

УДК 541.128:541.124.7:665.642

DOI: 10.15372/KhUR2022353

Теоретические аспекты и принципы организации каталитических радикально-цепных гетерогенно-гомогенных процессов

Р. А. БУЯНОВ, Н. А. ВАСИЛЬЕВА

*Институт катализа СО РАН,
Новосибирск (Россия)**E-mail: nelly-vasil@mail.ru*

Аннотация

Приведен обзор систематических исследований неразветвленных радикально-цепных реакций на примере пиролиза углеводородов и дихлорэтана с участием гетерогенных катализаторов. Показано, что при каталитическом пиролизе определяющую роль играет не концентрация радикальных активных центров на поверхности или в газовой фазе, а суммарная концентрация свободных радикалов в единице реакционного объема, что и обуславливает гетерогенно-гомогенный характер процесса. Выявлено четыре типа воздействия поверхности на процесс: ингибирующий, нейтральный, ускоряющий гетерогенную или гомогенную составляющие процесса. Предложена феноменологическая модель этих реакций и экспериментальные доказательства ее справедливости. Для катализаторов, ускоряющих гомогенную составляющую, обнаружен эффект зажигания катализатора и объяснена его природа. Введено понятие сферы катализа – области над катализатором с повышенной концентрацией радикалов, и определены ее размеры и условия существования. Установлены экспериментальные критерии возникновения сферы. Показаны приемы целенаправленного подбора и синтеза катализаторов, выбора способов технологической организации радикально-цепных гетерогенно-гомогенных процессов.

Ключевые слова: каталитический пиролиз, механизм, сфера катализа

ВВЕДЕНИЕ

Ведущими процессами современной многоотоннажной нефтехимии являются процессы пиролиза углеводородного сырья с целью получения α -олефинов и широкого спектра продуктов и полупродуктов для нефтехимических производств: ароматические и диеновые углеводороды, смолы, кокс. К ним же относится пиролиз дихлорэтана (ДХЭ) с целью получения хлорэтилена (хлорвинила); пиролиз метана с целью получения ацетиленов или сажи и другие. Эти процессы протекают по неразветвленному радикально-цепному или радикальному механизму. Внутренний механизм элементарных процессов гомогенных радикально-цепных неразветвленных реакций был изучен школой Н. Н. Семенова еще в первой половине прошлого века. Итоги

этих работ в полном объеме изложены в монографии [1]. Главной проблемой пиролизного производства является его высокая энергоемкость и связанная с этим трудность совмещения быстрого подвода энергии к реагирующей смеси и однородного распределения энергии по реагентам. Поэтому предлагались разные способы энергоподвода: электродуговые, плазмохимические паровые, окислительные и т. д. Научный интерес к каталитическому пиролизу углеводородов и ДХЭ возник в начале 1980-х годов, и внимание к этой проблеме растет [2–13]. С помощью катализаторов пытаются решить задачи снижения температуры процесса, снижения коксования реакторов, повышения селективности по выходу целевых продуктов. Исследователи ищут катализаторы радикально-цепных процессов (РЦП) пиролиза методом эмпирического перебо-

ра существующих катализаторов нефтехимии и других каталитических процессов, а также новых композитов. В последнее десятилетие в связи с ростом экологических задач резко увеличилось число работ, посвященных каталитическому пиролизу углеводород-содержащих газов при очистке нефтяных и пластиковых отходов [3–5], утилизации биомасс [6], парниковых газов [7]. Ведутся поиски нетрадиционных технологий организации каталитического пиролиза, и получены хорошие результаты. Например, при газофазном пиролизе легких углеводородов применялось сочетание лазерного излучения в ИК-диапазоне (ввод энергии) с катализом наночастицами оксидов алюминия, хрома, железа [8–11].

При анализе публикаций видно, что усилия авторов направлены на решение практических задач, и мало работ, затрагивающих механизмы каталитических процессов. В литературе известны лишь отдельные высказывания о возможном механизме участия катализаторов [1, 9–13]. В предлагаемой обзорной статье излагается известный на сегодня научный материал по затронутой теме. В его основу положены результаты систематических исследований авторов.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ

При изучении механизма радикальных процессов в качестве модельной системы выбран пиролиз *n*-ундекана. По температуре кипения он находится на границе бензиновой и керосиновой фракций – наиболее используемом сырье для пиролиза в промышленности. Кроме того, при малых временах контакта в продуктах стабильно наблюдается сложный спектр распределения α -олефиновых углеводородов C_2 – C_{10} , который описывается кинетической схемой Райса–Коссякова, учитывающей все возможные гомогенные реакции коротких и длинноцепочечных радикалов [14]. Чем длиннее углеводородная цепочка, тем сложнее спектр получаемых продуктов (α -олефиновых углеводородов C_2 – C_{10}) и тем меньше вероятность случайных совпадений в результате других маршрутов реакций. Совпадение распределения продуктов, полученного экспериментально, с расчетным подтверждает, что процесс протекает только по радикально-цепному механизму [15].

При пиролизе углеводородов концентрация ведущих цепной процесс радикалов (водородного, метильного и этильного) достаточно велика. В результате реакций с их участием – реком-

бинации, диспропорционирования и продолжения цепи – образуется достаточное для точного анализа количество водорода и легких парафинов C_1 – C_4 . Поэтому такие продукты, как водород, метан, этан, пропан и бутаны, отражают превращения, происходящие с короткими радикалами в реакторе. Целевыми продуктами при этом остаются α -олефиновые углеводороды. Для сравнения: концентрация атомов хлора, ведущих РЦП при пиролизе ДХЭ до винилхлорида, на три-четыре порядка ниже. Поэтому выход молекулярного хлора как продукта ведущих цепной процесс радикалов мал для точного анализа. В связи с этим механизм РЦП исследовали на примере пиролиза углеводородов.

Напомним, что гомогенный радикально-цепной процесс пиролиза углеводородов протекает по неразветвленному механизму и состоит из трех стадий (схема 1) [1].

Схема 1.

I. Инициирование или зарождение радикалов (цепи) за счет гомолитического расщепления связей в молекуле углеводорода:



II. Продолжение цепи:

$R^\bullet \rightarrow R_k^\bullet + \alpha$ -олефины – реакции распада длинноцепочечных радикалов в β -положении к свободной валентности с образованием α -олефинов (2)

$RH + R_k^\bullet \rightarrow R^\bullet + R_kH$ – реакции отрыва атомов водорода с образованием длинноцепочечного радикала и молекулы легкого парафина (3)

III. Обрыв цепи:



где $R_k^\bullet$ – короткие радикалы, ведущие цепной процесс ($CH_3^\bullet$, $C_2H_5^\bullet$, $H^\bullet$), $R^\bullet$ – длинноцепочечные радикалы; RH , R_kR_k или R_kH – молекулы парафиновых углеводородов.

Каждая из реакций (1)–(4) представляет совокупность нескольких элементарных процессов с участием молекул и радикалов разного строения. Лимитирующей реакцией продолжения цепи для углеводородов, содержащих более трех атомов углерода в исходной молекуле, является реакция (3).

Если большинство процессов нефтехимии относится к термодинамически равновесным процессам, то пиролиз углеводородов в рамках, разрешенных термодинамикой, контролируется кинетикой. Концентрация ведущих процесс радикалов всегда ниже термодинамически возможной из-за их высокой реакционной способности.

Если поверхность оказывает каталитическое влияние, то скорость процесса должна зависеть

от гетерогенного фактора S/V – соотношения поверхности (S) насадки реактора к свободному объему (V) между гранулами насадки. В свободном объеме протекают гомогенные радикальные реакции. Чтобы проверить влияние соотношения S/V , исследовали пиролиз n -ундекана на модельном катализаторе MgO (квалификация “х. ч.”, удельная поверхность $10 \text{ м}^2/\text{г}$). Оксид магния не меняет свой химический и фазовый состав под воздействием радикалов и высокой температуры. Его активность невысокая, но остается постоянной во времени [15–18]. Исследования показали, что внутренняя поверхность MgO не используется, в процессе работает в основном внешняя поверхность гранул [15, 16]. В гетерогенно-гомогенном процессе окислительной димеризации метана также применяли катализаторы с низкой удельной поверхностью [19]. Расчетные оценки [20] показывают, что при 1000 К и атмосферном давлении оптимальный диаметр пор (d) для метильных радикалов равен $7180 \text{ \AA}$. Если типичный объем пор катализатора равен $0.7 \text{ см}^3/\text{г}$, то требуемая оптимальная удельная поверхность катализатора составит всего $0.98 \text{ м}^2/\text{г}$. Мы использовали катализаторы с удельной поверхностью $1\text{--}12 \text{ м}^2/\text{г}$.

При исследовании пиролиза n -ундекана на MgO время контакта (τ) рассчитывалось на свободный объем. При $\tau = 0.03 \text{ с}$ и $T = 923 \text{ К}$ распределение α -олефинов полностью совпадает с расчетным по схеме Райса–Коссякова как на гранулах кварца, так и на гранулах оксида магния. Отклонение в суммарном количестве молей составляет 1.2% . Баланс по водороду и углероду сходится удовлетворительно, отклонение составляет $\pm 5 \%$. Но степень превращения на кварце составляет $2 \text{ мас. } \%$, а на оксиде магния – $13 \text{ мас. } \%$, т. е. оксид магния ускоряет процесс, не изменяя его радикально-цепной характер [15]. Наблюдается ярко выраженный радикально-цепной гетерогенно-гомогенный каталитический процесс.

Влияния гетерогенного фактора S/V различной химической природы исследовано при пиролизе n -ундекана, бутана, бензиновой фракции, йодметана [15–18]. Вещества в качестве катализатора выбирались по общим соображениям и носили достаточно случайный характер. Но по характеру зависимости от S/V можно выделить четыре типа влияния поверхности. Кварц инертен, так как наблюдается независимость от параметра S/V . Хлорид рублидия, например, ингибирует процесс. И есть два типа каталитического влияния. На титанате кальция

и хлориде бария при пиролизе n -ундекана обнаружен равномерный рост степени газообразования (выход углеводородов $C_1\text{--}C_4$ и водорода на пропущенное сырье) при увеличении S/V . В случае MgO необходимо и достаточно небольшого количества гранул катализатора, чтобы достичь максимального результата. При увеличении гетерогенного фактора кривая выходит на стационарный участок. Такая же зависимость наблюдается на рутиле, германиевом катализаторе и т. д. Характер кривых сохраняется на всех видах сырья. В присутствии MgO содержание водорода и легких парафинов $C_1\text{--}C_3$ в продуктах существенно выше, чем в случае использования других катализаторов. Можно предположить, что MgO генерирует дополнительное количество радикалов, приближая их концентрацию к термодинамически равновесной.

Чтобы проверить это, исследованы адсорбция и пиролиз йодметана и йодэтана, а также адсорбция радикалов при пиролизе этана на чистой и дейтерированной поверхности оксида магния в условиях, когда на поверхности успевают пройти только радикальные реакции. Йодметан и йодэтан легко пиролизуются по радикально-цепному механизму, и продукты пиролиза обусловлены реакциями метильных и этильных радикалов. Атомы йода достаточно инертны и не принимают участия в радикальных реакциях [21–23]. Для анализа веществ, десорбирующихся с поверхности после адсорбции или пиролиза углеводородов или алкилиодидов, использовался масс-спектрометрический метод [21]. Исследование соединений на поверхности MgO *in situ* проводилось в высокотемпературной ювенте ИК-спектрометра [23]. Использовали также кинетические методы исследования [24, 25].

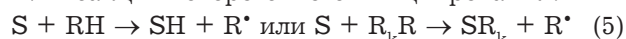
Исследования продуктов десорбции методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии показали, что метильные и этильные радикалы, взаимодействуя с активными центрами поверхности MgO до $120 \text{ }^\circ\text{C}$, способны “сшиваться” на поверхности катализатора в достаточно длинные линейные углеводородные цепочки до $12\text{--}16$ атомов углерода в молекуле. При десорбции в газовую фазу разрыв связей с поверхностью происходит гомолитически с образованием длинноцепочных α -олефиновых углеводородов нормального строения, которые служат ценнейшим сырьем для получения поверхностно-активных веществ. При этом чем выше температура, тем короче цепочка.

При исследовании методом ИК-спектроскопии дейтерированной поверхности MgO *in situ* сделан вывод, что при пиролизе углеводов поверхность катализатора активно взаимодействует со всеми компонентами газовой фазы. На поверхности присутствуют активные центры, способные отщеплять от молекулы углеводорода углеводородные фрагменты и атомы водорода с образованием как дополнительных поверхностных гидроксильных групп, так и связанных с поверхностью углеводородных фрагментов (последние легко снимаются введением в реакционную среду молекулярного водорода) [23]. Если в газовую фазу вводить радикалы путем разряда в среде метана или водорода, то распределение дейтерия на поверхности и в продуктах свидетельствует об обмене свободной валентностью между радикалами газовой фазы и поверхностью. В этом случае поверхность принимает участие в реакциях продолжения цепи [24, 25]. Если при термическом пиролизе радикально-цепные реакции протекают в основном за счет гомолитического разрыва более слабой $\text{C}-\text{C}$ связи, то в присутствии оксидных катализаторов возможен гомолитический разрыв как $\text{C}-\text{C}$, так и $\text{C}-\text{H}$ связей с образованием связанного с поверхностью углеводородного радикала или атома водорода, которые находятся в динамическом равновесии с радикалами газовой фазы. Увеличение концентрации газофазных радикалов приводит к существенному увеличению вклада в процесс поверхностных активных центров. Можно полагать, что при каталитическом пиролизе определяющую роль играет не концентрация поверхностных активных центров (S), имеющих радикальную природу, или газофазные радикалы ($\text{R}_k^\bullet$), а суммарная концентрация свободных радикалов ($\text{S} + \text{R}_k^\bullet$) в единице реакционного объема, что и обуславливает гетерогенно-гомогенный характер процесса. При термическом пиролизе углеводов, описанном схемой 1, скорость расходования углеводорода (W_T) в результате этого процесса $W_T = V_1 + V_3$, где V_1 и V_3 – скорости реакций (1) и (3) соответственно.

Экспериментальные данные показывают, что при каталитическом пиролизе кроме термической составляющей процесса (см. схему 1), есть и каталитическая составляющая (схема 2).

Схема 2.

IV. Реакции гетерогенного инициирования:



V. Реакции поверхностной диссоциации:



VI. Реакции регенерации поверхностных активных центров:



VII. Гетерогенно-гомогенный обрыв цепи:



Здесь, как и в схеме 1, через $\text{R}_k^\bullet$ обозначены короткие радикалы, ведущие цепной процесс ($\text{CH}_3^\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$, $\text{H}^\bullet$), а через $\text{R}^\bullet$ – длинноцепочные радикалы; RH , R_kR_k или R_kH – молекулы парафиновых углеводородов; S – обобщенный активный центр поверхности, имеющий радикальную природу.

Разделить гомогенную (реакции (1)–(4)) и гетерогенную (реакции (5)–(8)) составляющую процесса невозможно, так как цепь может развиваться по случайным маршрутам, включающим как гомогенные, так и гетерогенные радикальные центры.

Скорость расходования углеводорода в присутствии катализатора (W_S) определяется по уравнению: $W_S = V_1 + V_3' + V_S$, где V_3' – скорость реакции гомогенного продолжения цепи; V_3' отличается от V_3 , так как в присутствии катализатора концентрация радикалов в газовой фазе может отличаться от таковой в термических условиях; V_S – лимитирующая стадия гетерогенного продолжения цепи: это или реакция (5), или реакция (7).

Приведенная феноменологическая модель РЦП позволяет теоретически оценить механизм и пределы возможного действия гетерогенных катализаторов на радикально-цепные процессы. Вклад гетерогенной составляющей каталитического пиролиза определяется скоростями реакций (5)–(8), которые в свою очередь, зависят от энергии связи $\text{S}-\text{R}_k$ (D_6) (см. схему 2, реакция (6)). Если известна энергия связи, то по правилу Поляни–Семенова можно оценить энергию активации каждой реакции (5)–(8). Оценки проведены в широком спектре значений D_6 для случая, когда все активные центры поверхности являются энергетически однородными. В качестве модельного процесса выбран пиролиз *n*-бутана. Для него известны константы скоростей и энергии активации большинства элементарных реакций (1)–(4).

Обоснование значений исходных концентраций активных центров S_0 , значений предэкспоненциальных множителей реакций (5)–(8) приведены в работах [24, 25]. Значение энергии D_6 варьировали от 200 до 500 кДж/моль.

На рис. 1 представлены расчетные зависимости соотношения скоростей каталитическо-

го и термического расходования углеводородов (W_S/W_T) от значений энергий связи $S-R_k^*$. На врезке показано изменение концентраций радикалов в газовой фазе и радикальных центров на поверхности катализатора при разных температурах пиролиза. При 560 °C концентрация радикалов в газовой фазе ничтожно мала. При 740 °C до точки а ускорение идет за счет гетерогенной составляющей процесса. В точке а происходит переход к генерации дополнительных радикалов в газовую фазу, и процесс определяется суммой радикальных центров в единице реакционного объема.

Теоретические оценки подтверждают экспериментальные данные о четырех типах влияния поверхности на пиролиз:

1) Ингибирующий, когда $W_T > W_S$ (см. рис. 1, кривая 2). Энергия связи $S-R_k$ мала, и поверх-

ность способствует только гибели радикалов (реакция (8)), $[R_T] > [R_S]$.

2) Нейтральный, когда $R_S \approx R_T$ и $W_S \approx W_T$ (см. рис. 1, кривая 1).

3) Ускорение за счет гетерогенной составляющей, когда повышенная скорость расходования углеводорода $W_S \approx V_5$ или V_7 .

4) Ускорение за счет гомогенной составляющей, когда скорость процесса $W_S \approx V'_3$ и определяется гомогенными активными центрами $R_S > R_T$ (см. рис. 1, кривая 3). Расчетные значения изменения концентраций S и R_k^* показывают момент перехода от гетерогенного ускорения к гомогенному. В зависимости от выбранных начальных параметров абсолютные значения могут существенно меняться, но общая форма кривой 3 остается неизменной. Максимальный вклад поверхности наблюдается при $D_6 \approx 380$ кДж/моль. Эта величина соизмерима с энергиями связей в

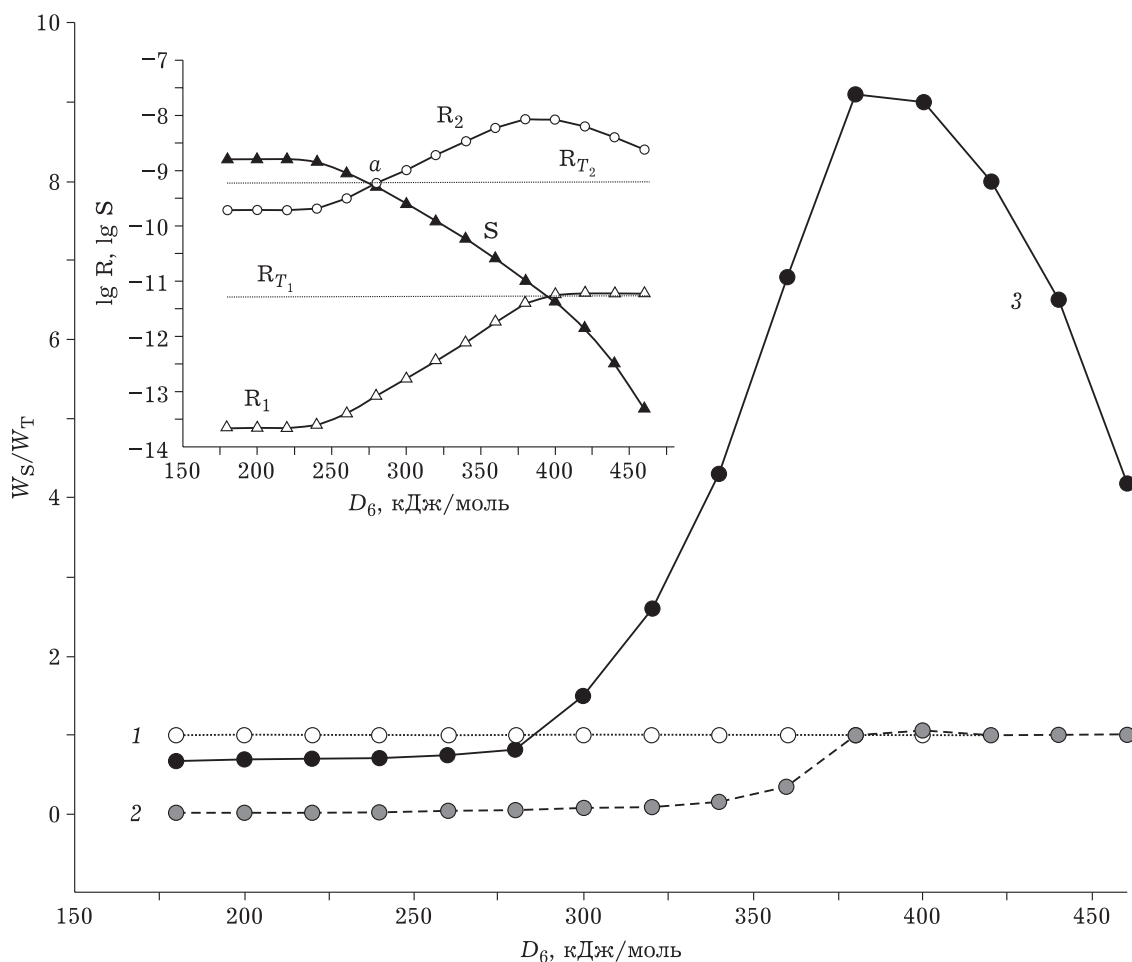


Рис. 1. Зависимость соотношения скоростей каталитического (W_S) и термического (W_T) расходования углеводорода от значений энергий связи $S-R_k^*$ (D_6): 1 – термический пиролиз, 2 – ингибирующее влияние поверхности, 3 – ускорение за счет гомогенной составляющей процесса. На врезке показано изменение концентраций радикалов (R) в газовой фазе и радикальных центров на поверхности катализатора (S) в зависимости от значений энергий связей D_6 при температурах 560 (R_{T_1} и R_1) и 740 °C (R_{T_2} и R_2).

молекуле углеводорода. При этом скорость расщепления углеводорода может увеличиться на 1–2 порядка, и концентрация радикалов в газовой фазе приближается к термодинамически равновесной. Это предел действия гетерогенных катализаторов в РЦП углеводородов. Реальный катализатор содержит широкий спектр активных центров, различающихся по энергетическим параметрам D_6 . При испытаниях проявляются результирующие свойства поверхности. Катализаторы, ускоряющие процесс за счет гетерогенной составляющей, являются типичными для катализа. В нашем случае они не представляют интерес. Чем больше поверхность катализатора, тем выше должна быть скорость. Но как указано нами ранее, в радикально-цепных процессах внутренняя поверхность пор практически не используется. Представляет интерес случай, когда ускоряется гомогенная составляющая.

Феноменологическая модель имеет качественный характер, но она позволяет прогнозировать влияние химической природы поверхности на РЦП. Эта модель показывает, что каталитический пиролиз – это динамичный, нелинейный, остро реагирующий на изменение параметров процесс.

ОКСИД МАГНИЯ И ДЕФЕКТНЫЕ ОКСИДЫ МАГНИЯ (MgO^*)

По кинетическим данным и теоретическим оценкам оксид магния относится к катализаторам, ускоряющим гомогенную составляющую процесса. Значит, на поверхности должны присутствовать радикальные центры в виде поверхностных дефектов O^- , дырочные центры, которые по своей химической природе и являются радикалами. Подробно эти центры охарактеризованы ранее [26, 27]. Очевидно, что структурная и зарядовая неоднородность в кристалле должны способствовать образованию O^- , которые в феноменологической модели каталитического пиролиза обозначены как активные центры S. Катионные вакансии способствуют образованию O^- . Чтобы создать зарядовую неоднородность в MgO в виде катионных вакансий, примесные добавки вводились непосредственно в структурную ячейку оксида методом гидратации исходного оксида магния в крепких растворах нитрата и ацетата магния [28–30]. В результате синтезированы и охарактеризованы [31–34] дефектные оксиды магния (MgO^*) в виде твердых растворов замещения. Для нитра-

та магния ($MgO/Mg(NO_3)_2$) стехиометрическая формула имеет вид $[Mg_{0.925}\square_{0.045}(N)_{0.03}]O_1$. Здесь $\square$ обозначает катионную вакансию. По данным ИК-спектроскопии, в зависимости от наличия сохранившихся связей атома азота с кислородом, который больше принадлежит кислородному каркасу оксида, чем нитрат-иону, эффективный заряд катиона в кислородной октаэдрической ячейке может иметь значения: N^{5+} для (NO_3) , N^{3+} для (NO_2) и N^{2+} для (NO) . Наличие катиона с зарядом выше $2+$, как и наличие катионных вакансий, способствует формированию в оксиде дырочных центров O^- . В случае ацетата магния ($MgO/Mg(Ac)_2$) формируется твердый раствор формулы $[Mg_{0.85}\square_{0.09}(C_2)_{0.06}]O_1$. Здесь катион (C) имеет формальный заряд $2.5+$. Синтезированные дефектные оксиды магния MgO^* стабильны при многочасовом прокаливании при $T = 1000^\circ C$. Они обладают самой высокой каталитической активностью и стабильностью в РЦП. Также как и на MgO при малых степенях превращения *n*-ундекана на дефектных оксидах магния распределение основных продуктов описывается схемой Райса–Коссякова. А значит процесс протекает чисто по радикально-цепному механизму, и вторичными реакциями можно пренебречь. Более высокий, чем на MgO , выход легких парафиновых углеводородов C_1 – C_4 как продуктов рекомбинации ведущих процесс радикалов и водорода показывает, что дефектные MgO^* ускоряют гомогенную составляющую, т. е. генерируют дополнительные радикалы.

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ РАДИКАЛОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Чтобы получить прямое доказательство связи между активностью катализаторов в процессе пиролиза и их способностью генерировать радикалы, проведено исследование генерации алкильных радикалов при пиролизе *n*-ундекана на кварце (термический пиролиз) и на ряде катализаторов методом вымораживания радикалов при 77 К непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. В исследуемых условиях пониженного давления и времени контакта с катализатором (несколько тысячных долей секунды) на поверхности успевают пройти только радикальные реакции. Следует заметить, что существует большое количество работ, посвященных исследованию генерации малоактивных (по сравнению с алкильными) пероксидных радикалов, образующихся при окислении угле-

водородов на катализаторах [35]. Широко известны работы по вымораживанию радикалов при окислительной димеризации метана [36]. В [37, 38] впервые на ундекановой матрице при температурах жидкого азота выморожены алкильные радикалы при каталитическом неокислительном пиролизе углеводородов.

Предложенная методика позволяет корректно изучать кинетику реакций генерации этильных радикалов при пиролизе *n*-ундекана. Метильные радикалы в этих условиях не вымораживаются. Измерение накопления радикалов в пустом реакторе и в реакторе с гранулами дробленого кварца показало, что скорость генерации радикалов при этом практически одинакова. Одинаково и количество генерируемых радикалов. Аррениусовские графики позволили рассчитать энергии активации (E) во всем исследованном температурном интервале. Для термического пиролиза $E = 322$ кДж/моль. По правилу Поляни–Семенова оценена энтальпия реакции образования радикала ($-\Delta H = 364$ кДж/моль), что соответствует разрыву С–С связи в молекуле парафинового углеводорода нормального строения. Очевидно, что на кварце протекает обычный термический пиролиз. Энергия активации генерации радикалов на хлориде бария ниже, чем на кварце, и составляет 192 кДж/моль. Хлорид бария ускоряет гетерогенную составляющую процесса [37].

На рис. 2 показаны типичные аррениусовские графики для обычного и дефектных оксидов магния. При температурах 620–630 °С на прямых наблюдается излом (точка *a*), свидетельствующий о внезапном изменении механизма процесса. До излома значение энергии активации ($E_1 = 335$ кДж/моль) свидетельствует о том, что вне зависимости от присутствия MgO или MgO^* в реакторе идет обычная термическая генерация радикалов. Выше критической температуры значение энергии активации для MgO резко падает до $E_2 = 62.8$ кДж/моль (см. рис. 2, кривая 1). Поверхность оксида “зажигает” свою активность и генерирует радикалы по реакции с энергией активации, характерной для радикальных реакций. При пиролизе *n*-ундекана на гранулах дефектных MgO^* также наблюдаются кривые с изломом (см. рис. 2, кривые 2, 3). Выше критического значения температуры энергия активации резко падает до $E_3 = 4$ кДж/моль. Такие значения характерны скорее для реакций атомов водорода, хлора и других, чем для углеводородных радикалов [39].

Оксид магния и дефектные оксиды в отличие от $BaCl_2$ ускоряют гомогенную составляющую процесса. Можно полагать, что вид зависимостей с изломом характерен только для катализаторов, способных генерировать дополнительные радикалы. И только для этих катализаторов наблюдается эффект зажигания.

Обращает на себя внимание тот факт, что количество генерируемых этильных радикалов на MgO^* ниже, чем на MgO . Это свидетельствует о том, что катализаторы могут обладать не только разной активностью в генерации радикалов, но и разной селективностью по природе генерируемых радикалов. Как показано выше, при пиролизе углеводородов на MgO^* в продуктах наблюдали повышенное содержание водорода как по сравнению с термическим пиролизом, так и пиролизом на MgO [40]. Очевидно, что и в условиях низких давлений в среде генерируемых радикалов содержание атомов водорода будет выше. За счет этого уменьшится абсолютное количество вымораживаемых этильных радикалов.

Таким образом, получено прямое экспериментальное доказательство существования двух типов каталитического влияния поверхности: или ускорение гетерогенной составляющей, или ускорение гомогенной составляющей РЦП.

Полученные данные позволяют проверить справедливость феноменологической модели РЦП. Зная из ЭПР-исследований значения энергии активации E реакции (5) и энергии связи С–С (или С–Н) в молекулах углеводородов (справоч-

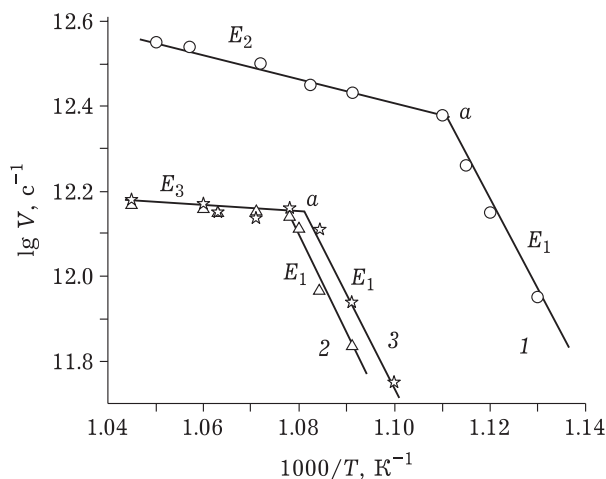


Рис. 2. Аррениусовские зависимости скорости генерации радикалов (V) на MgO (1) и на дефектных MgO^* : $MgO/MgAc_2$ (2), $MgO/(MgNO_3)_2$ (3). В точке *a* наблюдается резкое изменение механизма процесса пиролиза. Энергии активации процесса, кДж/моль: $E_1 = 335$, $E_2 = 62.8$, $E_3 = 4$.

ТАБЛИЦА 1

Значения энергии активации (E) реакции (5) и энергии связи $S-R_k$ (D_6) для активных центров S исследуемых катализаторов

Параметр	SiO ₂	BaCl ₂	MgO	MgO*
E , кДж/моль	322	192	62.8	4
D_6 , кДж/моль	–	200	360	480

ные данные), можно по правилу Поляни–Семенова оценить значения D_6 для активных центров S исследуемых катализаторов. В табл. 1 приведены соответствующие оценки для рассмотренных выше типичных примеров влияния природы поверхности на пиролиз.

Действительно, согласно феноменологической модели, чем выше значение D_6 , тем больше вероятность ускорения катализатором гомогенной составляющей процесса. Для MgO значения D_6 более близки к значениям энергии связи C–C, а для MgO* – к значениям энергии связи C–H в молекулах углеводородов. Выход водорода на этих катализаторах высокий. Для хлорида бария значения D_6 [38] ниже и соответствуют катализаторам [38], ускоряющим гетерогенную составляющую РЦП.

Эффект зажигания катализатора, приводящий к ускорению гомогенной составляющей процесса, свидетельствует о том, что реакционной системе (катализатор – РЦП) необходимо преодолеть потенциальный барьер, после чего на поверхности катализатора возникают активные центры S , имеющие радикальную природу и способные вести цепной процесс. Рассмотрим факторы, которые влияют на этот процесс. Это – температура и концентрация радикалов в объеме. Зарядовая неоднородность в структуре оксида магния при повышении температуры может способствовать одноэлектронным переходам с образованием электрон-дырочных пар с выходом на поверхность одноэлектронных центров O^- . Они могут служить радикальными центрами, способными инициировать генерацию радикалов (см. схему 1, реакцию (5)). Специально созданная зарядовая неоднородность в дефектных оксидах магния облегчает этот процесс.

Но помимо температуры на электронное состояние кристаллической решетки оксидных катализаторов могут влиять радикальные реакции на ее поверхности: адсорбция и рекомбинация радикалов (см. схему 2, реакции (8) и (7) соответственно), которые образуются при термическом пиролизе между гранулами катализатора. В результате этих реакций на активных цен-

трах S выделяется большое количество энергии, равное D_6 . Кристалл оксида может аккумулировать значительную часть этой энергии. При повышении температуры и при увеличении концентрации радикалов за счет термического пиролиза может наступить такой момент, когда поглощенной энергии становится достаточно, чтобы начать генерировать электрон-дырочные центры и удерживать электронную структуру кристалла в неравновесном состоянии. Этот момент характеризуется температурой зажигания катализатора. В этом случае стационарная концентрация S обусловлена двумя быстрыми процессами: одноэлектронным переносом внутри кристалла и одноэлектронным переносом между поверхностью и газовой фазой (см. схему 2, реакции (5) и (8) соответственно). Для катализаторов РЦП важна химическая природа и электронная структура всего кристалла в целом. Поэтому представляет интерес исследовать электропроводность оксида магния.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКСИДА МАГНИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРА РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ

Электропроводность оксида магния исследовалась на той же вакуумной установке и в условиях, приближенных к условиям исследования генерации радикалов методом ЭПР. Проводимость измерялась на таблетках MgO с впрессованными серебряными электродами. Методически обусловленный градиент температуры на образце и заряд на электродах позволяли четко определить экспериментальную полярность носителей заряда. Методика и результаты описаны в работе [41].

На рис. 3 представлены типичные зависимости электропроводности (σ) от температуры, полученные при нагревании и охлаждении образца MgO. При скорости нагрева образца 3 °C/мин и выше, кривые нагрева и охлаждения хорошо совпадают друг с другом, и их характер соответствует литературными данными [41] (см. рис. 3, кривые 1, 2). Но при медленном прогреве образца (<1 °C/мин) в температурном интервале 600–680 °C появляется ступень: электропроводность резко падает, а затем с ростом температуры также резко возвращается к значениям σ при быстром нагреве. Экспериментальные данные хорошо описываются аррениусовской зависимостью (см. рис. 3).

Значения энергии активации электропроводности обратно пропорциональны значениям прикладываемого напряжения при быстром прогре-

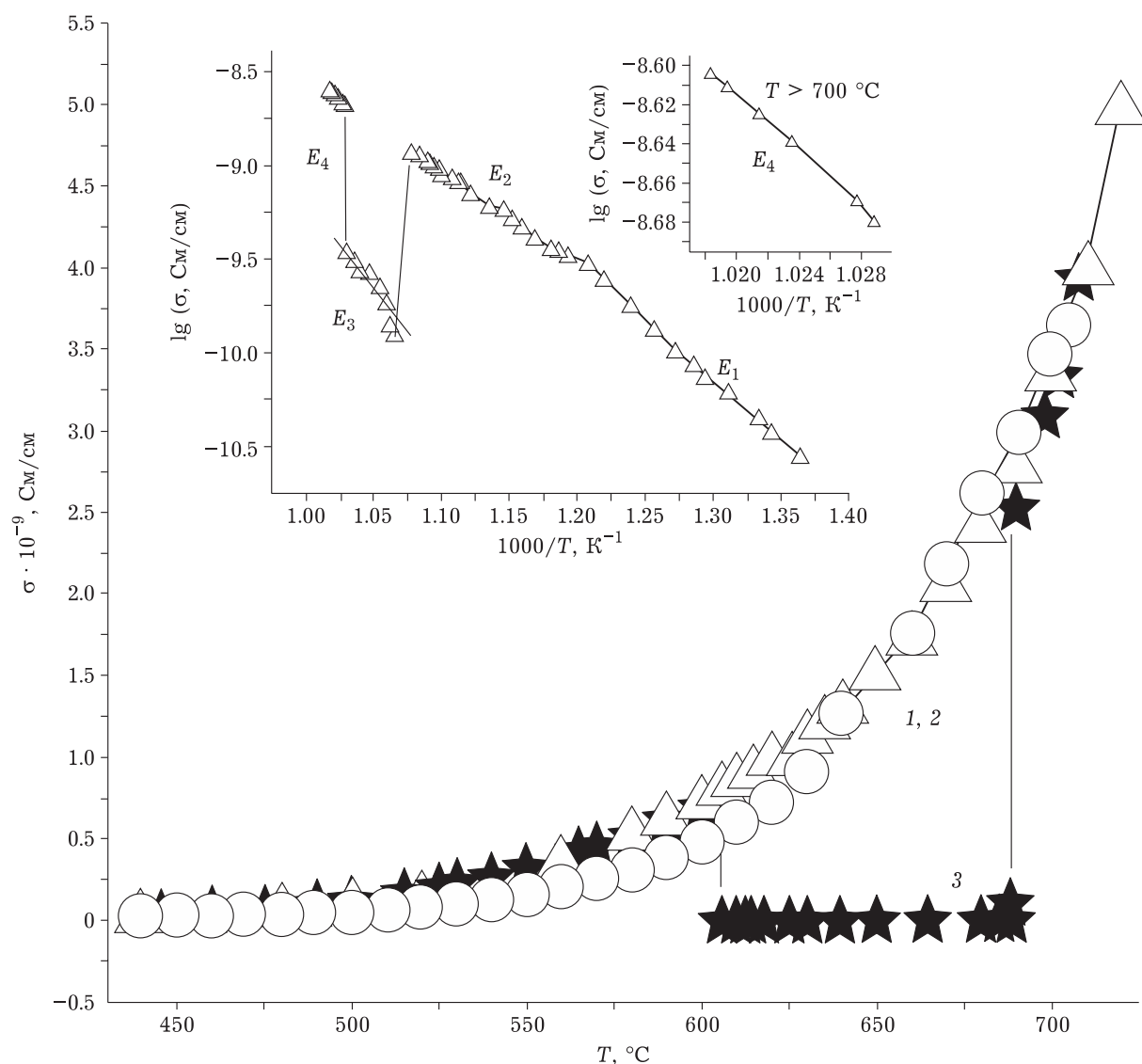


Рис. 3. Зависимость электропроводности (σ) от температуры при быстром нагреве и охлаждении MgO (1, 2) и медленном прогреве (3). На врезке показаны Аррениусовы зависимости электропроводности по данным (3). Энергии активации процесса, кДж/моль: $E_1 = 129 \pm 10$, $E_2 = 100 \pm 8$, $E_3 = 270 \pm 30$, $E_4 = 130 \pm 6$.

ве образца. Такая зависимость характерна только для электрон-дырочной ($n'-p^*$) проводимости и не типична для ионной проводимости.

Чтобы исключить возможность появления ступени в результате эффекта поляризации электрода, измерения электропроводности оксида магния проводились на переменном токе. В этом случае также наблюдается ступень. Следовательно, наличие ступени является фундаментальным свойством оксида магния, которое проявляется только при низкой скорости нагрева образца, когда успевают прийти в равновесие все электрохимические процессы в кристалле.

На основании полученных результатов сделан вывод, что обуславливающие проводимость

дефекты локализованы на поверхности или в поверхностном слое и проводимость является поверхностной (в диффузном слое). В работе [42] с помощью модели Штерна рассчитаны значения изоэлектрических точек (T_i) — температур, при которых происходит смена знака поверхностного потенциала. Показано, что, как и в нашем случае, изоэлектрическая температура находится на дне ступени ($T_i \approx 630^\circ\text{C}$). Вблизи изоэлектрической точки поверхностная проводимость резко падает до нуля и при $T > T_i$ снова возрастает, но за счет поверхностных носителей противоположного знака. Образование возможных ассоциатов примесных дефектов, обоснование выбора энергий образования дефектов, энергий ассоциаций и адсорбций дефектов на поверхно-

сти, расчет концентраций электронных и дырочных центров и поверхностного потенциала рассмотрено в [43]. Показано, что ниже температуры ступени носители тока заряжены положительно и являются дырочными центрами (p^*), локализованными в диффузном приповерхностном слое, энергия активации проводимости составляет ~ 130 кДж/моль. При приближении к температуре ступени поверхностный потенциал падает до нуля и меняет знак. При температуре выше T_i происходит смена знака поверхностного потенциала. Катионные вакансии V_{Mg}'' или n' уходят в диффузный слой, а связанные с ними дырочные центры p^* (OO^* или O^-) выходят на поверхность. Они имеют радикальную природу и катализируют РЦП. Такая картина наблюдается как в условиях нашего эксперимента, так и при атмосферном давлении в условиях каталитического действия оксида магния на радикальные процессы. На поверхности дырки формируют плотный слой, а электроны n' аккумулируются в диффузном слое, давая электронную проводимость образца с более высокой энергией активации, чем для p^* проводимости.

Таким образом, температурная область зажигания катализатора в реакции генерации углеводородных радикалов при ЭПР-исследовании практически совпадает с изоэлектрической температурой T_i при исследовании электропроводности. При температурах ступени дырочные центры p^* выходят на поверхность и могут принимать участие в реакциях гетерогенного инициирования цепей (5) и восстанавливаться по реакциям (7). Релаксация дырочных центров в объем катализатора затруднена из-за существования двойного слоя и низкой электропроводности оксида магния на дне ступени. Двойной слой выступает в роли диода, сохраняя на поверхности повышенную концентрацию дырочных центров. Таким образом, стационарная концентрация поверхностных дырочных центров обусловлена в основном реакциями (5), (7), (8) и фундаментальными свойствами оксида магния.

Можно сравнить расчетные концентрации p^* , полученные в данной работе, с необходимой и достаточной концентрацией активных центров S , оцененной по феноменологической модели РЦП с участием гетерогенных катализаторов. Нас интересует порядок величин. Если принять, что на каждую катионную вакансию образуется хотя бы один центр p^* , то при атмосферном давлении и температурах пиролиза $[p^*] = 10^{-5}$ мольных долей. Так как на 1 см^2 располагается $\sim 10^{15}$ частиц, то на 1 см^2 поверхности катали-

затора приходится 10^{10} активных центров p^* . По оценкам необходимо, чтобы оптимальная концентрация центров $S \approx 10^{12}$ частиц на 1 см^2 . Очевидно, что оксид магния как модельный катализатор пиролиза не может обеспечить достаточно высокую активность в РЦП, она намного ниже теоретически возможной.

СФЕРА КАТАЛИЗА

Поскольку генерация дополнительных радикалов при каталитическом пиролизе доказана экспериментально и теоретически, возникает вопрос, как далеко от поверхности катализатора распространяется повышенная концентрация радикалов. Если представить активный точечный центр S , то вокруг него в газовой фазе возникнет сфера с повышенной концентрацией радикалов. Если активный центр расположен на поверхности, то над ним возникнет полусфера, содержащая дополнительные радикалы. Пространство над активным поверхностным центром катализатора радикально-цепного процесса, содержащее повышенную концентрацию радикалов, получило название сферы катализа [43–45]. Название “сфера катализа” отражает механизм каталитического вклада сферы в общую скорость процесса и подчеркивает, что в остальном пространстве, где сферы нет, протекает обычный термический пиролиз. Только в области действия сферы “работает” катализ. Размер сферы катализа нужно учитывать при технологическом оформлении РЦП, чтобы обеспечить оптимальное соотношение между поверхностью катализатора и свободным объемом, в котором развивается сфера.

Развитие цепного процесса [44–46] над активным центром S по нормали к поверхности можно описать классическим уравнением:

$$D \frac{\partial^2 R}{\partial x^2} - k_4 R^2 + V_1 = \partial R / \partial t \quad (9)$$

где первый член определяет изменение концентрации радикалов (R) при их диффузии от поверхности катализатора ($x = 0$) в газовый объем на расстояние x , второй член – скорость объемной квадратичной гибели радикалов в газовом объеме, третий – скорость термической генерации радикалов (V_1) по реакции (1). Здесь D – коэффициент диффузии; k_4 – константа скорости гомогенной квадратичной гибели радикалов (реакция (4)).

В классических работах по влиянию поверхности на РЦП обычно рассматривается задача линейной гибели радикалов на поверхности: радикалы термически зарождаются в объеме, а на

поверхности гибнут. Распределение радикалов вблизи поверхности описывается гиперболической функцией [47]. В нашем случае имеется обратная задача. Радикалы R_0 зарождаются на поверхности с параметрами, определяемыми свойствами катализатора и условиями проведения реакции, и по мере удаления от поверхности они гибнут по квадратичному закону. Расстояние (r), на котором концентрация радикалов достигнет значения $r = 0.1([R_0] - [R_T])$, примем равным радиусу сферы катализа. Расстояние между поверхностью гранул или стенками каналов, между которыми развивается РЦП, должны отстоять друг от друга на расстояние не более $2r$. Это – область реализации радикального катализа. Если расстояние $>2r$, то реакционное пространство используется нерационально, так как появляется область, где протекает только термический пиролиз.

При решении уравнения (9) принимается, что на поверхности сразу устанавливается стационарная концентрация радикалов R_0 . Например, $R_0 = 10^{-9}$ при $x = 0$, и $R_T = 2.5 \cdot 10^{-10}$ моль/см³ при $x = \infty$. Эти оценки сделаны по феноменологической модели. Расчеты сферы проведены для этильного радикала, $D = 0.65$ см²/с. Результаты представлены в работе [46]. Реальный катализатор обладает спектром активных центров S с разными значениями D_6 . При расчетном значении r , равном $2 \cdot 10^{-2}$ см, время установления стационарного состояния в такой сфере составляет $3 \cdot 10^{-4}$ с. Расстояние между противоположными стенками каналов катализатора при пиролизе n -бутана не должно превышать удвоенного радиуса, равного $4 \cdot 10^{-2}$ см. Вне сферы идет обычный термический пиролиз.

Знание радиуса сфер накладывает конкретные требования не только к текстуре катализатора, но и к распределению по поверхности необходимой и достаточной концентрации активных центров S .

Если каталитический пиролиз углеводородов с низкой длиной цепи для практики пока гипотетический процесс, то пиролиз ДХЭ с целью получения хлорэтилена (хлорвинила) реализовать проще. Он также протекает по неразветвленному радикально-цепному механизму, но длина цепи составляет тысячи звеньев. Описанные выше теоретические и экспериментальные особенности каталитического пиролиза углеводородов при пиролизе ДХЭ проявляются более ярко вследствие большого радиуса сферы [44]. Для ДХЭ оценены размер сферы катализа и оптимальная концентрация центров ($S_0 \approx 10^{-10}$ ат. %), т. е. величина S_0 намного ниже,

чем для пиролиза углеводородов ($S_0 \approx 10^{-6}$ ат. %). Размер сферы определяет оптимальный диаметр гранул катализатора ($d = 0.13$ см). Чтобы обеспечить оптимальный объем для развития сферы, такие гранулы должны заполнить реактор всего на 25 % от общего объема. Процесс нужно проводить в псевдоожиженном или кипящем слое.

Таким образом, сфера катализа предопределяет оптимальный гетерогенный фактор S/V : количество гранул катализатора в реакторе и необходимый объем между гранулами для развития РЦП. Первым экспериментальным критерием возникновения сферы катализа является выход кривой зависимости степени превращения от гетерогенного фактора на стационарный участок.

Вторым критерием наличия сферы катализа является сложный характер зависимости степени превращения от разбавления сырья инертным газом. Термический пиролиз и каталитический пиролиз по гетерогенному типу имеют примерно первый порядок, поэтому степень превращения лишь слабо падает с увеличением степени разбавления. При каталитическом пиролизе с образованием сферы катализа наблюдается сложная зависимость [48]. При постоянном времени контакта и постепенном добавлении инертного газа к исходному реагенту скорость расходования углеводорода (или ДХЭ) W_S сначала растет, затем начинает резко падать. Этот факт нельзя объяснить феноменологической моделью, но он понятен с позиций сферы катализа. При небольших разбавлениях радикалы, зародившиеся на поверхности, при столкновении с молекулами инертного газа не претерпевают химического изменения и в результате “живут” дольше. Решая уравнение (9) можно показать, что при разбавлении 1 : 1, радиус сферы растет в ~1.5 раза. Увеличиваясь в размере, сфера тем самым повышает вероятность встречи радикала сферы с молекулой углеводорода, что приводит к росту скорости процесса. При дальнейшем увеличении степени разбавления вступают в силу кинетические закономерности: уменьшается скорость продолжения цепи V'_3 . Она имеет второй порядок и определяет скорость расходования реагента W_S . Теоретически и экспериментально показано, что оптимальное разбавление равно 1 : 1 [48]. Такой эффект экспериментально получен, но не объяснен авторами при исследовании влияния разбавления на пиролиз пропана на ванадиевом катализаторе [49].

Сфера катализа может возникать в любых каталитических процессах, где наблюдается вы-

ход реакции с поверхности катализатора в газовую фазу. В каких-то случаях это полезно, в других – увеличивается выход побочных продуктов. Зависимость выхода побочных продуктов от фактора S/V и сложная зависимость от разбавления раскроют механизм процесса и подскажут способы, как повысить его эффективность. Концепция сферы не только расширяет границы теории катализа, выделяя области действия радикального катализа, но и является практическим основанием для дизайна катализаторов РЦП и дизайна их технологического оформления.

ХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР С ГАЗОДИНАМИЧЕСКИМ УПРАВЛЕНИЕМ

Задача любого исследователя заключается в поиске таких катализаторов, которые существенно снижают энергию активации лимитирующей стадии процесса. Нам удалось снизить энергию активации на два порядка, но из-за ограничений в скорости перемешивания реагентов и в распределении энергии по реагентам воспользоваться таким преимуществом не получается. Оценки показывают, чтобы препятствовать реакциям рекомбинации и максимально использовать радикалы в сфере катализа для продолжения цепи, линейная скорость потока и самой сферы должна превышать скорость звука. В результате возникла идея и расчетная модель эндотермического химического реактора с газодинамическим управлением [50]. На примере пиролиза метана до ацетилена сформулированы задачи газовой динамики, химической кинетики и их комбинации. Газ не подогревается, а благодаря изменяющейся геометрии реактора кинетическая энергия потока переводится в тепловую. С помощью организованной ударной волны разогрев происходит мгновенно по всем молекулам газа. Далее, благодаря сверхзвуковой скорости потока реализуется реактор идеального вытеснения. Расчеты проводились для реактора длиной 1.5 м, линейная скорость потока 2.5 М. Для каталитического пиролиза углеводородов условия должны быть значительно мягче. В зоне реакции создается возможность для протекания процесса с минимальной энергией активации. Затем поток радикалов попадает в зону резкого расширения и охлаждения, где в зависимости от задач располагаются блоки соответствующих катализаторов. Можно получать α -олефиновые углеводороды нормального строения заданной молекулярной массы или бензиновые фракции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенные выше теоретические аспекты неразветвленных радикально-цепных процессов с участием гетерогенных катализаторов позволяют по-новому взглянуть на их практическую реализацию.

1. Прежде всего, катализаторы не должны менять свой химический и фазовый состав в результате разрушительного воздействия реакционной среды, содержащей свободные радикалы.

2. Катализатор должен образовывать с ведущими процесс радикалами поверхностные соединения с энергиями связи $S-R$, значения которых попадают в диапазон значений энергий разрываемых связей в реагенте. Например, для всех органических веществ наиболее подходящими катализаторами являются углеродные материалы. Именно поверхностные углеродные атомы могут образовывать $C-C$ или $C-H$ связи с ведущими процесс радикалами или атомами с необходимыми энергиями связи как для катализаторов, ускоряющих гомогенную составляющую, так и для катализаторов, ускоряющих гетерогенную составляющую процесса. Только оформление этих процессов должно быть разным. Если углеводород содержит гетероатом, например атом хлора или фтора, то кроме углеродных материалов в качестве катализаторов можно рекомендовать устойчивые в реакционных условиях хлориды и фториды с энергией связи металл-галоген, соизмеримой с энергией связи $C-Cl$ или $C-F$ в молекуле реагента, например [51].

3. Электронная структура катализаторов должна быть такой, чтобы релаксация активных центров поверхности в условиях пиролиза была затруднена. Только в этом случае возможен существенный вклад.

4. Но, имея самый активный катализатор, можно нивелировать его свойства, если процесс организован неправильно. Можно предложить два варианта решения этой задачи. Первый – проводить процесс в псевдооживленном слое гранул катализатора. Размер и количество гранул должны обеспечивать оптимальное соотношение S/V . Второй – разрабатывать новые технологические приемы и реакторы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Москва: Изд-во Академии наук СССР, 1958. 686 с.
- 2 Kolts J. H., Delzer G. A. Enhanced ethylene and ethane production with free-radical cracking catalysts // Science. 1986. Vol. 232, No. 4751. P. 744–746.

- 3 Чердниченко А. Г., Маркова Е. Б., Серов Ю. М., Курилкин В. В., Плющиков В. Г., Морозова Е. А. Изучение каталитического пиролиза поливинилхлорида соединений на наноструктурированных системах LaVO_x // Наногетерогенный катализ. 2020. Т. 5, № 1. С. 80–85.
- 4 Чалов К. В., Луговой Ю. И., Косивцев Ю. Ю., Сульман Э. М., Степачева А. А. Исследование продуктов каталитического пиролиза нефтесодержащих отходов // Бюллетень науки и практики. 2017. № 12 (25). С. 90–97.
- 5 Ковалева Н. Ю., Раевская Е. Г., Рошин А. В. Пиролиз пластиковых отходов. Обзор // Химическая безопасность. 2020. Т. 4, № 1. С. 48–79.
- 6 Liberato V., Benevenuti C., Coelho F., Botelho A., Amaral P., Pereira N., Ferreira T. Clostridium S. P. As biocatalyst for fuels and chemicals production in a biorefinery context // Catalysts. 2019. Vol. 9, No. 11. P. 962–999.
- 7 Торосян Г. О., Аристакесян А. А., Оганесян Д. Н., Торосян Н. С. Получение жидкого и газообразного топлива совместным каталитическим пиролизом лигнитов и углеводородных остатков. // Сб. статей по материалам Междунар. науч. экол. конф. “Экологические проблемы развития агроландшафтов и способы повышения их продуктивности”. Краснодар, 27–29 марта 2018. С. 501–503.
- 8 Bolotov V. A., Udalov E. I., Parmon V. N. Pyrolysis of heavy hydrocarbons under microwave heating of catalysts and adsorbents // Electromagnetic Energy. 2012. Vol. 46, No. 1. P. 39–46.
- 9 Снытников В. Н., Мищенко Т. И., Снытников Вл. Н., Столяновская О. П., Пармон В. Н. Автокаталитическое газозное дегидрирование этана в “бесстеночном” реакторе // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 1. С. 12–20.
- 10 Mischenko T. L., Snytnikov V. N., Chernykh I. G. Autocatalytic dehydrogenation of propane // Research on Chemical Intermediates. 2014. Vol. 40, No. 1. P. 345–356.
- 11 Расторгуев А. А., Баронский М. Г., Зайцева Н. А., Исупова Л. А., Костюков А. И., Ларина Т. В., Пахомов Н. А., Снытников В. Н. Фотолюминесцентные свойства микросферического алюмохромового катализатора // Перспективные материалы. 2014. № 2. С. 11–17.
- 12 Stadnichenko O. A., Masyuk N. S., Snytnikov V. N., Nurislamova L. F. Radical mechanism for the gas-phase thermal decomposition of propane. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2018. Vol. 123, No. 2. P. 607–624.
- 13 Удалов Е. И., Болотов В. А., Танашев Ю. Ю., Черноусов Ю. Д., Пармон В. Н. Пиролиз жидкого гексадекана в условиях селективного нагрева катализатора СВЧ-излучением // Теоретическая и экспериментальная химия. 2010. Т. 46, № 6. С. 370–377.
- 14 Kossiakoff A., Riese F. O. Thermal decomposition of hydrocarbons, resonance stabilization and isomerisation on free radicals // JACS. 1943. Vol. 65, No. 2. P. 590–595.
- 15 Васильева Н. А., Буянов Р. А. Влияние природы вводимых радикалов на пиролиз ундекана в присутствии кварца и оксида магния // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24, № 3. С. 645–649.
- 16 Васильева Н. А., Буянов Р. А., Заруцкая Н. Л. О некоторых особенностях каталитического пиролиза углеводородов // Доклады Академии наук СССР. 1989. Т. 309, № 4. С. 868–870.
- 17 Vasil'eva N. A., Zarutskaya N. L. Influence of chemical nature and concentration of the catalyst on hydrocarbon pyrolysis // React. Kinet. Catal. Lett. 1991. Vol. 45, No. 1. P. 119–123.
- 18 Васильева Н. А., Кочубей Д. И., Буянов Р. А., Замараев К. И. Влияние поверхности на пиролиз йодистого метила // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23, № 2. С. 486–489.
- 19 Крылов О. В. О связи активности и селективности катализаторов окислительной конденсации метана с их удельной поверхностью // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 2. С. 250–252.
- 20 Матвеев А. Н. Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1981. 360 с.
- 21 Васильева Н. А., Буянов Р. А., Сидельников В. Н., Паукштис Е. А. О взаимодействии метильных и этильных радикалов с поверхностью оксида магния // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. 1982. № 1. С. 49–53.
- 22 Васильева Н. А., Паукштис Е. А., Буянов Р. А. Разложение йодистого метила в присутствии оксида магния // Сб. материалов III Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций “Гетерогенный катализ”, Новосибирск, 21–25 апреля 1982. С. 106–109.
- 23 Васильева Н. А., Буянов Р. А. Механизм действия гетерогенных катализаторов в радикально-цепном процессе пиролиза углеводородов // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 5. С. 835–842.
- 24 Васильева Н. А., Буянов Р. А., Замараев К. И. Химическая природа каталитического пиролиза углеводородов. Оценка пределов воздействия катализаторов на пиролиз // Химическая физика. 1984. Т. 3, № 5. С. 688–694.
- 25 Васильева Н. А., Буянов Р. А. Влияние активных центров на каталитический пиролиз углеводородов // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29, № 4. С. 825–830.
- 26 Wang J.-H., Lunsford H. Characterization of $[\text{Li}^+ \text{O}^-]$ centers in lithium-doped MgO catalyst // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90, No. 22. P. 5883–5887.
- 27 Ito T., Wang J.-H., Lin C.-H., Lunsford H. Oxidative dimerization of methane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst // JACS. 1985. Vol. 107, No. 18. P. 5062–5067.
- 28 Kuzmitskaya S. Yu., Vasilyeva N. A. Study of MgO/MgAc_2 catalyst activity in *n*-butane pyrolysis // React. Kinet. Catal. Lett. 1996. Vol. 58, No. 2. P. 335–339.
- 29 Plyasova L. M., Vasilieva N. A., Cherepanova S. V., Shmakov A. N., Chuvilin A. L. Structure investigation of defect MgO – High temperature process catalyst // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 1998. Vol. 405, No. 2–3. P. 473–475.
- 30 Odegova G. V., Vasil'eva N. A. Formation of imperfect magnesium oxide modified by $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and LiNO_3 by IR spectra // Журнал неорганической химии. 2000. Vol. 5, No. 6. P. 928–933.
- 31 Плясова Л. М., Васильева Н. А., Молина И. Ю., Одегова Г. В. Структурные особенности оксидов магния, полученные из разных предшественников // Журнал неорганической химии. 2005. Т. 50, № 8. С. 1225–1229.
- 32 Васильева Н. А., Плясова Л. М., Одегова Г. В. Дефектные оксиды магния, содержащие встроенные в структуру оксида фрагменты кислородсодержащих анионов // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 6. С. 850–852.
- 33 Кузьмицкая С. Ю., Одегова Г. В., Васильева Н. А., Плясова Л. М., Кригер Т. А., Зайковский В. И. Дефектный оксид магния: синтез и исследование формирования структуры // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 6. С. 921–928.
- 34 Васильева Н. А., Плясова Л. М., Одегова Г. В. Дефектные оксиды магния, содержащие встроенные в структуру оксида фрагменты ацетат- и нитрат-анионов // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47, № 3. С. 446–453.
- 35 Налбандян А. Б., Варданян И. А. Современное состояние проблемы газозного окисления органических соединений. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1986. 227 с.
- 36 Ismagilov Z. R., Pak S. N., Yermolaev V. K. Heterogeneous-homogeneous reactions involving free radicals in process of total catalytic oxidation // J. Catal. 1992. Vol. 136, No. 1. P. 197–201.

- 37 Васильева Н. А., Буянов Р. А. Генерация радикалов при пиролизе *n*-ундекана на BaCl_2 и дефектных оксидах магния // *Химия уст. разв.* 2004. Т. 12, № 6. С. 661–668.
- 38 Васильева Н. А., Ермолаев В. К., Кузьмицкая С. Ю. Исследование методом ЭПР генерации радикалов при каталитическом пиролизе углеводородов // *Кинетика и катализ.* 1999. Т. 40, № 1. С. 111–115.
- 39 Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М.: АН СССР, 1970. 351 с.
- 40 Васильева Н. А., Заруцкая Н. Л. Влияние модифицирования оксида магния на пиролиз углеводородов // *Сибирский химический журнал.* 1993. № 2. С. 131–134.
- 41 Васильева Н. А., Уваров Н. Ф. Электропроводность оксида магния как катализатора радикально-цепных реакций пиролиза углеводородов // *Кинетика и катализ.* 2011. Т. 52, № 1. С. 99–105.
- 42 Уваров Н. Ф. Поверхностное разупорядочение классических и суперионных кристаллов: описание в рамках модели Штерна // *Электрохимия.* 2007. Т. 43, № 4. С. 388–397.
- 43 Уваров Н. Ф., Пономарёва В. Г., Лаврова В. Г. Композиционные твердые электролиты // *Электрохимия.* 2010. Т. 46, № 7. С. 772–784.
- 44 Васильева Н. А., Буянов Р. А. Каталитическая генерация радикалов при пиролизе *n*-ундекана // *Химия уст. разв.* 1998. Т. 6, № 4. С. 311–320.
- 45 Васильева Н. А., Буянов Р. А. Каталитический пиролиз дихлорэтана: расчет сферы катализа // *Кинетика и катализ.* 1998. Т. 39, № 4. С. 631–634.
- 46 Васильева Н. А., Панфилов В. Н. Теоретическая концепция неразветвленных радикально-цепных реакций с участием катализаторов // *Кинетика и катализ.* 2002. Т. 43, № 2. С. 189–194.
- 47 Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М.: АН СССР, 1958. 688 с.
- 48 Vasilieva N. A., Buyanov R. A., Zarutskaya N. L. Dilution effect on catalytic pyrolysis of hydrocarbons // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1991. Vol. 45, No. 1. P. 133–139.
- 49 Адельсон С. И., Кузнецова О. В. Влияние природы разбавителя на каталитический пиролиз пропана // *Кинетика и катализ.* 1984. Т. 25, № 1. С. 103–106.
- 50 Буянов Р. А., Васильева Н. А., Пармон В. Н., Поздняков Г. А., Правдин С. С., Снытников В. Н., Фомин В. М., Фомичев В. П., Шепеленко В. Н. Эндотермический химический реактор с газодинамическим управлением. Новосибирск: Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, Препринт, № 5, 2001. 23 с.
- 51 Wey X., Yang H., Liu B., Yu H., Wang Ch., Wu S., Jia Zh., Han W. Synthesis of titanium oxyfluoride with oxygen vacancy as novel catalyst for pyrolysis of fluorinated greenhouse gasses to hydrofluoroolefins // *Journal Taiwan Institute Chemical Engineers.* 2021. Vol. 129, P. 189–196.