 [27]

Температура восстановления, °С	$n \cdot 10^{-19}$, атом/г	
	кинетические данные	данные ГРС
270	2,2	2,5
350	7,0	8,0
390	11,0	13,0

Таблица 5

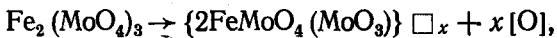
Влияние добавок Fe и Te на активность $CoMoO_4$ и электронные переходы [29]

Добавка	Изменение валентности	Конверсия C_3H_6 , %	Селективность образования C_3H_4O , %
Без добавки	—	10	10
Fe	$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	63	36
Te	$Te^{6+} \rightarrow Te^{4+}$	55	30
Fe + Te	$Te^{6+} \rightarrow Te^{4+}$ $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	72	44

$/([Fe^{2+}] + [Fe^{3+}])$, резко возрастает с температурой: при 270° С она составляет 0,14; при 350° С — 0,44, а при 390° С — 0,76. Приведенные спектроскопические данные позволили рассчитать количество кислорода, удаляемого из решетки при восстановлении $Fe_2(MoO_4)_3$ в $FeMoO_4$. Сопоставление результатов такого расчета с данными, полученными в катализитическом микрореакторе, проведено в табл. 4.

Как следует из табл. 4, удаляемый кислород практически целиком принадлежит молибдату железа. После реокисления катализатора его гамма-резонансные спектры идентичны исходным.

Выделение кислорода молибдатом железа с образованием двухвалентного молибдата железа и анионных вакансий происходит по схеме:



где \square — анионная вакансия.

В монографии [28] показано, что ионизация вакансий приводит к созданию избыточного отрицательного заряда; при этом происходит перераспределение электронной плотности, затрагивающее весь кристалл молибдата железа и вызывающее его восстановление. Следовательно, модификация Co—Mo катализатора приводит к образованию молибдата железа, который является «поставщиком» кислорода для селективного окисления углеводородов.

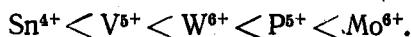
Одновременно с удалением кислорода из решетки катализатора под действием углеводорода изменяется валентность ионов металлов или, если в катализатор введены две добавки, происходит перенос заряда между ними.

Методом мессбауэровской спектроскопии изучено взаимодействие Fe и Te, введенных в $CoMoO_4$, с компонентами реакционной смеси в процессе окисления пропилена в акролеин [29]. Активность катализатора и селективность окисления при модификации возрастают в несколько раз (табл. 5). Из спектроскопических данных следует, что при введении добавок в оксидном катализаторе образуются новые соединения — $Fe_2(MoO_4)_3$ и $CoTeO_4$; взаимодействие с реакционной смесью приводит к частичному изменению степени окисления ионов Fe и Te.

Как правило, скорость окисления различных органических веществ на V_2O_5 , V_2O_5 — MoO_3 и других ванадийсодержащих катализаторах пропорциональна концентрации V^{4+} , который образуется как во время процесса вследствие протекания окислительно-восстановительных реакций,

так и под влиянием добавки. Изменение валентного состояния ванадия сопровождается образованием двойной связи $V^{4+}=O$; эта форма кислорода более активна в селективном окислении, чем другие его формы.

В работах [30—32] изучено влияние добавок Р, Mo, W, Sn на катализические свойства V_2O_5 в процессе окисления бензола в малеиновый ангидрид. Ионы Mo увеличивают активность катализатора и селективность процесса, а W и P повышают селективность, но уменьшают активность. Присутствие ионов Sn в V_2O_5 способствует глубокому окислению бензола. Такое влияние добавок на катализические свойства связывают с их электроотрицательностью:



Введение более электроотрицательных ионов (W, P, Mo) приводит к уменьшению электронной плотности связи $V^{4+}=O$, что связано с переносом заряда между ионами ванадия и добавки, вызывающим изменение длины связи $V^{4+}=O$. При укорачивании этой связи кислород становится более реакционноспособным, а катализатор более эффективным в окислении бензола.

Таким образом, состояние и реакционная способность кислорода связаны со структурой катализатора и электронными переходами в твердом теле. Перестройка структуры и изменение скорости переноса электрона под влиянием добавок являются факторами, определяющими селективность окислительных процессов и активность катализаторов [28].

IV. МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ ДОБАВКАМИ

1. Оксидные системы

В литературе имеется много данных (см., например, обзор [33]) о действии щелочных добавок к катализаторам на разные реакции. Тривиальное объяснение этого явления сводится к рассмотрению кислотно-основных свойств поверхности твердых тел и реагентов. Щелочные и кислотные свойства продуктов реакции и прочность их связи с поверхностью [34] рассматриваются как факторы, определяющие активность катализаторов.

На примере ванадий-молибденовой оксидной системы показано, что селективность окисления бензола в малеиновый ангидрид может увеличиваться при введении в катализатор как щелочной (Na), так и кислотной (P) добавки [34]. Вероятно, такое возрастание селективности обусловлено не изменением кислотно-основных свойств катализатора, а какими-то другими причинами. Методом ЭПР показано, что в присутствии Na и P в катализаторе увеличивается концентрация ионов V^{4+} и число связей $V=O$, а в приповерхностных слоях, по данным РФЭС, изменяется соотношение ионов $Mo^{6+} : V^{4+}$.

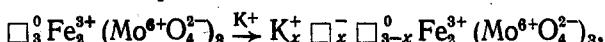
После введения в ванадий-титановый катализатор окисления *o*-ксилола во фталевый ангидрид (ФА) ионов Na, K, Rb, Cs [35] селективность процесса возрастила и достигала 87% за счет уменьшения скорости доокисления ФА. С ростом электроотрицательности ионов щелочных металлов селективность образования ФА увеличивается. Все щелочные элементы, вводимые в катализатор, поддерживают ванадий в ванадий-титановом оксидном катализаторе в стабильном окисленном состоянии и одновременно нейтрализуют кислотные центры поверхности.

Введение иона K в Sn—Mo—Fe катализатор окисления пропилена в ацетон приводит к росту селективности от 23 до 94% за счет уменьшения скорости глубокого окисления. В присутствии иона K возрастает содержание восстановленной формы Mo, образующейся при взаимодействии с пропиленом.

Изучено влияние щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных элементов (Mg, Ca, Ba) на свойства уникального ванадийфосфорного катализатора окисления бутана в малеиновый ангидрид [36]. Связи кислотных

свойств поверхности со скоростью окисления бутана не было обнаружено, но выявлено изменение энергии связи кислорода в решетке и каталических свойств под влиянием модифицирования.

Более подробно механизм действия щелочных добавок был изучен на примере Со—Мо—Bi—Fe катализатора парциального окисления олефинов в непредельные альдегиды. При модифицировании его Li, Na, K, Cs кислотно-основные свойства поверхности катализатора не изменяются [37]. Вместе с тем, используя современные физические методы исследования (мессбауэровскую спектроскопию, ЭПР, ЭСХА), удалось показать, что щелочные элементы воздействуют на структуру катализатора. Модифицированный Со—Мо—Bi—Fe катализатор содержит в своем составе фазу $Fe_2(MoO_4)_3$, обладающую гранатоподобной структурой, которая включает в себя вакантную додекаэдрическую подрешетку. При введении щелочных элементов, в особенности калия, ионный радиус которого оптимален по отношению к этой структуре, происходит частичное заполнение вакантной подрешетки. При этом возрастает дефектность $Fe_2(MoO_4)_3$, который приобретает структуру нестехиометрического граната, содержащего кислородные ваканции:



где \square^0 — вакансия в додекаэдрической подрешетке, \square^- — кислородная анионная вакансия.

Такие структурные изменения резко влияют и на подвижность кислорода решетки катализатора. При модифицировании Со—Мо—Bi—Fe катализатора калием возрастают конверсия и селективность окисления изобутилена в метилакролеин. Для установления влияния модифицирования на подвижность кислорода катализатора было изучено его восстановление изобутиленом кинетическим методом и методом мессбауэровской спектроскопии [38]. На рис. 6 показано, как изменяется количество кислорода, реагирующего в каждом импульсе с изобутиленом (величина импульса 2 мл), в катализаторе без добавки и с добавкой калия. Конверсия изобутилена на модифицированном катализаторе в каждом последующем импульсе не падает, а растет и через 8—10 импульсов становится постоянной. Снижение конверсии становится заметным лишь после 25—30 импульсов.

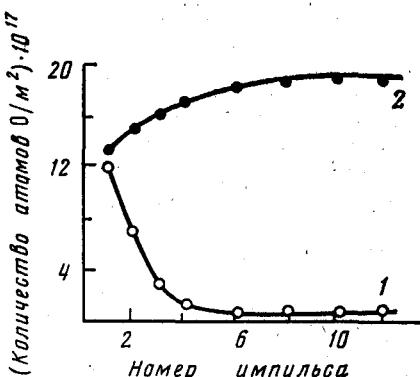


Рис. 6. Зависимость количества кислорода решетки катализаторов Со—Мо—Bi—Fe (1) и Со—Мо—Bi—Fe—К (2), реагирующего с изобутиленом в каждом отдельном импульсе, от числа последовательных импульсов [38]

Скорость восстановления катализатора после модифицирования его калием также возрастает. Это особенно заметно при подаче четвертого-пятого импульсов изо- C_4H_8 : в этот момент скорость восстановления катализатора Со—Мо—Bi—Fe уменьшается по сравнению с начальной почти в 10 раз, а скорость восстановления Со—Мо—Bi—Fe—К даже несколько увеличивается (табл. 6). Глубина восстановления модифицированного катализатора, т. е. количество кислорода, удаляемого при взаимодействии с одинаковым числом импульсов олефина, почти на порядок больше, чем катализатора без К.

Как показал анализ мессбауэровских спектров в сопоставлении с кинетическими данными, полученными в микрокатализитическом реакторе,

Таблица 6

Скорость (v_b) и глубина (n_0) восстановления катализаторов изобутиленом [38]

Катализатор	Конверсия изо- C_4H_8 , %	Селективность образования C_4H_6O , %	n_0 (атом/м ²) после 10 импульсов	v_b , мкмоль/м ² ·с	
				начальная	после 5 импульсов
Со—Мо—Bi—Fe	57	40	$27 \cdot 10^{17}$	0,63	0,05
Со—Мо—Bi—Fe—К	76	83	$18 \cdot 10^{18}$	0,70	0,80

восстановление катализатора происходит преимущественно за счет кислорода решетки $Fe_2(MoO_4)_3$. При введении иона К в каталитическую систему возрастает подвижность кислорода именно в этой решетке, на что указывают спектры восстановленных образцов: в образце Со—Мо—Bi—Fe глубина восстановления, рассчитанная по отношению нормированных площадей под спектром молибдата Fe^{2+} к суммарной площади спектра молибдатов Fe^{2+} и Fe^{3+} составляет 0,12, а в образце Со—Мо—Bi—Fe—К 0,75.

Модифицирование катализатора Со—Мо—Bi—Fe кислотными добавками (например, Р) резко ухудшает его каталитические свойства [27]. Конверсия C_4H_8 при этом уменьшается с 87 до 14%, а селективность окисления в акролеин с 60 до 32%. Введение фосфора, как и калия, практически не изменяет кислотно-основных свойств поверхности катализатора. Методами рентгенографии и мессбауэровской спектроскопии показано, что присутствие фосфора препятствует образованию в катализаторе кристаллического молибдата трехвалентного железа. Скорость и глубина восстановления катализатора Со—Мо—Bi—Fe—Р пропиленом на порядок меньше, чем Со—Мо—Bi—Fe.

Таким образом, изменение каталитических характеристик оксидных систем под действием щелочных и кислотных добавок далеко не во всех случаях [39] обусловлено их влиянием на кислотно-основные свойства поверхности катализаторов. Как показано выше, эти добавки влияют, главным образом, на структуру твердого тела и на подвижность реакционноспособного кислорода, в результате чего изменяется селективность окислительных процессов.

2. Серебряный катализатор

Для парциального окисления этилена в оксид этилена используют только металлический катализатор — серебро. Этому процессу посвящено много работ [5, 6, 8], в которых выясняется механизм образования C_2H_4O , природа поверхности катализатора, состояние кислорода и т. д. Для создания активного и селективного серебряного катализатора широко применяют модифицирование щелочными и кислотными добавками (К, Cs, Cl, и др.).

Чтобы установить механизм действия добавок, необходимо рассмотреть формы адсорбированного на серебре кислорода, которые участвуют в окислении этилена.

В обзоре [40] приведена схема взаимодействия кислорода с серебром:

1. $O_2 + Ag \rightarrow O_2^{-\text{адс}} + Ag^+$,
2. $O_2 + 4 Ag$ (отдельные атомы) $\rightarrow 2 O_2^{-\text{адс}} + 4 Ag^+$,
3. $O_2 + 4 Ag$ (ансамбль атомов) $\rightarrow 2 O_2^{-\text{адс}} + 4 Ag$ (ансамбль).

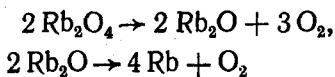
Авторы [41, 42] считают, что одиночные атомы серебра адсорбируют кислород в молекулярной форме, которая принимает участие в окислении C_2H_4 в C_2H_4O . Диоксид углерода образуется при взаимодействии с C_2H_4 атомарного кислорода, который адсорбирован на ансамбле (4Ag). Иной точки зрения придерживаются авторы [43], которые полагают, что в образовании C_2H_4O участвует также атомарный кислород. Кроме обра-

зования поверхностных форм, при адсорбции кислорода на поликристаллическом серебре происходит растворение его в приповерхностных слоях решетки металла [44].

По мнению авторов [45] растворенный кислород ослабляет связи поверхных форм кислорода с катализатором. Изучение действия ионов щелочных металлов, адсорбированных на различных гранях серебра, современными спектроскопическими методами показало, что эти добавки увеличивают скорость рекомбинации атомарного кислорода в молекулярный и, следовательно, увеличивают заполнение поверхности молекулярным кислородом. Так, на грани (111) серебра, на которой адсорбированы ионы цезия, обнаружена кислородсодержащая поверхностная структура [46, 47]. Добавки цезия уменьшают скорость глубокого окисления этилена и изменяют энергию активации образования CO .

Модифицирование серебра ионами цезия изменяет не только концентрацию кислорода на поверхности, но и скорость изомеризации $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ [48].

При введении в серебро иона Rb^+ вследствие образования пероксида генерируется молекулярный кислород по реакции



Введение иона K^+ в Ag (грань 110) также изменяет заполнение поверхности кислородом, при этом образуется K_2O_4 , который разлагается как и пероксид рубидия [50], по аналогичной схеме.

Добавка щелочных ионов в серебро изменяет соотношение скоростей образования $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и CO_2 при окислении этилена, а также энергию активации этих реакций и таким образом влияет на селективность процесса.

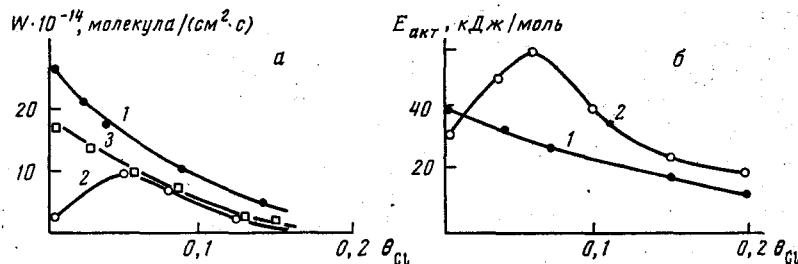
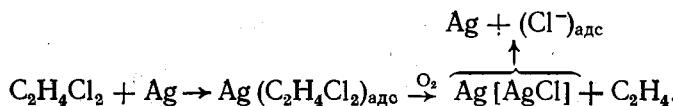


Рис. 7. Влияние степени покрытия хлором поверхности серебра на скорость (а) и энергию активации (б) образования оксида этилена и CO_2 [51]: 1 — диоксид углерода, 2 — оксид этилена, 3 — общая скорость превращения этилена.

Введение иона Cl в монокристалл Ag (грань 111) приводит к вытеснению предварительно адсорбированного атома кислорода [51]. В зависимости от покрытия поверхности хлором изменяются скорость и порядок реакции, энергия активации образования оксида этилена и CO_2 (рис. 7). Ионы хлора, адсорбированные на серебре, по данным [52], образуют поверхностную структуру хлорида серебра AgCl . Адсорбция ионов Cl увеличивает диффузию атомов кислорода в решетку серебра [53].

Часто модифицирование серебра хлором осуществляют, вводя в реакционную смесь дихлорэтан. Такой способ введения добавок назван «газовым модифицированием» [2], и его механизм не отличается от обычного механизма действия добавок, введенных в катализатор. Дихлорэтан на поверхности серебра диссоциирует с образованием AgCl [5]. Опыт с изотопом ^{38}Cl показал, что образующийся хлорид серебра в реакционной среде восстанавливается и генерирует ион Cl^- , который не мигрирует по решетке металла при 330°C , а остается на поверхности. Аналогичные данные получены с изотопом ^{131}I .

При модифицировании серебра дихлорэтан претерпевает следующие превращения:



Дихлорэтан, добавляемый в реакционную смесь $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$, ингибирует диссоциацию кислорода на серебре [54]. Концентрация модифицирующей добавки входит в кинетическое уравнение реакции.

Таким образом, при введении в серебряный катализатор иона калия:

- 1) увеличивается хемосорбция кислорода,
- 2) образуются пероксиды, генерирующие молекулярный кислород,
- 3) возрастает скорость рекомбинации атомов кислорода,
- 4) изменяется скорость изомеризации оксида этилена,
- 5) изменяются кинетические параметры процесса окисления этилена.

При добавлении иона хлора:

- 1) уменьшается скорость диссоциации молекулярного кислорода,
- 2) Ослабляется прочность связи $\text{Ag}-\text{O}$,
- 3) увеличиваются скорости десорбции и рекомбинации атомов кислорода и диффузии их в решетку Ag ,
- 4) ионы хлора вытесняют с поверхности серебра атомы кислорода,
- 5) изменяются кинетические параметры процесса окисления этилена.

Модифицирование серебра влияет не только на состояние адсорбированного кислорода, но и на адсорбцию C_2H_4 . Этилен адсорбируется на поверхности серебра только в присутствии кислорода, образуя при взаимодействии с ним поверхностные комплексы, структура которых изучена методом ИК-спектроскопии [55]. Ранее было показано, что этилен при адсорбции заряжается положительно, но работа выхода электрона зависит от величины отрицательного заряда на кислороде. Присутствие на поверхности Ag добавок с положительным (щелочные элементы) или отрицательным (галогены) зарядами изменяет теплоты адсорбции и энергии связи кислорода и этиленкислородных комплексов с поверхностью. Вероятно, такой электронный фактор должен влиять и на энергию активации реакций парциального и глубокого окисления этилена. Изучение совместной адсорбции калия и хлора на грани (100) монокристалла Ag показало, что существует электростатическое взаимодействие между ионами Cl^- и K^+ [56]. На поверхности образуется AgCl , который стабилизируется ионами K^+ . Кроме того, обнаружен KCl , десорбирующийся при 700 К.

Таким образом, как и в случае оксидных систем, введение в серебро кислотных и щелочных добавок влияет, главным образом, не на кислотно-основные свойства поверхности, а на формы адсорбции кислорода на металле, а также на кинетические характеристики реакции окисления этилена в оксид этилена.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время модифицированием называют не только введение добавок в различные катализаторы, но и изменение качества поверхности, например, замену OH -групп в силикагеле на различные элементы, нанесение на поверхность различных комплексов и молекул и т. п.

Полагают [57], что при модифицировании простых и сложных катализитических систем происходит изменение структуры твердого тела или реконструкция его поверхности, а также изменение энергии связи адсорбированных реагентов с поверхностью. Отмечена многофункциональность модифицированных систем, контроль за структурой которых позволяет управлять селективностью.

Выше мы обращали внимание на то, что практически все селективные катализаторы окисления многофазны (даже в случае твердых растворов, например, $\text{Sb}_2\text{O}_4-\text{SnO}_2$).

Современными спектроскопическими методами обнаружена миграция добавки из объема к поверхности с образованием отдельной фазы как на

оксидных, так и на металлических катализаторах. При модифицировании серебра щелочными и галоидными добавками на поверхности возникают новые соединения — пероксиды и соли.

Вследствие многофазности модифицированных катализаторов было высказано мнение о разделении функций между разными фазами [58, 59]. Примером может служить окисление пропилена на кобальт-молибденовом оксидном катализаторе, модифицированном Bi и Fe, который состоит из молибдатов Co, Bi и Fe. В ходе окисления пропилена в стационарном режиме происходит частичное восстановление молибдата $Fe_2(MoO_4)_3$ в $FeMoO_4$, и на границе раздела этих фаз создается сверхновесная концентрация вакансий, которые, дифундируя к поверхности раздела $Fe_2(MoO_4)_3/\beta-FeMoO_4$, могут стать центрами диссоциативной адсорбции кислорода из газовой фазы с образованием решеточного кислорода. Перенос этого кислорода к активным участкам поверхности, на которых адсорбируется и окисляется олефин, осуществляется через границу раздела фаз молибдатов железа и висмута. Возможная модель такой системы показана на рис. 8. Фазовые переходы $Fe_2(MoO_4)_3 \rightleftharpoons FeMoO_4$ облегчены, если в катализитической системе имеется изоструктурная фаза $\beta-CoMoO_4$, так как межфазные границы $\beta-FeMoO_4$ и $\beta-CoMoO_4$ когерентны и образование $FeMoO_4$ при наличии достаточного количества анионных вакансий практически не требует преодоления энергетического барьера.

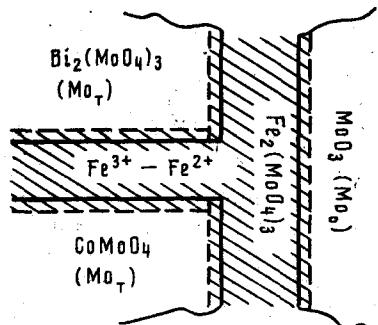


Рис. 8. Модель пограничной зоны катализатора Co — Mo — Bi — Fe — O [60]. Mo_o и Mo_t — октаэдрическая и тетраэдрическая координации иона молибдена

Количество анионных и катионных дефектов зависит от общей протяженности границ раздела между кристаллитами различных фаз в составе катализатора, а эта протяженность в свою очередь определяется размерами самих кристаллитов, т. е. их дисперсностью. Дисперсность многофазных и многокомпонентных оксидных катализаторов, созданных на основе молибдатов различных двухвалентных металлов зависит от их состава [60].

При изучении окисления пропилена в акролеин на сложных оксидных катализаторах общей формулы $M_6^{II}Mo_{12}Bi_{0.5}Fe_{0.75}O_x$, где $M^{II} = Co, Mg, Zn, Mn$, установлено, что наибольшей катализитической активностью обладают системы с $M^{II} = Co$ и Mg [60]. Входящие в состав этих систем молибдаты Co и Mg, как и другие фазы, характеризуются максимальной дисперсностью. При $M^{II} = Zn$ и Mn размеры отдельных кристаллитов значительно больше, а активность этих катализаторов существенно ниже. В то же время, как было показано, химическая природа катиона M^{II} в таком сложном катализаторе практически не сказывается на общей активности: здесь существенное влияние на катализитические свойства оказывает дисперсность. Добавки, вводимые в сложные оксидные катализаторы, можно разделить на 2 типа: одни из них непосредственно участвуют в функционировании активного центра и облегчают протекание какой-либо из стадий процесса (например, ионы Fe в катализаторе Co—Mo—Bi—Fe), другие создают определенную «макроструктуру» (например, ионы Co и Mg в системе M^{II} —Mo—Bi—Fe). Действие добавок первого типа называют «микромодифицированием», а второго типа — «макромодифицированием» [60].

Эффект модификации особенно ярко проявляется при действии на катализатор щелочных элементов. Эти добавки способны создавать на поверхности новые основные центры. Кроме того, щелочные элементы могут образовывать новые соединения (например, соли или, в случае ванадиевых катализаторов, бронзы и т. д.) и таким образом увеличивать многофазность каталитической системы. Щелочные элементы могут также внедряться в структуру и способствовать ее перестройке (например, молибдат железа со структурой граната при введении иона K^+ приобретает нестехиометрическую структуру с большим числом дефектов). Все эти изменения влияют на состояние кислорода в каталитических системах. Существует мнение [61], что модификация щелочными элементами оксидных катализаторов окисления углеводородов изменяет соотношение нуклеофильного и электрофильного кислорода на поверхности. Предполагается, что эти формы участвуют в окислении. Для достижения высокой селективности парциального окисления необходимо подавить реакцию глубокого окисления. Известно, что в обоих процессах участвуют молекулярный, атомарный кислород и кислород решетки оксидов. Добавки регулируют концентрацию этих форм кислорода на поверхности оксидов и благодаря этому изменяют соотношение продуктов мягкого и глубокого окисления.

В настоящем обзоре главное внимание было уделено промотирующему действию добавок и его механизму. Однако избыточное увеличение концентрации добавок в катализаторе уменьшает скорость реакции и изменяет энергию активации. Механизм такого «отравления» менее ясен и мало изучен. Вероятно, увеличение концентрации добавки приводит к росту содержания в системе новых соединений, которые в ряде случаев мало активны и уменьшают число активных центров. Например, при увеличении содержания ионов железа в системе $Co-Mo-Bi-Fe$ кроме молибдата железа образуется оксид железа, на котором пропилен подвергается глубокому окислению, в результате чего селективность образования акролеина из олефина резко снижается. Особенно характерно такое явление для твердых растворов, в которых при увеличении количества добавки наступает предел растворимости и выпадает неактивная оксидная фаза. Кроме того, может происходить блокировка активных центров катализатора ионами добавки, что и наблюдается на серебряном катализаторе при увеличении концентрации ионов Cl^- .

Уменьшение активности при возрастании концентрации добавки может быть вызвано также фазовым переходом одного из соединений, входящих в состав катализатора. Так, например, увеличение содержания ванадия в системе $V_2O_5-TiO_2$ приводит к фазовому переходу TiO_2 от структуры рутила к структуре анатаза [62]; при этом катализатор дезактивируется.

Снижение каталитической активности модифицированных катализаторов может быть также следствием взаимодействия реакционной среды с твердым телом. Оптимальная концентрация добавок, которая обеспечивает максимальную активность катализатора, может быть нарушена вследствие частичного удаления элементов этих добавок реагирующей смесью. Это происходит, например, с ионом фосфора в оксидном $V-Ti-P$ катализаторе [62] или ионом Cl в серебряном катализаторе [5]. Уменьшение концентрации добавки снижает активность катализатора и имитирует его «отравление».

При каталитическом окислении происходит электронное взаимодействие между ионами, входящими в состав катализатора. При оптимальной концентрации добавки эти переходы облегчены, так как создается новая структура решетки, способствующая транспорту электронов. Если концентрация добавки превышает оптимальную, становится возможным нарушение взаимного расположения этих ионов и создание ловушек электронов. В этом случае также уменьшаются скорости отдельных реакций и наступает «отравление» катализатора.

Таким образом, при модификации различных каталитических систем образуются новые соединения в объеме и на поверхности катализатора.

торов, изменяются число и состав активных центров, структура твердого тела, способность ее к перестройке, электронные взаимодействия между элементами, входящими в состав катализаторов. Добавки влияют на кинетические закономерности (скорость процесса, энергию активации) и механизм реакции (строение поверхностных соединений, энергию их связи с поверхностью).

Прогнозировать действие разных добавок трудно, поскольку они влияют на многие функции катализаторов. Однако модифицирование позволяет создавать эффективные катализаторы окисления различных органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Maxted J. E.*//J. Chem. Soc. 1937. P. 603.
2. *Рогинский С. З.*//Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. С. 1143.
3. *Марголис Л. Я., Тодес О. М.*//Журн. общ. химии. 1950. Т. 20. С. 1981.
4. *Марголис Л. Я., Крылов О. В.*//Там же. 1950. Т. 20. С. 1991.
5. *Марголис Л. Я.*//Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. С. 397.
6. *Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я.*//Селективные катализаторы парциального окисления углеводородов. М.: Химия, 1988. С. 176.
7. *Маркис З. Я., Горюховатский Я. Б.*//Теор. и эксперим. химия. 1972. Т. 8. С. 110.
8. *Tompson S.*//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. V. 83. P. 1893.
9. *Волькенштейн Ф. Ф.*//Физикохимия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1978. С. 399.
10. *Dean M., Bowkris M.*//J. Catal. 1989. V. 115. P. 138.
11. *Kleinherberg R. K., Janssen E., Goldmann A., Saalfeld H.*//Surf. Sci. 1989. V. 215. P. 394.
12. *Фотиев А. А., Волков В. Л., Капустин В. К.*//Оксидные ванадиевые бронзы. М.: Наука, 1978. С. 176.
13. *Volkov V. L., Novak P. Ya.*//J. Phys. Chim. 1980. V. 54. P. 862.
14. *Андрюшевич Т. В., Кузнецова Т. Г.*//Кинетика и катализ. 1986. Т. 22. С. 663.
15. *Кузнецова Т. Г.* Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1984.
16. *Bielanski A., Dyrek K., Pozniczek J., Wande E.*//Bull. Acad. Pol. Sci. Chim. 1971. V. 19. P. 507.
17. *Wachs I. E., Salen R. J., Chan Sh. S., Chersich C. C.*//Appl. Catal. 1985. V. 15. P. 339.
18. *Kozlowski R., Pettifer R. F., Thomas J. M.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 438.
19. *Алхазов Т. Г., Аджамов К. Ю., Ханмамедова А. С.*//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 950.
20. *Нотерманн Т. М., Келкс Дж., Скляров А. В. и др.*//Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 758.
21. *Linde V. R., Margolis L. Ya., Lubentsov B. Z.*//Oxidat. Commun. 1983. V. 5. P. 49.
22. *Максимов Ю. В., Фирсова А. А., Лубенцов Б. З. и др.*//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 460.
23. *Keulks G. W., Krenzke L. D., Notermann Th. M.*//Adv. Catal. 1979. V. 27. P. 183.
24. *Крылов О. В., Киселев В. Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 266 с.
25. *Третьяков Ю. Д.* Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1979. 363 с.
26. *Ueda W., Ghen C. L., Asakawa K., Moro-oka Y.*//J. Catal. 1986. V. 101. P. 369.
27. *Фирсова А. А., Зурмухташили М. Ш., Марголис Л. Я.*//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1208.
28. *Крылов О. В.*//Физическая химия. Современные проблемы. Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1986. С. 250.
29. *Фирсова А. А., Имшенник В. К., Максимов Ю. В. и др.*//Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. С. 621.
30. *Satsuma A., Nakata M., Iwaski Sh. et al.*//J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 2275.
31. *Satsuma A., Nakata M., Iwaski Sh. et al.*//Ibid. 1988. V. 92. P. 6052.
32. *Satsuma A., Nakata M., Iwaski Sh. et al.*//Ibid. 1989. V. 93. P. 1484.
33. *Mross W. D.*//Catal. Rev. 1983. V. 25. P. 591.
34. *Голодец Г. И.*//Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. С. 37.
35. *Ильинич О. М., Иванов А. А.*//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 613.
36. *Зажигалов В. А., Коновалов Н. Д., Сток Е.*//Там же. 1988. Т. 29. С. 419.
37. *Vorob'eva G. A., Rozentuller B. V., Maksimov Yu. V. et al.*//J. Catal. 1981. V. 71. P. 404.
38. *Фирсова А. А., Воробьева Г. А., Марголис Л. Я.*//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1216.
39. *Ai M.*//J. Catal. 1978. V. 54. P. 224.
40. *Kilty P. A., Sachtler W. M. H.*//Catal. Rev. 1974. V. 10. P. 1.
41. *Grant R. B., Lambert R. M.*//Surf. Sci. 1984. V. 146. P. 256.
42. *Grant R. B., Lambert R. M.*//J. Catal. 1985. V. 92. P. 364.
43. *Van Santen R. A., de Groot C. P. M.*//Ibid. 1986. V. 98. P. 530.
44. *Van Santen R. A., Kuipers H. P. C.*//Adv. Catal. 1987. V. 35. P. 289.

45. *Van der Hock P. J., Baerlands E. J., van Santen R. A.*//J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 6469.
46. *Campbell Gh. T.*//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5789.
47. *Grant R. B., Harbact C. A. J., Lambert R. M., Tan S. A.*//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. V. 83. P. 2035.
48. *Grant R. B., Lambert R. M.*//J. Catal. 1985. V. 93. P. 92.
49. *Goddart P. J., Lambert R. M.*//Surf. Sci. 1981. V. 107. P. 519.
50. *Kitson M., Lambert R. M.*//Ibid. 1981. V. 109. P. 60.
51. *Tan S. A., Grant R. B., Lambert R. M.*//J. Catal. 1986. V. 100. P. 383.
52. *Campbell Ch. T., Koel B. E.*//Ibid. 1985. V. 92. P. 216.
53. *Ayyoob M., Hedge N. S.*//Ibid. 1985. V. 97. P. 516.
54. *Petrov L., Eltvas A., Shepov D.*//Appl. Catal. 1986. V. 24. P. 145.
55. *Forse E. G., Bell A. T.*//J. Catal. 1975. V. 38. P. 440.
56. *Bowker M., Wollindale B., King D. A., Larute G.*//Surf. Sci. 1987. V. 192. P. 53.
57. *Somorjai G.*//Catalysis Design: Progress and Perspectives/Eds L. L. Gehedus et al. N. Y.: J. Wiley. 1987. P. 288.
58. *Krylov O. V., Margolis L. Ya.*//Intern. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 3. P. 305.
59. *Krylov O. V., Margolis L. Ya., Maksimov Yu. V.*//J. Catal. 1985. V. 95. P. 289.
60. Кутырев М. Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979.
61. *Sokolovskii V. D.*//React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 32. P. 159.
62. *Nikolov V. A., Klissurski D. G., Hadjiivanov R. J.*//Studies in Surface Science and Catalysis, Catalyst Desactivation/Eds. B. Delmon and G. F. Froment. Amsterdam, 1987. V. 34. P. 173.

Институт химической физики АН СССР, Москва