

Перспективы механо- и СВЧ-химии в гетерогенных каталитических процессах

В.И. Кашиковский

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Рассмотрены некоторые вопросы инициирования гетерогенных каталитических процессов. Наиболее перспективными на сегодняшний день является механохимическая и микроволновая активация. Механохимическая активация может радикально изменять реакционную способность твердых тел, ускорять гетерогенные реакции, что обусловлено качественными и количественными изменениями не только в приповерхностном слое твердого тела, но и во всем теле. Рассмотрено использование энергии СВЧ-излучения в различных химических процессах. Уникальные возможности такого энергетического источника выражаются в значительном увеличении выхода целевых продуктов, уменьшении времени протекания процесса, возможности изменять энергетику и геометрию облучаемых объектов.

В гетерогенном катализе выделяют два основных класса: окислительно-восстановительный, или катализ с электронными переходами, и кислотно-основный, или ионный катализ, которые различаются механизмами соответствующих реакций и природой катализаторов. В то же время объединяющим фактором является то, что и в первом и во втором случаях имеет место промежуточное химическое взаимодействие катализатора с реагирующим веществом. Другими словами, любому каталитическому акту предшествует акт химической адсорбции с образованием некоторого переходного комплекса, обуславливающего реализацию нового реакционного пути с более низкой абсолютной высотой активационного барьера. В конечном итоге общим для всех форм каталитического ускорения является участие катализатора в образовании активированного комплекса, по крайней мере, на одной из стадий реакции.

На сегодняшний день несомненным есть тот факт, что каталитический акт должен рассматриваться через тесное взаимодействие систем субстрат–поверхность катализатора, с одной стороны, и поверхность катализатора–субстрат, с другой, с соответствующим взаимным влиянием. В результате следует ожидать изменений не только энергетического состояния субстрата, но и свойств катализатора вплоть до изменения его свободной энергии. Поскольку химический состав потенциальных катализаторов не имеет принципиальных ограничений, то возможности их влияния на свойства активированного комплекса практически неограниченны. Это, в свою очередь, открывает возможности для предвидения и оптимизированного управления каталитическим процессом.

В любом твердом теле всегда присутствуют дефекты, нарушающие строго периодическую структуру кристалла. Это обуславливает возникновение локальных колебаний, частота которых больше дебаевской. В результате возбуждения таких колебаний на поверхности катализатора возникают долгоживущие неравно-

весные состояния, так называемые горячие точки, или центры, их энергия используется на образование промежуточного активированного комплекса. Иначе говоря, при определенных условиях реализуется такой энергетический рельеф поверхности, который способствует активированию молекул субстрата с последующей их адсорбцией и образованием активированного комплекса.

Таким образом, задача сводится к решению двух вопросов. С одной стороны, реализация оптимальных геометрических и энергетических характеристик поверхности через ее активацию, с другой – активация молекул субстрата. Следует отметить, что практическая и теоретическая значимость этих вопросов стимулировала огромный интерес различных исследовательских школ, приведя в конечном счете к возникновению новых научных разделов – механохимии и микроволновой химии.

1. Механохимия

Конец XIX ст. можно по праву считать началом зарождения механохимии. Как отмечал Д.И. Менделеев, для ускорения взаимодействия между твердыми телами “необходимо сколь возможно мелко измельчить и перемешать их между собой” [1, с.125].

Первая попытка систематизировать результаты влияния механических воздействий на различные неорганические соединения предпринята в работе [2], ставшей своеобразной отправной точкой интенсивного развития подобных исследований. Обобщающим этапом этого исторического периода стало предложение W. Ostwald [3, 4] рассматривать механохимию как самостоятельный раздел физической химии. В дальнейшем появление и развитие высокоэффективной измельчительной техники существенно стимулировали его наполнение.

В настоящее время механохимию рассматривают как науку об ускорении и инициировании химических реакций в гетерогенных системах под воздействием

упругой энергии [5–14]. Механохимия своими средствами способна решать следующие основные задачи:

- изменять реакционную способность твердых тел, ускорять гетерогенные реакции, синтезировать вещества и др.;

- достигать качественных и количественных изменений в характере химической связи и химическом составе твердых тел. В этом случае имеет место разложение таких соединений, как карбонаты, нитраты, аммонийные соли и др. Особенно существенные изменения происходят под влиянием механоактивации в сложных оксидах, двойных солях и других веществах, что открывает возможности для разработки нетермических методов переработки минерального сырья;

- стимулировать гетерогенные реакции, что даст возможность проводить многие синтезы путем твердофазного взаимодействия.

Долгое время считалось, что все изменения в твердой фазе, происходящие под воздействием механической энергии, имеют в основе физическую природу. Вместе с тем по мере углубления в изучении этих процессов оказалось, что механическая обработка твердых веществ тесно связана с химическими процессами. Первые попытки объяснить их механизм были сделаны еще в конце XIX ст. Так называемая тепловая теория исходила из возникновения в местах контакта между частицами твердых веществ или внутри этих частиц зон локальных разогревов, где температура может повышаться вплоть до температуры плавления одного из веществ [15–17].

Исходя из этой теории следовало бы ожидать, что для однотипных неорганических солей при одинаковых продуктах разложения ряды термической и механической стабильности должны совпадать. Однако, как оказалось, не всегда легче разлагаются те соли, которые наименее термически стабильны, а при механохимическом и термическом разложении одних и тех же веществ получаются разные продукты [8, 18]. При более углубленных исследованиях выяснилось, что в ускорении химических реакций кроме локального выделения тепла большую роль играет одновременное возникновение в местах контакта между частицами высоких давлений и сдвиговых напряжений. Это одна из причин специфики механохимических процессов, особенно тогда, когда в системе возможно протекание нескольких параллельных или последовательных реакций. Другое наиболее вероятное место протекания химических процессов – вершина движущейся трещины при разрушении твердых материалов [18, 19]. В этом случае в участке носка трещины концентрируются значительные сдвиговые напряжения. Эта избыточная энергия приводит к сильной пластической деформации твердого вещества, интенсивному возбуждению колебательных мод и соответствующему возрастанию температуры [20]. При этом величина температурного пика в деформируемой области может быть порядка нескольких тысяч градусов [21].

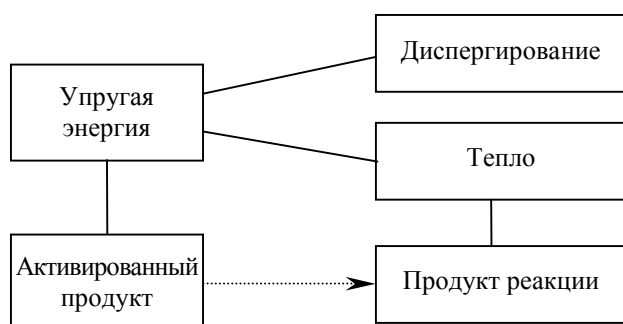
Однако если после механического воздействия возникшие нарушения распространяются в веществе с большой скоростью (близкой к скорости звука), то в самом остром трещины возбуждение межатомных и внутримолекулярных связей происходит таким образом, что больцмановское распределение не успевает установиться, и поэтому, строго говоря, о подъеме температуры говорить некорректно [18, 19]. В данном случае происходит какой-то особый, отличный от термического, способ возбуждения [8]. Этот факт также может быть причиной наблюдаемой экспериментально специфики механохимических процессов, поскольку различие в способе возбуждения связей от чисто термического влечет за собой и различие в химизме происходящих вслед за этим процессов. Так, если при механическом воздействии на кристалл нитрата натрия возникающая трещина движется медленно, то одним из продуктов разложения и механохимической и термической реакций является кислород. Если же скорость движения высока, то вместо кислорода выделяется окись азота [18].

Чрезвычайно важным оказывается и то, что поверхность скола еще долгое время после прохождения трещины содержит активные центры, где существуют наиболее благоприятные условия для последующего взаимодействия поверхности твердого тела с молекулами газа, жидкости или твердого вещества, причем существует корреляция между концентрацией таких центров и реакционной способностью механически обработанного твердого тела. Значимость этого факта очевидна, поскольку открываются широкие возможности изменения реакционной способности таких объектов путем изменения условий их предварительной механической обработки.

Деформация твердых тел под воздействием интенсивного импульса упругой энергии является их первой ответной реакцией. В этот момент возникают различные дефекты: точечные, линейные, планарные и т. п., вплоть до изменения структурного типа кристаллической решетки [22, 23]. Наблюдается аморфизация поверхности или, наоборот, происходят упорядочение и кристаллизация. Возможно ускорение диффузионных процессов, что обуславливает изменение реакционной способности твердого тела. В местах разрушения возникают свободные радикалы, валентно- и координационно-ненасыщенные атомы, деформируются межатомные связи, перегруппируются атомы. В конечном итоге изменяются степень дисперсности и величина поверхности твердого тела, увеличивается запас избыточной энергии, наблюдается фото- и механоэмиссия электронов [9].

Эти процессы имеют место в момент нагружения твердого тела, релаксируя после снятия нагрузки. Однако, несмотря на это, механохимическая активация вызывает устойчивые изменения в твердом теле, особенно в структуре поверхностного слоя [21]. На свежесформированной поверхности могут остаться места с из-

быточной химической энергией (разорванные химические связи, заряженные состояния и т. д.). Причем перегруппировка химических связей и другие процессы “химической” релаксации неизмеримо длительнее, чем релаксация теплового возбуждения, их продолжительность может быть разной – от секунд до многих лет. Пути релаксации также могут быть самыми различными: энергия может расходоваться на образование новой поверхности, увеличение концентрации дислокаций, переходить в тепло, приводить к возбуждению химических реакций. В общем случае релаксацию упругой энергии можно представить в виде следующей схемы [22]:



Механическая активация является методом стимулирования различных химических реакций: разложения, синтеза, обменных реакций и т. д. Для протекания химического взаимодействия между веществами необходимо создать условия для сближения атомов на расстояние действия межатомных сил и сообщить им энергию, достаточную для элементарного акта взаимодействия. Относительно того, каким образом достигается активация поверхностных атомов при взаимодействии газов и жидкостей с твердым веществом или в системе твердое–твердое, существуют различные подходы:

1. Энергия активации химических реакций обеспечивается теплом, выделяющимся при трении или соударении частиц в процессе механического воздействия.
2. Активация происходит за счет энергии выходящих на поверхность дислокаций.
3. Активация химических процессов связывается со “сбросом” упругой энергии в момент разрушения твердого тела и с образованием в результате короткоживущих активных центров.

Основные положения этих теорий достаточно подробно рассмотрены в литературе и подтверждены экспериментальными результатами [6, 8, 9]. В то же время нет оснований отдавать предпочтение какой-нибудь из них и логичнее ожидать в реальных условиях комплексного процесса активации.

На сегодняшний день теоретические обоснования процессов подведения упругой энергии к твердому телу не вызывают сомнений в их описании и расчетах [5–7, 25], что является существенным фактором при реализации механохимического синтеза гетерогенных катализаторов и их компонентов.

При синтезе катализаторов химические процессы протекают в дисперсных системах твердое–твердое, твердое–жидкость, твердое–газ на границе раздела фаз. Ряд технологических стадий, из которых состоит процесс приготовления катализатора, сопровождается подведением к системе механической энергии. Это – измельчение твердых компонентов, перемешивание суспензий, паст, сухих порошков, вальцевание, таблетирование, экструдирование и др. В результате упаковка расположенных в поверхностном слое ионов становится рыхлой, межплоскостные расстояния превышают таковые для регулярной решетки, а электростатическое взаимодействие ослабляется, что создает необходимые предпосылки для перестраивания кристаллической структуры [10]. При определенных условиях (уменьшение размера частиц и твердости материала, увеличение энергонапряженности измельчающего устройства) кроме поверхностного возможно и объемное деформирование, также сопровождающееся разрывом химических связей и появлением локализованных в объеме активных центров.

Исходя из литературных данных [9], можно констатировать, что активность катализатора во многом определяется как регулярными, так и дефектными центрами поверхности, концентрация которых зависит в основном от условий его приготовления и воздействия реакционной среды.

В настоящее время механохимический синтез широко применяется в практике. Многие промышленные катализаторы получают на основе так называемого метода мокрого смешения: высокотемпературный цинк-хромовый катализатор синтеза метанола, железохромовый и цинк-хром-медный катализаторы конверсии оксида углерода с водяным паром, катализатор на основе оксида цинка для превращения сернистых соединений и мн. др. Однозначно установлено, что их качество значительно повышается, если взаимодействие исходных компонентов осуществлять в диспергирующих устройствах или мельницах интенсивного действия [10].

Существенное улучшение каталитической активности получено с использованием механохимической активации при синтезе соосажденных катализаторных масс, синтезе компонентов катализатора без участия жидкой фазы, нанесенных металлических катализаторов и др.

Еще одним положительным моментом является то, что интенсификация гетерогенных процессов синтеза и деструкции химических соединений с использованием принципов механохимии происходит при низких

температурах, что делает такой подход экономически оправданным.

Эффективно израсходованная подведенная энергия позволяет провести синтез катализатора таким образом, чтобы требуемый фазовый состав был образован в необходимых соотношениях, а сам процесс проходил с достаточной скоростью. Неоднократно отмечено, что катализаторы, полученные механохимическим синтезом, существенно отличаются от катализаторов, синтезированных обычным путем. Так, еще в 60-е годы XX ст. было показано, что после механической активации места выхода дислокаций на поверхность могут играть роль активных центров хемосорбции и катализа [8]. Связь конкретных типов дефектов с гетерогенным катализом показана в работах [26, 27], авторы которых изучали каталитическую активность никеля и меди, холоднодеформированных в различной степени, в реакциях гидрирования коричной кислоты, дегидрирования этанола и др. При этом установлено, что изменение активности связано с изменением дислокаций. При исследовании зависимости каталитической активности никелевого порошка от времени измельчения в реакциях гидрирования и конверсии *o-n*-водорода оказалось, что существует линейная зависимость между удельной скоростью реакции и плотностью дислокаций в никеле. Показана четкая зависимость между энергией активации реакции и плотностью дислокаций. С увеличением последней энергия активации реакции резко снижается. В свою очередь, повышение температуры приводит к уменьшению плотности дислокаций и, как следствие, к снижению скорости реакции.

При изучении влияния механической активации на активность цинк-хромового катализатора в реакции синтеза метанола оказалось, что наиболее активны образцы, полученные путем двухстадийной механической активации оксида цинка сначала в воде, а затем в хромовой кислоте [10] (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительная характеристика активности цинк-хромового катализатора в реакции синтеза метанола ($p = 10$ МПа) при различной температуре

Способ приготовления	Активность /мл $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{г} \cdot \text{ч})$		
	300 °С	340 °С	380 °С
Промышленная технология	0,1	3,5	4,8
Двухстадийное диспергирование	1,7	5,4	5,0

Активность железохромового катализатора конверсии оксида углерода паром, приготовленного механохимической активацией, также выше по сравнению с активностью катализатора, синтезированного по стандартной технологии [28] (табл. 2).

Таблица 2. Сравнительная характеристика и результаты испытаний опытного и промышленного образцов катализатора СТК-1-5 при различной температуре. Состав газа: 18 % CO , объемная скорость 3000 ч^{-1} , диаметр 5,0 мм

Катализатор	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Механическая прочность, МПа	Степень превращения, %			Константа скорости, $\text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$
			300 °С	350 °С	400 °С	
СТК-1-5 (ПО "Азот", Севродонецк)	28	10,0	60,0	68,0	80,0	1,3
Лабораторный с использованием механоактивации	59	12,0	68,0	79,0	90,0	2,5

Интересные результаты получены при изучении влияния механохимической активации на активность

Примеры положительного влияния механической активации на активность гетерогенных катализаторов можно продолжать, что однако не изменяет сути обсуждаемого вопроса. Перспективность и актуальность данного подхода очевидны. Применение механохимического синтеза катализаторов, а также высокая чистота технологии их получения этим способом и возможность быстрого развертывания технологического процесса являются качественно новым уровнем катализаторного производства.

2. Микроволновая химия

Вторым способом активации химических реакций является использование энергии микроволновых полей или энергии высоких и сверхвысоких частот (ВЧ, СВЧ). В первую очередь это обусловлено их уникальными возможностями как тепловых источников.

Суть данного способа состоит в появлении в материале объемных источников тепла, созданных поглощением энергии микроволновых полей, воздействующих на материал [30–32]. Именно этот фактор обуславливает существенное преимущество СВЧ-нагрева по сравнению с другими источниками тепловой энергии. Прежде всего, мощность объемных тепловых источников не лимитирована теплопроводностью, а определяется только диэлектрическими характеристиками материала и параметрами СВЧ-поля. Отсутствие теплоносителя при микроволновом нагреве значительно упрощает процесс, а также обеспечивает его чистоту.

Немаловажным является и то, что при микроволновом нагреве изменение температуры нагреваемого материала происходит безинерционно, что дает возможность практически мгновенно осуществлять и прекра-

щать тепловое воздействие на объект. И наконец, существенно то, что в многокомпонентной смеси диэлектриков компоненты будут нагреваться по-разному, а конечный результат будет определяться характером теплообмена между ними. Поскольку осуществление большинства химических процессов связано с нагревом, а от его скорости и равномерности зависит эффективность этих процессов, целиком оправдано внимание исследователей к СВЧ как тепловому источнику. К настоящему времени опубликовано более 300 работ, посвященных применению микроволновых полей, в том числе несколько крупных обзоров [33–36].

Исторически сложилось так, что большинство публикаций посвящено микроволновой активации реакций органического синтеза. Достаточно сказать, что сегодня во многих лабораториях мира микроволновая техника составляет основу большинства сложных синтезов и входит даже в студенческий практикум.

Детально изученные химические реакции с использованием СВЧ-энергии можно условно объединить в три группы по следующим признакам:

- микроволновые синтезы в условиях повышенного давления;
- микроволновые синтезы при атмосферном давлении;
- микроволновые синтезы на твердых носителях.

Для первой группы синтезов значительно (в 3–240 раз) сокращается время проведения реакции с более высоким (в 1,5–30 раз) выходом целевых продуктов [37–40].

Преимущества второй группы синтезов заключаются в отсутствии теплоносителя, чистоте эксперимента, возможности практически мгновенно разогреть реакционную массу до заданной температуры, и особенно в возможности замены традиционного для данной реакции растворителя на более высококипящий и полярный [41–45].

И наконец, использование СВЧ для осуществления синтезов на твердых носителях позволяет исключить растворитель, достичь более высоких температур, значительно сократить время реакции и увеличить выход продуктов [46–53].

В последние годы область применения СВЧ-энергии существенно расширилась. Появились интересные работы, посвященные использованию микроволнового облучения при получении катализаторов [54], в межфазном катализе [55], при обессоливании и обезвоживании нефти [56], для утилизации нефтесодержащих отходов [57].

Анализируя имеющиеся литературные данные, можно заключить, что на сегодняшний день теоретически и практически пройдена важнейшая ступень по преодолению малых масштабов и переходу на промышленный уровень СВЧ как источника энергии, а значимость этого особенно очевидна для крупнотон-

нажных и энергоемких процессов, в первую очередь для переработки нефти и газового конденсата.

Действительно, возможность непосредственного влияния СВЧ-поля на молекулы углеводородов открывает широкие перспективы микроволнового нагрева на стадиях:

- обессоливания, обезвоживания и первичной перегонки нефти;
- вторичной переработки нефтепродуктов, включая каталитические процессы;
- ускорения процесса теплообмена при термических и каталитических процессах;
- структурных преобразований молекул углеводородов газового конденсата;

Анализ большого количества реакций, индуцированных СВЧ-излучением, позволяет сделать вывод о том, что СВЧ снимают только кинетические ограничения реакций, не изменяя термодинамических параметров. На сегодняшний день не обнаружено реакций, стимулированных СВЧ-излучением, которые не протекали бы в обычных условиях. Однако СВЧ-нагрев значительно отличается от обычного тем, что он обуславливает дипольную поляризацию молекул, что в принципе может приводить к необычным эффектам.

В то же время величина кванта энергии, соответствующая сантиметровому, миллиметровому и субмиллиметровому диапазонам СВЧ, соизмерима разнице энергий близко расположенных энергетических уровней атомов и молекул, что является хорошей предпосылкой для их активации. Это обстоятельство играет определяющую роль, поскольку реализация резонансного взаимодействия СВЧ-энергии с веществом будет стимулировать промежуточное взаимодействие твердого тела с реагирующими компонентами через их активированное состояние.

Определив в каждом конкретном случае свои резонансные частоты, можно обеспечить существенные геометрические и энергетические изменения молекул вещества вплоть до изменения (как граничный случай) его физико-химических свойств. Образующееся при этом некоторое переходное состояние, отличное по свойствам от исходного, является предпосылкой для развития нового реакционного пути при осуществлении какого-либо химического процесса.

Заключение

Новые современные средства механического воздействия на твердое вещество позволяют целенаправленно и кардинально изменить его свойства. С одной стороны, это открывает широкие возможности для регулирования фазового состава катализатора, с другой – для его активации через изменение энергетики и геометрии поверхности. По сути можно говорить о формировании нестационарных состояний за счет энергии упругого воздействия, которые выражаются

в реализации новых полей состояний катализатора, концентрационных и температурных градиентов и т. п., т. е. в создании таких условий, при которых протекание каталитического акта более благоприятно, чем в стационарном состоянии.

Второй возможностью целенаправленного воздействия на катализатор является использование энергии СВЧ-полей. Кроме объемных источников тепла, возникающих в твердом материале, после микроволнового облучения имеют место поляризационные явления, что в конечном счете также обуславливает развитие нестационарных состояний.

Можно полагать, что в недалеком будущем вполне реальным станет не только предсказуемость работы гетерогенных катализаторов, но и селективное управление каталитическим процессом.

Литература

1. Менделеев Д.И., *Основы химии*, Москва, Госхимиздат, 1947, Т.1.
2. Carey Lea M., *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1894, **37** (228), 470.
3. Ostwald W., *Lehrbuch der allgemeine Chemie*, Leipzig, 1887.
4. Ostwald W., *Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft*, Leipzig, 1919.
5. Heinicke G., *Chem. Prum.*, 1975, **25** (10), 506.
6. Болдырев В.В., *Фундаментальные исследования химической науки*, Новосибирск, Наука, 1977.
7. Болдырев В.В., *Научные основы приготовления катализаторов*, Новосибирск, Наука, 1984.
8. Аввакумов Е.Г., *Механохимические методы активации химических процессов*, Новосибирск, Наука, 1986.
9. Болдырев В.В., *Механохимическая активация при реакциях твердых тел*, Киев, Наук. думка, 1986.
10. Широков Ю.Г., *Журн. прикл. химии*, 1997, **70** (6), 961.
11. Бутягин П.Ю., *Успехи химии*, 1971, **40**, 1935.
12. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., *Там же*, 1835.
13. Fox P.G., *J. Mater. Sci.*, 1975, **10**, 340.
14. Kubo T., *J. Chem. Soc. Jap.*, 1968, **71**, 1301.
15. Боуден Ф.П., Тейлор А., *Трение и смазка твердых тел*, Москва, Машгиз, 1960.
16. Bowden F.P., Thomas F.R.S. and P.H., *Proc. Roy. Soc.*, **A223**, 29.
17. Bowden F.P., Person P.A., *Ibid*, **A260**, 433.
18. Болдырев В.В., Ляхов Н.З., Чупахин А.П., *Химия твердого тела*, Москва, Знание, 1982.
19. Болдырев В.В., *Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ*, Новосибирск, Наука, 1983.
20. Беляев С.М., Мартышев Ю.Н., Юшин Ю.Е., *Активная поверхность твердых тел*, Москва, Изд-во АН СССР, 1976.
21. Weichert R., *Untersuchungen zur Temperatur an der Bruchspitze*, Karlsruhe, Inst. Verfahrtechnik, 1976.
22. *Механохимический синтез в неорганической химии*, Сб. науч. тр., Новосибирск, Наука, 1996.
23. Бутягин П.Ю., *Докл. АН СССР, Химия*, 1993, **331** (3), 311.
24. Ильин А.П., Широков Ю.Г., Прокофьев В.Ю., *Неорганические материалы*, 1995, **31** (7), 933.
25. Бутягин П.Ю., *Кинетика и катализ*, 1987, **28** (1), 5.
26. Uhara G., Janagimoto S., Tani K. et al., *Nature*, 1961, **192**, 867.
27. Uhara G., Kashimoto S., Hikino T., *J. Phys. Chem.*, 1963, **63** (5), 996.
28. Ходаков Г.С., Ребиндер П.А., *Коллоид. журн.*, 1960, **22** (3), 365.
29. Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Власова Ю.Н., *Нефтехимия*, 2000, **40** (5), 362.
30. Хиппель А.Р., *Диэлектрики и их применение*, Москва, Ленинград, Госэнергоиздат, 1959.
31. Хиппель А.Р., *Диэлектрики и волны*, Москва, Ленинград, Изд-во иностр. лит., 1960.
32. Гольдштейн Л.Д., Зернов Н.В., *Электромагнитные поля и волны*, Москва, Сов. радио, 1971.
33. Mingos D., Baghurst D.R., *Chem. Soc. Revs.*, 1991, **20** (1), 1.
34. Abramovitch R., *Org. Prep. Int.*, 1991, **23** (6), 685.
35. Whittaker A., Mingos D., *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1994, **29** (4), 195.
36. Strauss C., Trainer K., *J. Chem.*, 1995, **48** (10), 1665.
37. Gedye R., Smith F., Westway K. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27** (3), 279.
38. Abramovitch R., Abramovitch D., Jyanar K. et al., *Idid.*, 1991, **32** (39), 5251.
39. Chemat F., Poux M., Berlan J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1994, **12**, 2597.
40. Majetich G., Hicks R., *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1995, **30** (1), 27.
41. Ельцов А.В., Мартынова В.П., Соколова Н.Б. и др., *Журн. орг. химии*, 1994, **64** (9), 1581.
42. Molina A., Vaquero J.J., Garcia-Navio J.L. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34** (16), 2673.
43. Rahmouni M., Derdour A., Bazureau J. et al., *Idid.*, 1994, **35** (26), 4563.
44. Bose A., Manhas M., Ghosh M. et al., *J. Org. Chem.*, 1991, **56** (25), 6968.
45. Bose A., Banik B.K., Manhas M., *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36** (2), 213.
46. Gutierrez E., Loupi A., Bram G., *Idid.*, 1989, **30** (8), 945.
47. Benalloum A., Labiad B., Villemin D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, **7**, 386.

48. Villemain D., Lobiad B., Ouhieal Y., *Chem. and Ind.*, 1989, **18**, 607.
49. Varma R.S., Chatterjee A.K., Varma M., *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34** (29), 4603.
50. Rechsteiner B., Texier-Boullet F., Hamelin J., *Idid.*, 1993, **34** (32), 5071.
51. Perez E., Marrero A., Perez R. e.a., *Idid.*, 1995, **36** (11), 1779.
52. Varma R.S., Dahiya R., Kumar S., *Idid.*, 1997, **38** (12), 2039.
53. Varma R.S., Dahiya R., Kumar S., *Idid.*, 2043.
54. Ango H., *Chem. and Chem. Ind.*, 2000, **53** (6), 705.
55. Deshayes Sandrine, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **55** (36), 10851.
56. Ильин С.Н., Пат. 2160762 Россия, Опубл. 20.12.2000.
57. Паренаго О.П., Давыдова С.Л., *Нефтехимия*, 1999, **39** (1), 3.

Поступила в редакцию 3 декабря 2001 г.

Перспективи механо- та НВЧ-хімії в гетерогенних каталітичних процесах

В.І. Кашиковський

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

Розглянуто деякі питання ініціювання гетерогенних каталітичних процесів. Найперспективнішими на сьогодні є механохімічна та мікрохвильова активація. Механохімічна активація може радикально змінювати реакційну здатність твердих тіл, прискорювати гетерогенні реакції, що обумовлено якісними і кількісними змінами не тільки в приповерхневому шарі твердого тіла, але і у всьому його об'ємі. Розглянуто використання НВЧ-випромінювання в різних хімічних процесах. Унікальні можливості такого енергетичного джерела виявляються в істотному збільшенні виходів цільових продуктів, зменшенні часу перебігу процесу, можливості змінювати енергетику і геометрію об'єктів, які опромінюються.

Perspectives of mechano- and microwave- chemistry in heterogeneous catalytic processes

V.I. Kashkovsky

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

Some problems of initiating heterogeneous catalytic processes have been treated. Mechanochemical and microwave activations are the most promising ones at present. The mechanochemical activation can radically alter the reaction ability of solids and increase the rate of heterogeneous reactions due to qualitative and quantitative changes not only in the subsurface layer of the solid, but also in all its bulk. Use of microwave radiation in various chemical processes has been considered. Unique possibilities of such energy source are expressed in significant increase of outputs of desired products, decrease of the duration time of processes, possibility to change energetic and geometry of irradiated objects.