

Гетерогенные реакции свободных радикалов в процессах окисления

М.Ю.Синев, Л.Я.Марголис, В.Н.Корчак

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

Проанализирована роль гетерогенных реакций свободных радикалов в окислительных процессах различных типов: гомогенных газофазных, стабилизированного горения, гетерогенно-каталитических. Показано, что во всех случаях наблюдаемые кинетические закономерности и состав продуктов могут определяться совокупностью гетерогенных и гомогенных стадий одинаковой природы, протекающих в системе одновременно и взаимозависимо. Обсуждается возможный механизм процессов гетерогенного образования и превращений свободных радикалов. Рассмотрены методы исследования гетерогенных радикальных реакций.

Библиография — 198 ссылок.

Оглавление

I. Введение	373
II. Гетерогенные факторы в гомогенных газофазных процессах окисления	374
III. Свободные радикалы в процессах гетерогенно-каталитического окисления	377
IV. Заключение	386

I. Введение

Традиционно процессы окисления (глубокого и парциального) рассматриваются независимо как в теории газофазных реакций, так и в гетерогенном катализе. Для этого имеется ряд оснований, связанных с общими кинетическими закономерностями, механизмом активации реагентов, химизмом элементарных стадий, которые различны в гомогенных и гетерогенных процессах. Более того, даже системы понятий, терминология и общие подходы к анализу и описанию процессов в этих двух областях химической кинетики существенно различаются.

Имеются экспериментальные факты и теоретические представления, согласно которым гетерогенные процессы с участием стенок реактора или поверхности твердых насадок могут определять закономерности газофазных процессов окисления. Однако в процессах гетерогенно-каталитического окисления возможно образование частиц, несущих избыток свободной энергии (реакционноспособные и возбужденные молекулы, свободные атомы и радикалы). Выход таких частиц в газовую фазу может приводить к гомогенному продолжению процесса. Особо важная роль при этом принадлежит реакциям радикальных частиц, которые обладают

высокой реакционной способностью в гомогенных процессах и могут также образовывать поверхностные соединения, являющиеся интермедиатами в реакциях окисления.

Различные аспекты механизма и кинетики гетерофазных процессов с участием свободных радикалов обобщены в ряде публикаций.^{1–13} В обзоре¹ сформулирована гипотеза о гетерогенно-гомогенных реакциях, согласно которой на поверхности реакционного сосуда или катализатора происходит зарождение носителей цепи. Выход их в объем приводит к продолжению процесса, при котором одновременно идущие объемная и поверхностная реакции тесно взаимосвязаны и взаимозависимы.

В монографии² дана классификация реакций, включающих гомогенные и гетерогенные стадии, проанализированы возможные механизмы гетерогенного образования радикалов с точки зрения термохимии, описаны методы регистрации активных частиц и изучения гетерогенно-гомогенных реакций, рассмотрены данные о механизме и кинетике конкретных процессов.

В книге³ обсуждены возможные варианты сочетания гомогенных и гетерогенных стадий сложного процесса и приведены примеры их реализации в реакциях окисления веществ разных классов.

В обзоре⁴ проведен анализ различий в описании газофазных радикально-цепных процессов в рамках традиционных представлений цепной теории, не учитывающей возможности участия поверхности в стадиях развития и разветвления цепей и в рамках развиваемого автором подхода, наоборот, учитывающего такую возможность. На примере реакции окисления водорода показано, что учет гетерогенных факторов позволяет более полно описать феноменологию и кинетику процесса.

Анализ механизма парциального окисления метана показал, что образование метильного радикала при взаимодействии с окислительным центром поверхности оксидного катализатора является стадией активации молекулы CH_4 в каталитическом процессе.^{5,6} Селективность процесса в целом

М.Ю.Синев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетерогенных комплексных катализаторов ИХФ РАН.

Л.Я.Марголис. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории.

В.Н.Корчак. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией.

Область научных интересов авторов: гетерогенный катализ, химическая кинетика, химия твердого тела.

Дата поступления 29 декабря 1994 г.

зависит от дальнейших превращений радикала CH_3 как в газовой фазе, так и в гетерогенных реакциях.

Работа ⁷ в основном посвящена использованию инструментальных методов для детектирования свободных радикалов, образующихся в гетерогенных процессах. Рассмотрены конкретные приемы, позволяющие применять для этого различные модификации методов масс-спектрометрии, матричной изоляции радикалов с регистрацией ИК- и ЭПР-спектров, фотоэлектронной спектроскопии, многофотонной и резонансной ионизации. Приведены примеры, иллюстрирующие роль свободных радикалов в каталитических реакциях.

В обзорах ^{8, 9} обобщены данные о генерировании свободных радикалов, полученные с использованием главным образом метода «вымораживания» (или матричной изоляции) радикалов в матрице реагентов и продуктов реакции с регистрацией спектров ЭПР. Показано, что радикалы образуются во многих гетерогенных процессах, в том числе в каталитических реакциях окисления.

Анализ процессов превращения радикалов $\text{OH}^\cdot$ и $\text{HO}_2^\cdot$ в атмосфере показал, что гетерогенные реакции радикалов могут быть существенным фактором, определяющим газовый состав тропосферы и стратосферы.^{10, 11}

Кинетические особенности каталитических реакций, сопровождающихся выходом активных частиц в объем, рассмотрены в статьях ^{12, 13}. Проанализированы условия возникновения нестационарных режимов, возможные стадийные схемы таких реакций и кинетические уравнения в стационарных и нестационарных условиях в зависимости от характера реакции, продолжающейся в газовой фазе, а также роль процессов массопереноса в зерне катализатора.

В последние годы число работ, посвященных изучению гетерогенных реакций свободных радикалов, продолжает расти. Некоторые из положений, сформулированных ранее, нуждаются в переосмыслении в свете новых результатов. К сожалению, в литературе отсутствует систематическое рассмотрение всей совокупности имеющихся данных. Это побуждает провести их обобщение и анализ с единых позиций и определить направления, в которых может быть достигнут дальнейший прогресс в понимании механизма процессов окисления.

II. Гетерогенные факторы в гомогенных газозафазных процессах окисления

В традиционной теории газозафазных радикально-цепных процессов (РЦП) рассматривается участие поверхности (как правило, стенок реакционного сосуда или поверхности введенной в реактор насадки) в стадиях зарождения и обрыва цепей.^{14–16} С определяющей ролью гетерогенного обрыва связано наличие нижнего по давлению предела воспламенения. В рамках этого подхода существенно, в каком режиме гибнут носители цепи — в диффузионном или кинетическом (в последнем случае также важно — какова вероятность их гибели при соударении). Сама же гибель рассматривается лишь как исчезновение частицы из газовой фазы, химизму процесса и его детальному механизму внимание не уделяется.

Необходимость учета гетерогенных факторов существует и при рассмотрении механизма зарождения цепей. Начиная с работ Вант-Гоффа¹⁷, неоднократно отмечалось влияние материала, предварительной обработки и относительной величины поверхности стенок реакционного сосуда на кинетику процессов окисления в газовой фазе.

Значительный прогресс в исследовании роли поверхности в радикально-цепных процессах связан с созданием метода раздельного калориметрирования,¹⁸ суть которого заключается в измерении разности температур в различных точках реакционного объема, например, вблизи стенок и на некотором удалении от них. В зависимости от локализации процесса или его отдельных этапов величина и знак этой

разности могут быть различными. Если гетерогенные стадии полностью отсутствуют, то разогрев происходит в центре цилиндрического сосуда, причем

$$\Delta T_v = \frac{Q_v}{4\pi\lambda},$$

где Q_v — тепловыделение в объемной реакции в единицу времени; λ — коэффициент теплопроводности газа.

Если реакция идет целиком на поверхности цилиндрического реактора радиусом R и капилляра с термопарой радиусом r , помещенного на оси реактора, то

$$\Delta T_s = \frac{Q_s}{4\pi\lambda} \frac{r}{R+r} \ln \frac{R}{r},$$

где Q_s — тепловыделение в гетерогенной реакции в единицу времени.

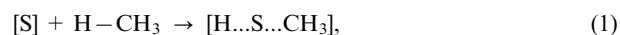
Наконец, если процесс протекает частично на стенках, а частично в объеме, то

$$\Delta T = \frac{Q_v}{4\pi\lambda} + \frac{Q_s}{4\pi\lambda} \frac{2r}{R+r} \ln \frac{R}{r}$$

Выражения, аналогичные приведенным, могут быть получены для полностью гомогенных или полностью гетерогенных реакций.¹⁹

По сути, метод раздельного калориметрирования был первым прямым экспериментальным методом исследования гетерогенно-гомогенных процессов. Многочисленные примеры его успешного применения к исследованию механизма различных процессов, включая газозафазное окисление, приведены в работах ^{1, 2, 19}. Очевидное ограничение метода связано с невозможностью исследовать с его помощью детальные механизмы гетерогенного образования и превращений активных частиц. Поэтому до недавнего времени основные заключения о механизме гетерогенных стадий делали на основании анализа кинетических закономерностей РЦП.

Так, в реакциях термического и окислительного пиролиза метана пониженные значения эффективной энергии активации процесса ($E_{ef} = 85 \div 335 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) связывают с участием поверхности в зарождении цепей.²⁰ При этом отмечается, что в условиях, исключающих влияние поверхности (ударные волны, адиабатическое сжатие, струи нагретого газа-теплоносителя), наблюдаются более высокие величины E_{ef} ($> 370 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Если первичный акт включает хемосорбцию метана



то энергия диссоциации связи $\text{C}-\text{H}$ и образования первичных радикалов CH_3 понижается. В гетерогенном процессе с участием углеродной поверхности (каковой становится любая исходная поверхность в условиях крекинга) величина E_{ef} понижается по сравнению с той же величиной в чисто гомогенном процессе примерно на $210 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и приближается к значениям, наблюдаемым в эксперименте.

Имеются серьезные доводы (см., например, работу²¹) в пользу гетерогенного зарождения цепей в реакциях окисления водорода и углеводородов C_1-C_3 в кварцевом реакторе. В диапазоне $450-715^\circ\text{C}$ наблюдается излом аррениусовской зависимости для реакции



Низкотемпературный участок ($E_{ef} = 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) связывают с гетерогенным процессом, а высокотемпературный ($200 \div 240 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) — с гомогенным.

В работах ^{15, 22} обсуждена возможность протекания гетерогенных стадий разветвления, продолжения и передачи цепи, а не только ее зарождения и обрыва. Такая гипотеза позволяет объяснить многие факты, установленные при изучении процессов газозафазного окисления (величины энергий

активации, нелинейное изменение скорости реакции при варьировании концентрации реагентов, зависимость состава продуктов от покрытия стенок реактора). Тем не менее конкретные механизмы, включающие гетерогенные стадии превращения определенных радикалов, до недавнего времени в теории РЦП почти не рассматривались.

Анализ влияния гетерогенных факторов на скорость РЦП основывался на следующих положениях:²³

1. При стабильности первого предела воспламенения и воспроизводимости кинетических кривых изменения концентраций компонентов реакционной смеси коэффициент скорости гетерогенной реакции гибели радикалов является постоянным.

2. Гетерогенная реакция гибели носителей цепи является реакцией первого порядка.

3. Адсорбция носителей цепи тождественна обрыву цепи.

Имеется, однако, целый ряд особенностей кинетики РЦП, которые не могут быть описаны без более детального учета роли гетерогенных стадий. К числу таких особенностей относятся следующие:²⁴ продолжение ускорения изотермического процесса после того, как концентрации или давления реагентов приобретают значения ниже тех, которые характерны для первого предела воспламенения; расширение области самовоспламенения под влиянием частиц, предварительно адсорбированных на стенках реактора; гетерогенное самоторможение цепного горения; гистерезисные явления; колебательные режимы горения в замкнутом объеме.

Анализу этих особенностей посвящен цикл работ^{23–38}, в которых развивается новый подход к роли гетерогенных факторов в газозажигательных реакциях. Показано, что кинетика многих процессов, традиционно рассматриваемых как гомогенные, определяется наличием обратной связи между гетерогенными реакциями и РЦП в газовой фазе. В значительной мере это связано с участием гетерогенных стадий не только (и не столько) в зарождении и гибели носителей цепи, но и в развитии и разветвлении цепей. Поверхность реактора рассматривается в качестве «резервуара», обеспечивающего запас активных частиц (или их предшественников) в зоне реакции и их участие в процессе (в частности, их влияние на стадию разветвления).

Один из возможных вариантов такого влияния — увеличение фактора разветвления в течение процесса за счет снижения эффективной скорости гетерогенной гибели носителей цепи.²⁵ Это может быть вызвано уменьшением вероятности гибели радикалов при их взаимодействии с поверхностью при увеличении степени ее покрытия различными частицами в ходе реакции.²⁶ Нашел объяснение и тот факт, что при горении H_2 и CO реакция не останавливается, когда концентрация реагентов падает ниже нижнего предела воспламенения, т.е. наблюдаемые степени превращения значительно выше тех, которые можно было бы ожидать при постоянной скорости обрыва цепей.²³

В некоторых случаях удалось определить природу активных частиц, концентрирующихся на поверхности, и предложить механизм их влияния на особенности процесса. В частности, было показано,²⁹ что в условиях реакции окисления водорода стенки кварцевого реактора способны адсорбировать значительные количества атомов водорода: на одну молекулу H_2 , превращающуюся в воду, образуется один адсорбированный атом водорода, и при температуре реактора 450–650 К покрытие на стенке реактора может составлять $6.5 \cdot 10^{13}$ атом/см².

Аналогичные по свойствам атомы водорода адсорбируются на кварце при генерации их раскаленной вольфрамовой проволокой в атмосфере водорода. Время жизни атомов водорода на поверхности в условиях уменьшения давления при температуре реакции (по крайней мере десятки минут при $\sim 500^\circ C$) на несколько порядков превышает характерные времена реакции (десятки секунд). Однако при подаче

молекулярного кислорода происходит быстрое очищение поверхности.

Способность кислорода очищать поверхность от адсорбированных атомов водорода показана при исследовании рекомбинации атомов водорода на поверхности хромель-алюмелевой термопары.²⁸ Если при $500^\circ C$ и давлении 3 мм рт.ст. стационарный рекомбинационный разогрев в струе атомарного водорода составлял $2–5^\circ C$, то после обработки термопары в течение 10 мин кислородом он возрос до $30–50^\circ C$.

Методом ИК-спектроскопии при окислении моносилана на поверхности силикагеля обнаружены группы —Si—OH , а также —Si—H и $\text{SiH}_x(\text{OH})_{2-x}$, причем в отсутствие кислорода они не возникали, т.е. эти поверхностные соединения образуются в ходе окисления и являются промежуточными веществами.³⁴

В работе²³ сделано предположение, что стадии образования и превращения атомов водорода на поверхности реактора играют важную роль в механизме окисления водорода. Полагают (в отличие от традиционной точки зрения), что соударение атома водорода из газовой фазы с поверхностью приводит не к рекомбинационному обрыву цепей, а к образованию адсорбированного атома водорода (H_s), реакция которого с молекулярным кислородом приводит в итоге к разветвлению цепей.



Предполагается, что в приведенной схеме реакция (3) является гетерогенной, а (4)–(6) могут быть как гетерогенными, т.е. протекать с участием адсорбированных атомов, так и гомогенными.

Рассматривая возможный механизм гетерогенного цепного самовоспламенения смесей $SiH_4 + O_2$, авторы статьи³⁵ предположили, что к разветвлению цепей, помимо реакций (3)–(6), может приводить процесс



На основании предложенной схемы удалось построить кинетическую модель и получить уравнение, описывающее кинетику окисления водорода в широком диапазоне давлений реагентов, в том числе по разные стороны от нижнего предела воспламенения.^{23, 32, 37}

Серьезным указанием на участие гетерогенных стадий в продолжении и разветвлении цепи являются нестационарные явления. В статических условиях без саморазогрева возникновение, например, гистерезисных явлений и колебательных режимов, зафиксированных в процессах окисления CO , паров P_4 , SiH_4 , а также при распаде NCl_3 ,²³ может быть обусловлено лишь химическими факторами, в частности реакциями адсорбированных носителей цепи.^{30–32, 34–36, 38} Например, при окислении силана развитие процесса во времени, а также изменение первого предела воспламенения описываются кривыми с гистерезисом, что связано с обратимым изменением свойств поверхности в ходе горения.³¹

Существование затухающих колебаний при изотермическом горении CO в замкнутом сосуде обусловлено участием в реакции адсорбированных атомов и радикалов:²⁹ многократный напуск в реактор, содержащий MgO , «сухой» реакционной смеси $CO + O_2$ приводит к уменьшению числа пульсаций, однако после проведения в том же реакторе реакции $H_2 + O_2$ первоначальный характер колебаний восстанавливается.

Многократное изотермическое воспламенение в замкнутом объеме наблюдалось также в реакции моносилана с кислородом. Авторам работы³⁸ удалось показать, что сле-

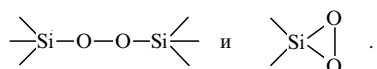
дующие друг за другом вспышки происходят на разном удалении от стенки реактора, имеют разный спектральный состав и соответствуют разным брутто-процессам.

Результаты кинетического анализа свидетельствуют¹² о том, что с протеканием обратимого процесса адсорбции-десорбции радикалов может быть связано наличие нескольких стационарных состояний, в том числе двух неустойчивых, обуславливающих возникновение автоколебаний.

Рассмотренные выше работы не только создают новый подход к пониманию кинетических закономерностей РЦП, но в них ставится вопрос о химическом поведении «стенки», который является важным. К сожалению, в этих работах ничего не говорится о природе центров поверхности кварца, ответственных за прочную адсорбцию атомов водорода, а также о возможности протекания реакции (3), являющейся ключевой в разветвлении цепи, индуцированном поверхностью.

Этот вопрос в какой-то степени проясняют результаты исследования центров поверхности оксидов, подвергнутых механической активации,^{39–45} и материала «Reactive silica», получаемого термической обработкой предварительно метоксилированной высокоразвитой поверхности кремнезема.⁴⁶ На таких поверхностях присутствуют центры различных типов, которые можно специальной химической обработкой переводить друг в друга и модифицировать.

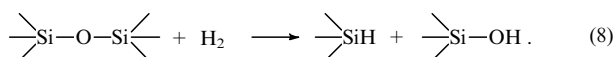
Методами ЭПР и оптической спектроскопии идентифицированы центры парамагнитного и диамагнитного типа, такие как радикальные центры $\text{Si}^\bullet$, $\text{Si}-\text{O}^\bullet$ и $\text{Si}-\text{OO}^\bullet$, двукратно координированные атомы кремния $=\text{Si}:$, напряженные мостики $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, пероксидные группы



Исследованы их структура и реакционная способность и показано, что некоторые из них могут вызывать диссоциацию связей C–H и H–H. Квантовохимические расчеты и сравнение энергий активации реакций различных центров поверхности механически активированного кварца с молекулами H_2 , D_2 , CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 доказывают применимость к реакциям поверхностных центров с молекулами газовой фазы корреляционного соотношения Поляни–Семенова

$$E = E_0 + \alpha |\Delta H|.$$

В работе²⁹ было высказано предположение, что под действием атомов водорода на поверхности кварца происходит «раскрытие» силоксановых связей и образуются гидроксильные группы. Авторам статьи⁴⁰ с помощью методов ЯМР, ИК-спектроскопии и термодесорбции в сочетании с количественным химическим анализом удалось показать, что при измельчении кварца в атмосфере водорода образуются SiH -группы, т.е. брутто-уравнение реакции можно записать в виде



По данным исследования⁴⁴ энергия диссоциации связи X–H в поверхностных соединениях SiH , SiOH и SiOOH составляет 419, 510 и 389 кДж·моль^{–1} соответственно. Две первые величины сравнимы с прочностью связи Si–O в кварце, и если при взаимодействии поверхности кварцевого реактора с атомами водорода в условиях опытов²⁹ образуются аналогичные поверхностные соединения, то гидрирование поверхности атомами водорода вполне вероятно. При таких энергиях связи время жизни водорода на поверхности должно быть весьма продолжительным даже в условиях вакуумирования при повышенных температурах. Что касается вероятности протекания реакции (3), то она увели-

чивается с уменьшением энергии связи водорода. Этот вопрос будет более подробно рассмотрен ниже.

Специально остановимся на процессе «стабилизированного горения», под которым будем понимать (следуя авторам работы⁴⁷) газофазное горение, протекающее в присутствии каталитически активной поверхности твердого тела. Это позволяет осуществлять процесс в «бедных» смесях топлива с окислителем, при гораздо более низких температурах, со значительно более низким выходом загрязняющих окружающую среду примесей (в первую очередь оксидов азота) и с повышенным КПД использования выделяющегося при горении тепла.⁴⁸

В обзорах^{47, 49–51} рассмотрены различные катализаторы, макрокинетику процессов и конструкции реакторов, используемых для осуществления стабилизированного горения различных топлив (углеводородов, водорода, CO). Непосредственные измерения концентраций активных частиц (радикалы $\text{OH}^\bullet$,^{52–54} атомы кислорода⁵⁵) показали, что в зависимости от условий и природы поверхности они могут как монотонно убывать по мере удаления от поверхности (в этом случае процесс, по-видимому, в основном протекает гетерогенно или сосредоточен в приповерхностном слое), так и проходить через максимум. Последний случай, вероятно, прямо доказывает протекание в объеме цепного процесса, инициированного реакцией на поверхности.

Интересно, что при горении водорода концентрации радикалов $\text{OH}^\bullet$ ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и профили этих концентраций по нормали к поверхности для платины и кварца при 1170 К практически совпадают.^{47, 52} При горении метана⁵⁵ и этана⁵⁴ профили концентраций атомов кислорода в случае платинового катализатора зависят от температуры: ниже 1570 К (метан) и 1450 К (этан) концентрация атомов кислорода монотонно убывает при удалении от поверхности, а при более высоких температурах достигает максимума ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) на расстояниях 0.5–3.0 мм. В случае кварцевой поверхности концентрация атомов кислорода проходит через максимум, достигая значений $\sim 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (1580–1665 К, метан) и $\sim (1-2) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (1315–1560 К, этан).

Более широкий круг металлов исследован в реакции горения водорода в работе⁵⁶. Активность металлов возрастает в ряду $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Ni}$. При 950–1300 К с ростом давления в диапазоне 0.005–0.2 мм рт.ст. выход радикалов $\text{OH}^\bullet$ проходит через максимум при 0.7 ± 0.1 мм рт.ст., причем положения максимумов скорости реакции в целом и образования радикалов могут не совпадать. Энергии активации образования радикалов изменяются в пределах от 1150 (Rh) до 172 (Pt) кДж·моль^{–1}, не коррелируя с активностью металлов. Радикалы $\text{OH}^\bullet$ образуются и при взаимодействии водорода с предварительно окисленным металлом в отсутствие кислорода в газовой фазе, т.е. они могут быть продуктом реакции водорода с адсорбированными атомами кислорода.

Данные работ^{47–56} позволяют на новом уровне вернуться к анализу влияния гетерогенных факторов в процессах газофазного горения. Следует, однако, еще раз отметить, что уже в ранних работах (см., например, работы^{1, 2}) на примерах окисления водорода и углеводородов было показано, что процессы «медленного гомогенного» и взрывного гетерогенного инициированного окисления подчиняются одним и тем же закономерностям. Результаты работ^{47–56} свидетельствуют о том, что поведение и роль поверхности традиционных «стеночных» (кварц) и классических каталитических (металлы VIII группы) материалов в процессах горения могут быть аналогичными.

III. Свободные радикалы в процессах гетерогенно-каталитического окисления

Из предыдущего раздела ясно, что теория РЦП, признавая важную роль гетерогенных реакций радикалов в процессах газозофазного окисления, не рассматривает детальный механизм этих реакций, ограничиваясь макрокинетическим и в ряде случаев стехиометрическим описанием. Детали взаимодействия частиц с поверхностью твердых тел традиционно изучаются в гетерогенном катализе с привлечением данных химии твердого тела и науки о поверхности.

Из всего многообразия процессов, в которых существенную роль играют как поверхность твердого тела, так и окружающая объемная фаза, в гетерогенном катализе обычно рассматривают такие гетерогенно-гомогенные реакции, которые начинаются на поверхности и переходят в объем благодаря выходу активных промежуточных частиц в газовую фазу, где с их участием реакции продолжают или заканчиваются.¹³ В данном обзоре рассматриваются только процессы с участием частиц радикального типа, хотя возможен выход в объем насыщенных молекул, способных реагировать в газовой фазе с высокой скоростью,² а также молекул в возбужденном состоянии.⁵⁷

Вообще говоря, образовавшиеся в гетерогенных стадиях радикалы могут играть еще одну роль в процессе — они могут быть захвачены другим активным центром поверхности. В этом случае большая часть радикалов превращается в конечные продукты реакции внутри зерна или слоя катализатора, и лишь небольшая их доля, в основном генерированная внешней поверхностью, может быть зафиксирована экспериментально в свободном объеме реактора.^{58,59} Есть основания относить такие процессы также к группе гетерогенно-гомогенных, поскольку, во-первых, стадия генерации радикалов в обоих случаях может иметь одну природу, а во-вторых, между генерацией на одном центре и хемосорбцией на другом радикал может претерпеть превращения в гомогенных стадиях, что делает необходимым опять-таки совместное рассмотрение гетерогенных и газозофазных процессов. Кроме того, в «классическом» гетерогенно-гомогенном катализе также нельзя исключить возможность вторичного взаимодействия радикалов с поверхностью, а следовательно, все существенные стадии химического процесса в обоих случаях имеют одинаковую природу.

Таким образом, к гетерогенно-гомогенным реакциям следует, по-видимому, относить все реакции, существенные стадии которых реализуются как на поверхности, так и в объеме вне зависимости от того, какова роль этих стадий в процессе в целом (активация реагентов, превращение промежуточных частиц, образование конечных продуктов).

Такой подход может показаться слишком расширенным, однако он позволяет рассматривать родственные процессы с единых позиций, не ставя во главу угла формальные различия между ними.

Прежде чем перейти к рассмотрению отдельных стадий гетерогенно-гомогенных каталитических реакций, остановимся на общих закономерностях.

Можно предположить, что вероятность образования радикалов должна возрастать при уменьшении вероятности «прилипания» молекул-реагентов к поверхности катализатора, т.е. гетерогенно-гомогенный характер процесса должен быть более выражен: а) в случае окисления насыщенных молекул (водород, алканы) по сравнению с олефинами, ароматическими углеводородами или функциональными органическими соединениями; б) в случае соединений одного класса — для органических соединений с меньшим числом атомов углерода; в) для оксидных катализаторов по сравнению с металлами; г) для оксидов, не содержащих ионов переходных металлов; д) при более высоких температурах.²

Анализ литературных данных (табл. 1) показывает, что выход реакции в объем регистрируется в самых разнообраз-

ных реакциях с участием соединений разных классов и молекулярных масс на катализаторах различной природы. О том же говорит и сводка более старых данных, приведенная в работе². Таким образом, можно заключить, что наличие гомогенной составляющей в каталитических реакциях окисления — это общее явление. Несмотря на то, что имеющиеся в литературе данные относятся к трудно сопоставимым каталитическим системам и условиям реакции, при их рассмотрении можно выделить ряд общих ключевых аспектов, в том числе: общие кинетические закономерности гетерогенно-гомогенных каталитических реакций; механизм образования свободных радикалов в гетерофазных процессах; пути превращения радикалов, включая их взаимодействие с поверхностью.

1. Кинетические особенности гетерогенно-гомогенных каталитических процессов

В большом числе случаев вывод о гомогенном продолжении гетерогенно-каталитических реакций был сделан на основании анализа кинетических закономерностей процесса (см. табл. 1). Действительно, наличие при гетерогенно-гомогенном протекании процесса двух реакционных зон может приводить к возникновению специфических особенностей кинетики. В ряде случаев можно выделить гетерогенную и гомогенную составляющие.

На изменении относительного размера реакционных зон основан широко применявшийся ранее кинетический метод доказательства гетерогенно-гомогенного характера процесса путем варьирования отношения поверхности катализатора или «инертного» материала к свободному объему реактора S/V (см., например,^{1,2,12,13}). Такое доказательство является более надежным, если одновременно со скоростью процесса при варьировании отношения S/V изменяется селективность образования различных продуктов.

Например, при окислении пропилена на висмут-молибденом оксидном катализаторе этим методом было показано,⁷⁷ что окись пропилен образует в гомогенном процессе из выходящих в объем аллильных радикалов, а акролеин — в процессе, протекающем на поверхности. Аналогичные эксперименты при более высоких температурах доказывают, что диаллил является продуктом гомогенных превращений аллильных радикалов.⁹⁷

Прием, применяемый для доказательства участия радикалов в реакции, который заключается в изменении направления потока реагентов при наличии большого свободного объема только по одну сторону от слоя катализатора,⁸⁰ можно считать разновидностью рассмотренного выше метода. В работе⁸⁰ показана неаддитивность скорости окислительного дегидрирования пропана в свободном объеме и на тонком слое оксидного V–Mg-катализатора, а наблюдаемое распределение продуктов объяснено авторами протеканием цепной реакции в объеме.

Метод варьирования свободного объема широко используется и в настоящее время, однако применительно к каталитическим реакциям он может приводить к ошибочным заключениям. Это связано с тем, что при изменении отношения S/V скорость и селективность процесса могут существенно меняться только в том случае, если удельные скорости гетерогенной генерации и гибели радикалов относительно невелики. В противном случае вероятность гибели радикалов внутри зерна близка к единице (см. оценки, сделанные в исследованиях^{13,59,60}), степень превращения реагентов на катализаторе также велика, и гомогенная реакция, протекающая в свободном объеме, не дает существенного вклада в процесс в целом.

С гетерогенно-гомогенным протеканием процесса связывают также немонотонный характер зависимостей скоростей реакции от концентрации реагентов. Так, авторы статьи⁶¹ считают, что объяснить экстремальный вид зависимости

Таблица 1. Выход в объем в каталитических реакциях окисления

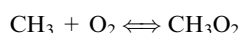
Окисляемое вещество	Катализатор	Нижний температурный предел выхода в объем, °C	Метод регистрации ^a	Ссылки
H ₂	V ₂ O ₅ –MoO ₃	400	АКЗ	60, 61
	Pt	500	ФИЛИ	62
	Pt	—	МВР	63
NH ₃	Pt	525		64
CO	Pt	180	АКЗ	65
	Pd	200	АКЗ	66, 67
CH ₄	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	650	АКЗ, МВР	68
	MgO, Li/MgO, оксиды РЗЭ	500	МВР	69, 70
	Оксиды металлов	500	АКЗ	71
	K/Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	550	МВР	59
	Sr/La ₂ O ₃	700	ФИМС	72
	MgO, Sm ₂ O ₃	450	ТАР	73
	MgO	> 25	ИК, ТПД	74
C ₁ –C ₄	MgO, PbO, Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ –MoO ₃	500	МВР	75
	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	400	РК	76
C ₂ –C ₈	Bi ₂ O ₃ –MoO ₃	650	АКЗ	77
	Bi ₂ O ₃ –MoO ₃	450	МВР	78
	MgO, нанесенные оксиды Со и Мо	450	МВР	60
C ₃ H ₆	V ₂ O ₅	570	АКЗ	79
	Оксиды V и Мо	560	АКЗ, (РК)	80
C ₆ H ₁₂	Цеолит NaX	220	АКЗ	81
	Pd	320	АКЗ	82
C ₆ H ₁₄	Pd	250	АКЗ	83
C ₁₁ H ₂₄	MgO	650	АКЗ	84
C ₆ H ₆	Pt	130	АКЗ	85
	Pt	< 80	АКЗ	86
	Pd	220	АКЗ	87
C ₆ H ₅ CH ₃	Pt	180	АКЗ	88
C ₆ H ₅ CH=CH ₂	Pt	240	АКЗ	89
CH ₃ OH	Ag	500	МВР	90, 91
C ₃ H ₇ OH	Оксиды переходных металлов	500	МВР	92
<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ OH	Ag	300	АКЗ	93
HCHO	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	650	АКЗ, МВР	68
ROH	Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ , оксиды переходных металлов	315	МВР	94–96
RNH ₂	Оксиды переходных металлов	350	МВР, МС	96

Примечание. При построении таблицы за основу взяты данные работы ¹³.

^a Приняты следующие обозначения: АКЗ — анализ кинетических закономерностей; ИК — инфракрасная спектроскопия; МВР — метод «вымораживания» (матричной изоляции) радикалов с регистрацией спектров ЭПР; МС — масс-спектрометрия; РК — раздельное калориметрирование; ТАР — анализ продуктов с высоким временным разрешением (temporal analysis of products); ТПД — термопрограммированная десорбция; ФИМС — фотоионизационная масс-спектрометрия; ФИЛИ — флуоресценция, индуцированная лазерным излучением.

скорости каталитического окисления водорода от концентрации кислорода невозможно в рамках уравнений, получаемых методами стационарных концентраций и действующих поверхностей. Так как максимальная скорость реакции достигалась при составах смеси, отвечающих пределу взрываемости, наблюдавшиеся закономерности объясняли с привлечением представлений о цепной реакции горения водорода.

При исследовании окисления метана на MgO обнаружено скачкообразное изменение состава продуктов при варьировании времени контакта.⁹⁸ Авторы предположили, что это объясняется различием концентраций метильных радикалов в газовой фазе и протеканием при более высокой их концентрации реакции рекомбинации (второй порядок по CH₃-радикалам), а при более низкой — присоединения молекулы кислорода



и дальнейшего образования продуктов глубокого окисления (первый порядок по CH₃-радикалам).

Аналогичный эффект наблюдали авторы исследования^{98,99} при окислении метана на фосфатных катализаторах: снижение температуры и увеличение концентрации кислорода приводило к преимущественному образованию формальдегида, а противоположное изменение условий — к росту селективности по этану. При постоянной температуре суммарная селективность по HCHO + C₂H₆ оставалась практически неизменной, а доля формальдегида росла пропорционально концентрации кислорода, различаясь существенно на разных катализаторах. Авторы полагают, что этот эффект обусловлен совокупностью следующих факторов: зависимостью положения равновесия в реакции присоединения кислорода к CH₃ от температуры и концентрации кислорода, а также различиями в протекании элементарных процессов взаимодействия радикалов с поверхностями различных катализаторов.

Обобщенные формально-кинетические модели гетерогенно-гомогенных каталитических реакций рассмотрены в работах^{12,13,100}. Показано, что при реализации простейших стадийных схем формы кинетических уравнений для гетерогенной и гетерогенно-гомогенной нецепной реакций могут быть одинаковыми.¹³

В статье¹² рассмотрена более сложная схема, предполагающая, что гетерогенное превращение поверхностного соединения в продукты реакции происходит по первому порядку, а образование из него же радикалов — по второму (в газовой фазе возможны реакции разветвления, продолжения и квадратичного обрыва цепи). Анализ кинетических уравнений, описывающих данный процесс, допускает наличие одного или нескольких устойчивых стационарных состояний с различной долей гомогенной составляющей. При других порядках реакций стационарное состояние становится неустойчивым и возможно возникновение автоколебательных режимов. Из этого анализа также вытекает возможность плавных или скачкообразных изменений скорости реакции в изотермическом режиме при монотонном изменении концентраций реагентов.

Множественность стационарных состояний может проявляться в возникновении гистерезиса скорости реакции при циклическом изменении температуры. Такой характер кинетики, наблюдавшийся при окислении циклогексана на цеолите NaX, связывали с переходом реакции частично в газовую фазу.⁸¹

Завершая краткий анализ кинетических особенностей гетерогенно-гомогенных каталитических процессов, отметим, что на основании лишь одного их анализа нельзя сделать окончательный вывод о наличии или отсутствии гомогенной составляющей реакции. Однако в некоторых случаях такой анализ может быть достаточно информативным.

2. Методы исследования гетерогенно-гомогенных радикальных реакций

Обзор методов, основанных главным образом на анализе кинетических закономерностей и применявшихся при исследовании гетерогенно-гомогенных реакций до начала широкого использования различных физических методов в химической кинетике, приведен в работе². Большинство инструментальных методов исследования радикальных процессов в газовой фазе в принципе можно приспособить к изучению гетерогенных реакций радикалов. К сожалению, сейчас лишь немногие из них применяются для этих целей, в остальных случаях еще требуется преодолеть существенные технические трудности. Здесь мы дадим краткую характеристику некоторых инструментальных методов и новых подходов, по возможности не повторяя уже сказанного в обзоре⁷ об использовании масс-спектрометрии, матричной изоляции радикалов с регистрацией ИК- и ЭПР-спектров, фотоэлектронной спектроскопии, многофотонной и резонансной ионизации для исследования роли свободных радикалов в каталитических реакциях.

3. Метод раздельного калориметрирования

Метод раздельного калориметрирования (РК) упоминался выше при рассмотрении роли гетерогенных факторов в газо-фазных реакциях. Этот метод был также использован и при исследовании выхода в объем реакций на гетерогенных катализаторах (см., например, работы^{76,80}). Одна из модификаций метода РК предполагает проведение двух серий опытов: в первой серии катализатор в виде тонкого слоя наносят на стенки реакционного сосуда радиуса R , а во второй — на капилляр радиуса r , в который заключена термопара, помещенная вдоль оси цилиндрического реактора. Отношение теплот, выделяющихся на поверхности и в объеме, определяется соотношением^{19,20}

$$\frac{Q_s}{Q_v} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{2\Delta T_1 \ln(R/r)}.$$

Как уже отмечалось, ограничение метода РК заключается в невозможности определить с его помощью природу частиц, ответственных за объемное продолжение процесса. Кроме того, при исследовании процессов, протекающих на зернистых пористых катализаторах, метод РК позволяет выделить лишь долю тепловыделения в свободном объеме реактора, а она может быть очень мала, даже если вклад объемной реакции велик, но сама реакция локализована в объеме пор внутри зерна или в пространстве между зернами катализатора. Поэтому, необходимы более информативные методы, позволяющие непосредственно регистрировать активные частицы, определять их вид и концентрацию (или скорость генерации).

а. Метод «вымораживания» радикалов

Для исследования радикальных процессов в газовой фазе широко используют метод изоляции свободных радикалов в твердой матрице из замороженных продуктов реакции, исходных реагентов или веществ, специально подмешиваемых к газовому потоку для образования матрицы, с последующей регистрацией спектров ЭПР.¹⁰⁰ В отечественной литературе этот метод называется методом вымораживания радикалов (МВР). Его описание, возможности и конкретные примеры применения для исследования различных процессов, включая гетерофазные, описаны в ряде обзоров и монографий (см., например,^{7-9,101}). Остановимся лишь на некоторых модификациях метода, создающих принципиально новые возможности.

Неоднократно отмечалось (см., например,⁹⁷), что в зависимости от состава матрицы и ее температуры форма спектра ЭПР вымороженных радикалов может сильно меняться, что затрудняет их идентификацию. Особенно сложно различить спектры радикалов RO_2 (R — атомы водорода или органические фрагменты), если в реакции к тому же образуется их смесь, а матрица содержит большое количество воды. При наличии кислорода в реакционной смеси большинство радикалов переходит в RO_2 в холодной части реактора или на пути к узлу вымораживания. Использование жидкого гелия для охлаждения, аргона — в качестве матрицы и проведение процесса при низких концентрациях или в отсутствие кислорода позволяют решить эту проблему.^{69, 70, 75} Однако в большом числе случаев проведение реакции в бескислородных условиях невозможно, а использование жидкого гелия существенно усложняет методику.

Была предложена методика идентификации радикалов, стабилизированных в твердой матрице, путем их фотолиза УФ-светом и повторной записи спектра ЭПР.^{95, 97–99, 102} Авторы предполагают (см. дискуссию в работе⁹⁵), что при фотолизе происходит разрыв связи $R-OO$ в радикале RO_2 , а образовавшийся радикал R' остается в матрице. Спектры радикалов R' более информативны, и по ним в принципе можно идентифицировать новые образовавшиеся в реакции радикалы. Этот подход был реализован при исследовании процессов глубокого окисления спиртов^{97–99, 102} и аминов⁹⁶ на окисных и нанесенных платиновых катализаторах.

Известно, однако, что при облучении различных пероксид-радикалов RO_2 (R — алкил, аллил, винил, ацил и др.) первичным актом является разрыв связи $O-O$, а не $C-O$.¹⁰³ Кроме того, в изучаемой реакции образуется смесь радикалов, поэтому спектр ЭПР, получаемый после фотолиза, представляет собой результат наложения спектров всех образовавшихся парамагнитных частиц, что резко усложняет его анализ.

Как уже отмечалось, в реакциях газозафазного окисления, в каталитических процессах и в химии атмосферы велика роль стадий взаимодействия радикалов с различными поверхностями. Как правило, константы скорости этих стадий (или вероятности реакций при соударении радикала с поверхностью) велики, и для их исследования требуется использовать методики с высоким временным разрешением.

В традиционной схеме МВР, когда весь поток газа направляется на узел вымораживания (прямой пробоотбор), скорость газовой струи ограничена из-за большого конвективного теплообмена, ухудшающего режим намораживания матрицы и стабилизации в ней радикалов. В результате процесс взаимодействия радикалов с исследуемым твердым веществом, нанесенным на стенку или помещенным на оси цилиндрического реактора, протекает в диффузионном режиме.^{104, 105}

Временное разрешение удается увеличить, применяя диффузионный пробоотбор,^{106–108} при котором узел вымораживания помещается вблизи оси потока газа, но вне его так, чтобы газ не нагревал его конвективно. Для увеличения скорости диффузионного отвода радикалов на узел вымораживания в качестве газа-носителя используют гелий. Поскольку при диффузионном пробоотборе лишь часть радикалов попадает в матрицу, чувствительность метода снижается в 5–6 раз по сравнению с прямым пробоотбором. Однако скорость струи при этом удается увеличить до $30 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ и повысить временное разрешение до $\sim 10^{-3} \text{ с}$, что делает доступными для измерения такие реакции радикалов с поверхностью, вероятности которых близки к единице. Эта методика была использована для изучения взаимодействия радикалов HO_2 с поверхностями льда, сажи, Al_2O_3 и различных солей;¹⁰⁵ радикалов CH_3 и CH_3O_2 с поверхностями кварца и $NaCl$;¹⁰⁷ радикалов HO_2 , CH_3O_2 и FO_2 с поверхностью кварца.¹⁰⁸

6. Масс-спектрометрия

Известны неоднократные попытки использовать метод масс-спектрометрии (МС) для изучения гетерогенно-гомогенных реакций окисления.^{28, 109–111} Проблема, однако, заключается в том, что в обычной методике под действием ионизирующего пучка электронов осколки насыщенных молекул могут давать те же линии (m/z) в спектре, что и присутствующие в системе радикалы. При этом концентрация последних обычно на несколько порядков ниже, что практически не позволяет выделить их из общего спектра.

Возможности исследования реакций с участием свободных радикалов резко возрастают при использовании метода фотоионизационной масс-спектрометрии (ФИМС).¹¹² Пороги ионизации радикалов, как правило, намного ниже, чем у насыщенных молекул, из которых они образуются. Поэтому применение, например, источника УФ-излучения с набором фильтров, рассчитанных на разные диапазоны длины волны света или лазера (при этом наиболее часто используются процессы многофотонной ионизации¹¹³), позволяет селективно ионизовать одни частицы (радикалы), не ионизуя другие (насыщенные молекулы). Такая методика была использована для исследования генерации радикалов CH_3 на катализаторе окислительной конденсации метана (ОКМ) Sr/La_2O_3 (см.⁷²) и взаимодействия этих радикалов с поверхностью.¹¹⁴

В работе¹¹⁵ для детектирования метильных радикалов, образующихся в реакции ОКМ на катализаторах Ca/Al_2O_3 и Sr/La_2O_3 , использовали метод времяпролетной масс-спектрометрии с многофотонной ионизацией лазерным излучением.

Перспективным также может оказаться применение МС с химической ионизацией (МСХИ), однако примеры использования этого метода для исследования гетерогенно-гомогенных процессов нам не известны.

Недавно появилась работа,⁷³ в которой регистрация радикальных частиц методом МС совмещалась с техникой ТАР, позволяющей исследовать процессы на гетерогенных катализаторах с высоким временным разрешением.¹¹⁶ Это направление также представляется весьма перспективным.

До сих пор лишь в небольшом числе случаев можно было говорить о скоростях взаимодействия радикалов с поверхностью. Высокая чувствительность и избирательность, которые обеспечивают методы ФИМС и МСХИ, позволят решить одну из наиболее сложных задач — выяснение стехиометрии гетерогенных реакций радикалов.

в. Молекулярные пучки

Под общим названием «метод (или техника) молекулярных пучков» (МП) обычно понимают совокупность методов изучения кинетики и механизма реакций (как гомогенных газозафазных, так и гетерогенных), в которых исследуются реагенты и/или продукты, имеющие строго заданные направления скоростей (см., например, обзоры^{117, 118}). Способы создания и регистрации пучка можно варьировать, при этом, например, распределение частиц по различным модам энергии может меняться от максвелл-большмановского равновесного до достаточно узкого, причем различного для разных частиц-партнеров, что позволяет изучать не только кинетику реакций, но и динамику процессов передачи энергии при соударениях или форму поверхности потенциальной энергии системы.

Дополнительное преимущество техники МП применительно к исследованию гетерогенных процессов связано с возможностью точно контролировать величину покрытия поверхности, а также изучать пространственные эффекты (распределение частиц, отраженных поверхностью или вылетающих с нее, вероятность взаимодействия в зависимости от угла падения пучка).¹¹⁹ При изучении реакций радикалов с

различными поверхностями особенно плодотворным обещает быть совмещение техники МП с методами одновременного исследования поверхности и поверхностных соединений (термопрограммированная десорбция и фотоэлектронная спектроскопия,¹²⁰ ИК-спектроскопия с изотопным замещением^{121, 122}).

г. Флуоресценция, индуцированная лазерным излучением

Регистрация и определение концентрации частиц методом флуоресценции, индуцированной лазерным излучением (ФИЛИ), основаны на измерении излучения возбужденных частиц. Наибольший успех в применении флуоресцентных методов для исследования атомов и радикалов был достигнут при использовании в качестве источника возбуждения импульсных или непрерывных широкополосных и перестраиваемых по частоте лазеров на красителях, позволяющих производить настройку на узкие линии поглощения исследуемых частиц.¹²³

В применении к гетерогенно-гомогенным процессам преимуществом метода ФИЛИ является возможность измерять концентрации частиц с достаточно высоким пространственным разрешением. Именно благодаря этому удалось определить пространственные профили концентраций радикалов $\text{OH}^\cdot$ и атомов O в процессах стабилизированного горения.^{52, 55 – 57, 124, 125}

Использование метода ФИЛИ для исследования процесса ОКМ позволило показать,¹²⁶ что в условиях этой реакции, а также при «окислении воды» образуются радикалы $\text{OH}^\cdot$.

д. Другие методы

Метод регистрации частиц по исчезновению металлического зеркала, использованный для подтверждения участия радикалов в реакции ОКМ,¹²⁷ основан на образовании летучих металлоорганических соединений при взаимодействии, например, тонких пленок металлического свинца (предварительно нанесенного на поверхность реактора «зеркала») с радикалами (в данном случае предположительно с $\text{CH}_3^\cdot$). Хотя по данным работы¹²⁸ некоторые зеркала (например, из теллура или сурьмы) исчезают под действием только радикалов определенного вида ($\text{CH}_3^\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$), этот метод (как и использованное в ранних работах^{129 – 131} низкотемпературное восстановление оксидов меди и вольфрама водородом на некотором расстоянии от катализатора (Pd, Pt), а также возникновение свечения в газе в аналогичных условиях¹³²) может служить лишь качественным свидетельством выхода в объем активных частиц.

Для изучения процессов генерации и повторного взаимодействия радикалов с поверхностями оксидов были использованы различные модификации метода ИК-спектроскопии.^{74, 133 – 136} Следует, однако, отметить, что в этих работах спектрально наблюдались лишь поверхностные соединения (алкоксильные и гидроксильные группы), появляющиеся в результате взаимодействия активных центров поверхности с углеводородами и с образующимися радикалами. ИК-Спектроскопия, как и другие методы изучения поверхности и поверхностных соединений, наиболее информативна в сочетании с методами непосредственной регистрации свободных радикалов, как это реализуется, например, в технике МП.

4. Механизм гетерогенного образования свободных радикалов

Как уже отмечалось, гетерогенные реакции образования свободных радикалов могут играть роль стадий зарождения цепи в РЦП и стадий активации реагентов в гетерогенно-каталитических процессах. Поэтому раскрытие механизма

таких реакций весьма существенно для понимания процесса в целом. Здесь мы рассмотрим энергетику взаимодействия молекул-реагентов с активными центрами поверхности и имеющиеся данные о детальном механизме этих реакций.

а. Термохимия взаимодействия молекул с активными центрами поверхности

Из табл. 1 следует, что продолжение гетерогенно-каталитических процессов в объеме распространено при окислении веществ разных классов. Это указывает на существование универсальной причины, по которой образование радикалов в гетерогенных процессах является весьма вероятным.

В работе² анализируются два случая, при которых гетерогенное образование радикалов может стать энергетически более выгодным, чем гомогенное.

1. При диссоциативной адсорбции молекулы с последующей десорбцией одного из адсорбированных фрагментов



2. При связывании с поверхностью лишь одного из фрагментов активируемой молекулы (второй при этом уходит в объем)



В первом случае энергия диссоциации связи в исходной молекуле понижается тем больше, чем выше энергия связи ее фрагментов с центрами поверхности Z ; при этом, однако, увеличивается энергия активации отрыва радикала от поверхности.

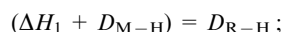
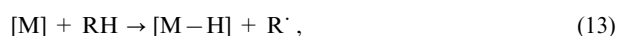
Во втором случае энергия диссоциации снижается меньше, но зато не требуется дополнительных затрат энергии на отрыв радикала от поверхности. По мнению авторов работы², образование радикалов по второму механизму в одну стадию более вероятно.

Если же говорить о вероятности выхода радикалов в объем в той или иной реакции, то следует провести иную оценку, а именно сравнить энергетику образования радикалов при взаимодействии различных молекул с поверхностью твердого тела с энергетикой других возможных видов взаимодействия, приводящих к активации реагентов. Такой анализ может быть выполнен на основании имеющихся в литературе термохимических данных (см., например, работы^{137 – 139}).

В табл. 2 приведены оценки энергозатрат ($\Delta H + E_{\text{st}}$, где ΔH — суммарное изменение энтальпии, E_{st} — энергия, выделяющаяся при стабилизации на поверхности активированной молекулы или ее фрагментов) в следующих процессах, приводящих к активации некоторых молекул в каталитических реакциях на поверхности: 1) отрыв атома водорода от молекулы RH сильным окислительным центром поверхности оксида $[\text{O}]_s$ или атомом металла $[\text{M}]$ поверхности с образованием радикала $\text{R}^\cdot$



или



2) гетеролитическая диссоциация с отрывом протона на сильноном основном центре $[\text{O}^{2-}]_s$ с образованием аниона R^-

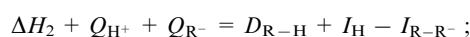
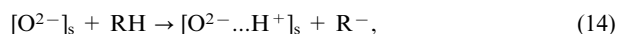
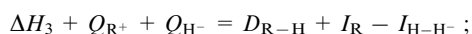
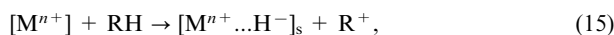


Таблица 2. Энергозатраты (кДж·моль⁻¹) на активацию молекул по различным механизмам

Молекула	Энергозатраты в процессах			
	12 (или 13)	14	15	16
H ₂	431	1668	1668	1484
CH ₄	431	1630	1308	1250
C ₂ H ₆	410	1584	1183	1120
C ₃ H ₈	398	1609	1162	1078
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	393	1605	1154	1037
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	389	1601	1120	1016
C ₂ H ₄	435	—	1275	1012
C ₃ H ₆	322	1421	1033	936
C ₆ H ₆	427	—	1258	886
CH ₃ OH	385	—	1099	1049
(R = CH ₂ OH)				
HCHO	314	—	1195	1045
NH ₃	439	1630	1463	991

3) гетеролитическая диссоциация на гидрид-ион (который связывается с катионом [Mⁿ⁺]_s) и катион R⁺



4) ионизация молекулы с образованием молекулярного иона RH⁺, при этом



В приведенных выше уравнениях ΔH_i — изменения энтальпии в соответствующих процессах, D_{R-H} — энергия гомолитической диссоциации связи R—H, I_j — потенциалы ионизации частиц, Q_j — теплоты адсорбции частиц.

Легко убедиться, что во всех этих процессах знак и величина теплового эффекта зависят от компенсации энергии за счет связывания фрагментов активируемой молекулы центрами поверхности. Величина энергии, которую необходимо скомпенсировать, как правило, минимальна для первого процесса. Например, в случае оксидных катализаторов можно ожидать, что энергия образующейся в ходе этого процесса связи O—H будет сравнима с затратами энергии на гомолитический разрыв связи R—H, т.е. для ее компенсации нет необходимости в связывании второго фрагмента. При гетеролитическом разрыве связей (процессы (14) и (15)) затраты энергии столь велики, что для их компенсации требуется связывание обоих фрагментов, причем синхронно в одном акте реакции, т.е. для активации молекулы требуется наличие парных центров с особой конфигурацией и энергетикой. Для процесса (12) (или (13)) достаточно иметь одиночные окислительные центры.

Приведенный анализ показывает, что образование свободных радикалов при взаимодействии молекул веществ различных классов с поверхностью металлов и оксидов может оказаться энергетически более предпочтительным по сравнению с другими механизмами их активации. Кроме того, для этого процесса требуется лишь один тип одиночных центров и он протекает в одну стадию. Совокупность этих факторов может сделать такой процесс наиболее вероятным. Данный вывод противоположен тому, к которому пришли авторы работы², но он основан на количественных термодинамических данных. Возможно, именно этим объясняется большая распространенность подхода, основанного на гомогенном продолжении реакций окислительного гетерогенного катализа (см. табл. 1).

6. Генерация свободных радикалов в каталитических реакциях

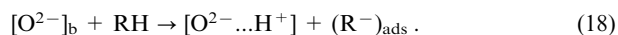
В последние годы значительный прогресс в изучении гетерогенно-гомогенных радикальных реакций был обусловлен большим вниманием исследователей к процессу каталитической окислительной конденсации метана (ОКМ) в высшие углеводороды на оксидных катализаторах, который оказался удобной моделью для изучения таких реакций.^{5–8}

Образование радикалов в присутствии катализаторов ОКМ в условиях катализа (или близких к ним) было доказано с применением целого ряда методов (см. табл. 1). Скорости образования радикалов близки к скоростям превращения реагентов.⁵⁹ По существующим в настоящее время представлениям, общая схема этой реакции на всех оксидных катализаторах одинакова. Первичный продукт ОКМ — этан — образуется в результате рекомбинации метильных радикалов, генерируемых поверхностью оксида. Различия между катализаторами, которые определяют их разную эффективность, обусловлены свойствами и концентрацией активных центров, генерирующих радикалы, а также величиной удельной поверхности, пористостью и морфологией, от которых зависит соотношение скоростей вторичных гетерогенных и гомогенных реакций радикалов. Именно при исследовании процесса ОКМ были получены результаты, важные для понимания механизма генерации и вторичных превращений радикалов в гетерогенных реакциях (дальнейшее обсуждение построено главным образом на этих результатах).

Один из наиболее часто обсуждаемых в литературе механизмов образования свободных радикалов в процессах окисления на оксидных катализаторах предполагает гомолитический разрыв связи в молекуле RH при ее столкновении с сильным окислительным центром поверхности [O]_s с одновременным образованием свободного радикала и поверхностной гидроксильной группы [OH]_s в одну стадию^{59–60, 69–71, 74, 75}



Имеется альтернативная точка зрения, согласно которой процесс протекает через диссоциативную адсорбцию, причем ключевым является наличие на поверхности оксида сильных основных центров [O²⁻]_b, обеспечивающих гетеролитический разрыв C—H-связи в молекуле углеводорода,^{140–146}



Чтобы превратиться в радикал, образовавшийся анион (R⁻)_{ads} должен потерять электрон при взаимодействии с электроноакцепторным (дырочным) центром [h⁺]



Модель гетеролитического разрыва связи C—H первоначально была сформулирована для случая активации олефинов и ароматических углеводородов в процессах их парциального окисления; в последующем она была перенесена на активацию метана.^{140, 147, 148} Основанием для этого явилось наличие во многих катализаторах процесса ОКМ ионов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов. В некоторых случаях эффективность катализаторов возрастает при введении щелочного модификатора.

Как следует из данных табл. 2, для низших парафинов гетеролитический разрыв связи энергетически весьма невыгоден. Полагают, что роль основных центров [O²⁻]_b и состоит в компенсации энергозатрат на разрыв связи C—H за счет связывания протона. Если за меру основности принять энергию взаимодействия этих центров с кислотами Льюиса (протон, CO₂), то с ее ростом эффективность катализатора должна возрастать.

В работах^{149, 150} скорость образования продуктов ОКМ на различных оксидных катализаторах (M/Al_2O_3 , M/MgO , где M — Li, Na, K, Cs, Pb, Nd) сопоставляли с числом основных центров и их силой, которые определяли по адсорбции CO_2 методами термопрограммированной десорбции и калориметрии. Прямой корреляции между скоростью образования продуктов ОКМ и основностью нет, а в ряде случаев (катализаторы Pb/Al_2O_3 и Nd/MgO с различным содержанием нанесенного компонента, системы MgO –катион щелочного металла) наблюдалась обратная корреляция между скоростью и теплотами адсорбции. По-видимому, введение щелочных компонентов в оксидные системы приводит не только (даже не столько) к возрастанию их основности, но и к модификации окислительных свойств кислорода решетки.¹⁵¹

Действительно, как показано в работе¹⁵⁰, увеличение содержания Na в катализаторах Li/MgO и Nd/MgO ведет к росту концентрации окислительных центров. Одновременно происходит увеличение скорости образования продуктов ОКМ. Аналогичные результаты получены и для других оксидных катализаторов.^{151–153} Более того, взаимодействие оксидных систем, содержащих сильные окислительные центры, с метаном приводит к образованию продуктов ОКМ даже в отсутствие окислителей в газовой фазе.^{115, 152–158}

Термохимические исследования показали,^{153, 157} что соотношение между энергией активации образования углеводородов C_2 при взаимодействии метана с этими оксидами и энергией связи $O-H$ в образующейся одновременно гидроксильной группе соответствует соотношению Поляни–Семенова, полученному для реакций гомолитического отрыва атома водорода от молекулы метана различными частицами в газовой фазе,



где $X = F, OH, H, CH_3, O, Cl, Br, I, HO_2, CH_3O, CH_3O_2$ и др.

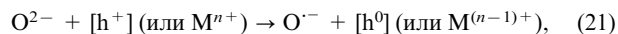
Выше приводились данные о применимости соотношения Поляни–Семенова к случаю разрыва связей $C-H$ и $H-H$ в молекулах углеводородов и водорода на активных центрах, возникающих при механической обработке кварца и аэросила.^{42, 43} Хотя образование свободных радикалов в этих работах непосредственно не регистрировалось, анализ кинетических изотопных эффектов и закономерности образования и превращений поверхностных соединений, являющихся, по мнению авторов, продуктами захвата радикалов, дали им возможность также говорить об аналогии между гетерогенными и газофазными реакциями типа (12) (или (13)) и (20).

Аналогичные выводы о механизме рассматриваемых процессов были сделаны при исследовании взаимодействия различных молекул с подвергнутыми облучению (в видимом, УФ-, рентгеновском и γ -диапазонах) оксидами — MgO (см.^{74, 159, 160}), TiO_2 (см.^{161–163}) и другими,^{164, 165} а также SiO_2 и Al_2O_3 , модифицированными ионами ванадия, молибдена и вольфрама.^{161, 166–168} Облучение, которое приводит к образованию дырочных центров $O^\cdot$, обладающих сильными окислительными свойствами, вызывает резкое увеличение реакционной способности оксидов. В результате, например, в случае реакции с метаном уже при комнатной температуре удается зафиксировать образование этана.¹⁶² По данным работы¹⁶⁵, процесс идет через гомолитический разрыв связи $C-H$ с образованием возбужденных поверхностных OH -групп. Присутствие в системе молекулярного водорода тормозит превращение метана.

Таким образом, совокупность имеющихся данных о механизме взаимодействия углеводородов и водорода с оксидами подтверждает сделанный выше на основе термохимических данных вывод о том, что свободные радикалы могут образовываться в результате гомолитического

разрыва связей $R-H$ под действием окислительных центров поверхности. Добавим только, что в литературе к числу центров, обладающих такими свойствами, относят ионы кислорода, связанные с легко восстанавливаемыми катионами,^{115, 155} ион-радикалы $O^\cdot$,^{69, 70, 74, 75, 169, 170} поверхностные ионы кислорода с пониженной координацией O_{LC}^{2-} ,⁷⁰ пероксид-ионы $O_2^\cdot$ (см.^{156–158, 170, 171}).

Нельзя исключить, однако, что при повышенных температурах все эти типы активного кислорода переходят в один, скорее всего ион-радикал $O^\cdot$ (см.^{170, 172–174})



Результаты квантовохимических расчетов^{175–180} подтверждают высокую вероятность образования метильных радикалов при взаимодействии метана с поверхностными центрами $O^\cdot$. На различных оксидных системах (MgO , MoO_3 , $CuMoO_4$) центры $O^\cdot$ одинаково активны и имеют близкие свойства независимо от путей их образования (появление вследствие нестехиометрии оксида или в результате переноса электрона под действием облучения).¹⁸¹ Дырочные центры, имеющие аналогичные электронные свойства, но присутствующие в иных системах (например, N^{2-} в AlN), обладают и аналогичной реакционной способностью по отношению к генерации радикалов.¹⁸²

До сих пор речь шла о механизме образования радикалов при взаимодействии молекул окисляемых веществ с поверхностными центрами катализаторов. Однако имеющиеся экспериментальные данные показывают, что помимо таких «первичных» радикалов, представляющих собой продукты отрыва атома водорода от молекулы RH , и радикалов $RO_2^\cdot$ в газовой фазе фиксируются и частицы, образованию которых должен предшествовать ряд глубоких последовательных превращений исходных молекул.

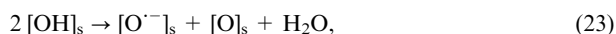
Что касается радикалов $OH^\cdot$ и атомов кислорода, образующихся в процессах стабилизированного горения,^{47, 52–57} то имеющихся данных недостаточно для того, чтобы говорить о механизме их образования. Предполагается,^{57, 124, 125} в частности, что радикалы $OH^\cdot$ формируются при рекомбинации адсорбированных на поверхности металла атомов кислорода и водорода, однако нельзя исключить и их образование во вторичных гомогенных реакциях. В случае же реакции ОКМ генерирование вторичных радикалов $OH^\cdot$ имеет по некоторым данным важное значение для динамики активных центров катализаторов.¹²⁸ Поэтому остановимся на нем более подробно.

В одной из первых работ, посвященных образованию радикалов в реакции ОКМ,⁶⁹ было показано, что при использовании молекулярного кислорода в качестве окислителя скорость генерирования радикалов в присутствии катализатора Li/MgO постоянна, а при использовании N_2O монотонно снижается. О различиях в протекании ОКМ в присутствии O_2 и N_2O говорят и результаты, полученные на катализаторе Sm_2O_3 :¹⁸³ замена O_2 на N_2O приводит к существенному снижению скорости процесса.

Исследования кинетического изотопного эффекта при замене CH_4 на CD_4 показали, что при окислении кислородом нельзя говорить о наличии одной стадии, определяющей скорость процесса,¹⁸⁴ в то время как при окислении N_2O такой стадией является реокисление активных центров катализатора.

Исследование окислительно-восстановительных свойств катализатора Li/MgO показало, что его восстановление водородсодержащими восстановителями не сопровождается выделением воды, или по крайней мере процесс дегидратации восстановленной поверхности является очень медленным.^{153, 185} Однако, если на восстановленный водородом или углеводородами образец подать кислород, то наблюдается быстрое выделение воды. При напуске N_2O реокисление

образца при температурах ниже 700°C происходит лишь за счет молекулярного кислорода, образующегося в небольшом количестве при каталитическом разложении N₂O. Из этого был сделан вывод о том, что традиционная схема окислительно-восстановительного процесса, согласно которой за стадией (17) следует стадия дегидроксилирования



а образовавшиеся кислородные вакансии $[\text{O}^{\cdot-}]$ заполняются за счет хемосорбции окислителей из газовой фазы



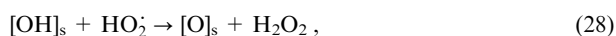
или



В случае оксидных систем с высокой энергией связи решеточного кислорода $[\text{O}]_s$ не реализуется, так как стадия (23) является обратимой и равновесие сильно сдвинуто влево. Этот вывод был подтвержден термодимическими данными.¹⁸⁶ Конечно, при отсутствии (или при очень низкой концентрации) кислородных вакансий реокисление по реакциям (24) или (25) невозможно. Однако молекулярный кислород, тем не менее, способен реокислять поверхность, покрытую гидроксильными группами, по брутто-реакции



Этот процесс своеобразного «окислительного дегидрирования» активных центров катализатора по данным работы¹⁸⁵ может протекать через следующие стадии:



В сумме стадии (27)–(30) дают брутто-уравнение (26). Из гетерогенных стадий, ведущих к реокислению активных центров, самой медленной является (27). Ее константа скорости тем выше, чем ниже энергия связи O–H в $[\text{OH}]_s$.

Моделирование процесса реокисления по предложенному механизму с использованием констант скоростей стадий (27), (28) и (30), оцененных по термодимическим данным работы¹⁸⁷ и известной константе скорости гомогенного распада пероксида водорода, показало хорошее соответствие с наблюдаемыми экспериментальными кинетическими данными.¹⁸⁶ Пока нет прямых доказательств протекания реокисления по предложенному механизму. Однако данные работы¹²⁶ о присутствии в газовой фазе радикалов $\text{OH}^{\cdot}$ могут служить косвенным свидетельством справедливости схемы (27)–(30), а следовательно, и гетерогенно-гомогенного радикального характера процесса реокисления восстановленной поверхности оксида.

Важно отметить, что реакция (27), являющаяся ключевой в схеме (27)–(30), стехиометрически тождественна реакции (3), которая, согласно работе²³, определяет многие закономерности протекания РЦП окисления различных водородсодержащих соединений и смесей (см. раздел II). Это еще раз подтверждает тесную связь между гетерогенными процессами (в данном случае трансформацией активных центров поверхности оксидных катализаторов) и реакциями радикалов.

В заключение этого раздела отметим, что в литературе имеется значительное число публикаций, посвященных механизму образования радикалов в условиях реакций окисления на оксидных катализаторах. К сожалению, этого нельзя сказать о металлических катализаторах, хотя накоплен достаточно большой фактический материал о выходе в

объем радикалов с поверхности металлов.

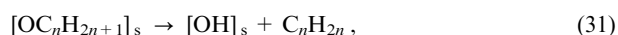
5. Механизм взаимодействия радикалов с поверхностью твердого тела

Можно полагать, что дальнейшая судьба радикалов, образовавшихся в тех или иных гетерогенных реакциях, в общем случае зависит от соотношения между числом соударений радикалов в газовой фазе и с поверхностью, а также от природы и реакционной способности центров поверхности.

Процессы превращения радикалов в газовой фазе широко изучаются различными методами, и для многих из них получены достоверные данные о кинетике, систематизированные в многочисленных монографиях, обзорах и базах данных (см., например,^{188–190}). К сожалению, этого нельзя сказать о гетерогенных реакциях радикалов, для которых, как уже отмечалось, зачастую трудно говорить даже об их стехиометрии. В то же время, если поры катализатора достаточно узки и извилисты и диффузия частиц в них осуществляется в кнудсеновском или переходном режимах, то число соударений радикалов с поверхностью велико и вклад таких реакций в суммарное образование продуктов каталитического превращения и в селективность процесса может оказаться определяющим.

В работе¹⁹¹ исследовалось влияние пористости на процессы гетерогенной гибели радикалов. В первой части двухсекционного реактора генерировали радикалы ($\text{CH}_3\text{O}_2^{\cdot}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2^{\cdot}$, $\text{C}_3\text{H}_5^{\cdot}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^{\cdot}$), которые направляли на образцы SiO_2 и Al_2O_3 , обладающие различной удельной поверхностью и пористостью. Пероксидные радикалы оказались более реакционноспособными, чем соответствующие углеводородные. Увеличение радиуса пор приводит к росту скорости гибели радикалов, что указывает на облегчение проникновения радикалов вглубь зерна и возрастание эффективной величины поверхности, на которой происходит гибель.

Повторный захват радикалов, образующихся из углеводородов C_1 – C_4 на облученном MgO ,⁷⁴ приводит к поверхностным алкоксильным группам $[\text{OR}]_s$. При их разложении в режиме термопрограммированной десорбции из алканов C_2 – C_4 образуются соответствующие олефины



а из метана — CO и H₂



Ввиду особой важности гетерогенных реакций радикалов для процесса ОКМ значительное число работ было посвящено исследованиям взаимодействия метильных радикалов с различными оксидами. Направления превращений радикалов $\text{CH}_3^{\cdot}$ на разных поверхностях обусловлены, по-видимому, различием свойств активных центров, в первую очередь кислорода поверхности. В зависимости от электронных свойств оксида и от того, в координационной сфере какого катиона находится ион кислорода, может сильно варьироваться вероятность образования метоксильных групп и их реакционная способность.

Кинетика накопления и расходования групп $[\text{OCH}_3]_s$, образующихся при повторном захвате метильных радикалов окисленными поверхностями Al_2O_3 , CaO и BaO , изучена в работах^{133–136} с использованием ИК-спектроскопии поверхностных электромагнитных волн и отражательно-абсорбционной ИК-спектроскопии. Энергия активации образования метоксильных групп из метана изменялась в пределах от 63 (BaO) до 126 (Al_2O_3) кДж·моль^{–1}, а энергия активации их последовательного превращения в формиатные группы составляла 21–33 кДж·моль^{–1}.

Квантовохимические расчеты взаимодействия радикалов CH_3 с MoO_3 показали,^{175, 176} что возможно образование метоксильных групп двух разных типов: с энергией связи $\text{O}-\text{CH}_3$, составляющей ~ 38 и ~ 272 кДж·моль⁻¹. Метоксильные группы первого типа могут образовываться при захвате радикалов ионами O^{2-} или O^- , получаемыми при облучении. Присутствие на поверхности стабильных (генерируемых химически) ионов O^- обеспечивало прочное связывание радикалов и образование стабильных метокси-групп (второй тип).

Изучение реакционной способности различных оксидов по отношению к радикалам CH_3 , генерированным каталитически в реакции $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, показало, что типичные катализаторы ОКМ (MgO , Li/MgO) практически «прозрачны» для радикалов, а катализаторы глубокого (ZnO , NiO , CeO_2) и парциального окисления ($\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$) эффективно захватывают их.^{192, 193} При взаимодействии метильного радикала с $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ происходит перенос электрона и переход $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$; в случае CeO_2 электрон переносится на адсорбированную молекулу кислорода с образованием O_2^- . Метоксильная группа последовательно превращается в формильную, что ведет в итоге к образованию оксидов углерода.

Аналогичное исследование, но с использованием азометана как источника радикалов и кнудсеновской ячейки в качестве реактора показало, что при 650°C вероятность захвата радикалов CH_3 поверхностью типичных катализаторов ОКМ (La_2O_3 , Li/MgO , $\text{Sr/La}_2\text{O}_3$) в отсутствие кислорода в газовой фазе составляет $\sim 10^{-7}$, она возрастает до $\sim 10^{-6}$ и остается неизменной при $P_{\text{O}_2} = (1-18) \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.¹⁹⁴ Отсутствие зависимости вероятности захвата от давления кислорода в этом диапазоне говорит о том, что с поверхностью взаимодействует радикал CH_3 , а не CH_3O_2 ; концентрация которого возрастает пропорционально P_{O_2} . На ZnO и CeO_2 вероятность захвата в отсутствие кислорода близка к 10^{-5} , она несколько снижается при возрастании P_{O_2} от 0 до $1.8 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Введение в газую фазу N_2O не оказывает влияния на процесс. Энергия активации захвата радикалов на разных оксидах составляет 13–33 кДж·моль⁻¹.

В работе¹⁹⁵ была сделана попытка определить направления превращений радикалов CH_3 , получаемых путем облучения различных оксидов в атмосфере метана. В отсутствие катализатора образование каких-либо продуктов не зафиксировано; в присутствии же катализаторов появляются этан и CO , причем скорости и селективности их образования на разных оксидах существенно различаются и зависят от предварительной обработки. Авторы полагают, что облучение способствует генерированию радикалов CH_3 , а их захват ионами кислорода поверхности приводит к образованию метоксильных групп, распадающихся с выделением CO и H_2 .

Если захват метильных радикалов поверхностью катализаторов ОКМ или глубокого окисления приводит к образованию оксидов углерода, то в случае оксидов ванадия, молибдена и, возможно, вольфрама предполагается превращение метоксильных групп в продукты парциального окисления.¹⁶¹ В работе¹⁹⁶ это было доказано прямыми экспериментами по взаимодействию радикалов CH_3 , полученных в результате разложения азометана, с катализаторами MoO_3 и $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. В присутствии паров воды авторы наблюдали образование метанола, а в сухой атмосфере — формальдегида, что подтверждает возможность протекания парциального окисления метана на MoO_3 -содержащих катализаторах через образование и повторный захват поверхностью метильного радикала



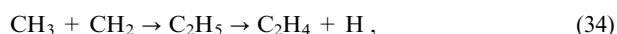
В зависимости от наличия или отсутствия воды в газовой фазе может протекать либо гидролиз метоксильных групп с образованием метанола, либо их распад с образованием формальдегида.

Имеются также данные о том, что метоксильные группы могут сами быть источниками метильных радикалов.^{197, 198} В частности, при программированном нагреве монокристалла молибдена, на грани (110) которого сначала адсорбируется кислород (0.15–0.5 монослоя), а затем (при 120 К) метанол, в области 525–650 К наблюдается образование метильных радикалов.¹⁹⁷ Это может указывать на обратимость реакции (33) и справедливость квантовохимических расчетов.^{175, 176}

Недавно были опубликованы результаты исследований взаимодействия радикалов CH_3 с чистыми и окисленными поверхностями металлов.^{120–122} В этих исследованиях использовался метод молекулярных пучков в сочетании с методами одновременного исследования поверхности и поверхностных соединений.

На модифицированной кислородом грани (100) монокристалла молибдена адсорбция радикалов наблюдается уже при комнатной температуре.¹²⁰ Если покрытие поверхности кислородом неполное, то при нагревании происходит дегидрирование и диспропорционирование метильных фрагментов с выделением метана и водорода в газовую фазу и образованием поверхностного углерода, который, в свою очередь, реагирует с имеющимся на поверхности кислородом, давая CO . Максимальные скорости выделения метана, водорода и CO достигаются при температуре ~ 500 К; на кривой выделения CO имеется второй максимум при 950 К. Если же на поверхности не остается свободных атомов металла, не покрытых кислородом, то второй пик выделения CO отсутствует, а интенсивность выделения метана снижается, стремясь к постоянному значению на поверхности, соответствующей по составу MoO_2 . Отсюда следует, что процессы дегидрирования и диспропорционирования идут более интенсивно на металлической поверхности, чем на оксидной.

В работе¹²¹ для изучения взаимодействия метильных радикалов с гранью монокристалла платины (111) были использованы методы ТПД и отражательно-абсорбционной ИК-спектроскопии. Было обнаружено образование групп $\text{Pt}-\text{CH}_3$ и Pt_3CCH_3 (в значительно меньшей концентрации) при 150 К. При нагревании наблюдается выделение этилена, однако этан не образуется. Авторы предполагают, что метильные фрагменты диссоциируют частично до CH_2 , а этилен образуется предположительно в ходе одной из двух реакций



Авторы статьи¹²² исследовали взаимодействие метильных радикалов с чистыми и окисленными гранями (100) и (111) монокристалла никеля. Если поверхность содержит водород или предварительно адсорбированный углеводород (например, этан), то при напуске радикалов происходит быстрое выделение метана. На грани (100) адсорбция радикалов и последующий нагрев приводят к рекомбинации метильных фрагментов с атомами водорода и выделению метана при 220 К. На грани (111) этот процесс идет значительно менее интенсивно. При 240 К, как было показано в экспериментах с изотопно-замещенными молекулами, метильные группы отрывают атом водорода уже не от поверхности, а от адсорбированных частиц. Окисление поверхности полностью изменяет направления превращений: при температурах около 300 К адсорбированные метильные фрагменты рекомбинируют с образованием этана, наблюдается также десорбция радикалов CH_3 .

В целом следует констатировать, что хотя реакции радикалов с поверхностью твердого тела имеют чрезвычайно важное значение в процессах как гомогенного газофазного, так и гетерогенно-каталитического окисления, их кинетика и механизм изучены еще недостаточно.

IV. Заключение

Анализ литературных данных показывает, что трудно найти примеры чисто гомогенного, без влияния гетерогенных факторов, протекания процессов окисления в газовой фазе. В то же время реакции на гетерогенных катализаторах часто сопровождаются выходом в объем свободных радикалов, причем это является не побочным процессом по отношению к основному маршруту реакции в адсорбированном слое, а необходимой стадией, приводящей к образованию конечных продуктов в гомогенных или вторичных гетерогенных стадиях.

Учитывая сведения, полученные в последние годы в ходе интенсивных исследований процессов ОКМ и стабилизированного горения, можно задать вопрос, что означает выражение «доля протекания реакции в объеме (или на поверхности)», если гетерогенные и гомогенные стадии одинаково являются неотъемлемыми этапами процесса превращения реагентов в продукты?

Возникает и другой вопрос: насколько принципиально различие между «газофазными» реакциями, с одной стороны, и «каталитическими гетерогенно-гомогенными», с другой, если в обоих случаях одинаково важное значение имеют как скорости элементарных процессов в газовой фазе, так и вся совокупность факторов, определяющих скорость гетерогенных процессов (химическая природа и морфология твердого тела, развитость поверхности, ее чистота и др.)?

В свете проведенного анализа эти различия представляются совершенно неопределенными. Воздержавшись от более широких обобщений, рискнем высказать мнение, что граница между газофазным и гетерогенно-каталитическим окислением условна и ее существование связано в основном с тем, что десятилетиями исследования в этих двух областях развивались почти независимо. Такая обособленность в какой-то мере имела и положительную сторону, так как позволяла сосредоточиться на «основном» процессе, выделить и исследовать характерные особенности элементарных реакций в газовой фазе или на поверхности твердого тела, абстрагировавшись от «побочных» моментов. Однако в настоящее время представляется весьма перспективным объединение усилий специалистов, занимающихся изучением кинетики и механизма реакций в газовой фазе, гетерогенного катализа, химии твердого тела и поверхностных явлений. Наибольшего прогресса при этом следует ожидать в деле разработки и адаптации высокочувствительных методов исследования радикальных процессов в гетерогенных реакциях, в создании кинетических моделей сложных гетерофазных процессов, а в конечном итоге — в более глубоком понимании механизма реакций окисления и возможности управления ими.

Авторы выражают признательность Международному научному фонду и Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант МНФ MN2000, грант РФФИ N 93-03-18479).

Литература

- В.М.Поляков. *Успехи химии*, **17**, 351 (1948)
- Я.Б.Гороховатский, Т.П.Корниенко, В.В.Шаля. *Гетерогенно-гомогенные реакции*. Техника, Киев, 1972
- Л.Я.Марголис. *Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах*. Химия, Москва, 1977
- В.В.Азатян. *Успехи химии*, **54**, 33 (1985)
- М.Ю.Синев, В.Н.Корчак, О.В.Крылов. *Успехи химии*, **58**, 38 (1989)
- О.В.Крылов. *Catal. Today*, **18**, 209 (1993)
- D.J.Driscoll, K.D.Campbell, J.H.Lunsford. *Adv. Catal.*, **35**, 139 (1987)
- J.H.Lunsford. *Langmuir*, **5**, 12 (1989)
- T.A.Garibyan, L.Ya.Margolis. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**, 35 (1989–1990)
- Ю.М.Гершензон, С.Г.Звенигородский, В.Б.Розенштейн. *Успехи химии*, **59**, 1601 (1990)
- Ю.М.Гершензон, А.П.Пурмаль. *Успехи химии*, **59**, 1729 (1990)
- А.Д.Берман, Л.Я.Марголис. В кн. *Проблемы кинетики и катализа*. Т.18. Наука, Москва, 1981. С.48
- С.Л.Киперман. *Кинетика и катализ*, **35**, 45 (1994)
- Н.Н.Семенов. *О некоторых вопросах химической кинетики и реакционной способности*. Наука, Москва, 1958
- Н.Н.Семенов. *Ценные реакции*. Наука, Москва, 1986
- В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. *Химические процессы в газах*. Наука, Москва, 1981
- Я.Г.Вант-Гофф. *Очерки по химической динамике*. ОНТИ, Ленинград, 1936
- М.Л.Богоявленская, А.А.Ковальский. *Журн. физ. химии*, **20**, 1325 (1946)
- В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. *Кинетика и механизм газофазных реакций*. Наука, Москва, 1974
- С.Ф.Евланов, Н.В.Лавров. В кн.: *Научные основы каталитической конверсии углеводородов*. Научова думка, Киев, 1977. С.210
- Т.А.Гарибян, А.А.Мантасян, А.Б.Налбандян. *Докл. АН СССР*, **186**, 1114 (1969)
- А.Б.Налбандян, И.А.Варданян. *Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений*. Изд-во АН АрмССР, Ереван, 1986
- В.В.Азатян. *Хим. физика*, **1**, 491 (1982)
- В.В.Азатян. В кн.: *Кинетика-4. Материалы 4-й Всесоюз. конф. по кинетике гетерогенно-каталитических реакций*. Наука, Москва, 1988. С.3
- В.В.Азатян, Н.Н.Семенов. *Кинетика и катализ*, **13**, 17 (1972)
- Е.Н.Александров, В.В.Азатян. *Докл. АН СССР*, **210**, 1358 (1973)
- В.В.Азатян, Е.Н.Александров, Н.Н.Семенов. В кн.: *Кинетика-2. Материалы 2-й Всесоюз. конф. по кинетике каталитических реакций*. Т.1. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1975. С.6
- В.В.Азатян, А.А.Шавард, Б.Л.Гуссак, Е.И.Интезарова. *Докл. АН СССР*, **224**, 841 (1975)
- В.В.Азатян, М.У.Кислюк, И.И.Третьяков, А.А.Шавард. *Кинетика и катализ*, **21**, 583 (1980)
- В.В.Азатян, Р.Г.Айвазян, В.А.Калканов, А.Г.Мержанов, А.А.Шавард. *Хим. физика*, **2**, 1056 (1983)
- В.В.Азатян, Р.Г.Айвазян, Л.Л.Васильева, В.А.Каиканов, С.М.Репинский, А.А.Шавард. *Кинетика и катализ*, **25**, 1033 (1984)
- В.В.Азатян. *Успехи химии*, **54**, 33 (1985)
- В.В.Азатян, Р.Г.Айвазян, В.А.Калканов, А.А.Шавард. *Кинетика и катализ*, **26**, 1287 (1985)
- В.В.Азатян, Р.Г.Айвазян, А.А.Кадушин, В.А.Калканов, А.А.Шавард. *Кинетика и катализ*, **27**, 405 (1986)
- В.В.Азатян, Р.Г.Айвазян. *Кинетика и катализ*, **27**, 1086 (1986)
- В.В.Азатян, Е.А.Маркевич. *Кинетика и катализ*, **27**, 1291 (1986)
- В.В.Азатян, Р.Г.Айвазян, В.А.Калканов, Т.А.Синельникова, В.П.Филипенко, А.А.Шавард. *Кинетика и катализ*, **28**, 1290 (1987)
- В.В.Азатян, Р.Г.Айвазян. *Кинетика и катализ*, **35**, 17 (1994)
- В.А.Радциг, В.А.Быстриков. *Кинетика и катализ*, **19**, 713 (1978)
- А.В.Быстриков, И.В.Берестецкая, А.Н.Стрелецкий, П.Ю.Бутягин. *Кинетика и катализ*, **21**, 715 (1980)
- В.А.Радциг. *Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук*, (5) 60 (1987)
- А.А.Бобышев, В.А.Радциг. *Хим. физика*, **7**, 950 (1988)
- А.А.Бобышев, В.А.Радциг. *Кинетика и катализ*, **29**, 638 (1988)
- А.А.Бобышев, В.А.Радциг. *Кинетика и катализ*, **31**, 925 (1990)
- А.А.Бобышев, В.А.Радциг. *Кинетика и катализ*, **31**, 931 (1990)
- V.A.Radzig. *Colloid Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects*, **74**, 91 (1993)
- L.D.Pfefferle, W.C.Pfefferle. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**, 219 (1987)
- Пат. 814752 Бельгия (1974); Пат. 3928961 США (1975)
- R.Prasad, L.A.Kennedy, E.Rickenstein. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**, 1 (1984)
- D.L.Trimm. *Appl.Catal.*, **7**, 249 (1983)
- W.C.Pfefferle, L.D.Pfefferle. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **12**, 167 (1986)

52. R.J.Cattolica, R.W.Schefer. In *The 19th Symp. on Combustion*. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1982. P.311
53. L.D.Pfefferle, T.A.Griffin, M.Winter. *Appl. Opt.*, **27**, 3197 (1988)
54. L.D.Pfefferle, T.A.Griffin, M.J.Dyer, D.R.Crosley. *Combust. Flame*, **76**, 325 (1989)
55. M.J.Dyer, L.D.Pfefferle, D.R.Crosley. *Appl. Opt.*, **29**, 111 (1990)
56. S.Lundström, J.Hall, B.Kasemo, A.Rosen, T.Wahnström. *J. Catal.*, **107**, 548 (1987)
57. О.В.Крылов, Б.Р.Шуб. *Неравновесные процессы в катализе*. Химия, Москва, 1990
58. М.Ю.Синев, В.Н.Корчак, О.В.Крылов, Р.Р.Григорян, Т.А.Гарибян. *Кинетика и катализ*, **29**, 1105 (1988)
59. Е.Л.Аптекарь, Л.И.Орел, М.А.Июффе, С.Д.Ильин, М.Ю.Синев, Ю.М.Гершензон, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **35**, 580 (1994)
60. Н.И.Ильченко, Г.И.Голодец, Ю.И.Пятницкий. *Кинетика и катализ*, **13**, 1444 (1972)
61. Н.И.Ильченко, Г.И.Голодец, Ю.И.Пятницкий. *Кинетика и катализ*, **14**, 372 (1973)
62. G.T.Fujimoto, G.S.Selvin, J.T.Keiser, M.C.Lin. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1906 (1983)
63. В.В.Шаля, Р.А.Каширина, Р.Л.Канинская, Я.Б.Горохватский. *Докл. АН СССР*, **180**, 1408 (1968)
64. G.S.Selvin, M.C.Lin. *Langmuir*, **1**, 212 (1985)
65. А.С.Дряхлов, Л.И.Калинкина, Н.В.Жданович. В кн. *Каталитическая очистка отходящих газов промышленных производств и выхлопных газов. Ч.1*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1981. С.65
66. V.A.Ostapryuk, N.A.Boldyreva, G.P.Korneichuk. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **6**, 151 (1981)
67. Ю.И.Пятницкий. *Кинетика и катализ*, **25**, 620 (1984)
68. Л.А.Нерсисян, И.А.Варданян, Е.М.Кегеян, Л.Я.Марголис, А.Б.Налбандян. *Докл. АН СССР*, **220**, 605 (1975)
69. D.J.Driscoll, W.Martir, J.-X.Wang, J.H.Lunsford. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5062 (1985)
70. D.J.Driscoll, J.H.Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **89**, 4415 (1985)
71. M.Yu.Sinev, V.N.Korchak, O.V.Krylov. In *Proc. 9th Int. Congr. on Catalysis. V.2*. (Eds M.J.Phillips, M.Ternan). Ins. of Chem., Ottawa, 1988. P.968
72. Y.Feng, J.Niiranen, D.Gutman. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6558 (1991)
73. O.V.Buyevskaya, M.Rothaemel, H.W.Zanthoff, M.Baerns. *J. Catal.*, **146**, 346 (1994)
74. K.-I.Aika, J.H.Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **81**, 1393 (1977)
75. D.J.Driscoll, W.Martir, J.H.Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **89**, 4415 (1985)
76. Т.Ф.Ганиева, М.Ю.Султанов, М.С.Беленький. *Кинетика и катализ*, **11**, 1196 (1970)
77. Ch.Daniel, G.W.Keulks. *J. Catal.*, **24**, 529 (1972)
78. W.Martir, J.Lunsford. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 621 (1981)
79. D.M.Brown, D.L.Trimm. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **326**, 215 (1972)
80. K.T.Nguyen, H.N.Kung. *J. Catal.*, **122**, 415 (1990)
81. А.А.Ухарский, А.Д.Берман, А.В.Елинек, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **21**, 1006 (1984)
82. Т.М.Шарпинская. *Теорет. и эксперим. химия*, **24**, 107 (1988)
83. Т.М.Шарпинская, Ю.И.Пятницкий, В.В.Азатян. *Кинетика и катализ*, **28**, 1504 (1987)
84. Н.А.Васильева, Р.А.Буянов, И.Н.Климих. *Кинетика и катализ*, **21**, 220 (1980)
85. А.С.Дряхлов, С.Л.Киперман. *Докл. АН СССР*, **225**, 846 (1975)
86. А.С.Дряхлов, С.Л.Киперман. *Кинетика и катализ*, **22**, 198 (1981)
87. В.П.Стасевич, Т.М.Шарпинская, Г.П.Корнейчук, Г.Г.Гируштин, В.И.Гриценко. *Кинетика и катализ*, **23**, 1290 (1982)
88. В.П.Стасевич, Ю.И.Пятницкий, Г.П.Корнейчук, В.И.Гриценко, Г.Г.Гируштин. *Кинетика и катализ*, **26**, 1126 (1985)
89. Т.М.Шарпинская, Ю.И.Пятницкий. *Кинетика и катализ*, **26**, 1122 (1985)
90. Т.М.Шарпинская, Ю.И.Пятницкий. *Укр. хим. журн.*, **52**, 661 (1986)
91. A.S.Drjachlov, S.L.Kiperman, F.Mey, H.Meye. *Chem. Techn.*, **39**, 344 (1987)
92. А.С.Дряхлов, Н.Н.Голубева, С.Л.Киперман. *Теорет. и эксперим. химия*, **24**, 178 (1988)
93. Р.Р.Григорян, Т.А.Гарибян, А.Б.Налбандян. *Арм. хим. журн.*, **32**, 835 (1979)
94. Р.Р.Григорян, Т.А.Гарибян, А.Б.Налбандян. *Арм. хим. журн.*, **34**, 832 (1981)
95. З.Р.Исмагилов, С.Н.Пак, В.К.Ермолаев. *Теорет. и эксперим. химия*, **27**, 548 (1991)
96. Т.Г.Алхазов, Л.А.Манучарова, Б.В.Багдасарян. *Кинетика и катализ*, **22**, 690,974 (1981)
97. В.К.Ермолаев, С.Н.Пак, Л.Г.Криштопа, З.Р.Исмагилов, К.И.Замараев. *Хим. физика*, **7**, 1141 (1988)
98. Z.R.Ismagilov, S.N.Pak, L.G.Krishtopa, V. K. Ermolaev. In *The 10th Int. Congr. on Catalysis. Part A*. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.231
99. Z.R.Ismagilov, S.N.Pak, V.K.Ermolaev. In *The 9th Soviet-Japanese Seminar on Catalysis*. Nauka, Novosibirsk, 1990. P.193
100. А.Б.Налбандян, А.А.Манташян. *Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях*. Изд-во АН АрмССР, Ереван, 1975
101. Т.А.Гарибян. Дис. д-ра хим.наук. ИХФ АН АрмССР, Ереван, 1986
102. S.N.Pak, V.V.Ermolaev, Z.R.Ismagilov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **32**, 429 (1986)
103. Е.М.Королькова, В.А.Радциг, М.Я.Мельников. *Хим. физика*, **10**, 41 (1991)
104. Р.Г.Реморов. Дис. канд.физ.-мат. наук. ИХФ РАН, Москва, 1994
105. R.G.Remorov, V.M.Grigorieva, A.V.Ivanov, J.P.Savierysyn, Yu. M. Gershenson. In *The 13th Int. Symp. on Gas Kinetics. (Book of Abstracts)*. Dublin, 1994. P.417
106. С.Д.Ильин, О.П.Кишкович, А.В.Иванов, Р.Г.Реморов, Р.Г.Манасян, Ю.М.Гершензон, А.В.Налбандян. *Кинетика и катализ*, (1995) (в печати)
107. О.П.Кишкович, Е.Б.Долбинова, С.Д.Ильин, М.Ю.Синев, Р.Г.Реморов, Ю.М.Гершензон. *Хим. физика*, **13** (6), 69 (1994)
108. Р.Г.Реморов, С.Д.Ильин, Ю.М.Гершензон. *Хим. физика*, **13** (11), 31 (1994)
109. Z.Dolejssek, J.Novakova. *J. Catal.*, **37**, 540 (1975)
110. V.T.Amorebieta, A.J.Colussi. *J. Phys. Chem.*, **92**, 4576 (1988)
111. V.T.Amorebieta, A.J.Colussi. *J. Phys. Chem.*, **93**, 5158 (1989)
112. I.R.Slagle, D.Gutman. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5342 (1985)
113. Д.Г.Паркер. В кн. *Сверхчувствительная лазерная спектроскопия*. (Под ред. Д.Клайджера). Мир, Москва, 1986. С.283
114. Y.Feng, J.Niiranen, D.Gutman. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6564 (1991)
115. E.E.Gulcicek, S.D.Colson, L.D.Pfefferle. *J. Phys. Chem.*, **94**, 7069 (1990)
116. J.T.Gleaves, J.R.Ebner, T.C.Kuechler. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30**, 49 (1988)
117. *Исследования с молекулярными пучками*. (Под ред. Дж.Росса). Мир, Москва, 1969
118. В.Б.Леонас, Л.Ю.Русин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **18**, 98 (1973)
119. M.U.Kisliuk, V.V.Savkin, T.M.Bakuleva, A.G.Vlasenko, A.V.Sklyarov, V.V.Migulin, J.J.Tretyakov. In *The 10th Int. Congr. on Catalysis. Part B*. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.1603
120. G.H.Smudde, MinYu, P.C.Stair. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1988 (1993)
121. D.H.Fairbrother, X.-D.Peng, P.C.Stair, J.Fan, M.Trenary. In *Symp. on Methane and Alkane Conversion Chemistry, 207th National Meeting*. American Chemical Society, San Diego, CA, 1994. P.280
122. R.B.Hall, M.Castro, C.-M.Kim, J.Chen, C.A.Mims. In *Symp. on Methane and Alkane Conversion Chemistry, 207th National Meeting*. American Chemical Society, San Diego, CA, 1994. P.282
123. Т.Д.Харрис, Ф.Е.Литл. В кн. *Сверхчувствительная лазерная спектроскопия*. (Под ред. Д.Клайджера). Мир, Москва, 1986. С.442
124. C.E.Mooney, L.C.Anderson, J.H.Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6007 (1991)
125. C.E.Mooney, L.C.Anderson, J.H.Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **97**, 2505 (1993)
126. L.C.Anderson, M.Xu, C.E.Mooney, M.P.Rosynek, J.H.Lunsford. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6322 (1993)
127. C.A.Jones, J.J.Leonard, J.A.Sofranko. *J. Catal.*, **103**, 311 (1987)
128. F.O.Rice, J.Tweedell. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 995 (1987)
129. P.Anderson. *J. Chem. Soc.*, **121**, 1153 (1922)

130. A.E.Mitchell, A.L.Marshall. *J. Chem. Soc.*, **122**, 2448 (1923)
131. М.В.Поляков. В кн. *Катализ. 3-я Конф. по физико-химическим вопросам*. НХТИ, Ленинград, 1930. С.70
132. М.В.Поляков. *Журн. физ. химии*, **3**, 201 (1932)
133. Г.Н.Жижин, М.Ю.Синев, П.А.Шафрановский, Б.Р.Шуб. *Кинетика и катализ*, **29**, 765 (1988)
134. П.А.Шафрановский, М.Ю.Синев, Б.Р.Шуб, Г.Н.Жижин, В.А.Яковлев. *Кинетика и катализ*, **29**, 1434 (1988)
135. П.А.Шафрановский, М.Ю.Синев, Б.Р.Шуб, Г.Н.Жижин. *Кинетика и катализ*, **30**, 202 (1988)
136. E.I.Firsov, M.Yu.Sinev, P.A.Shafranovskii. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **54/55**, 489 (1990)
137. М.Х.Карапетьянц, М.Л.Карапетьянц. *Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ*. Химия, Москва, 1968
138. *Термические константы веществ. Справочник. Т. 1–10.* (Под ред. В.П.Глушко). Наука, Москва, 1966–1978
139. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник.* (Под ред. В.Н.Кондратьева). Наука, Москва, 1962
140. V.D.Sokolovskii. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **32**, 158 (1986)
141. W.Bytyn, M.Baerns. *Appl. Catal.*, **28**, 199 (1986)
142. M.Hatano, K.Otsuka. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 199 (1989)
143. V.R.Choudhary, V.N.Rane. *J. Catal.*, **130**, 411 (1991)
144. J.Lapszevich, X.Jiang. *Catal. Lett.*, **13**, 103 (1992)
145. M.Anpo, M.Sunamoto, T.Doi, I.Matsuura. *Chem. Lett.*, 701 (1988)
146. F.S.Stone. *J. Mol. Catal.*, **59**, 147 (1990)
147. V.D.Sokolovskii, N.N.Bulgakov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **6**, 65 (1977)
148. Э.А.Мамедов. *Теорет. и эксперим. химия*, **24**, 366 (1988)
149. М.Ю.Синев, Д.Г.Филкова, В.Ю.Бычков, А.А.Ухарский, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **32**, 157 (1991)
150. M.Yu.Sinev, V.Yu.Bychkov, Yu.P.Tulenin, B.V.Rozentuller, A.M.Rajput. In *The 9th Soviet-Japanese Seminar on Catalysis*. Nauka, Novosibirsk, 1990. P.75
151. М.Ю.Синев, П.А.Ширяев, В.Н.Корчак, О.В.Крылов. В кн. *5-й Нефтехимический симп. сою. стран*. Изд-во Болг. АН, София, 1986. С.101
152. В.Ю.Бычков, М.Ю.Синев, В.Н.Корчак, Е.А.Аптекарь, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **30**, 1137 (1989)
153. M.Yu.Sinev, V.Yu.Bychkov, V.N.Korchak, O.V.Krylov. *Catal. Today*, **6**, 543 (1990)
154. G.E.Keller, M.M.Bhasin. *J. Catal.*, **73**, 9 (1982)
155. C.A.Jones, J.J.Leonard, J.A.Sofranko. *J. Catal.*, **103**, 302 (1987)
156. М.Ю.Синев, В.Н.Корчак, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **27**, 1274 (1986)
157. M.Yu.Sinev, O.V.Korchak, O.V.Krylov. In *The 6th Int. Symp. on Heterogeneous Catalysis. Part 1*. Sofia. 1987. P.450
158. K.Otsuka, Y.Murakami, Y.Wada, A.A.Said, A.Morikawa. *J. Catal.*, **121**, 122 (1990)
159. K.Aika, J.H.Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **82**, 1794 (1978)
160. Y.Takita, J.H.Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **83**, 683 (1979)
161. S.L.Kaliaguine, B.N.Shelimov, V.B.Kazansky. *J. Catal.*, **55**, 384 (1978)
162. Г.Н.Кузьмин, М.В.Кнатко, С.В.Курганов. В кн. *Тез. докл. 1-й Всесоюз. конф. по каталитическому преобразованию солнечной энергии*. Наука, Новосибирск, 1983. С.120
163. G.N.Kuzmin, M.V.Knatko, S.V.Kurganov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **23**, 313 (1983)
164. В.М.Юркин. Дис. канд. физ.-мат. наук. ЛГУ, Ленинград, 1985
165. О.Б.Котова. Дис. канд. физ.-мат. наук. ЛГУ, Ленинград, 1986
166. С.Ф.Герасимов. Дис. канд. физ.-мат. наук. ЛГУ, Ленинград, 1986
167. W.Hill, B.N.Shelimov, V.B.Kazansky. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 2381 (1987)
168. Н.З.Мурадов, М.И.Рустамов, Ю.В.Бажутин. *Докл. АН СССР*, **312**, 139 (1990)
169. T.Ito, J.H.Lunsford. *Nature*, **314**, 721 (1985)
170. J.P.S.Badyal, X.Zhang, R.M.Lambert. *Surf. Sci.*, **225**, L15 (1990)
171. K.C.C.Kharas, J.H.Lunsford. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2336 (1989)
172. J.-L.Dubois, B.Rebours, Ch.J.Cameron. *Appl. Catal.*, **67**, 73 (1990)
173. T.Ito, M.Kato, K.Toi, T.Shirakawa, I.Ikemoto, T.Tokuda. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 2835 (1985)
174. T.Ito, A.Kawanami, K.Toi, T.Shirakawa, T.Tokuda. *J. Phys. Chem.*, **92**, 3910 (1988)
175. S.P.Mechandru, A.B.Anderson, J.F.Brazdil, R.K.Grasselli. *J. Phys. Chem.*, **91**, 2930 (1987)
176. M.D.Ward, J.F.Brazdil, S.P.Mechandru, A.B.Anderson. *J. Phys. Chem.*, **91**, 6515 (1987)
177. S.P.Mechandru, A.B.Anderson, J.F.Brazdil. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1715 (1988)
178. M.K.Awad, A.B.Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1603 (1990)
179. J.Yu, A.B.Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7218 (1990)
180. G.M.Zhidomirov, V.I.Avdeev, N.U.Zhanpeisov. *Catal. Today* (1995) (in the press)
181. A.B.Anderson. *J. Mol. Catal.*, **54**, 281 (1989)
182. M.K.Awad, A.B.Anderson. *Surf. Sci.*, **218**, 543 (1989)
183. K.Otsuka, M.Hattori. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 1315 (1987)
184. C.Shi, M.Xu, M.P.Rosynek, J.H.Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **97**, 216 (1993)
185. М.Ю.Синев, В.Ю.Бычков, В.Н.Корчак, Е.А.Аптекарь, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **30**, 1421 (1989)
186. М.Ю.Синев, В.Ю.Бычков. *Кинетика и катализ*, **34**, 309 (1993)
187. М.Ю.Синев. *Catal. Today*, **13**, 561 (1992)
188. В.Н.Кондратьев. *Константы скоростей газозаменных реакций*. Наука, Москва, 1970
189. W.Tsang, R.F.Hampson. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15**, 1086 (1986)
190. F.Westley, J.T.Herron, R.J.Cvetanovic, R.F.Hampson, G.Mallard. *NIST Chemical Kinetics Database. Version 3.0*. National Institute of Standards and Technology, U.S., Department of Commerce, Washington, DC, 1991
191. А.А.Мурадян, Р.Р.Григорян, Н.С.Манукян, Т.А.Гарибян. *Хим. физика*, **10**, 227 (1991)
192. Y.Tong, M.Rosynek, J.H.Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **111**, 2896 (1989)
193. Y.Tong, J.H.Lunsford. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4741 (1991)
194. M.Xu, M.P.Rosynek, J.H.Lunsford. In *Symp. on Methane and Alkane Conversion Chemistry, 207th National Meeting*. American Chemical Society, San Diego, CA, 1994. P.283
195. B.A.Sayyed, P.C.Stair. *J. Phys. Chem.*, **94**, 409 (1990)
196. S.Pak, M.P.Rosynek, J.H.Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **98**, 11786 (1994)
197. J.G.Serafin, C.M.Friend. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8967 (1989)
198. B.R.Shen, S.Chafurvedi, D.R.Sirongin. *J. Phys. Chem.*, **40**, 10258 (1994).

HETEROGENEOUS REACTIONS OF FREE RADICALS IN THE OXIDATION PROCESSES**M.Yu.Sinev, L.Ya.Margolis, V.N.Korchak***N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences**4, Ul.Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156*

The role of heterogeneous reactions of free radicals in oxidative reactions of different types (homogeneous gas-phase oxidation, stabilized combustion, heterogeneous catalytic oxidation) was analyzed. It was shown that in all cases the apparent kinetic features and the products composition can be determined by the totality of simultaneously proceeding and reciprocally influenced heterogeneous and homogeneous steps of the same nature. Possible mechanism of heterogeneous formation and transformations of free radicals is discussed. The methods used for the studies of heterogeneous reactions of free radicals are characterized.

Bibliography —198 references.

Received 29th December 1994