

Промежуточные соединения и механизмы гетерогенных каталитических реакций.

Окислительные реакции с участием молекулярного кислорода и серы

О.В.Крылов, В.А.Матышак

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 938–2156*

Рассмотрена структура промежуточных поверхностных соединений в гетерогенно-каталитических реакциях окисления с участием молекулярного кислорода и серы. Проведена градация степени доказанности роли тех или иных структур в катализе. Приведены схемы механизмов реакций, предложенные на основе информации о поверхностных комплексах.

Библиография — 141 ссылка.

Оглавление

I. Введение	177
II. Окисление монооксида углерода	177
III. Окисление аммиака	181
IV. Парциальное окисление олефинов	181
V. Окисление альдегидов в непредельные кислоты	185
VI. Парциальное окисление ароматических углеводородов	185
VII. Парциальное окисление алканов	187
VIII. Окисление спиртов	190
IX. Глубокое окисление органических соединений	191
X. Реакции с участием серы	193
XI. Заключение	194

I. Введение

В наших предыдущих обзорах^{1,2} были рассмотрены промежуточные поверхностные соединения, обнаруживаемые при спектральном исследовании поверхности в условиях различных гетерогенных каталитических реакций. Настоящий обзор является заключительным в этом цикле работ. В нем рассматриваются окислительные реакции с участием кислорода и серы. Эти реакции отличаются от рассмотренных ранее^{1,2} тем, что в них в значительной степени участвуют атомы решетки катализатора.

При изучении механизма окислительных реакций всегда встает вопрос о промежуточных формах и кислорода, и окисляемого вещества, а также о механизме их активации.

Кислород может встраиваться в решетку оксида или превращать металл в оксид. В этих случаях решетку можно

рассматривать в качестве промежуточной формы. При восстановлении молекулы O_2 до регулярного иона решетки O^{2-} методами ЭПР и Раман-спектроскопии были обнаружены ионные формы O_2^- , O^{2-} , O^- . Их рассматривали в качестве соединений, участвующих в каталитической реакции.

II. Окисление монооксида углерода

Простейшая из реакций окисления — окисление CO. Механизм ее как на металлах, так и на оксидах изучали многие авторы. В частности, подробно исследовано окисление CO на гранях монокристаллов металлов Pt, Pd, Ir, Ru, Rh.³

На Pd(111) эту реакцию изучали при низких давлениях (1.5 мм рт.ст.) методом ИК-спектроскопии поглощение-отражение, одновременно были выполнены и кинетические измерения.⁴ Скорость реакции зависела от покрытия поверхности оксидом углерода.

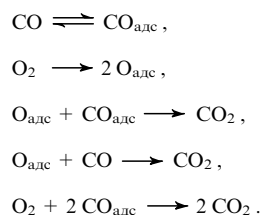
Адсорбция CO и O_2 также была изучена методами дифракции медленных электронов (ДМЭ), EELS (electron energy loss spectroscopy) и рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Существует общее мнение, что CO при температурах, близких к температуре каталитической реакции и более низких, адсорбируется в форме мостиковых и линейных карбониллов. Кислород адсорбируется в молекулярной и атомарной формах. Механизм взаимодействия между ними может включать следующие стадии:

О.В.Крылов. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории комплексных гетерогенных катализаторов ИХФ РАН.

В.А.Матышак. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Область научных интересов авторов: химическая физика поверхности, гетерогенный катализ, молекулярная спектроскопия.

Дата поступления 4 апреля 1994 г.



Последнюю реакцию, по-видимому, можно исключить, поскольку не наблюдается образования CO_2 на поверхности, насыщенной СО и подвергнутой воздействию газообразного кислорода. Взаимодействие СО с $\text{O}_{\text{адс}}$ может происходить как с участием СО из газовой фазы (механизм Или–Ридила), так и в адсорбированном слое (механизм Ленгмюра–Хиншельвуда).

В разных механизмах взаимодействия СО с $\text{C}_{\text{адс}}$ предполагают, что реакция протекает между соседними $\text{O}_{\text{адс}}$ и $\text{CO}_{\text{адс}}$, между удаленными частицами (реакция осуществляется с помощью поверхностной диффузии) или на границе поверхностных островков, состоящих из $\text{O}_{\text{адс}}$ и $\text{CO}_{\text{адс}}$.

Возникает вопрос, применимы ли закономерности, полученные при очень низких давлениях, к высоким давлениям, обычным для катализа. Полагают,³ что поскольку в уравнение скорости реакции входит отношение давлений

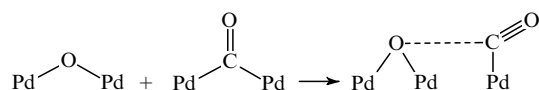
$$r = k \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}}},$$

скорость не должна зависеть от общего давления, и поэтому закономерности, найденные при низких и высоких давлениях должны быть одинаковыми.

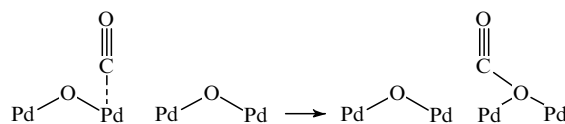
Те же формы адсорбированных СО и кислорода были найдены при изучении окисления СО на Pd в стационарном состоянии методом ИК-спектроскопии.⁵

На поверхности Pt(335) методом ИК-спектроскопии поглощение-отражение были обнаружены мостиковые и линейные формы адсорбированного СО, находящегося как на террасах, так и на ступеньках.⁶ Монооксид углерода, находящийся на ступеньках, окислялся значительно активнее, чем СО на террасах.

Окисление СО на Pd, нанесенном на пленку SiO_2 , подложкой для которой служила, в свою очередь, грань Mo(110), было изучено методами ИК-спектроскопии поглощение-отражение и температурно-программируемой десорбции (ТПД) в большом интервале давлений (10^{-9} – 10^{15} мм рт.ст.) и температур (70–700°C).⁷ При низких давлениях наблюдается раздельная адсорбция СО и кислорода, вероятно, в виде островков. Чтобы реакция осуществилась, молекула СО должна диффундировать к островку $\text{O}_{\text{адс}}$, преодолевая отталкивательный барьер за счет протекания экзотермической реакции



При высоких давлениях и достаточно низких температурах в стационарном состоянии наблюдается сдвиг частот СО, который объясняют⁷ совместной адсорбцией СО и О на одном атоме Pd ($\text{O}-\text{Pd}-\text{CO}$) или образованием слабо адсорбированного прекурсора



Переходное состояние напоминает молекулу CO_2 . Известно,⁸ что колебательное возбуждение молекулы CO_2 тем сильнее, чем больше заполнен кислородом слой, в котором она образуется, прежде чем подвергнуться десорбции. В определенных условиях из-за этого может возникнуть «pressure gap» — резкое различие закономерностей, наблюдаемых при высоких и низких давлениях.

Изучение спектров EELS при окислении СО на Rh(111), показало,⁹ что на окисленном родии (в избытке O_2) образуется карбонатный комплекс $\text{Rh}-\text{O}-\text{CO}_2$, стабилизированный ОН-группами. Диоксид углерода, адсорбированный на чистой поверхности $\text{Rh}-\text{O}$, десорбируется с нее при температуре на 100° ниже, чем с поверхности $\text{Rh}-\text{OH}$.⁹ Отсюда был сделан вывод, что разложение карбоната может быть лимитирующей стадией.

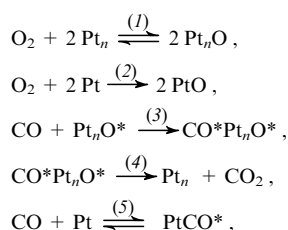
Большое число исследований механизма окисления СО было выполнено на нанесенных металлах,^{10–21} так как в этом случае удельная поверхность катализатора существенно больше и соответственно выше интенсивность полос в ИК-спектре.

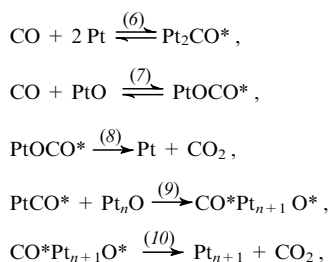
Согласно данным¹⁰, полоса поглощения СО в области 2075 см^{-1} остается неизменной в процессе взаимодействия $\text{CO} + \text{O}_2$ на Pt/ SiO_2 при 40–50°C. Тот факт, что реакция имеет первый порядок по степени заполнения поверхности молекулами СО (θ_{CO}) авторы¹⁰ объясняли протеканием ее на границе между островками $\text{CO}_{\text{адс}}$ и $\text{O}_{\text{адс}}$.

Изучение ИК-спектров в переходном режиме при окислении СО на катализаторе 9.1% Pt/ SiO_2 при 100–160°C показало,¹¹ что по мере адсорбции СО происходит переход от механизма Или–Ридила к механизму Ленгмюра–Хиншельвуда. Однако настоящих спектроскопических исследований (т.е. исследований кинетики изменения интенсивности ИК-полос адсорбированных веществ) выполнено не было.

Исследование, в котором скорость реакции на Pt/ SiO_2 сопоставляли с кинетикой изменения фурье-ИК-спектров, было проведено в работе¹². При 300°C, когда скорость реакции была высока, покрытие θ_{CO} составляло менее 1%, т.е. было ниже чувствительности прибора. В условиях низкой активности катализатора был обнаружен линейно связанный СО.

На Pt/ Al_2O_3 при 140°C было проведено одновременное измерение интенсивности полос в фурье-ИК-спектрах с секундным разрешением и скорости реакции в переходном режиме.¹³ Были обнаружены автоколебания, четыре линейные формы адсорбированного СО и одна мостиковая. Линейная форма $\text{CO}-\text{Pt}$ (2073 см^{-1}) быстрее всего отклоняется на изменение состава газовой фазы. Выход CO_2 лучше всего коррелирует с интенсивностью полосы поглощения линейной формы (2092 см^{-1}), которая соответствует адсорбции СО на атоме Pt, соседнем по отношению к связи $\text{Pt}-\text{O}$. Предложен следующий механизм окисления СО на Pt:





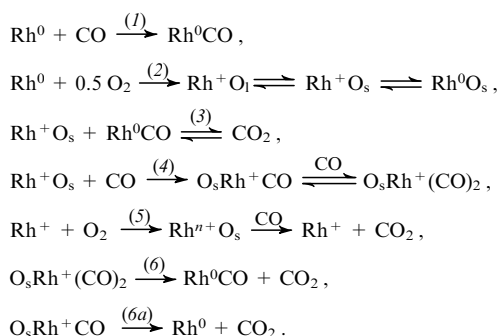
$n > 2$, звездочкой отмечены поверхностные соединения.

Реакционноспособный кислород образуется с участием по крайней мере двух атомов Pt. Монооксид легко образуется, но адсорбированный на PtO он неактивен в реакции. Реакция между O^* и CO^* происходит, если O^* диффундирует к центру CO^* или же если газофазный CO взаимодействует с PtO^* . Возможна реакция на границах островков CO, где в реакцию вступает линейно адсорбированный CO, который не обладает активностью, если находится внутри островка.¹⁴

Окисление CO на Pt/SiO₂ и Pd/SiO₂ при 80–320°C также исследовали с помощью фурье-ИК-спектроскопии с секундным разрешением, а кинетику реакции изучали с помощью квадрупольного масс-спектрометра.¹⁵ Было найдено, что диссоциация O₂, вероятно, является лимитирующей стадией, а адсорбция CO — быстрым процессом. Все три наблюдаемые формы CO реагируют с O₂ с одинаковой скоростью. Предложена модель реакции, в которой предполагается существование островков CO с очень реакционноспособной границей.

При изучении реакции CO + O₂ на Ru/SiO₂, Rh/SiO₂, Pd/SiO₂ было найдено, что линейные и мостиковые формы CO реагируют быстрее, чем дикарбонильные.¹⁶ На Pt, нанесенной на графит, мостиковые формы CO обладают большей реакционной способностью, чем линейные (Pt—C≡O).¹⁷ Наоборот, в работе²⁰ утверждается, что линейные формы CO на Pd—Rh/SiO₂ активнее мостиковых. Согласно данным¹⁸ на Pt—Rh/Al₂O₃ только линейные формы, адсорбированные на Pt, участвуют в реакции. Формы Rh(CO)₂ в реакции неактивны.

На Rh, нанесенном на SiO₂, Al₂O₃ или La₂O₃, было найдено шесть форм поверхностных карбониллов: Rh—CO, Rh₂—CO, Rh⁺—CO, ORh⁺(CO)₂, ORh⁺CO, Rh⁺(CO)₂.¹⁹ Предложен следующий механизм реакции:



Здесь O_s — кислород, внедренный в поверхность, а O₁ — кислород решетки.

Разрушение комплексов с образованием CO₂ происходит при высокой температуре. При добавлении к нанесенным металлам оксидов переходных металлов в реакцию окисления CO вступает кислород решетки. На Pd—CeO_x/Al₂O₃ кинетику окисления CO изучали методом ЭПР.^{21,22} Оказалось, что низкотемпературная (100–150°C) реакция протекает только на тех катализаторах, в которых имеется реакционноспособный ион O₂²⁻—Ce⁴⁺. Кинетика изменения

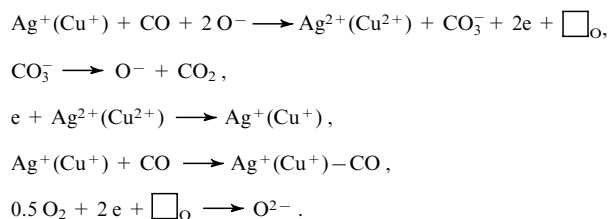
концентрации O₂²⁻ при 100°C соответствует кинетике окисления CO. В высокотемпературной области (>200°C) форма O₂²⁻ не наблюдается. По мнению авторов,²¹ в этом случае в реакции участвует решеточный кислород O^{δ-}.

При изучении окисления CO на Au, нанесенном на Co₃O₄, α-Fe₂O₃ или TiO₂, методом фурье-ИК-спектроскопии на поверхности катализатора наблюдались карбоксилаты и группы CO₃²⁻, которые исчезали во время реакции.²³ Тем не менее предложен механизм, в котором образование CO₂ происходит в результате разложения карбоксилатов.

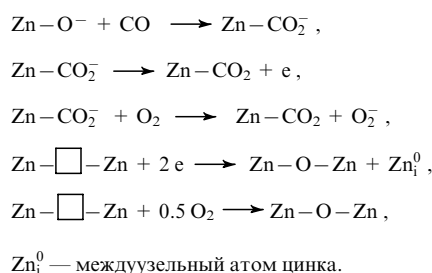
Окисление CO при 20°C на Ag/Y₂O₃ и Cu/Y₂O₃ было изучено методом ЭПР.²⁴ При малых концентрациях Cu и Ag реакция, как предполагают, протекает по механизму



При высокой концентрации Ag или Cu реакция идет по другому пути

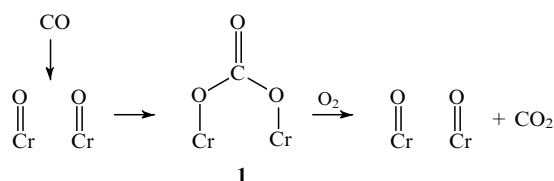


Участие электронов проводимости и кислорода решетки предполагается и в реакции окисления CO на оксидах. Окисление CO на ZnO после фотооблучения было изучено методом ЭПР при –50÷+80°C.²⁵ Обнаружено протекание следующих реакций:

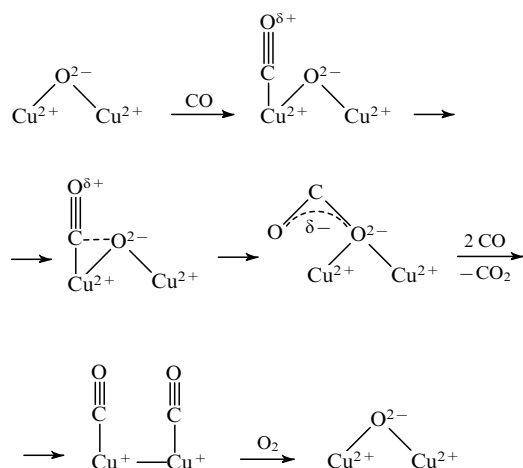


Согласно данным потенциометрического контроля за состоянием поверхности MnO_x,²⁶ в условиях окисления CO при 138–310°C устанавливается метастабильное состояние оксида. Кислород не заполняет поверхностные анионные вакансии, а вовлекается в каталитическую реакцию.

С применением метода ИК-спектроскопии (но не *in situ*) был изучен механизм окисления CO на Cr₂O₃,^{27,28} ZnO,²⁹ CuO.^{30,31} На Cr₂O₃ после напуска смеси CO + O₂ при низкой температуре образуются поверхностные карбонаты типа 1. При 150°C скорость их разложения с образованием CO₂ достаточно велика. В потоке CO + O₂ скорость разложения карбонатов на два порядка больше, чем в отсутствие O₂. В обоих случаях скорость разложения карбонатов близка к скорости образования CO₂. Предложен следующий ассоциативный механизм реакции:^{27,28}



Выше 300°C на поверхности Cr₂O₃ практически нет карбонатных групп. Переход от ассоциативного механизма к диссоциативному при этой температуре происходит за счет увеличения реакционной способности решеточного кислорода. Окисление СО идет и без участия молекулярного кислорода из газовой фазы. Ускорение разложения карбонатов в присутствии O₂ наблюдалось и на ZnO.²⁹ По данным ЭПР, в этом разложении (окислении) участвует ион-радикал O₂⁻. На поверхности CuO присутствуют как карбонильные, так и карбонатные соединения.^{30,31} Карбонильные комплексы Cu²⁺-СО появляются лишь при отрицательных температурах. Далее происходит их окисление



В присутствии O₂ поверхностные карбонаты разлагаются, возможно, по механизму вытеснения (ассоциативное замещение). Суммарная скорость образования СО₂ при разложении всех карбонатов близка к наблюдавшейся скорости окисления СО на CuO. Вопреки данным³⁰ в работе³² методом фульре-ИК-спектроскопии не было обнаружено поверхностных карбонатов в условиях окисления СО на CuO. Высказано мнение, что поверхностные карбонаты образуются за счет реадсорбции СО₂, т.е. являются тупиковыми формами. Предложен следующий механизм реакции:

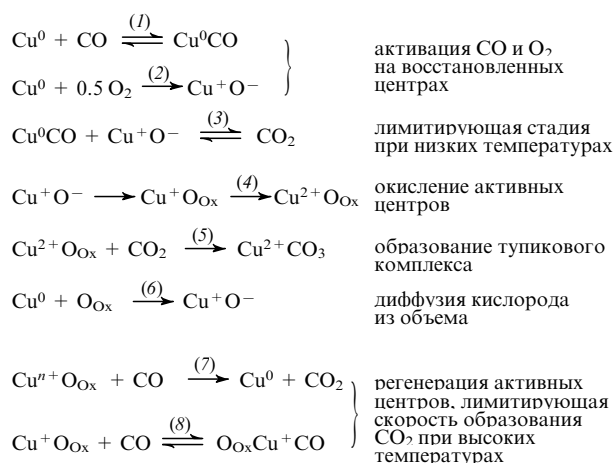


Таблица 1. Промежуточные соединения в реакции окисления СО

Катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности ^a	Ссылки
Pt, Pd, Rh, Ir	M-CO, M ₂ CO, M-O	C	5, 6
Pd/SiO ₂ -MoO ₃	Pd-O-Pd-CO, Pd ₂ CO, Pd-O-Pd	B	7
Pd(111)	Pd-CO	B	4
Rh(111)	HO-Rh-O-CO ₂	C	9
Pt/SiO ₂	Pt-CO, Pt ₂ CO	B	10-12
Pt/Al ₂ O ₃	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C} \\ \mid \quad \mid \\ \text{Pt}-\text{Pt}, \text{Pt}-\text{CO} \end{array} $	B	13
Pt, Pd, Ru, Rh на SiO ₂	M-CO, M ₂ CO	B	15, 16
Pt/графит	Pt ₂ CO	H	17
Pd-Rh/SiO ₂	Pd-CO, Rh-CO	C	20
Pd-Rh/SiO ₂	Pd-CO	C	18
Rh на SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , La ₂ O ₃	Rh ⁰ CO, Rh ⁺ CO, ORh ⁺ (CO) ₂ , ORh ⁺ CO, Rh ₂ CO, Rh ⁺ (CO) ₂	H	19
Pd-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Ce-O ₂ ⁻	C	21, 22
Au на Co ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂	$ \begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}=\text{O} \\ \mid \\ -\text{O}- \end{array} $	H	23
Cu/Y ₂ O ₃ , Ag/Y ₂ O ₃	O ₂ ⁻ , CO ₂ ⁻	C	24
ZnO	Zn-O ⁻ , Zn-CO ₂ ⁻	C	25, 29
Cr ₂ O ₃	$ \begin{array}{c} \text{Cr}-\text{O}-\text{C}=\text{O} \\ \mid \\ \text{Cr}-\text{O}- \end{array} $	C	27, 28
CuO	$ \begin{array}{c} \text{O}^{\delta+} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \mid \\ \text{O}^{2-} \\ \mid \\ \text{Cu}^{2+} \quad \text{Cu}^{2+}, \text{CO}_3^{2-} \end{array} $	H	30, 31
CuO	Cu-CO, Cu ⁺ -O _{алс}	B	32, 33

^a Здесь и далее обозначение В соответствует высшей степени доказанности, С — средней, Н — низшей.

Аналогичный вывод о том, что карбонаты являются тупиковыми соединениями, был сделан при изучении окисления СО на катализаторе CoO-Co₃O₄.³³

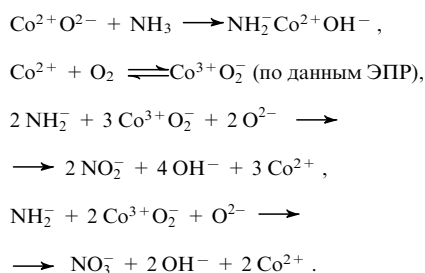
Промежуточные соединения, наблюдавшиеся при окислении СО, представлены в табл. 1. Итак, достаточно надежно установлено, что в процессе окисления СО как на металлах, так и на оксидах участвуют поверхностные карбонилы и атомарный кислород. Карбонаты, по-видимому, являются тупиковыми соединениями. При низких температурах возможно образование ассоциативных комплексов, в которых

$O_{\text{адс}}$ и $CO_{\text{адс}}$ связаны с одним и тем же или с соседними атомами металла на поверхности.

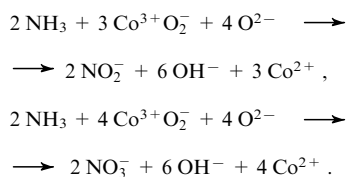
III. Окисление аммиака

Окисление аммиака до NO и H_2O происходит на платиновых металлах при высоких температурах ($800-1000^\circ C$), когда реакция в значительной степени протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. Спектральные исследования проводили при более низких температурах. В качестве продуктов реакции в этих условиях образуются как азот, так и оксиды азота N_2O и NO . На массивной платине окисление аммиака было изучено методом эмиссионной ИК-спектроскопии,³⁴ что позволило обнаружить образование частиц NH_2 . На поверхности серебра наблюдался комплекс $Ag(NH_3)_x(NO)_y$, на поверхности железа — $NO_{\text{адс}}$. На катализаторах, характеризующихся большей величиной энергии активации NH_3 , образуются комплексы, отвечающие начальным стадиям реакции (в случае Pt это частица NH_2). Если же катализатор характеризуется пониженной энергией активации, то на его поверхности адсорбируются частицы, участвующие в последующих стадиях, более близких к тем, которые завершают реакцию (в случае Fe это адсорбированная молекула NO). Методами EELS и термодесорбции при окислении аммиака на $Pt(111)$ было обнаружено образование частицы HNO , которая, по-видимому, разлагается на OH и $N_{\text{адс}}$.³⁵

После проведения на оксидном катализаторе $MgO-CoO$ реакции $NH_3 + O_2$ в ИК-спектрах при комнатной температуре были найдены полосы, отвечающие группам NO_2^- и NO_3^- .³⁶ Предложен следующий механизм образования этих групп:



Возможны также реакции



Не исключено и образование NO^- , но полосы NO^- в ИК-спектре накладываются на полосы NO_2^- и NO_3^- .

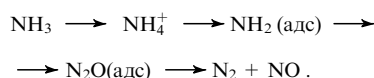
ИК-спектральное исследование взаимодействия NH_3 с O_2 на MgO ³⁷ позволило обнаружить на поверхности комплекс NH_2^- . Описаны комплексы $Si-NH_2$ и $Fe-NH_2$, образующиеся при окислении аммиака на Fe_2O_3/SiO_2 .³⁸ В реакции окисления NH_3 под действием NO на цеолите NaY наблюдается комплекс сложного состава $Ag(NH_3)_x(NO)_y$, который разлагается на N_2 и H_2O .³⁹ В работах⁴⁰⁻⁴² доказывалось, что промежуточным соединением в реакции окисления аммиака оксидами азота на V_2O_5 -катализаторах является поверхностный ион аммония. Отметим, что информация о поверхностных соединениях в перечисленных выше работах получена в условиях, далеких от условий реальной каталитической реакции. В связи с этим остается открытым вопрос о том, имеют ли перечисленные комплексы какое-либо отношение к реакции или нет. Исключение составляют рабо-ты⁴³⁻⁴⁵, в кото-

Таблица 2. Промежуточные соединения в реакции окисления аммиака

Катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Pt	NH_2	C	34
Ag	$Ag(NH_3)_x(NO)_y$	C	34
Fe	$NO_{\text{адс}}$	C	34
Pt(111)	HNO	H	35
$CoO-MgO$	NO_2^-, NO_3^-	H	36
MoO_3	NH_4^+	B	43
ZnO	$N_2O(\text{адс})$	B	44
Fe_2O_3	$OH, NH_3(\text{адс}), NH_4^+, NH_2$	C	45
Fe_2O_3/SiO_2	$FeNH_2$	H	38
V_2O_5	NH_4^+	H	40-42

рых выводы о роли поверхностных комплексов сделаны на основе одновременных измерений скорости реакции и скорости превращений поверхностных соединений.

В результате обработки MoO_3 смесью $NH_3 + O_2$ при $25-400^\circ C$ на поверхности образуются ионы NH_4^+ .⁴³ Изучение этой каталитической реакции методом отклика позволило количественно показать, что аммиак является промежуточным соединением. В случае ZnO (см.⁴⁴) на поверхности имеется $N_2O(\text{адс})$, а на $\alpha-Fe_2O_3$ (см.⁴⁵) — OH -группа, координационно связанный аммиак, NH_4^+ и NH_2 -группа. Можно построить химически непротиворечивую цепь превращений этих комплексов:



Как и в случае металлов, энергия активации суммарной реакции окисления NH_3 меньше на тех катализаторах, на которых наблюдаются промежуточные вещества, образующиеся в стадиях, близких к конечной стадии реакции.⁴³ Сводка данных о промежуточных соединениях, участвующих в окислении NH_3 , приведена в табл. 2.

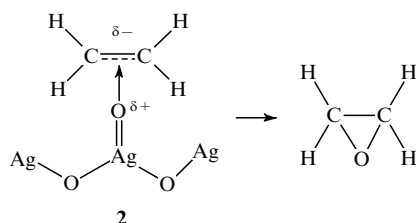
IV. Парциальное окисление олефинов

Окисление углеводородов протекает по двум основным направлениям: до кислородсодержащих соединений (парциальное окисление) и до CO_2 и H_2O (глубокое окисление). Рассмотрим сначала реакцию парциального окисления, в которой основной скелет молекулы не разрушается, а происходит присоединение одного-двух атомов кислорода с образованием кислородсодержащих соединений.

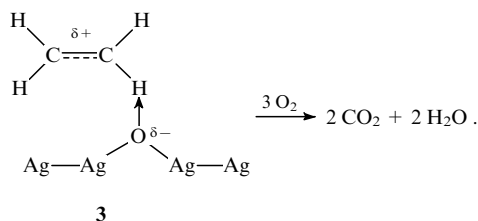
Простейший из олефинов — этилен — при парциальном окислении образует этиленоксид C_2H_4O . Методом фурье-ИК-спектроскопии диффузного отражения в сочетании с кинетическими измерениями в переходном режиме в условиях окисления C_2H_4 в C_2H_4O на катализаторе $Ag/\alpha-Al_2O_3$ были обнаружены слабо и прочно связанный ацетальдегид, а также ацетат серебра.⁴⁶ Аналогичное исследование, проведенное на катализаторе $Ag/\gamma-Al_2O_3$ позволило обнаружить на его поверхности адсорбированный этилен,⁴⁷ карбонаты и

Ag—CO, которые являются вероятными предшественниками продуктов глубокого окисления.⁴⁸

Новые возможности исследования промежуточных соединений появились с разработкой реактора ТАР (temporal analysis of products), из которого с помощью специальных устройств можно проводить анализ продукта, непосредственно десорбирующегося с поверхности, избегая таким образом реадсорбции. Тем самым был совершен переход к милли- и даже микросекундному диапазону измерений, т.е. за пределы традиционного интервала характеристических времен катализа $10^{-2} - 10^2$ с (см.⁴⁹). Применение реактора ТАР для изучения механизма окисления этилена на порошкообразном Ag позволило показать,⁵⁰ что в реакциях глубокого и частичного окисления участвуют, по-видимому, одинаковые поверхностные комплексы этилена, но разный кислород. Монооксид углерода образуется быстрее, чем этиленоксид, в основном за счет взаимодействия с более слабо связанным кислородом на поверхности. Этиленоксид образуется с участием как атомарного кислорода поверхности, так и подповерхностного кислорода, который поддерживает промежуточное зарядовое состояние серебра Ag^{n+} (возможно, Ag^{3+}). Авторы работы⁵⁰ подтвердили схему,⁵¹ согласно которой «электрофильный» кислород $O^{\delta+}$ образует комплекс **2**, служащий предшественником этиленоксида,

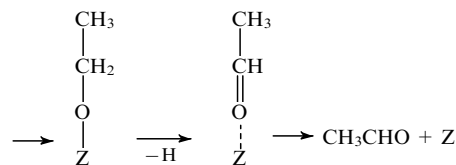
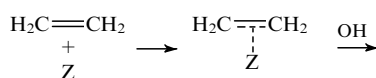


а «нуклеофильный» кислород $O^{\delta-}$ дает комплекс **3**, являющийся промежуточным соединением в реакции глубокого окисления



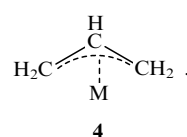
Этот механизм подтверждается, по-видимому, также результатами анализа рамановских спектров, полученных *in situ* при окислении этилена на Ag(111) и Ag(110). В условиях катализа наблюдаются три полосы колебания Ag—O, соответствующие Ag—O_{адс}, подповерхностной группе —Ag—O—Ag— и растворенному кислороду. По мере образования этиленоксида исчезает подповерхностный кислород.

При окислении этилена в ацетальдегид на MoO_3/TiO_2 наблюдались комплекс $\pi-C_2H_4^+$ и адсорбированный ацетальдегид, а также слабый енольный комплекс.⁵² Полагают, что реакция протекает с участием OH-группы поверхности по механизму гидратации-дегидрирования

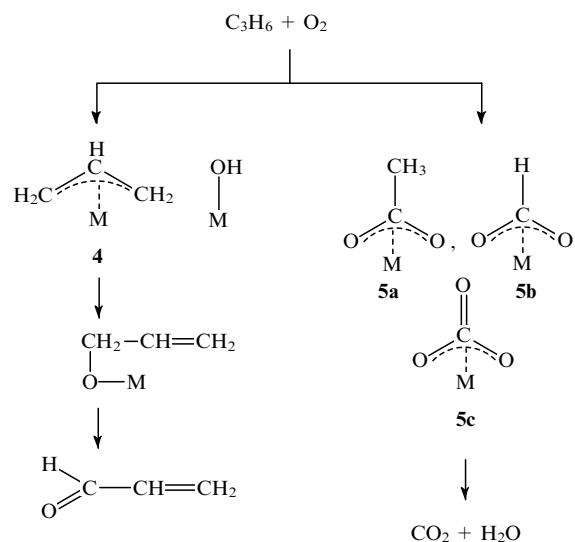


В условиях окисления C_3H_6 на Ag/SiO₂ в ИК-спектрах наблюдались полосы бидентатного карбоната и полимерных образований на поверхности. Анализ фурье-ИК-спектров *in situ* позволил обнаружить также адсорбированный акролеин.⁵³

Окисление пропилена в акролеин на окисдных катализаторах протекает через промежуточное образование π -аллильного комплекса. Многочисленные изотопные исследования показали неразличимость атомов углерода C(1) и C(3) в молекуле пропилена и связанных с ними атомов водорода.⁵⁴ Это указывает на симметричность комплекса



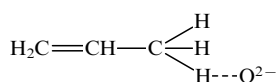
Предшественником π -аллильного комплекса является π -олефиновый комплекс. Центрами адсорбции олефина в виде π -комплексов на оксидах могут быть не только ионы металла, но и поверхностные кислотные центры брэнстедовского типа.⁵⁵ π -Аллильные комплексы **4** были обнаружены спектрально на $Bi_2O_3-MoO_3$,⁵⁵ Cu_2O и молибдатах Ga.⁵⁶ В то же время на катализаторах глубокого окисления чаще образуются карбонато-карбоксилатные комплексы **5a–c**. Это позволило авторам⁵⁶ предложить общую схему окислительных превращений C_3H_6 .



На ZnO акролеин не образуется, а получается диаллил $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$.⁵⁷ Как показали ИК-спектральные исследования, в этом случае π -аллил превращается в σ -аллил $[CH_2=CH-CH_2]^-$, имеющий, вероятно, анионную природу. Последующие превращения приводят к димеру C_6H_{10} . На Bi—Mo-окисдных катализаторах окисления пропилена в условиях реакции наблюдался π -аллильный комплекс.⁵⁸ С помощью ИК-спектроскопии *in situ* были измерены кинетические параметры процессов его образования и расходования. При увеличении активности катализатора (за счет увеличения содержания в нем молибдена) энергия активации расходования π -аллила уменьшается.

Заметим, что число реально зафиксированных случаев присутствия на поверхности π -аллильных комплексов невелико, и контакты, на которых они наблюдались, не являются хорошими катализаторами окисления пропилена в акролеин. По-видимому, образование π -аллильного комплекса (первоначальный разрыв связи C—H) является лимитирующей стадией реакции, а затем π -аллил быстро подвергается дальнейшим превращениям. Хороших спектроскопических исследований этого процесса нет. При окислении C_3H_6 в акролеин на $USb_{4.6}O_{13.2}$ в ИК-спектрах были обнаружены полосы адсорбированного акролеина.⁵⁹ На основании изотопных данных был сделан вывод об участии в реакции π -аллильного комплекса.

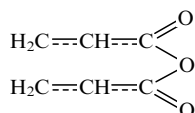
Слабо связанные адсорбированные формы пропилена, обнаруженные на катализаторах $Ti-Sb-O$ ⁶⁰ и $Fe-Sb-O$,⁶¹



6

могут быть предшественниками акролеина. Для этого, по мнению авторов,^{60, 61} не обязательно активировать двойную связь. Акролеин может образоваться непосредственно после разрыва координированной с O^{2-} связи C—H в комплексе 6 (см. также работу⁶²). Участие слабо связанных форм адсорбированного пропилена в его окислении до акролеина на $Bi_2O_3-MoO_3$, по-видимому, вытекает из экспериментов с использованием реактора ТАР.⁶³ Обнаружено также существование двух форм поверхностного кислорода: одна из них участвует в парциальном окислении, а другая не участвует, но легко обменивается с кислородом из газовой фазы.

Изучение парциального окисления пропилена и изобутилена в акролеин на промышленном $Co(Mg)-Mo-Bi-Fe$ -оксидном катализаторе методом фурье-ИК-спектроскопии показало, что в условиях реакции 1% поверхности занимает соединение 7 типа акрилового ангидрида,

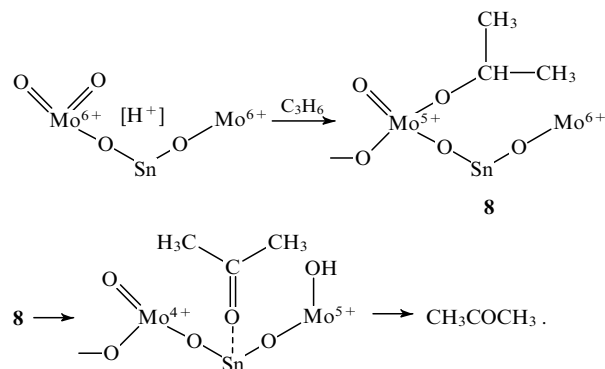


7

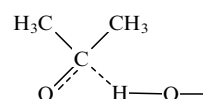
которое превращается в неопределенный альдегид при взаимодействии с протондонорным реагентом (т.е. с другой молекулой олефина, например, с C_3H_6 , $i-C_4H_8$).^{64, 65} Таким образом реализуется механизм ассоциативного замещения.

Первые стадии окислительного аммонолиза пропилена с образованием акрилонитрила $CH_2=CHCN$, по-видимому, протекают также, как при окислении пропилена в акролеин, через π -олефиновый и π -аллильный комплексы.⁶⁶ Оказалось, однако, что скорость окислительного аммонолиза всегда выше скорости окисления олефинов в неопределенные альдегиды. Очевидно, аммиак образует промежуточные формы, перехватывающие, например, водород от олефинов. В ИК-спектрах, полученных после проведения на $Co-Mo-Bi-Fe$ -оксидном катализаторе окислительного аммонолиза пропилена, были обнаружены полосы NH_4^+ и координационно связанного аммиака.⁶⁷

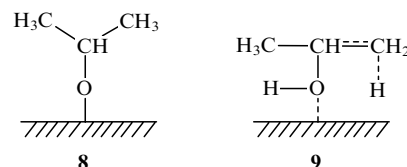
На V- и Mo-содержащих оксидных катализаторах пропилен может подвергаться парциальному окислению не в акролеин, а в ацетон. При изучении этой реакции с помощью ИК-спектров были обнаружены поверхностные изопропилаты 8.^{68–71} Согласно данным⁶⁸, окислительные превращения олефинов на $Sn-Mo-O$ -катализаторе протекают по схеме



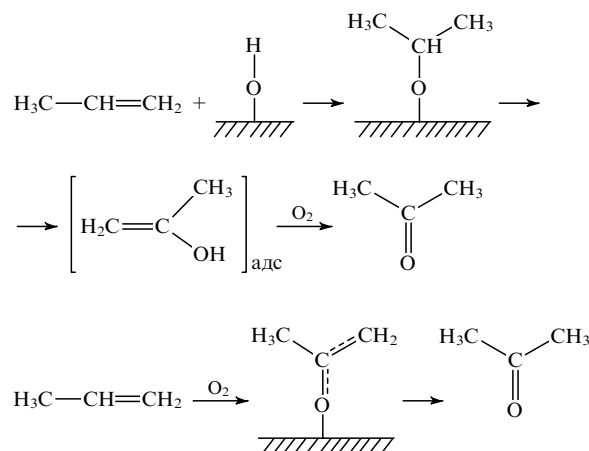
Здесь лимитирующей стадией является дегидрирование поверхностных изопропилатов 8, а промежуточным комплексом — соединение



Однако достоверность полученных результатов может быть поставлена под сомнение, так как ИК-спектры были сняты не в условиях катализа. ИК-спектроскопическое исследование *in situ* на катализаторах $Sn-Mo-O$ и $Sn-V-O$ позволило обнаружить два поверхностных комплекса⁷¹

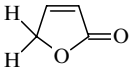


Интенсивность полос комплекса 8 на $Sn-V-O$ растет с увеличением температуры до 120°C, а далее снижается, при этом растет выход ацетона. Отсюда был сделан вывод, что комплекс 8 является промежуточным. На $Sn-Mo-O$ часть ацетона образуется через енольный комплекс 9. Предложен следующий механизм реакции:

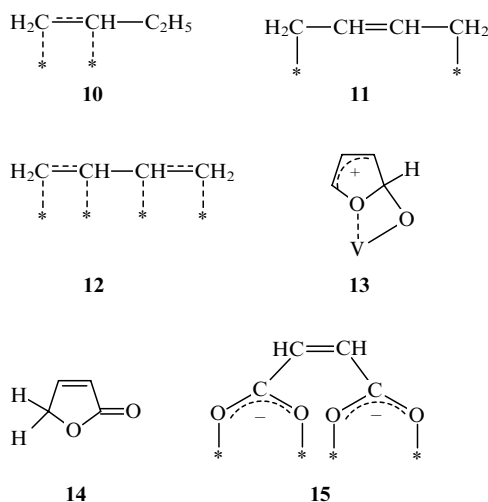


При окислении бутена-1 на $V_2O_5-P_2O_5/Al_2O_3$ при 100–150°C (т.е. ниже температуры стационарной реакции) ИК-спектроскопически были обнаружены адсорбированные 1- C_4H_8 (два π -комплекса), 1,3- C_4H_6 , фуран, малеиновый ангидрид и 2,5-Н-фуранон.⁷² Бутадиен образует комплексы двух типов: π -комплексы 10 и 12 (взаимодействие по связи $C=C$) и

Таблица 3. Промежуточные соединения в парциальном окислении олефинов

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Окисление этилена на Ag/Al ₂ O ₃	CH ₃ CHO(адс)	Н	46
Окисление этилена на Ag/γ-Al ₂ O ₃	C ₂ H ₄ (адс)	Н	47
Окисление этилена на Ag	$\begin{array}{c} \text{O}^{\delta+} \\ \parallel \\ \text{Ag}-\text{O}-\text{Ag}-\text{O}-\text{Ag} \end{array}$	С	50–52
Окисление этилена в ацетальдегид на MoO ₃ /TiO ₂	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Z} \end{array}, \text{CH}_3\text{CHO(адс)},$ $\text{H}_3\text{CCCHO}-\text{Z}$	С	52
Окисление пропилена в акролеин на Ag/SiO ₂	H ₂ C=CHCHO(адс)	С	53
Окисление пропилена в акролеин на Bi ₂ O ₃ –MoO ₃ , Cu ₂ O и молибдатах Ga	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{M} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{M} \end{array}$	Н	55, 56
Окисление пропилена в диаллил на ZnO и Bi ₂ O ₃	H ₂ C=CH–CH ₂ –O–M	С	57, 58
Окисление пропилена в акролеин на Ti–Sb–O, Fe–Sb–O	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}\cdots\text{O}^{2-} \end{array}$	Н	60, 61, 63
Окисление пропилена в акролеин на Co–Mo–Bi–Fe–O	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}=\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}=\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	С	64, 65
Окислительный аммонолиз пропилена на Co–Mo–Bi–Fe–O	H ₂ C=CH=CH ₂ , NH ₄ ⁺ , NH ₃ –M	Н	66, 67
Окисление пропилена в ацетон на Sn–Mo–O	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{M} \end{array}$	Н	68–70
	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}-\text{O} \quad \text{H} \end{array}$	С	71
Парциальное окисление бутена-1 на V ₂ O ₅ –P ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃		Н	72
Окислительное дегидрирование бутенов на MgFe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ , CuFe ₂ O ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{M} \end{array}$	Н	74

σ -комплекс **11** (1,4-присоединение). Фуран адсорбируется по атому C(2) (комплекс **13**), а 2,5-Н-фуранон образует комплекс **14**. Малениновый ангидрид химически адсорбируется в виде прочного комплекса **15**, но обнаружен и физически адсорбированный малениновый ангидрид.



Звездочкой обозначены атомы поверхности.

Из наблюдавшихся комплексов только комплекс 2,5-Н-фуранона (**14**) реакционноспособен в условиях катализа.⁷² При окислительном дегидрировании бутенов на ферритах MgFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 в ИК-спектрах наблюдались полосы π -аллила и адсорбированного бутадиена.⁷³ Разрыв связи C—H и образование π -аллила, вероятно, являются лимитирующей стадией. Образующиеся при адсорбции форматы, карбоксилаты и карбонаты являются промежуточными продуктами реакции глубокого окисления.

Окисление C_3H_6 и $1\text{-C}_4\text{H}_8$ на $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ было изучено в реакторе ТАР.⁷⁴ Реакция протекает по окислительно-восстановительному механизму. Вопреки распространенному мнению, в условиях реакции не происходит быстрого обмена кислорода катализатора с $^{18}\text{O}_2$ из газовой фазы. Таким образом, нет и быстрой обратимой хемосорбции O_2 с образованием O , O^- или O_2^- . Авторы⁷⁴ считают, что на поверхности имеется два типа центров — М и М' (разные кислородные вакансии). Центры М могут быть реокислены кислородом и сами способны реокислять центры М'. Центры М' создаются в результате восстановления и не могут быть прямо реокислены кислородом. При окислении C_3H_6 и $i\text{-C}_4\text{H}_8$ различия в типе центров не проявлялись. По-видимому, полученные данные можно объяснить в рамках предложенной нами двух- или трехфазной модели катализатора,⁷⁵ согласно которой активация олефинов происходит на одних центрах, активация кислорода — на других, а диффузия кислорода протекает, возможно, с участием третьей фазы.

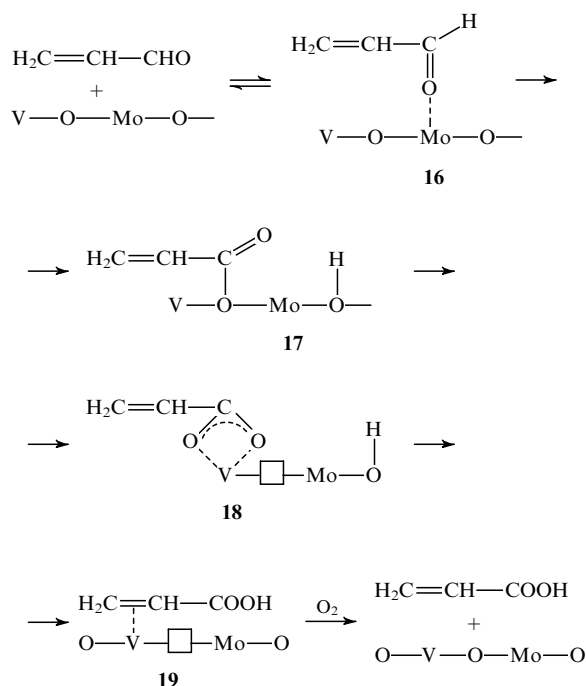
Кислородные промежуточные формы, образующиеся при окислении C_3H_6 на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, были изучены методом ЭПР.⁷⁶ Продукты взаимодействия C_3H_6 с O_2^- и продукты окисления C_3H_6 в стационарном режиме одинаковы, однако концентрация O_2^- в условиях реакции на два порядка ниже, чем это необходимо для достижения стационарной скорости.

В табл. 3 содержится сводка данных о промежуточных соединениях, участвующих в парциальном окислении олефинов.

В заключение отметим, что имеется множество работ по механизму парциального окисления олефинов, обнаружено много поверхностных форм, однако работ, в которых были бы проведены все необходимые спектральные и кинетические исследования, почти нет, и существование большей части промежуточных соединений весьма гипотетично.

V. Окисление альдегидов в непредельные кислоты

При дальнейшем окислении непредельных альдегидов, полученных из олефинов, могут образоваться непредельные кислоты. Реакция протекает на V—Mo-окисных катализаторах, в том числе на V—Mo—O-гетерополисоединениях и гетерополикислотах. Окисление акролеина в акриловую кислоту было изучено с помощью ИК-спектроскопии *in situ* на $\text{VMo}_3\text{O}_{11}$ ⁷⁷ и V—Mo—O/SiO₂.⁷⁸ Обнаружен ряд комплексов, содержащих связи C=C (комплекс **16**), а также COO^- (комплексы **17** и **18**) и C=O (молекулярная адсорбция $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, комплекс **19**). Измерены константы скорости превращения этих комплексов. Предложен следующий механизм реакции:

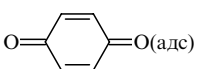
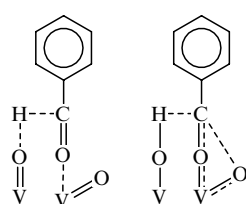


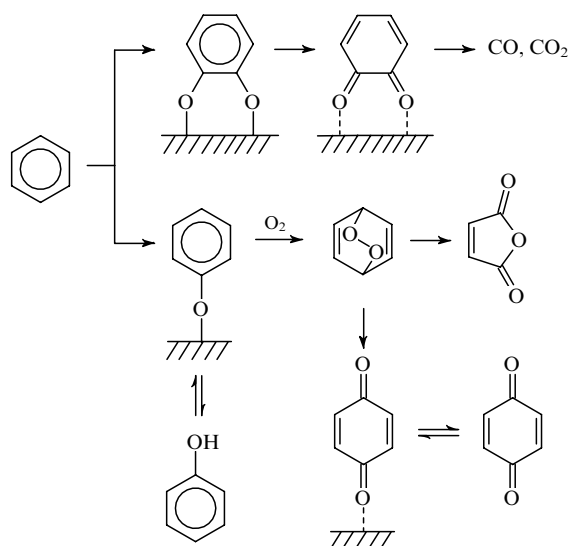
Лимитирующей стадией является превращение комплекса **17** (который реально не наблюдался) в комплекс **18**. Катализатор должен содержать ионы Mo^{6+} (или W^{6+}) для σ -связывания акролеина и ионы V^{4+} (Mo^{4+} и Ti^{3+}) слабоосновного или амфотерного типа для образования солеподобных акрилатов. Не сообщается, однако, соответствует ли кинетика уменьшения интенсивности ИК-линий кинетическим кривым накопления акриловой кислоты. Степень доказанности наблюдавшихся промежуточных комплексов следует признать высокой (В).

VI. Парциальное окисление ароматических углеводородов

Ароматические углеводороды подвергаются парциальному окислению на тех же катализаторах, что и олефины. На катализаторе $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ методом фурие-ИК-спектроскопии изучены поверхностные соединения, образующиеся в результате взаимодействия бензола с кислородом при 280°C.⁷⁹ На поверхности найдены адсорбированные хинон, фенол, малениновый ангидрид и карбоксилаты. Предложен следующий механизм превращений:

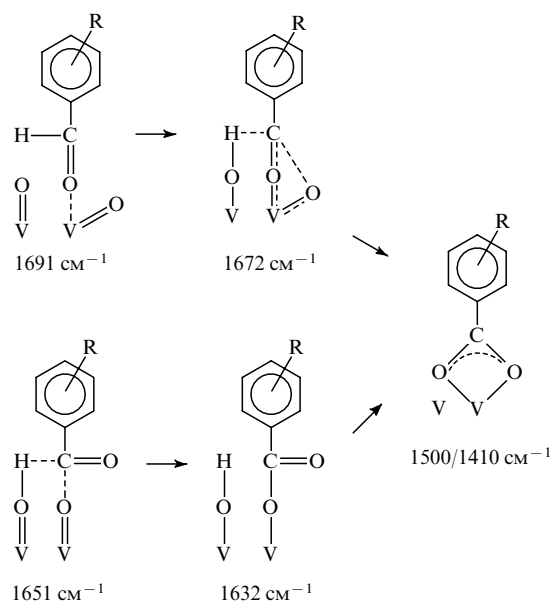
Таблица 4. Промежуточные соединения в реакциях частичного окисления ароматических соединений

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Окисление бензола в кислородсодержащие соединения на $V_2O_5-TiO_2$	$M-OC_6H_5$, $M-OC_6H_4OH$, 	H	79
Окисление толуола в толуиловый альдегид и <i>o</i> -ксилола в бензальдегид на $V_2O_5-TiO_2$	$C_6H_5CH_2-V$, $C_6H_4(CH_3)CH_2-V$ 	H C	80 81
Окислительный аммонолиз толуола на $V-Sb-Bi-O/Al_2O_3$	NH_4^+ , NH_3-M , NH_2 , $\pi-C_6H_5CH_3$, $C_6H_5-CH=NH$	H	82
Окисление бензола в фенол с помощью N_2O на $Fe-ZSM-5$	$O(адс)$, $C_6H_5OH(адс)$	C	83

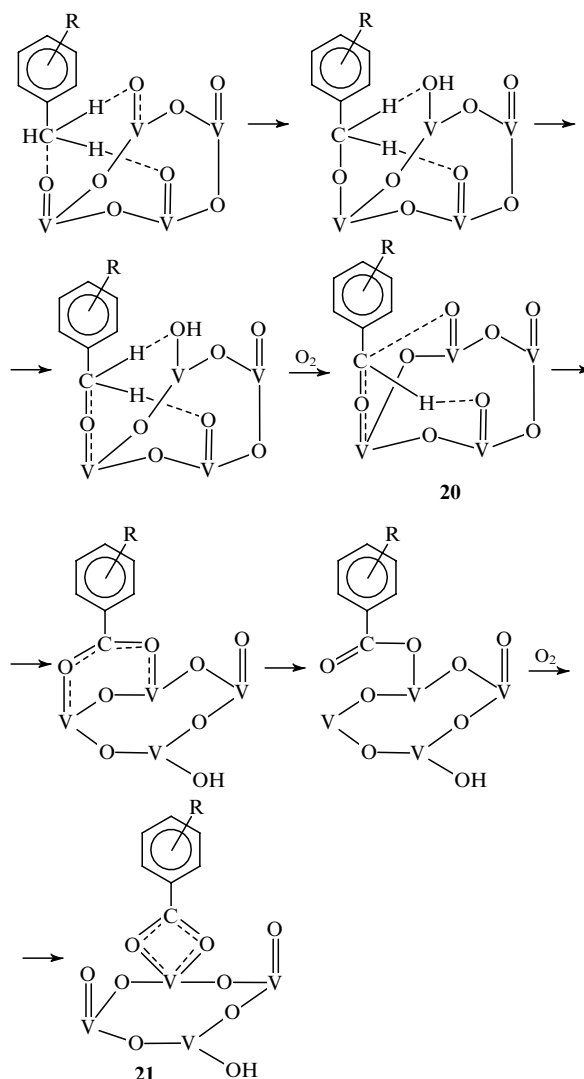


При комнатной температуре после проведения реакций частичного окисления толуола и *o*-ксилола на V_2O_5/TiO_2 были сняты ИК-спектры образовавшихся поверхностных соединений.⁸⁰ Обнаружение комплексов $C_6H_5-CH_2-V$ и $C_6H_4(CH_3)CH_2-V$ привело авторов к заключению, что первой стадией реакции является разрыв связи C–H в метильной группе. Ароматическое кольцо в этих комплексах располагается параллельно поверхности.

Фурье-ИК-спектры *in situ* были получены во время селективного окисления толуола в бензальдегид и *o*-ксилола в α -толуиловый альдегид на V_2O_5/TiO_2 .⁸¹ На поверхности были обнаружены комплексы альдегидов, карбоксилатов и бензоатов.



Предложен следующий механизм окислительных превращений толуола (или ксилола) на поверхности, согласно которому альдегид может образоваться при разложении комплекса **20** без окисления, а кислота — при разложении комплекса **21**.

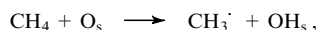


Окислительный аммонолиз толуола на $V-Sb-Bi-O/Al_2O_3$ был изучен методами термодесорбции и ИК-спектроскопии.⁸² Были обнаружены ионы NH_4^+ и аммиак, координационно связанный с кислотными центрами Льюиса. При нагревании до 200–300°C присутствует также NH_2 . Адсорбция толуола приводит к появлению π -комплексов и бензоатных структур, а в реакции с NH_3 найдены также бензамидные и бензимидные структуры. Концентрация бензоатов, в отличие от концентрации бензиминов, не коррелирует с выходом продуктов реакции — нитрилов. Адсорбированный аммиак отравляет центры глубокого окисления и таким образом препятствует образованию бензоатов. Был изучен механизм парциального окисления бензола в фенол под действием N_2O на катализаторе $Fe-ZSM-5$.⁸³ В ИК-спектрах диффузного отражения обнаружены полосы адсорбированного фенола. При разложении N_2O образуется активный кислород $O_{адс}$, обладающий очень низкой энергией связи.

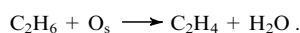
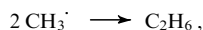
В табл. 4 приведены промежуточные соединения, участвующие в парциальном окислении ароматических соединений.

VII. Парциальное окисление алканов

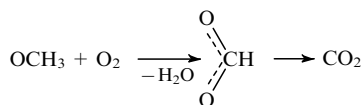
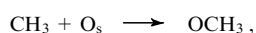
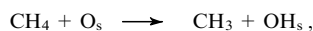
Наиболее подробно в последнее время исследуют окисление метана с образованием C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3OH и CH_2O . Попытка получить спектры поверхностных соединений *in situ* в условиях парциального окисления метана не дала четких результатов.⁸⁴ По-видимому, это связано с тем, что реакция протекает при высокой температуре по гетерогенно-гомогенному механизму и время жизни промежуточных частиц на поверхности очень мало. В условиях окислительной конденсации метана (температура 700–900°C) последний взаимодействует с поверхностным кислородом O_s , образуя метильные радикалы и OH -группы на поверхности.



Метильные радикалы рекомбинируют в газовой фазе, превращаясь в этан и далее в этилен.



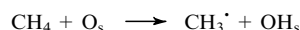
Взаимодействие метана с пленками оксидных катализаторов в условиях адсорбции при 300–500°C и в условиях окисления CH_4 *in situ* было изучено с помощью нового очень чувствительного метода поверхностных электромагнитных волн.^{85,86} В ИК-диапазоне при 900–1100°C обнаружены полосы OH - и OSi_3 -групп. Они, по-видимому, имеют отношение к промежуточным соединениям глубокого окисления метана до CO_2 и H_2O .



В фурье-ИК-спектрах, снятых после проведения окислительной конденсации метана в углеводороды C_2 на MgO , были обнаружены также полосы, приписываемые OSi_3 и карбонатным комплексам.⁸⁷ Эти комплексы участвуют в процессе глубокого окисления на поверхности. Аналогичные процессы наблюдались методом РФЭС при изучении окисле-

ния CH_4 на $NaOH/CaO$ и $NaOH/(BaO, CaO)$.⁸⁸ Было найдено, что метан взаимодействует при 500–750°C с поверхностным карбонатом CO_3^{2-} , образуя промежуточное соединение, которое быстро исчезает при откачке метана. Возможными промежуточными комплексами являются группы CH_3O и $C=O$, которые далее окисляются до CO_2 .

Исследование механизма окислительной конденсации с помощью реактора ТАР⁸⁹ и изотопными методами⁹⁰ показало, что метан, участвующий в реакции, практически не адсорбируется на поверхности MgO и BaO/MgO . Он реагирует, по-видимому, по ударному механизму

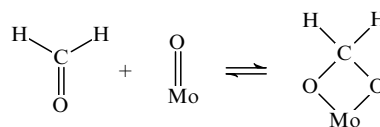


и инициирует дальнейшие окислительные процессы в газовой фазе.⁸⁴ В то же время в изотопном обмене $CH_4 + CD_4$ участвует гетеролитически адсорбированный метан.⁹⁰ Он образует комплексы типа $CH_3^+Mn^{n+}O_2^-H^+$ на основных центрах, которые отличаются от центров O^- , гомолитически разрывающих молекулу CH_4 .

Поверхностные кислородные формы, образующиеся в условиях окислительной конденсации метана на BaO/MgO , были изучены методом Раман-спектроскопии *in situ*.^{91,92} Обнаруженные пероксидные группировки O_2^{2-} (844 cm^{-1}) стабильны в присутствии O_2 и при 740°C реагируют с CH_4 в течение нескольких минут. С помощью реактора ТАР было показано, что время жизни адсорбированного кислорода, реагирующего с метаном на BaO/MgO , составляет более 20 с. Вероятно, это и есть пероксидные группировки. В то же время в окислительной конденсации метана на MgO участвует более долго живущий кислород поверхности O_s .

Окисление метана до формальдегида наиболее селективно протекает на катализаторах, содержащих оксиды молибдена, ванадия, кремния. Изучение парциального окисления метана в формальдегид на монокристаллах MoO_3 методом лазер-рамановской спектроскопии *in situ* привело авторов⁹³ к выводу, что промежуточными кислородными соединениями в этой реакции являются группы $Mo=O$ на боковой грани (100) MoO_3 , тогда как группы $Mo-O-Mo$ участвуют в глубоком окислении. На поверхности катализатора $Mo-Si-O$ образуется дисперсная гетерополиксилота.⁹⁴ Согласно РФЭС и рамановской спектроскопии в условиях катализа образуются также группы $Mo=O$.

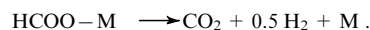
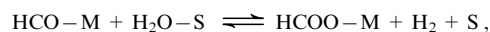
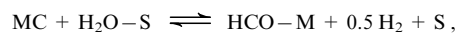
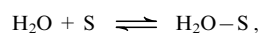
Изучение изотопного обмена O_2 в условиях окисления метана в формальдегид на MoO_3/SiO_2 показало,⁹⁵ что в обмене участвует не только MoO_3 , но и SiO_2 . Наблюдался также очень быстрый обмен CH_2O с кислородом катализатора, что, по мнению авторов,⁹⁵ доказывает существование равновесия



По данным, полученным в реакторе ТАР,⁹⁶ в окислении CH_4 до CH_2O на V_2O_5/SiO_2 участвует поверхностный кислород, время жизни которого составляет от 5 до 60 с. Углеродсодержащих соединений, имеющих отношение к окислительной конденсации или к окислению метана до формальдегида, в условиях катализа обнаружено не было. Промежуточные соединения, такие как радикалы $\cdot CH_3$ и $CH_3O_2\cdot$, переходящие с поверхности в газовую фазу,^{84,91} здесь не рассматриваются.

Диссоциативные формы углерода на поверхности металлов ($C(адс)$, $CH_x(адс)$), по-видимому, являются промежуточными соединениями в реакциях окисления метана кислородом⁹⁷ или диоксидом углерода⁹⁸ с образованием синтез-газа ($CO + H_2$). Методом ИК-спектроскопии *in situ*

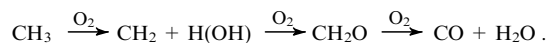
была изучена также паровая конверсия метана на Ni/NaY при 300°C.⁹⁹ После реакции на поверхности найден формиат. Предложен следующий механизм реакции:



Последняя стадия является лимитирующей.

В реакции окисления этана на Pd/Al₂O₃ и Pd/SiO₂ с помощью ИК-спектров, полученных *in situ* при 200–600°C, были обнаружены ацетатные и карбонильные комплексы, являющиеся промежуточными в реакции глубокого окисления.¹⁰⁰ Окислительное дегидрирование этана до этилена, по-видимому, протекает по гетерогенно-гомогенному механизму.¹⁰¹

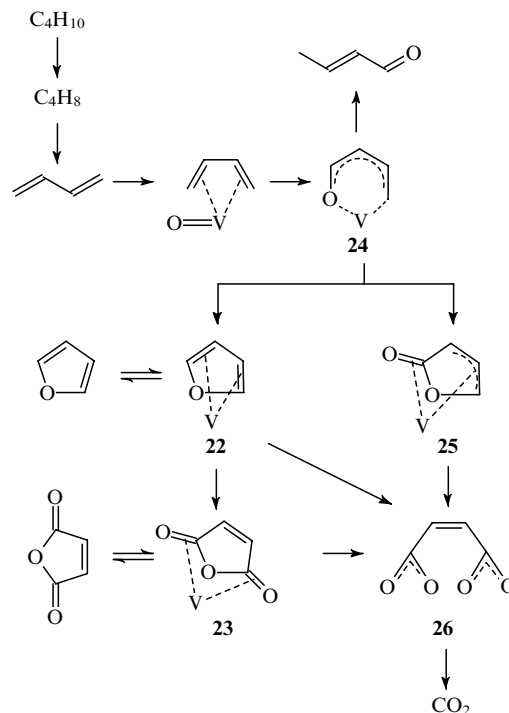
Окисление CH₄, C₂H₆ и C₂H₄ на Co₃O₄ и Pd/TiO₂ было изучено в работе¹⁰². При взаимодействии CH₄ с Co₃O₄ на поверхности образуются OH-группы, карбонаты двух типов и, по-видимому, группы Co–CH₂–Co. В реакции C₂H₄ + O₂ на Pd/TiO₂ обнаружено образование CH₃CHO и ацетата, адсорбированных на носителе TiO₂. Этан сначала дегидрируется в этилен по окислительно-восстановительной реакции, протекающей на ионной паре Pd²⁺ – O₂²⁻, затем C₂H₄ быстро окисляется в CH₃CHO. Последний подвергается декарбонилированию с образованием Pd–CH₃ + CO. Комплекс Pd–CH₃ образуется также при реакции CH₄ с парой Pd²⁺ – O₂²⁻. Далее протекают реакции



Конечным итогом также является глубокое окисление.

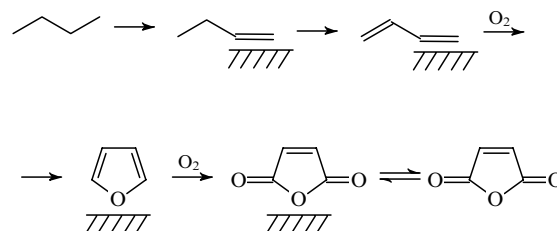
Большое число исследований посвящено парциальному окислению бутана в малеиновый ангидрид и другие кислородсодержащие соединения на V–Ti- и V–P-оксидных катализаторах. Механизм окисления бутана на TiO₂ и V₂O₅–TiO₂ рассмотрен в работах^{103,104}, где получены фурье-ИК-спектры C₄H₆, фурана и малеинового ангидрида на катализаторах в присутствии и в отсутствие O₂. Предлагается следующая последовательность превращений на V₂O₅–TiO₂ (схема 1). При комнатной температуре образуется комплекс **22** (адсорбированный фуран). С ростом температуры в ИК-спектрах появляется сильная полоса, отвечающая комплексу **24**. При 200°C ее интенсивность уменьшается и появляется полоса поглощения, соответствующая комплексу **26**. В результате взаимодействия с кислородом интенсивность полосы, приписываемой комплексу **24**, вновь возрастает. Полоса поглощения, характеризующая комплекс **24**, исчезает при 250–300°C и появляются полосы поглощения, отвечающие комплексам **23** и **25**. Малеиновый ангидрид образуется только в присутствии кислорода. В отсутствие O₂ получают малеаты **26**. Очевидно, они разлагаются при ассоциативном взаимодействии с O₂. На TiO₂ обратимо образуется только π-комплекс C₄H₈ (или C₄H₆) с Ti³⁺. На V–P–O-катализаторе малеиновый ангидрид образуется даже в отсутствие O₂, а малеаты не обнаружены. По-видимому, подвижность кислорода в объеме катализатора в этом случае выше. Возможно также, что в образовании малеатов участвуют мостиковые формы V–O–Ti, более нуклеофильные, чем V–O–P. Это приводит к неселективному катализу.

Схема 1

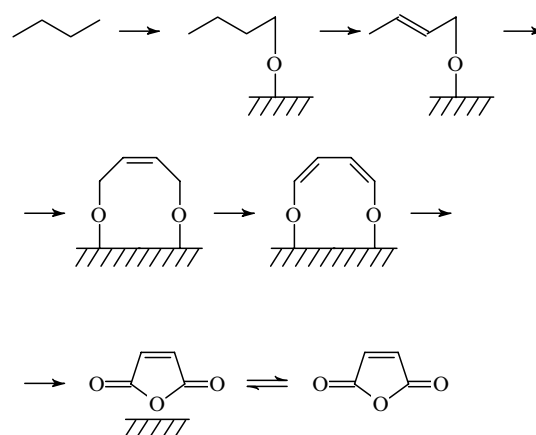


Рассмотрены два возможных маршрута превращения бутана в малеиновый ангидрид на ванадилфосфатном катализаторе:¹⁰⁵

а) олефиновый



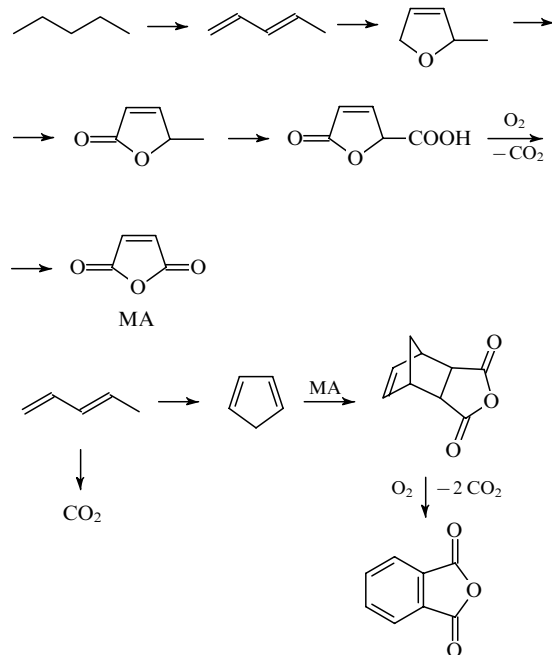
б) алкоксидный



Олефиновый маршрут (а) авторы¹⁰⁵ называют равновесным, потому что каждое из постулируемых промежуточных веществ связано адсорбционным равновесием с газовой фазой. Алкоксидный путь (б) является неравновесным: все промежуточные вещества (кроме последнего) здесь остаются

на поверхности. и в газовую фазу десорбируется только малеиновый ангидрид. Однако образование указанных выше поверхностных соединений не было подтверждено спектрально и об их строении судили лишь на основании косвенных данных, полученных методами ЯМР ^{31}P и ЭПР.

Различие механизмов частичного окисления бутана и бутилена (см. раздел IV) также приводит к выводу о том, что алкоксидный маршрут предпочтительнее олефинового. Полагают,¹⁰⁶ что для окисления C_4H_{10} на $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ характерна сильная адсорбция промежуточных веществ, которая ограничивает десорбцию веществ в газовую фазу и поверхностную подвижность. При этом число свободных центров также ограничено, что обеспечивает геометрическую изоляцию активных промежуточных веществ и не позволяет довести окисление до образования CO и CO_2 . На $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ механизм окисления бутана и пентана в малеиновый ангидрид был изучен с помощью фурье-ИК-спектроскопии *in situ* и с помощью реактора ТАР.^{106–108} При напуске смеси $\text{C}_3\text{H}_{12} + \text{O}_2$ на катализатор в ИК-спектрах появляется большое число полос, отнесение которых не является достаточно полным.¹⁰⁶ В ИК-спектрах прогретого в вакууме при 400°C образца после адсорбции C_3H_{12} наблюдаются полосы поглощения слабо адсорбированных олефинов, а после адсорбции смеси $\text{C}_3\text{H}_{12} + \text{O}_2$ полосы поглощения адсорбированного ангидрида. Со временем интенсивность полосы поглощения ангидрида растет, появляются также полосы, отвечающие более окисленным веществам. С помощью реактора ТАР было показано, что при 427°C пентан превращается в фуран (время превращения 0.2 с), а тот, в свою очередь, в малеиновый ангидрид (0.3 с) и фталевый ангидрид (0.5 с). На основании этого предложена следующая схема превращений:

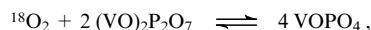


Было обнаружено образование метилмалеинового ангидрида в начальных стадиях реакции, что подтверждает приведенную схему. Все приведенные на схеме вещества находятся на поверхности в адсорбированном состоянии. Далее происходит конкуренция между процессами внедрения атомарного кислорода, что приводит к образованию малеинового ангидрида, и отщепления атома Н с образованием фталевого ангидрида. Для получения фталевого ангидрида необходимо также наличие на поверхности другой адсорбированной молекулы ненасыщенного углеводорода C_5 . Применение реактора ТАР для исследования механизма окисления бутана на $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (см.¹⁰⁸) показало, что этот катализатор обладает уникальной способностью сохранять

Таблица 5. Промежуточные соединения в реакциях частичного окисления алканов

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Окислительная конденсация метана на BaO/MgO	O_2^{2-}	В	90–92
Окисление метана до CH_2O на MoO_3	$\text{Mo}=\text{O}$	С	93
Окисление метана до CH_2O на $\text{Mo}-\text{Si}-\text{O}$	$\text{Mo}=\text{O}$	Н	94, 95
Окисление метана до $\text{CO} + \text{H}_2$ на Mo	$\text{C}(\text{адс}), \text{H}(\text{адс})$	Н	97
Реакция $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ на $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$, Rh/TiO_2	$\text{C}(\text{адс}), \text{H}(\text{адс}), \text{CH}_x(\text{адс})$	Н	98
Паровая конверсия метана на Ni/NaY	HCOO^-	Н	99
Окисление этана на Pd/TiO_2	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{Ti}$, $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{адс}), \text{C}_2\text{H}_4(\text{адс})$	Н	102
Окисление бутана в малеиновый ангидрид на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	$\pi\text{-C}_4\text{H}_8, \pi\text{-C}_4\text{H}_6$, 	С	103, 104
Окисление пентана в малеиновый ангидрид на $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_9$,	В	106–108

адсорбированный кислород и эффективно передавать его к углеводороду. Происходит превращение $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ в аморфный VOPO_4



когда в одном акте передается четыре атома кислорода.

В табл. 5 приведены данные о промежуточных соединениях, участвующих в частичном окислении алканов.

Окислительные реакции алканов можно разделить на две группы: высокотемпературные ($500-600^\circ\text{C}$, паровая конверсия метана и других алканов, окисление алканов в синтез-газ, возможно, глубокое окисление), которые протекают по механизму полной диссоциации с образованием $\text{H}_{\text{адс}}, \text{O}_{\text{адс}}, \text{C}_{\text{адс}}$, и низкотемпературные (окислительное дегидрирование и образование кислородсодержащих соединений), в которых участвуют разнообразные сложные поверхностные комплексы. Из всех процессов частичного окисления наиболее детально изучено окисление бутана в малеиновый ангидрид.

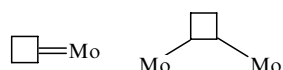
Образование промежуточных комплексов в этой стадии установлено с довольно высокой степенью достоверности.

VIII. Окисление спиртов

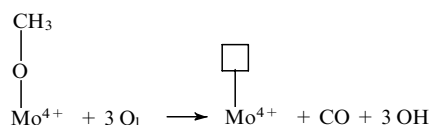
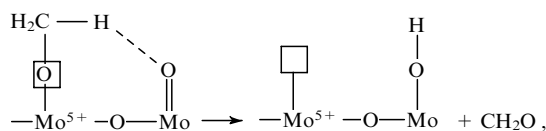
Изучен механизм окисления спиртов на ряде оксидов: MoO_3 ,^{109,110} Cr_2O_3 ,^{111,112} TiO_2 ,¹¹² ZnO .¹¹³ На поверхности присутствовали алкоксиды, формиаты и другие формы, близкие к комплексам, наблюдавшимся при дегидрировании спиртов (см. обзор¹).

Окисление метанола на MoO_3 при 170–440°C изучали методами фурье-ИК-спектроскопии *in situ* и в переходном режиме.^{109,110} По этим данным CH_3OH адсорбируется на вакансиях двух типов:

Продукты CH_2O и CO образуются на вакансиях первого типа

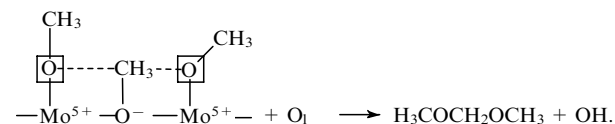
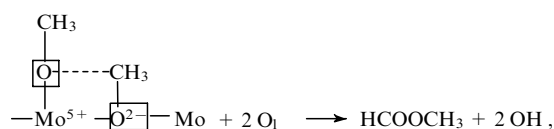
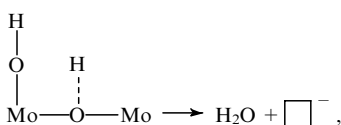
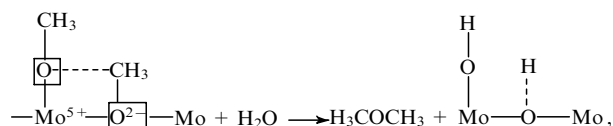


На вакансиях второго типа идут реакции



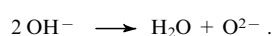
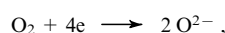
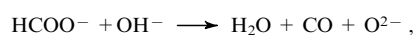
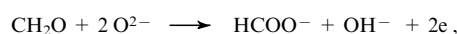
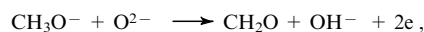
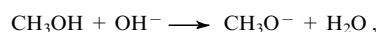
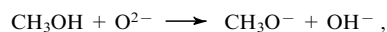
O_1 — кислород решетки.

В стационарном состоянии поверхность MoO_3 слегка

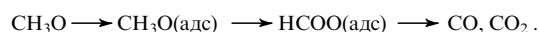


восстановлена, и лимитирующей стадией является реокисление, т.е. заполнение вакансий кислородом.

На Cr_2O_3 реакцию изучали методом фурье-ИК-спектроскопии *in situ*; одновременно масс-спектрометрическим методом контролировали кинетику образования продуктов H_2O , CO_2 и CH_2O .¹¹² Однако количество адсорбированных веществ не сопоставляли с содержанием продуктов в газовой фазе. Механизм реакции имеет вид:



Таким образом на Cr_2O_3 окисление метанола протекает через последовательность превращений¹¹¹



После окисления *втор*-бутанола и *трет*-бутанола на ZnO при 80–150°C ИК-спектроскопически были обнаружены формиаты и карбоксилаты.¹¹³ Такие же полосы появлялись в ИК-спектрах после окисления бутан-2-она. Отсюда следует, что первой стадией реакции является превращение бутан-2-ола в бутан-2-он. Далее идут реакции

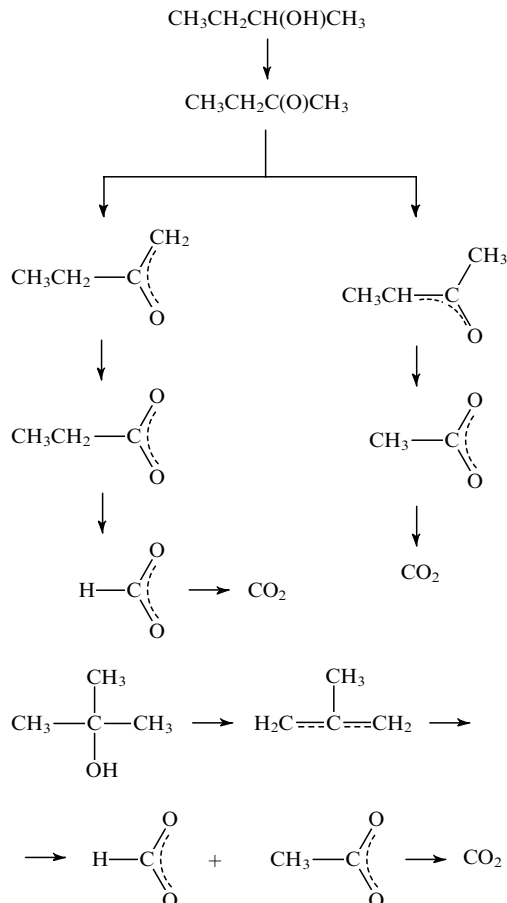
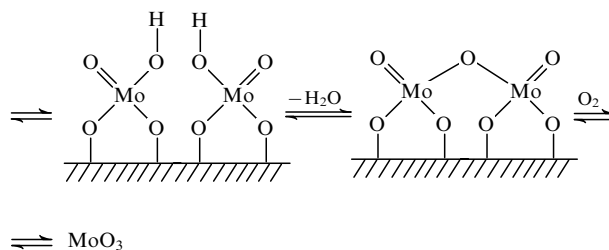
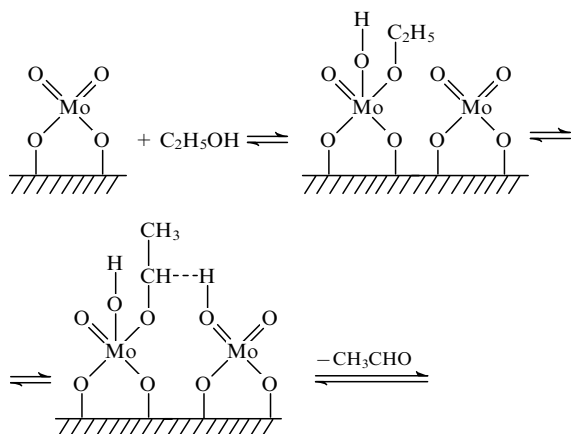


Таблица 6. Промежуточные соединения в реакциях окисления спиртов

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Окисление метанола на MoO_3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Mo}^{5+}, \quad \text{Mo}, \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \cdots \text{HCH}_2 \\ \quad \\ \text{Mo}^{5+} \cdots \text{O} \cdots \text{Mo} \end{array}$	В	109, 110
Окисление метанола на Cr_2O_3	$\text{CH}_3\text{O}^-, \text{OH}^-, \text{HCOO}^-$	С	111, 112
Окисление втор-бутанола и трет-бутанола на ZnO	$\text{HCOO}^-, \text{RCOO}^-, \text{R}^{\cdot}$	Н	113
Окисление этанола в ацетальдегид на Mo/SiO_2	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}=\text{O} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{O}=\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}=\text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{O}=\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}=\text{O} \end{array}$	Н	114

Было проведено интересное исследование¹¹⁴ окисления этанола в ацетальдегид на димерных Мо-комплексах, нанесенных на SiO_2 , методом EXAFS *in situ* в сочетании с УФ-вид и ИК-спектроскопией. Спектры EXAFS снимали при 70°C (в некоторых случаях при -195°C). Охлаждение от температуры реакции (150°C) требовало значительного времени (в некоторых случаях 1 ч). На основании полученных данных был предложен окислительно-восстановительный механизм реакции:



В табл. 6 содержится сводка данных о промежуточных соединениях, участвующих в окислении спиртов.

Образование при окислении спиртов алкоксидов и карбоксилатов на поверхности оксидов можно считать доказанным достаточно надежно. Однако их влияние на кинетику реакции окончательно не установлено.

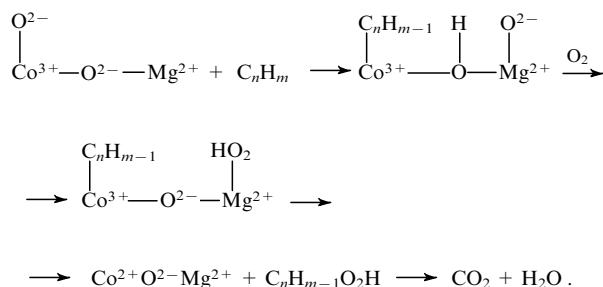
IX. Глубокое окисление органических соединений

Мы уже рассматривали ряд процессов окисления органических соединений, приводящих в конце концов к образованию CO и CO_2 . Чаще всего считают, что глубокое окисление протекает через поверхностные карбоксилаты и карбонаты. Одной из первых работ, где было обнаружено образование карбоксилатных структур типа HCOO^- (в том числе и деструктивно окисленных по связи $\text{C}-\text{C}$) при взаимодействии углеводородов с кислородом поверхности, была работа¹¹⁵. Однако реальных кинетических данных об участии этих форм в катализе не так уж много.

Окисление CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 на CeO_2 при 20–400°C было изучено методами ЭПР и фурье-ИК-спектроскопии *in situ*.¹¹⁶ При 200°C на поверхности образуется HCOO^- , который при 300°C превращается в карбонат. Инициирование глубокого окисления не зависит от давления кислорода, но зависит от предобработки катализатора CeO_2 . Ион O_2^- инертен до 300°C (с углеводородами в этом температурном интервале реагирует, по-видимому, ион O_2^{2-}). В ИК-спектрах, полученных в условиях окисления C_2H_4 и C_3H_6 при 100–300°C на $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$, кроме полос, отвечающих π -аллилу, обнаружены полосы прочно связанных комплексов, ведущих к продуктам глубокого окисления.⁴⁸ На $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Tl}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, по тем же данным, предшественниками продуктов глубокого окисления являются поверхностные карбонаты.

При окислении этана на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения адсорбированных ацетатов и ацетальдегида.¹¹⁷ На Pd/SiO_2 или на чистом Al_2O_3 эти поверхностные соединения не образуются, для этого необходимо наличие и Pd , и Al_2O_3 . Возможно, они образуются на Pd и затем посредством спилловера мигрируют на Al_2O_3 . Этан в этих условиях не адсорбируется.

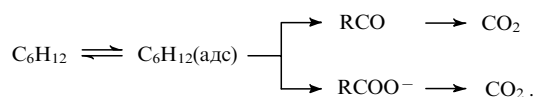
Ацетаты, формиаты и бензоаты наблюдались при окислении C_3H_6 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ на 5% $\text{CoO}-\text{MgO}$.¹¹⁸ Было также обнаружено образование O_2^- . По мнению авторов, реакция может идти по схеме



Гидропероксид $C_nH_{m-1}O_2R$, например, $Al-OOH$, может разлагаться на $CH_3CHO + H_2CO$, после чего происходит окисление в карбоксилаты и далее в CO_2 . Заметим, что подобный механизм окисления C_3H_6 на $CoO-MgO$ был предложен ранее.¹¹⁹ Окисление изобутилена на V_2O_5/TiO_2 изучали методом фурье-ИК-спектроскопии.¹²⁰ При малом содержании V_2O_5 происходит димеризация, а при высоком — глубокое окисление изобутилена. В первом случае на поверхности наблюдаются π -комплексы $i-C_4H_8$, во втором — алкоксиды и карбоксилаты. По мнению авторов,¹²⁰ кислотные центры брэнстедовского типа вместе с кислородом решетки способствуют глубокому окислению.

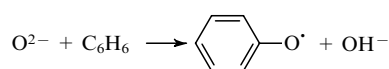
При окислении бутилена на $Mg-Fe-O$ и $Zn-Fe-O$ ¹²¹ прочно адсорбированный σ -комплекс C_4H_8 сохраняется на поверхности до $500^\circ C$, в присутствии же O_2 — лишь до $200^\circ C$, т.е. до появления CO_2 в газовой фазе. Предполагают, что σ -комплекс, взаимодействуя с O_2 , образует форму $HCOO^-$, являющуюся промежуточным соединением в реакции глубокого окисления C_4H_8 до CO_2 . На $MgO-Al_2O_3$, $ZnO-Al_2O_3$ и Al_2O_3 σ -комплекс не окисляется в $HCOO^-$, и эти катализаторы не проявляют активности в процессе глубокого окисления. Фурье-ИК-спектроскопически было исследовано взаимодействие ряда углеводородов (C_3H_6 , C_4H_6 и C_6H_6) с оксидами.¹²² На SiO_2 наблюдались только физически адсорбированные молекулы. На $\gamma-Al_2O_3$ при $300^\circ C$ из C_3H_6 образуются бикарбонаты и ацетаты, на $\gamma-Fe_2O_3$ при комнатной температуре — карбонаты, а при $150^\circ C$ — формиаты и ацетаты (из C_3H_6), карбоксилаты (из C_4H_6) и окисленный продукт (из C_6H_6). На TiO_2 при комнатной температуре было обнаружено образование бикарбонатов, а при $150^\circ C$ — ацетона, альдоля (из C_3H_6) и карбоксилатов (из C_4H_6). Эти вещества могут быть предшественниками продуктов глубокого окисления.

В наших работах^{123–126} была изучена кинетика глубокого окисления циклогексана на цеолитах NaX и KY, одновременно снимались ИК-спектры *in situ*. Реакция протекает по двум маршрутам



Скорость каталитической реакции пропорциональна суммарной концентрации обоих комплексов, однако карбонильные комплексы разлагаются быстрее, чем карбоксилатные (ацетатные и формиатные). Термодесорбционные данные подтверждают, что карбонильные комплексы разлагаются при температуре на $50–100^\circ C$ ниже, чем карбоксилатные, следовательно, маршрут глубокого окисления через карбонильные соединения является основным. При окислении циклогексана на цеолите KY обнаружены автоколебания,^{123, 125} причем синхронно со скоростью реакции колебательно изменяется интенсивность ИК-полос адсорбированных карбонильных соединений. Предполагают, что карбонильная группа связана с пероксидной группой.

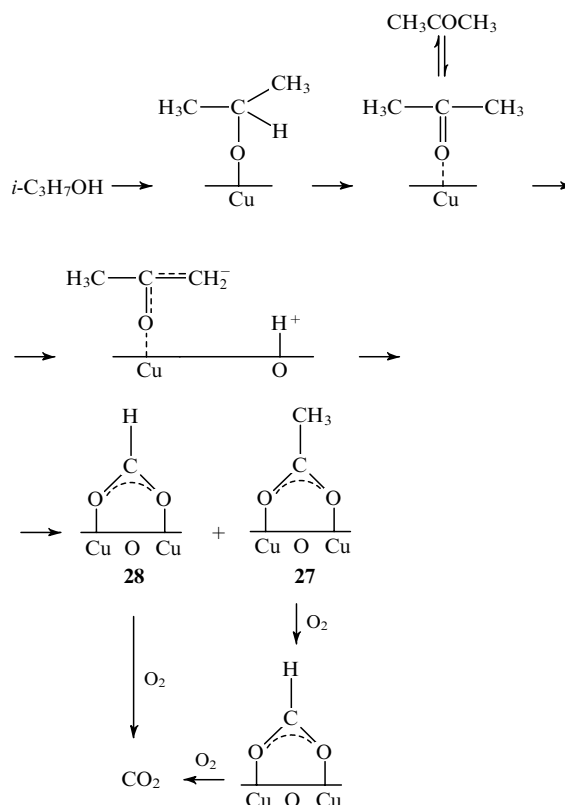
Окисление бензола (а также толуола и *о*-ксилола) изучали на нанесенных ванадий-оксидных катализаторах методом ЭПР.¹²⁷ Взаимодействие



приводит к образованию радикальных продуктов, которые в конце концов окисляются до CO_2 .

Мы уже рассматривали выше механизм окисления спиртов на оксидах. Здесь же остановимся на некоторых работах, специально посвященных механизму глубокого окисления спиртов. При окислении изопропилового спирта на CuO при

$20–80^\circ C$, согласно спектральным данным,¹²⁸ образующиеся изопропилаты взаимодействуют с кислородом из газовой фазы. Кислород решетки взаимодействует подобным образом лишь при $120–150^\circ C$. Образование CO_2 сопровождается исчезновением карбоксилатов. Кинетика исчезновения карбоксилатов в процессе обработки поверхности реакционной смесью $i-C_3H_7OH + O_2$ при $100–200^\circ C$ была изучена с помощью ИК-спектроскопии *in situ*. При этом концентрация изопропилатов уменьшается, а формиатов проходит через максимум

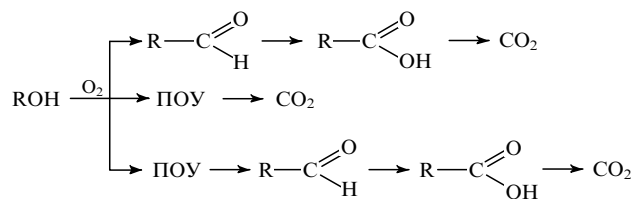


В стационарных условиях концентрация формиатов на поверхности постоянна, а время установления стационарного состояния меньше времени хроматографического анализа. Таким образом, есть два режима глубокого окисления; в низкотемпературном режиме реакция протекает через слабо связанные формы типа **27** и более прочно связанные формы **28**.

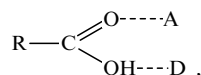
Окисление этанола, *n*-пропанола, изопропанола, *n*-бутанола, изобутанола и *трет*-бутанола на $Sn-Mo-O$ при $125–200^\circ C$ было изучено методом ИК-спектроскопии *in situ*. После удаления спирта из реакционной смеси интенсивность ИК-полос, соответствующих алкоголятам и спиртам, связанным с поверхностью водородной связью, а также альдегидам и кислотам быстро уменьшается до нуля. Остальные полосы еще длительное время сохраняются в ИК-спектре. Эти полосы относятся в основном к продуктам уплотнения, содержащим карбонатные и ангидридные фрагменты. При окислении масляного ангидрида образуются такие же соединения, как и при окислении *n*-бутанола, а окисление кислот не приводит к появлению продуктов окислительного уплотнения (ПОУ). В стационарных условиях (в отличие от начального периода) не наблюдаются полосы поглощения адсорбированных спиртов и алкоголятов. Авторы¹²⁹ предполагают следующую формальную схему превращений:

Таблица 7. Промежуточные соединения в реакциях глубокого окисления органических соединений

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Окисление CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 на CeO_2	HCOO^- , CO_3^{2-} , O_2^{2-}	C	126
Глубокое окисление C_2H_4 , C_3H_6 на Bi_2O_3 – MoO_3	$\pi\text{-C}_2\text{H}_4$, $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	H	48
Глубокое окисление C_2H_4 , C_3H_6 на $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{C}-\overset{*}{\text{CH}_2}$ $\text{H}_3\text{C}-\overset{*}{\text{CH}}-\overset{*}{\text{CH}_2}$	H	48
Окисление этана на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	CH_3COO^- , $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{адс})$	C	117
Окисление C_3H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ на CoO – MgO	CH_3COO^- , HCOO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, O_2^-	H	118
Глубокое окисление $i\text{-C}_4\text{H}_8$ на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	$\text{R}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{O}_2^-$, RCOO^-	C	120
Окисление C_4H_8 на Mg – Fe – O , Zn – Fe – O	$\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5$, HCOO^-	H	121
Окисление C_3H_6 , C_4H_8 , C_6H_6 на оксидах	HCOO^- , CH_3COO^- , RCOO^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-	C	122
Окисление циклогексана на цеолите NaX , KY	RCO , RCOO^- $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}$	B	123–126
Окисление бензола на V/SiO_2 , MgO , ZrO_2	O_2^- , $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}^\bullet$	C	127
Окисление $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ на CuO	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-$, CH_3COO^- , RCOO^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-	C	128
Окисление спиртов на Sn – Mo – O	Продукты окислительного уплотнения	C	129
Окисление HCOOH и CH_3COOH на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{A}$, $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{D}$	H	130
Окисление $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ на Cu_2O	RCOO^- , $\text{RCH}=\text{CHO}^-$, C_xH_y , C_x	H	131



Окисление кислот HCOOH и CH_3COOH на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ также было изучено методом ИК-спектроскопии.¹³⁰ При низкой температуре были обнаружены комплексы



где A — акцептор, D — донор электронов.

Эти комплексы взаимодействуют с O_2 при 200–300°C. Прочно связанные ацетаты и формиаты не реагируют с O_2 . В комплексе HCOOH при взаимодействии с O_2 разрывается связь C–H, а в комплексе CH_3COOH — связь C–C.

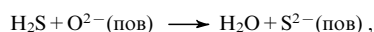
Методы рентгенофазовой спектроскопии и термодесорбции были использованы для изучения глубокого окисления акролеина и пропионового альдегида на поверхности (100) Cu_2O .¹³¹ Продуктами реакции являются CO , CO_2 и H_2O . На поверхности катализатора обнаружены енолятные и карбоксилатные комплексы, однако последние вообще не участвуют в глубоком окислении, а из енолята образуется лишь малая часть продуктов. Основной путь глубокого окисления, по мнению авторов,¹³¹ включает деоксигенирование адсорбата, дегидрирование C_xH_y и последующее сжигание поверхностного углерода кислородом решетки.

Сводка данных о промежуточных соединениях, участвующих в глубоком окислении, приведена в табл. 7.

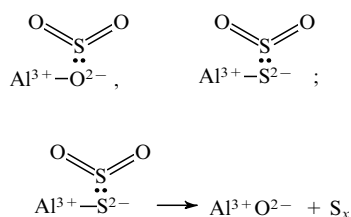
Хотя при глубоком окислении органических соединений чаще всего обнаруживаются поверхностные карбонаты и карбоксилаты, маршрут образования CO_2 через эти комплексы не является основным. При низкой температуре может реализовываться другой маршрут, с участием промежуточных веществ, которые трудно идентифицировать из-за малого времени их жизни. Скорее всего, это радикальные или пероксидные продукты. Глубокое окисление протекает по радикальному, а в ряде случаев по гетерогенно-гомогенному, механизму. При высоких температурах вероятен полный распад органической молекулы и окисление $\text{C}_{\text{адс}}$ до CO_2 , а $\text{H}_{\text{адс}}$ до H_2O .

X. Реакции с участием серы

Реакция Клауса $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$ протекает на ряде оксидных катализаторов. После взаимодействия $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ на Al_2O_3 были сняты ИК- и УФ-спектры поверхностных соединений при 20–400°C.¹³² Группы SH и OH устойчивы до 150°C.

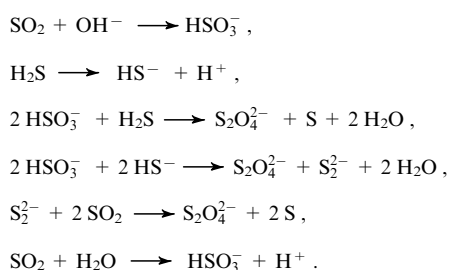


При более высокой температуре образуется форма S^{2-} , которая устойчива до 300–400°C (полосы при 220–260 нм в УФ-спектре). Взаимодействие $\text{Al}^{3+} + \text{S}^{2-}$ и $\text{Al}^{3+} + \text{O}^{2-}$ с SO_2 при 150°C приводит к появлению сульфитно-сульфатных комплексов:



В условиях реакции Клауса на Sn—Mo—O ИК-спектроскопически обнаружена обратимая адсорбция SO₂. Под действием H₂S образуется MoS₂. Если сначала адсорбировать SO₂, а затем H₂S, то происходит снижение интенсивности полос поглощения адсорбированного SO₂ и рост интенсивности полос в области 800–1000 см⁻¹. Это связано с появлением молекул S₂ и возможным реокислением катализатора с образованием связи Mo=O.¹³³ ИК- и УФ-спектры адсорбированных веществ были сняты также после проведения реакции Клауса на цеолите NaX.¹³⁴ Изменения интенсивности наблюдаемых полос приписывают протеканию реакций

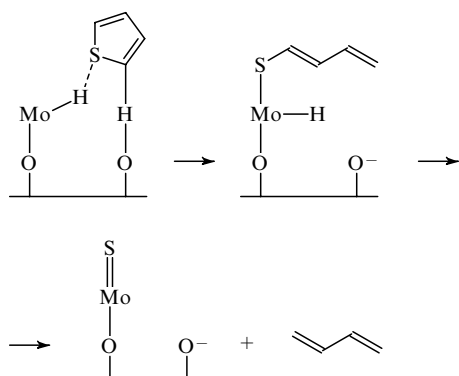
Обнаружены также полимеры типа S₈, являющиеся как



продуктами, так и интермедиатами. Те же продукты наблюдались при замене окислителя SO₂ на кислород.

Гидрирование и гидрообессеривание тиафена на катализаторе 10% MoO₃/Al₂O₃ было изучено методом ИК-спектроскопии.^{135, 136} Обнаружены слабо адсорбированный тиафен (на OH-группах), карбоксилаты и тиокарбоксилаты, являющиеся, возможно, промежуточными соединениями. Тиафен не является промежуточным соединением, и поэтому можно полагать, что разрыв связи C—S предшествует гидрированию

Согласно термодесорбционным данным,^{137, 138} ключе-



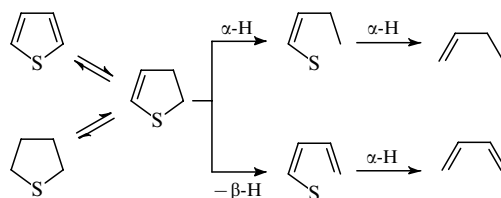
вым промежуточным веществом в реакции гидрирования тиафена на Co—Mo—O/Al₂O₃ является дигидротиафен, который в зависимости от давления водорода и температуры может превращаться в тиафен, тиофан и продукты реакции. Из промежуточного дигидротиафена в результате двухстадийного гидрирования α-углерода с одновременным разрывом связей C—S может образоваться бутен, а в результате β-элиминирования на первой стадии и α-гидрирования на

Таблица 8. Промежуточные соединения в реакциях с участием серы

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Реакция Клауса на Al ₂ O ₃	SH ⁻ , OH ⁻ , H ₂ S(адс) S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , HSO ₃ ⁻ , SSO ₂ ⁻	H	132
Реакция Клауса на Sn—Mo—O	SO ₂ (адс), S ₂ (адс)	H	133
Реакция Клауса на NaX	HSO ₃ ⁻ , HS ⁻ , S ₂ ²⁻ , S ₂ O ₄ ²⁻ , S ₈	C	134
Гидрообессеривание тиафена на MoO ₃ /Al ₂ O ₃		H	135, 136
Гидрообессеривание тиафена на Co—Mo/Al ₂ O ₃		C	137, 138
Реакция CH ₃ OH + H ₂ S	CH ₃ O, CH ₃ S	H	140

второй — бутадиен:

Можно полагать, что реакции гидрирования-дегидриро-



вания протекают на центрах одного типа, а гидрообессеривания — на центрах другого типа. Недостатком рассмотренных работ^{135–138} является неучет вероятного участия в реакциях атомов серы сульфидного катализатора. Было показано,¹³⁹ что в условиях реакции на MoS₂/Al₂O₃ происходит интенсивный обмен серой между H₂S и MoS₂.

Методом ЯМР была изучена реакция метанола с H₂S на Al₂O₃ и WO₃/Al₂O₃.¹⁴⁰ Из анализа спектров ЯМР, снятых после реакции, следует, что на поверхности имеются группы CH₃O и CH₃S. Предполагают, что CH₃SH образуется при взаимодействии поверхностных групп CH₃O и HS, а (CH₃)₂S — при взаимодействии CH₃O с CH₃SH.

В табл. 8 дана сводка данных о промежуточных соединениях в реакциях с участием серы.

XI. Заключение

В представленном и опубликованных ранее^{1, 2} обзорах сделана попытка описать результаты исследований поверхностных комплексов, образующихся при гетерогенном катализе, выполненных за последние 15 лет с использованием современных экспериментальных методов. Авторы пытались охватить возможно большее число работ, хотя в связи с быстрым развитием данной области катализа достичь этого

достаточно сложно. На основании приведенных данных можно сделать некоторые общие выводы.

1. Несмотря на всю субъективность наших оценок степени доказанности участия в реакции того или иного промежуточного соединения, не может быть сомнений, что в подавляющем большинстве случаев эта степень невысока. Наиболее достоверным доказательством того, что наблюдаемое поверхностное соединение является промежуточным в реакции, является, по-видимому, совпадение скоростей превращения поверхностного комплекса и образования продукта. Работ, выполненных с использованием такого подхода, очень мало, что связано с большими экспериментальными трудностями. Главная из них — необходимость одновременного измерения спектральных и каталитических характеристик системы. Другая трудность заключается в необходимости проведения спектральных измерений на количественном уровне. Для этого нужно знать величины коэффициентов экстинкции или коэффициентов рассеяния в поверхностных комплексах, а информации такого рода очень мало. (Отметим, однако, что обсуждаемый подход интенсивно развивается в ИХФ РАН.)

2. Как спектральные, так и кинетические измерения расхождения реагентов и накопления продуктов в газовой фазе, как правило, имеют недостаточное временное разрешение. Для создания полной картины механизма необходим переход к более быстрым измерениям, по крайней мере в миллисекундном диапазоне (нижний интервал характеристических времен катализа). Это требует разработки новых методов измерений. Одним из таких перспективных методов является применение реактора ТАР.

3. В условиях одной и той же реакции на разных катализаторах образуется достаточно много различных поверхностных соединений. Даже на близких каталитических системах разные исследователи обнаруживают различные поверхностные комплексы. Обычно это трактуют как следствие различий в механизме реакции. Однако возможно и другое объяснение,¹⁴¹ которое заключается в том, что при одном и том же механизме на разных катализаторах соотношения скоростей отдельных стадий могут быть неодинаковыми. Вследствие этого на разных катализаторах могут наблюдаться разные поверхностные комплексы. Естественно, что для проверки данного объяснения необходима детальная информация о промежуточных соединениях, образующихся в одной и той же реакции на разных катализаторах.

4. По аналогии с эмпирическими зависимостями типа правила Поляни–Семенова, которое описывает соотношение между энергией связи и энергией активации реакции, удалось установить общие закономерности, связывающие энергии активации реакции и разложения промежуточных комплексов. В некоторых случаях, когда структура имеющихся на поверхности промежуточных соединений близка к структуре конечных продуктов, наблюдается снижение энергии активации. Однако подобных данных еще слишком мало, чтобы делать окончательное заключение.

5. Часто спектральные исследования позволяют обнаружить на поверхности соединения, которые образуются на активной части катализатора, но затем мигрируют на неактивную поверхность. Характерной особенностью таких соединений является их нечувствительность или малая чувствительность к изменению параметров реакции (давление, температура, состав компонентов). К подобным случаям относится, например, накопление поверхностных соединений на носителе, на одной из фаз сложного катализатора или на одной из граней простого катализатора по механизму спilloвера. Накопленное поверхностное соединение может «подпитывать» основную реакцию при изменении условий процесса. В сложных многостадийных реакциях через такое накопление может осуществляться транспорт молекул от одних активных центров к другим, пространственно отделенным от первых.

6. Приведенные в обзоре данные показывают, что предлагаемые механизмы гетерогенных каталитических реакций, несмотря на их правдоподобность, являются в значительной степени предположительными. Совершенно очевидно, что это связано с практически полным отсутствием достоверной информации о промежуточных соединениях. Поэтому можно утверждать, что прогресс представлений в гетерогенном катализе требует систематического изучения интермедиатов.

Литература

1. О.В.Крылов, В.А.Матышак. *Успехи химии*, **63**, 585 (1994)
2. О.В.Крылов, В.А.Матышак. *Успехи химии*, **64**, 000 (1995)
3. T.Engel, G.Ertl. *Adv. Catal.*, **28**, 1 (1979)
4. J.Czanyi, D.W.Goodman. *J. Phys. Chem.*, **98**, 2972; 2978 (1994)
5. M.Kawai, T.Onishi, K.Tamaru. *Appl. Surface Sci.*, **8**, 361 (1981)
6. J.Xu, P.Henriksen, J.T.Yates. *J. Chem. Phys.*, **97**, 5250 (1992)
7. X.Xu, D.W.Goodman. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7711 (1993)
8. G.W.Coulson, G.L.Hall. *J. Chem. Phys.*, **91**, 6932 (1991)
9. C.H.F.Pedan, J.E.Houghton. *J. Catal.*, **128**, 405 (1991)
10. N.W.Cant, R.A.Donaldson. *J. Catal.*, **71**, 230 (1981)
11. S.M.Dwyer, C.O.Bennett. *J. Catal.*, **75**, 275 (1982)
12. D.J.Kaul, E.E.Wolf. *J. Catal.*, **89**, 348 (1984)
13. D.J.Kaul, E.E.Wolf. *J. Catal.*, **91**, 216 (1984)
14. Y.Barshad, X.Zhou, E.Gulary. *J. Catal.*, **94**, 128 (1985)
15. Y.-E.Li, D.Boecker, R.D.Gonzalez. *J. Catal.*, **110**, 319 (1988)
16. J.T.Kiss, R.D.Gonzalez. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.2. Weinheim, Basel, 1984. P.635
17. D.A.Sermon. *Discuss. Faraday Soc.*, **87**, 306 (1989)
18. J.A.Anderson. *J. Catal.*, **142**, 153 (1993)
19. Ю.А.Лохов, М.Н.Бредихин. В кн. *Тр. 4-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*. Т.2. Наука, Москва, 1986. С.206
20. P.Araya, J.P.Berrios, E.E.Wolf. *Appl. Catal.*, **92A**, 17 (1992)
21. А.С.Сасс, В.А.Швец, Г.А.Савельева, Н.М.Попова, В.Б.Казанский. *Кинетика и катализ*, **26**, 924 (1985)
22. В.А.Швец, А.С.Сасс, Г.А.Савельева, Н.М.Попова, В.Б.Казанский. В кн. *Тр. 4-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*. Т.2. Наука, Москва, 1986. С.186
23. M.Haruta, S.Tsubota, T.Kobayashi, A.Ueda, H.Sakurai, M.Ando. In *Frontiers in Catalysis. (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.C. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.2657
24. А.В.Боболев, А.Ю.Логинов, С.Н.Выдрин. В кн. *Тр. 4-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*. Т.2. Наука, Москва, 1986. С.176
25. А.М.Володин, А.Е.Черкашин. *Кинетика и катализ*, **22**, 1227 (1981)
26. В.А.Садыков, П.Г.Цырульников, В.В.Поповский, С.Ф.Тихов. *Кинетика и катализ*, **23**, 407 (1982)
27. В.Д.Соколовский, Г.К.Боресков, А.А.Давыдов. *Докл. АН СССР*, **214**, 1361 (1974)
28. А.А.Давыдов, А.А.Буднева, В.Д.Соколовский. *Кинетика и катализ*, **33**, 639 (1992)
29. В.Д.Соколовский, Г.К.Боресков, А.А.Давыдов. *Докл. АН СССР*, **216**, 599 (1974)
30. Н.Н.Бобров, А.А.Давыдов, К.Г.Ионе. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 748 (1975)
31. А.А.Давыдов, А.А.Буднева, В.Д.Соколовский. *Кинетика и катализ*, **30**, 1407 (1989)
32. Ю.А.Лохов, М.Н.Бредихин, В.А.Садыков. В кн. *Тр. 4-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*. Т.2. Наука, Москва, 1986. С.211
33. Ю.А.Лохов, С.Ф.Тихов, М.Н.Бредихин. В кн. *Тр. 5-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*. Наука, Москва, 1990. С.128
34. В.А.Матышак, З.Лефлер, К.Х.Шнабель. *Кинетика и катализ*, **26**, 1389 (1987)
35. V.V.Gorodetskii, M.Yu.Smirnov, A.R.Cholach. In *Frontiers in Catalysis. (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.B. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.1587
36. E.E.Platero, S.Coluccia, A.Zecchina. *J. Catal.*, **103**, 270 (1987)

37. E.E.Borello, S.Coluccia, A.Zecchina. *J. Catal.*, **93**, 331 (1985)
38. C.Johnston, N.Jorgensen, C.H.Rochester. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 2001 (1988)
39. S.Naito, K.Tamaru. *J. Phys. Chem.*, **87**, 315 (1983)
40. M.Takagi, T.Kawai, M.Soma, T.Onishi, K.Tamaru. *J. Catal.*, **50**, 446 (1977)
41. P.A.Rayadhyaksha, H.Knozinger. *Appl. Catal.*, **51**, 81 (1989)
42. M.Casior, J.Haber, T.Machey. *J. Mol. Catal.*, **43**, 359 (1988)
43. В.А.Матышак, А.А.Кадушин, И.С.Буркхардт, К.-Х. Шнабель. *Кинетика и катализ*, **26**, 334 (1985)
44. В.А.Матышак, А.А.Ухарский, О.Н.Сильченко. *Кинетика и катализ*, 1994, в печати.
45. Э.Н.Амирбеков, В.А.Матышак. В кн. *Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1988. С.123
46. T.Kanno, M.Kobayashi. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.3. Weinheim, Basel, 1984. P.277
47. P.T.Connor, S.Kovenklioglu, D.C.Shelly. *Appl. Catal.*, **71**, 247 (1991)
48. M.J.Pires, M.T.Do, M.Baerns, M.F.Portella. In *New Developments on Selective Oxidation (Rimini, 1989)*. Elsevier, Amsterdam, 1990. P.807
49. J.T.Gleaves, J.R.Ebner, T.C.Kuechler. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30**, 43 (1989)
50. G.D.Svoboda, J.T.Gleaves, P.L.Mills. In *New Developments in Selective Oxidation (Benalmadena, Spain, 1993)*. Elsevier, Amsterdam, 1994. P.481.; *J. Catal.*, **121**, 202 (1990)
51. R.A.van Santen, H.P.C.E.Kuipers. *Adv. Catal.*, **35**, 265 (1987)
52. C.Martin, I.Martin, V.Rives. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 4131 (1993)
53. I.L.C.Freries, R.Bowman, P.V.Glenan. *J. Catal.*, **65**, 211 (1980)
54. C.R.Adams, T.J.Jennings. *J. Catal.*, **2**, 63 (1963)
55. G.Martin, I.Martin, C.Mendizabal, V.Rives. In *Frontiers in Catalysis. (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.C. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.1987
56. A.A.Davydov, V.G.Michalchenko, V.D.Sokolovskii, G.K.Boreskov. *J. Catal.*, **55**, 299 (1978)
57. A.A.Davydov, A.A.Efremov, V.G.Michalchenko, V.D.Sokolovskii. *J. Catal.*, **58**, 1 (1979)
58. А.А.Кадушин, Н.А.Кутырева, В.А.Матышак, О.С.Морозова. *Кинетика и катализ*, **22**, 233 (1981)
59. G.W.Keulks, Z.Yu. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.3. Weinheim, Basel, 1984. P.289
60. А.А.Давыдов. *Кинетика и катализ*, **34**, 699 (1993)
61. А.А.Давыдов, Т.А.Гордымова. *Журн. физ. химии*, **93**, 2025 (1993)
62. E.Garrone, A. Zecchina, F.S.Stone. *J. Catal.*, **62**, 396 (1980)
63. D.R.Coulson, P.L.Millo, K.Kurtakis, J.J.Lerou, L.E.Manzer. In *New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. V.72*. (Eds P.Ruiz, B.Delmon). Elsevier, Amsterdam, 1992. P.305
64. M.Yu.Kutyrev, A.A.Firsova, V.A.Matyshak, L.Ya.Margolis. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.4. Weinheim, Basel, 1984. P.463
65. П.В.Курман, В.А.Матышак, М.Ю.Кутырев. *Хим. физика*, **3**, 1138 (1984)
66. R.K.Grasselli, J.D.Burrington. *Adv. Catal.*, **30**, 133 (1981)
67. К.Ю.Аджамов, А.К.Ханмамедова, К.М.Гаджиев, Т.Т.Алхазов. В кн. *Тр. 4-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. Т.2*. Москва, 1986. С.3
68. А.А.Давыдов, А.А.Ефремов. *Кинетика и катализ*, **24**, 1434 (1983)
69. K.Dyrek, M.Labanowska. *Appl. Catal.*, **23**, 63 (1986)
70. А.А.Давыдов. В кн. *Тр. 7-го Советско-Японского семинара по катализу*. Иркутск, 1983. С.176
71. Э.А.Алиев, К.Ю.Аджамов, Т.Т.Алхазов. В кн. *Тр. 4-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. Т.2*. Наука, Москва, 1986. С.12
72. A.Ramstetter, M.Baerns. *J. Catal.*, **109**, 303 (1988)
73. H.N.Kung, M.C.Kung. *Adv. Catal.*, **33**, 159 (1985)
74. D.R.Coulson P.L.Mills, K.Kourtakis, W.Wijner, J.J.Lerou, L.E.Manzer. In *Frontiers in Catalysis. (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.C. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.2015
75. О.В.Крылов. *Вест. АН СССР (1)*, 26 (1983)
76. А.М.Гасымов, Л.К.Пржевальская, В.А.Швец, В.Б.Казанский. *Кинетика и катализ*, **25**, 358 (1984)
77. T.V.Andrushkevich, V.M.Bondareva, G.Ya.Popova, L.M.Plyasova. In *New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. V.72*. (Eds. P.Ruiz, B.Delmon). Elsevier, Amsterdam, 1992. P.91
78. G.Ya.Popova, A.A.Davydov, T.V.Andrushkevich, A.A.Budneva. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **33**, 281 (1987)
79. G.Busca, G.Ramis, V.Lorenzelli. In *New Developments in Selective Oxidation (Proc. Int. Congr., Rimini, 1989)*. Elsevier, Amsterdam, 1990. P.825
80. G.Busca. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 753 (1993)
81. A.J.van Hengstum, J.Pranger, S.M.van Hengstum-Nijhuis, J.G.van Ommen, P.J.Gellings. *J. Catal.*, **101**, 323 (1986)
82. А.С.Азимов. В кн. *Тр. 4-й конф. по окислительному гетерогенному катализу*. АзИНЕфтехим, Баку, 1986. С.128
83. В.И.Соболев, Г.И.Панов, А.С.Харитонов. *Кинетика и катализ*, **34**, 887 (1993)
84. О.В.Крылов. *Catal. Today*, **18**, 1 (1993)
85. П.А.Шафрановский, М.Ю.Синев, Г.И.Жижиин, Б.Р.Шуб, В.А.Яковлев. *Кинетика и катализ*, **29**, 1434 (1988)
86. П.А.Шафрановский, М.Ю.Синев, Г.И.Жижиин, Б.Р.Шуб. *Кинетика и катализ*, **30**, 202 (1989)
87. Y.Tashiro, T.Watanabe, M.Kawasaki, R.Tori, T.Ito. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 1263 (1993)
88. T.Grzybek, M.Baerns. *J. Catal.*, **129**, 106 (1991)
89. O.V.Buyevskaya, M.Rothalmal, H.W.Zanthoff, M.Baerns. *J. Catal.*, **146**, 346 (1994)
90. D.Dissanayake, J.H.Lunsford, M.P.Rosynek. *J. Catal.*, **146**, 613 (1994)
91. J.H.Lunsford, X.Yang, K.Haller, J.Laure, C.Mestl, H.Knoezinger. *J. Phys. Chem.*, **97**, 13810 (1993)
92. J.H.Lunsford. In *Frontiers in Catalysis. (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.A. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.103
93. M.R.Smith, U.S.Ozkan. *J. Catal.*, **141**, 124 (1993)
94. M.R.Smith, L.Zhang, S.A.Driscoll, U.S.Ozkan. *Catal. Lett.*, **19**, 1 (1993)
95. R.Manti, C.A.Mums. *Catal. Lett.*, **21**, 201 (1993)
96. B.Kartheuser, B.K.Hodnett, H.Zanthoff, M.Baerns. *Catal. Lett.*, **21**, 209 (1993)
97. G.H.Smudde, Yu.Min, P.C.Stair. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1988 (1993)
98. A.Erdohelyi, J.Cserenyi, F.Solymosi. *J. Catal.*, **141**, 287 (1993)
99. A.Al-Ubaid, E.E.Wolf. *Appl. Catal.*, **34**, 119 (1987)
100. S.Trautman, M.Baerns, A.Aurone. *J. Catal.*, **136**, 613 (1991)
101. R.Burch, E.M.Grabb. *Appl. Catal.*, **97A**, 49 (1993)
102. G.Busca, V.Lorenzelli, G.Ramis, V.S.Escribano. In *Frontiers in Catalysis. (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.C. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.2660
103. G.Busca, G.Ramis, V.Lorenzelli. *J. Mol. Catal.*, **55**, 1 (1989)
104. G.Centi, J.T.Gleaves, G.Golinelli, F.Trifiro. In *New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. V.72*. (Eds P.Ruiz, B.Delmon). Elsevier, Amsterdam, 1992. P.231
105. J.Y.Zhang-Lin, M.Forissier, R.P.Sneeden, J.C.Vedrine, J.C.Volta. *J. Catal.*, **145**, 256; 267 (1994)
106. G.Centi. *Catal. Lett.*, **22**, 53 (1993)
107. J.T.Gleaves, G.Centi. *Catal. Today*, **16**, 69 (1993)
108. Y.Schuurman, J.T.Gleaves, J.R.Ebner, M.J.Mummey. In *New Developments in Selective Oxidation (Benalmadena, Spain, 1993)*. Elsevier, Amsterdam, 1994. P.203
109. R.Miranda, J.S.Chung. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.3. Weinheim, Basel, 1984. P.347
110. R.Miranda, J.S.Chung, C.O.Bennet. *J. Catal.*, **114**, 398 (1988)
111. K.Yamashita, S.Naito, K.Tamaru. *J. Catal.*, **94**, 353 (1985)
112. R.P.Groff, W.H.Marogue. *J. Catal.*, **87**, 461 (1984)
113. H.Miyata, T.Nakajima, Y.Kubokawa. *J. Catal.*, **69**, 292 (1981)
114. Y.Iwasawa. *Adv. Catal.*, **35**, 187 (1987)
115. В.А.Кузнецов, С.В.Герей, Я.Б.Гороховатский, Э.В.Рожкова. *Кинетика и катализ*, **18**, 418 (1977)
116. C.Li, Q.Xin, X.Guo, I.Onishi. In *Frontiers in Catalysis. (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.C. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.1955

117. S.Trautman, M.Baerns, A.Auroux. *J. Catal.*, **136**, 613 (1992)
118. E.Giamello, E.Garrone, S.Coluccia, G.Sposito, A.Zecchina. In *New Developments on Selective Oxidation (Rimini, 1989)*. Elsevier, Amsterdam, 1990. P.817
119. К.Н.Спиридонов, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **16**, 7 (1975)
120. B.Ledo, V.Rives, V.Sanches-Escribano, G.Busca. *Catal. Lett.*, **18**, 329 (1993)
121. Э.Н.Амирбеков, Ф.В.Алиев, В.И.Якерсон, Л.И.Лафер. В кн. *Тез. докл. на VI Всесоюз. школе-семинаре «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе»*. Наука, Москва, 1982. С.87
122. G.Busca, L.Marchetti, T.Zerbia, A.Girelli, M.Sorlino, V.Lorenzelli. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.3. Weinheim, Basel, 1984. P.299
123. А.А.Ухарский, М.М.Слинько, А.Д.Берман, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **22**, 1353 (1981)
124. А.А.Ухарский, А.Д.Берман, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **26**, 185; 192 (1985)
125. М.М.Слинко, А.А.Ухарский. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.3. Weinheim, Basel, 1984. P.243
126. А.А.Ухарский, А.Д.Берман. В кн. *Тр. 5-й Всесоюз. конф. по окислительному гетерогенному катализу. Т.2*. Баку, 1981. С.316
127. А.М.Гасымов, В.А.Швец, В.Б.Казанский. *Кинетика и катализ*, **23**, 951 (1982)
128. Н.М.Добрынкин, А.А.Давыдов, А.А.Буднева, В.В.Поповский, В.А.Рогов, В.Ф.Серебряков. *Кинетика и катализ*, **33**, 133 (1992)
129. В.Л.Багиев, Т.Г.Алхазов, А.А.Ухарский, В.А.Матышак. *Кинетика и катализ*, **33**, 629 (1992)
130. И.И.Боброва, Е.А.Паукштис, Э.Н.Юрченко, В.А.Сазонов, В.В.Поповский. *Кинетика и катализ*, **22**, 696 (1981)
131. К.Н.Schulz, D.F.Cox. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3555 (1993)
132. Ф.Б.Касумов. *Кинетика и катализ*, **33**, 374 (1992)
133. Ф.Б.Касумов, А.А.Давыдов. В кн. *Тр. 5-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*, Москва, 1990. С.108
134. H.G.Karge, M.Laniecki, M.Ziolek. *J. Catal.*, **109**, 252 (1988)
135. Ф.К.Шмидт, К.П.Жданова, Ким Ен Хва, Н.В.Алексеева, М.К.Мустафин. В кн. *Тр. 5-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*. Наука, Москва, 1990. С.207
136. F.K.Schmidt, Kim En Chva, K.P.Zhdanova, M.K.Mustafin, O.D.Ishchenko. In *Proc. 9-th Soviet-Japanese Seminar on Catalysis*. Yuzhno-Sakhalinsk, 1990. P.159
137. В.В.Розанов, Цао Ямин, О.В.Крылов. В кн. *Тр. 5-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*. Наука, Москва, 1990. С.166
138. V.V.Rozanov, Tsao Yamin, O.V.Krylov. In *Frontiers in Catalysis (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.C. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.1947
139. F.E.Massot, P.Zeuten. *J. Catal.*, **145**, 216 (1994)
140. А.В.Машкина, В.М.Мастихин, В.Ю.Машкин, А.В.Носов, В.М.Куденнов. *Кинетика и катализ*, **34**, 880 (1993)

INTERMEDIATES AND MECHANISMS OF HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS. OXIDATIVE REACTIONS WITH MOLECULAR OXYGEN AND SULFUR PARTICIPATION

O.V.Krylov, V.A.Matyshak

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156*

Structure of the surface intermediates in heterogeneous catalytic reactions obtained on the base of spectral (mainly IR-spectral) measurements is studied. A gradation of trustworthiness degree of the role of definite structures is performed: the lower degree — on the base of the spectra before and after catalysis, the middle degree — on the base of spectral data in situ, but without kinetic measurements, and the higher degree — on the base of spectral data in situ together with the comparison of the reaction kinetics and the kinetics of the surface compounds concentration changes. Schemes of heterogeneous catalytic reactions mechanisms on the base of the information about surface complexes are given. Bibliography — 141 references.

Received 4th April 1994