



VI РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**МЕХАНИЗМЫ**

**КАТАЛИТИЧЕСКИХ**

**РЕАКЦИЙ**

VI Conference  
“Mechanisms of Catalytic Reactions”  
Moscow, Russia  
October 1-5, 2002

**Тезисы докладов**  
**Том 1**

**Сибирское отделение Российской академии наук  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Научный совет по катализу ООТХ РАН**

**VI РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
"МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ"  
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)**

**VI CONFERENCE  
“MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS”**

**ABSTRACTS**

Новосибирск-2002

## **CONFERENCE ORGANIZERS**

- **Ministry of Industry, Science and Technologies of the Russian Federation, Moscow**
- **Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Novosibirsk**
- **Lomonosov Moscow State University, Moscow**
- **Scientific Council on Catalysis of the Russian Academy of Sciences**
- **Russian Foundation for Basic Research, Moscow**
- **International Association for the Promotion of Cooperation with Scientists from the New Independent States of the former Soviet Union (INTAS)**
- **Shimadzu Europe GmbH, Germany**



## **PROGRAM COMMITTEE**

I.P. Beletskaya	Lomonosov Moscow State University, Moscow
A. Bell	University of California, Berkeley, USA
V.B. Kazansky	Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow
S.N. Khadzhiev	Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow
O.V. Krylov	Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow
A.L. Lapidus	Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow
D. Michel	University of Leipzig, Germany
C. Mirodatos	Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne, France
I.I. Moiseev	Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow
Yu.B. Monakov	Institute of Organic Chemistry, Ufa
A.E. Shilov	Emanuel Institute of Biochemical Physics, Moscow
G.F. Tereszhenko	Ministry of Industry, Science and Technologies of the Russian Federation, Moscow
G.A. Tolstikov	Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk
B.A. Trofimov	Irkutsk Institute of Chemistry, Irkutsk
G.M. Zhidomirov	Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk

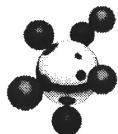
## **ORGANIZING COMMITTEE**

Chairmen:	- V.N. Parmon Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk
	- V.V. Lunin Lomonosov Moscow State University, Moscow
Vice-Chairmen:	- V.A. Sobyanin Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk
	- L.M. Kustov Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow
V.I. Bukhtiyarov B.N. Shelimov	Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow
Conference secretariat:	L.Ya. Startseva Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk N.N. Kuznetsova Lomonosov Moscow State University, Moscow E.S. Lokteva Lomonosov Moscow State University, Moscow

*Organizers express deep gratitude to*



JSC URALTEKHNOGENMET, Russia



SASOL Germany GmbH

**SASOL**  
reaching new frontiers



The Dow Chemical Company



Bayer AG



UOP LLC



Engelhard

*for the financial support of the Conference*

## **PLENARY LECTURES**



APPLICATIONS OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY FOR THE  
IDENTIFICATION OF REACTION PATHWAYS OF CATALYZED PROCESSES

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПУТЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Bell A.T.

Department of Chemical Engineering

University of California

Berkeley, CA 94720-1462, USA

E-mail: bell@cchem.berkeley.edu

Catalysts influence the progress of chemical reactions by altering the potential hypersurface on which the reaction occurs. Insights into the manner in which catalyst composition and structure affect the activity and selectivity of a catalyst can be obtained by analysis of the energetics along the reaction pathway. Several illustrations will be presented to show how density functional theory (DFT) can be used to identify critical features of the processes involved in N<sub>2</sub>O decomposition, N<sub>2</sub>O oxidation of benzene to phenol, oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate, and methanol oxidation to formaldehyde. Wherever possible, detailed comparisons with experimental observations will be made to support the results of theoretical analysis. A newly developed method for identifying transition states and reaction pathways will also be presented and discussed. The strength of this method is that it can be used to determine pathways for systems in which a large number of degrees of freedom are involved. The only inputs required are the structure of the active site and the structure of the reactants. In addition to identifying the preferred reaction pathway, the algorithm calculates the rate coefficient as a function of temperature. Several illustrations of the application of this method to system of interest for catalysis will be presented.

**КАТАЛИЗ ГИДРОПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ: МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПУТИ**

**CATALYSIS OF OXIDATION WITH HYDROPEROXIDES:  
MOLECULAR PATHWAYS**

**Гехман А.Е.  
Gekhman A.E.**

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия  
E-mail: gekhman@igic.ras.ru

Обсуждается природа интермедиатов в гидропероксидном окислении. Имеющиеся данные указывают на способность пероксокомплексов переходных металлов к передаче дикислорода в состоянии  ${}^1\Delta_g$  на молекулу ненасыщенного субстрата.

Помимо этого маршрута выявлены реакции, в которых активированная пероксогруппа выступает в качестве одно-, двух- и трехэлектронного окислителя. Так, с алканами пероксокомплексы ванадия(V) реагируют, перенося на субстрат синглетный атом кислорода (двухэлектронное окисление) либо катион-радикал кислорода (трехэлектронное окисление). Перенос одного электрона от алкана на пероксокомплекс приводит к необычному расщеплению одинарной неактивированной связи С-С. Реакция пероксокомплексов ванадия(V) с молекулярным азотом приводит к образованию оксида азота(I).

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ  
КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**MODERN VIEWS ON MECHANISM OF CATALYST ACTION  
IN CONVERSIONS OF PLANT POLYMERS**

Кузнецов Б.Н.  
Kuznetsov B.N.

Институт химии и химической технологии СО РАН  
К. Маркса, 42, Красноярск 660049, Россия  
Красноярский государственный университет, Красноярск, Россия

Факс: (3912)439342; E-mail: bnk@icct.ru

Mechanisms of catalytic transformation of plant polymers to organic and carbon products are discussed. Some data are presented concerning the features of catalyst action in the next reactions: plant carbohydrates depolymerization to organic compounds at mild conditions with high selectivity; plant lignin depolymerization to low molecular weight compounds by ecologically pure reagents; plant polymers carbonization to carbon products with demanded properties.

Традиционными промышленными процессами гидролиза, делигнификации и пиролиза ежегодно в мире перерабатываются сотни миллионов тонн растительного сырья (преимущественно древесины). Для повышения эффективности существующих процессов и расширения ассортимента продуктов, получаемых из растительных полимеров, широко используются катализаторы кислотно-основного и окислительно-восстановительного типов.

В докладе рассмотрены существующие представления о механизме действия гомогенных и гетерогенных катализаторов в процессах превращения растительных полимеров, а также в реакциях некоторых индивидуальных органических соединений, моделирующих фрагменты структуры лигнина. Изучение каталитических превращений твердых субстратов, к которым относятся растительные полимеры, представляет собой достаточно сложную экспериментальную задачу. Для таких систем получить однозначные доказательства о механизме протекающих превращений гораздо труднее, чем в случае типичных каталитических газофазных и жидкофазных процессов.

К настоящему времени накоплено достаточно много экспериментальных данных о каталитических превращениях растительных полимеров и предложены разнообразные способы применения катализаторов для интенсификации процессов их конверсии в ценные органические соединения и углеродные материалы.

## **PL-3**

В докладе рассмотрены современные представления о механизме следующих катализитических реакций: деполимеризации растительных карбогидратов в органические соединения в мягких условиях с высокой селективностью; деполимеризации лигнина растительной биомассы экологически чистыми реагентами с получением целлюлозы и низкомолекулярных соединений из лигнина; карбонизации растительных полимеров в углеродные материалы с требуемым комплексом свойств.

В качестве первичных продуктов гидролиза растительных карбогидратов образуются моносахара, которые могут подвергаться дальнейшим превращениям. Путем подбора условий осуществления процесса гидролиза и подходящих катализаторов удается повысить выход требуемых целевых продуктов (левулиновой кислоты, гидроксиметилфурфурола, левоглюкозенона, фурфурола и их производных).

Разрабатываемые экологически безопасные процессы получения целлюлозы из древесины основаны на использовании катализаторов делигнификации и экологически чистых реагентов (например, кислорода и пероксида водорода). Определенный прогресс в понимании механизма протекающих превращений достигнут при изучении реакций органических соединений, моделирующих отдельные фрагменты структуры лигнина.

Карбонизация растительных полимеров используется для получения углеродных материалов с разнообразными свойствами. Механизм действия кислотных катализаторов заключается в ускорении реакций дегидратации. Образующиеся при этом соединения с альдегидными группами конденсируются в высокомолекулярные вещества, что, в конечном счете, приводит к повышенному выходу карбонизованного продукта. Пиролизом растительного полимера с нанесенными соединениями металла можно получать металлизированные пористые углеродные материалы, которые могут применяться в качестве катализаторов или модифицированных углеродных сорбентов и носителей.

Осуществление термических превращений измельченных растительных полимеров в псевдоожженном слое катализатора окисления открывает новые возможности управления процессом пиролиза и в регулировании текстуры углеродного продукта.

Автор выражает благодарность за финансовую поддержку в рамках программы «ИНКО-КОПЕРНИКУС» (грант ERBIC 15 СТ98 0804) и «Университеты России» (грант УР.05.01.021).

# НОВЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

## NEW OXIDATION REACTIONS IN ORGANIC SYNTHESIS

Панов Г.И.  
Panov G.I.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия

Fax: (+7-3832) 34 30 56; E-mail: Panov@catalysis.nsk.su

The active oxygen-containing compounds (e.g., higher oxides of transition metals, organic and inorganic peroxides, etc.) have long been in use as selective oxygen donors in organic synthesis. The talk is devoted to new trends in this field concerning the use of unconventional oxidants, in particular, nitrous oxide. A review of the gas-phase reactions involving N<sub>2</sub>O will be accompanied by demonstration of possible application of nitrous oxide in the liquid-phase oxidation, which opens a new way for synthesis of various oxygenated organic products.

Окислительные превращения углеводородов представляют собой один из самых важных классов органических реакций. В живой природе, благодаря тонкому действию ферментов, окислительные реакции протекают при условиях окружающей среды с участием самого обычного и доступного окислителя – молекулярного кислорода. Наши искусственные катализаторы далеко не так совершенны, как ферменты. Поэтому нередко, чтобы провести простую реакцию, которую природа осуществляет в один шаг, нам приходится прибегать к нескольким стадиям, протекающим при высоких температурах и давлениях.

Эта трудность вызвана проблемой подбора селективного катализатора. Такой катализатор должен проявлять два важных свойства: с одной стороны, активировать кислород и, с другой, активировать органическую молекулу так, чтобы направить ее взаимодействие с кислородом по определенной химической связи. Основной путь подбора катализаторов, осуществляемый через изменение их химического состава, приводит к одновременному изменению активации обоих компонентов и не позволяет провести независимую оптимизацию этих параметров.

Новую возможность в управлении реакцией открывает изменение химической природы окислителя, в качестве которого может применяться не только свободный (молекулярный), но и связанный кислород в виде различных кислородсодержащих молекул. Это, в первую очередь, приводит к изменению состояния поверхностного

## **PL-4**

кислорода, тогда как характер активации окисляемых молекул остается неизменным или затрагивается в меньшей степени.

Активные кислородсодержащие соединения (высшие оксиды переходных металлов, органические и неорганические пероксиды и т.д.) давно используются как селективные доноры кислорода в реакциях органического синтеза. В данном докладе будут рассмотрены новые тенденции в этой области, связанные с применением нетрадиционных окислителей, среди которых особое место будет уделено закиси азота,  $N_2O$ . В последние годы эта молекула привлекает большое внимание химиков как кандидат в «идеальные» доноры моноатомного кислорода, образуя в качестве побочного продукта лишь безвредный молекулярный азот, легко отделимый от продуктов реакции.

Наряду с обзором газофазных реакций с участием  $N_2O$ , где наиболее ярким примером являются реакции селективного гидроксилирования ароматических соединений, будет показана возможность применения закиси азота в реакциях жидкофазного окисления, которые открывают новый путь для синтеза разнообразных кислородсодержащих органических соединений.

**MECHANISM OF NITROGEN OXIDES SELECTIVE REDUCTION BY  
HYDROCARBONS IN THE EXCESS OF OXYGEN: INTERMEDIATES, THEIR  
REACTIVITY AND ROUTES OF TRANSFORMATION**

**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ  
АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ В ИЗБЫТКЕ КИСЛОРОДА: ИНТЕРМЕДИАТЫ,  
ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И МАРШРУТЫ ТРАНСФОРМАЦИИ**

**Sadykov V.A., Lunin V.V.\* and Ross J.R.H.\*\*  
Садыков В.А., Лунин В.В\* и Росс Дж.Р.Х\*\***

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Prospekt Akademika Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia  
Fax: (+7-3832) 34 25 13; E-mail: sadykov@catalysis.nsk.su

\*Chemical Department of Lomonosov Moscow State University, Vorobyevy Gory, Moscow, Russia

\*\*University of Limerick, Plassey Technological Park, Limerick, Ireland

Main features of the mechanism of  $\text{NO}_x$  selective reduction by hydrocarbons (methane, propane, propylene) in the excess of oxygen catalyzed by systems containing transition metal cations are considered. Stationary and unsteady-state kinetic experiments combined with *in situ* FTIRS and TPD allowed to prove that in the realistic operation temperature range, surface nitrate complexes are key intermediates. The factors determining their structure, bonding strength, reactivity and routes of reductive transformation under the action of hydrocarbons were assessed. The routes of hydrocarbons activation for the systems of interest were considered as well. Schemes of the reaction mechanism for basic types of reducing agents and catalysts were suggested.

Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons (HC-SCR) is now one of the most intensively studied catalytic reactions in the world. However, the mechanism of this reaction is still the subject of controversy, which hinders development of efficient catalysts for this application. Main drawback of the predominant part of studies aimed at elucidating the mechanistic details is the lack of reliable estimation of the rates of proposed intermediates transformation in realistic conditions close to those in real exhausts. Moreover, mechanistic studies are usually not supported by detailed characterization of the nature of surface sites stabilizing reactive intermediates. This presentation considers results of research aimed at determining the key features of the mechanism of  $\text{NO}_x$  HC-SCR using such reductants as methane, propane and propylene [1-7]. As catalysts, copper and cobalt-exchanged ZSM-5 zeolites, copper supported on alumina and zirconia, bulk samples of monoclinic or partially stabilized zirconia, and copper/copper + Pt loaded zirconia pillared clays were used. The distinct feature of these studies is systematic comparison of the steady-state rates of catalytic reactions with the rates of transformation/accumulation of the possible intermediates estimated by using pulse/flow kinetic methods and *in situ* Fourier-transform IR studies. Structure, bonding strength, reactivity and routes of those surface species transformations were analyzed taking into account the nature and local coordination of the sites of their stabilization.

For all systems studied, strongly bound surface nitrates were reliably shown to be key intermediates, their transformation under the action of reductant + oxygen being the rate-determining stage. Organic nitrocompounds (nitromethane, nitropropane etc) are generated in this stage. The route and rate of their subsequent transformation critically depend upon the chemical nature of surface coordinatively unsaturated cations, type of their coordination and presence of oxygen and  $\text{NO}_x$  in the gas phase. FTIRS studies combined with nitrogen and oxygen isotope substitution both in the course of unsteady-state SCR reaction and in special

## PL-7

experiments on thermal transformation/oxidation of possible C, N-containing intermediates allowed to elucidate the nature of a number of intermediates including nitriles, aldehydes, ketene, acrolein, acrylic acid, isocyanates, melamine, ammonia etc. For some stages of the latter intermediates transformation, acid sites were shown to be of importance. In general, the rates of the interaction with oxygen or NO + oxygen mixtures for surface species generated due to nitrocompounds transformation exceed the rates of steady-state catalytic reactions, which imply that they could not be rate-limiting. For some systems, generation of NO and/or NO<sub>2</sub> was shown to be the consequence of nitrocompounds oxidation by oxygen. Selectivity towards N<sub>2</sub> and nitrous oxide during nitrocompounds transformation strongly depends upon the catalyst nature and content of oxygen as well.

Primary activation of hydrocarbons was shown to proceed either with direct participation of ad-NO<sub>x</sub> species (the case of tetrahedrally coordinated cobalt cations), or independently on coordinatively unsaturated surface cations (the case of square-planar coordinated copper cations). In all cases, clustering of transition metal cation leading to decrease of the bonding strength of adsorbed oxygen facilitates hydrocarbons activation. For supported oxide systems promoted by precious metals (Ag, Pt), enhanced rates of hydrocarbons activation help to increase the rate of the surface nitrates transformation and, as the result, increases the steady-state rate of catalytic reaction.

Schemes of NO<sub>x</sub> HC –SCR reaction mechanism were suggested and discussed for basic types of catalytic systems and reductants.

This work was in part supported by RFBR grants 95-03-09675, 95-03-09622, and INTAS grant 97-11720.

### References

- [1] V.A. Sadykov, S.L. Baron, V.A. Matyshak, G.M. Alikina, R.V. Bunina, A.Ya. Rozovskii, V.V. Lunin, E.V. Lunina, A.N. Kharlanov, A.S. Ivanova, S.A. Veniaminov, Catal. Lett., 37 (1996) 157.
- [2] V.A. Matyshak, S.L. Baron, A.A. Ukharskii, A.N. Il'ichev, V.A. Sadykov, V.N. Korchak. Kinetics and Catalysis, 37 (1996) 549.
- [3] V.A. Sadykov, E.A. Paukshtis, S.A. Beloshapkin, G.M. Alikina, S.A. Veniaminov, R.V. Bunina, E.V. Lunina, A.N. Kharlanov, V.V. Lunin, V.A. Matyshak, A.Ya. Rozovskii. In: Proc. 8<sup>th</sup> Int. Symp. on Heterog. Catalysis., Varna, 1996, v.1, p. 347-352.
- [4] V.A. Sadykov, S.A. Beloshapkin, E.A. Paukshtis, G.M. Alikina, D.I. Kochubei, S.P. Degtyarev, N.N. Bulgakov, S.A. Veniaminov, R.V. Bunina, A.N. Kharlanov, E.V. Lunina, V.V. Lunin, V.A. Matyshak, A.Ya. Rozovskii, Pol. J. Environ. Stud. 1 (1997) 21.
- [5] V.A. Sadykov, S.A. Beloshapkin, E.A. Paukshtis, G.M. Alikina, D.I. Kochubei, S.P. Degtyarev, N.N. Bulgakov, S.A. Veniaminov, E.V. Netyaga, R.V. Bunina, A.N. Kharlanov, E.V. Lunina, V.V. Lunin, V.A. Matyshak, and A.Ya. Rozovskii, React. Kinet. Catal. Lett., 64 (1998) 185
- [6] V.A. Sadykov, A.Ya. Rozovskii, V.V. Lunin, G.I. Lin, G.M. Alikina, G.A. Buchtiyarova, B.P. Zolotovskii and S.A. Beloshapkin. React. Kinet. Catal. Lett., 66 (1999).
- [7] S.A. Beloshapkin, V.A. Matyshak, E.A. Paukshtis, V.A. Sadykov, A.N. Ilyichev, A.A. Ukharskii, and V.V. Lunin. React. Kinet. Catal. Lett., 66 (1999) 297.
- [8] V.A. Matyshak, A.A. Ukharskii, A.N. Ilyichev, V.A. Sadykov, V.N. Korchak, Kinetics and Catalysis, 40 (1999) 116.
- [9] S.A. Beloshapkin, E.A. Paukshtis, V.A. Sadykov. J. Molec. Catal. A: Chemical, 158 (2000) 355.
- [10] V.A. Sadykov, R.V. Bunina, G.M. Alikina, A.S. Ivanova, T.G. Kuznetsova, S.A. Beloshapkin, V.A. Matyshak, G.A. Konin, A.Ya. Rozovskii, V.F. Tretyakov, T.N. Burdeynaya, M.N. Davydova, J.R.H. Ross, J.P. Breen, J. Catal. 199 (2001) 131.

**КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ( II, I, 0 ) В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ  
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ**

**PALLADIUM( II, I, 0 ) COMPLEXES IN CATALYTIC OXIDATIVE  
CARBONYLATION REACTIONS**

**Темкин О.Н. и Брук Л.Г.  
Temkin O.N. and Bruk L.G.**

Московская государственная академия  
тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова,  
Пр. Вернадского, 86, Москва 117571, Россия  
Факс: 434-87-11; E-mail: lbrook@cityline.ru

The role of Pd complexes in the oxidative carbonylation of alcohols and alkynes and mechanistic features of unusual oscillating oxidative carbonylation are discussed. New Pd(0)-*p*-benzoquinone complexes are synthesized and versatile role of *p*-benzoquinone in oxidative reactions is discussed.

Существенный вклад в развитие гомогенного органического катализа комплексами Pd(II, I, 0) внесли исследования Ю. Смидта, И. Моисеева, П. Мэйтлиса, П. Генри, Р. Хека, Дз. Цудзи и многих других химиков. Работы последних 20 лет показали, что комплексы Pd(I) являются истинными катализаторами многих реакций. Сегодня развита очень богатая координационная химия Pd(I) [1], особенно в области карбонильных комплексов [1, 2].

В этой лекции рассматривается многообразие этих кластеров. Недавно нам удалось получить монокристалл и установить структуру первого члена семейства карбонильных комплексов  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4]$  [3], синтезированного в 1942 г. А.Д. Гельман и Е. Мейлах, а также интересного комплекса состава  $(\text{PPN})_2[\text{Pd}_2(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ .

В лекции обсуждаются механизмы окислительного карбонилирования спиртов и алкинов в растворах комплексов Pd(II) и Pd(I), а также будут представлены новые каталитические системы для селективных синтезов янтарного и малеинового ангидридов из ацетилена [4]. В системе  $\text{PdI}_2\text{-KI-MeOH}$  обнаружен колебательный режим протекания окислительного карбонилирования алкинов до диэфиров замещенных малеиновых кислот. Будут представлены основные черты механизма этой необычной реакции [5, 6].

Недавние исследования путей формирования катализатора в системе  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-}\text{n-бензохинон-MeOH}$  в реакции окислительного карбонилирования  $\equiv\text{C-H}$  связи в фенилацетилене позволили предложить новый механизм, включающий стадию окислительного присоединения  $\equiv\text{C-H}$  связи  $\alpha$ -алкина к комплексу

## PL-8

Pd(0) – L<sub>2</sub>PdQ, где L - PPh<sub>3</sub>, Q - *n*-бензохинон, с последующим внедрением оксида углерода и окислительно-восстановительным распадом ацильного σ-МОС в результате нуклеофильной атаки метанола с образованием метилового эфира фенилпропиоловой кислоты (1). Гидридные лиганды окисляются хиноном внутримолекулярно с образованием гидрохинона [7]



где H<sub>2</sub>Q - гидрохинон.

Синтезированы и изучены методом PCA [7] два новых активных в катализе комплекса Pd(0) с Q – [Pd( $\eta^2$ -Q)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>Q)-MeOH, Pd<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^2$ , $\eta^2$ -Q)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-MeOH.

В лекции обсуждается многообразная роль хинонов в окислительных катализитических реакциях.

В исследованиях механизма каталитических реакций, выполненных в последние годы, авторы эффективно используют стратегию, связанную с формализованным выдвижением гипотез о механизме и последующей их дискриминацией (селекцией) на основе целенаправленных экспериментов [8-10].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 00-03-32037, 01-03-32883).

## Литература

- [1] Temkin, O.N.; Bruk, L.G. Russ. Chem. Rev. 1983, **52**, 117-154.
- [2] Stromnova, T.A.; Moiseev, I.I. Russ. Chem. Rev. 1998, **67**, 485-515.
- [3] Kulik, A.V.; Bruk, L.G.; Temkin, O.N.; Alexandrov, G.G.; Nefedov, S.E.; Eremenko, I.L. Dokl. Akad. Nauk. 2002 (in print).
- [4] Bruk, L.G.; Kozlova, A.P.; Marshaha, O.V.; Oshanina, I.V.; Temkin, O.N.; Kalija, O.L. Russ. Chem. Bull. 1999, **48**, 1875-1881.
- [5] Malashkevich, A.V.; Bruk, L.G.; Temkin, O.N. J. Phys. Chem., A., 1997, **101**, 9825-9827.
- [6] Gorodskii, S.N.; Zakharov, A.N.; Kulik, A.V.; Bruk, L.G.; Temkin, O.N. Kinet. Catal. 2001, **42**, 251-264.
- [7] Kulik, A.V.; Bruk, L.G.; Temkin, O.N.; Khabibulin, V.R.; Belsky, V.K.; Zavodnik, V.E. Mendeleev Commun. 2002 (in print).
- [8] Bruk, L.G.; Oshanina, I.V.; Kozlova, A.P.; Temkin, O.N. Odintsov, K.Yu. Russ. Chem. Bull. 1999, **48**, 1071-1083.
- [9] Shalgunov, S.I.; Zeigarnik, A.V.; Bruk, L.G.; Temkin, O.N. Russ. Chem. Bull. 1999, **48**, 1867-1874.
- [10] Bruk, L.G.; Gorodskii, S.N.; Zeigarnik, A.V.; Temkin, O.N. Valdes-Perez, R.E. Russ. Chem. Bull. 1999, **48**, 873-880.

**ORGANIC COMPOUND OF NONTRANSITION METAL  
AND ION-COORDINATED DIENES POLYMERIZATION**

**ОРГАНИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ НЕПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА И  
ИОННО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ**

**Monakov Yu.B.**

**Монаков Ю.В.**

Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center RAS  
 pr. Oktyabrya 71, Ufa 450054, Russia  
 Fax: (+7-3472) 356166; E-mail: monakov@anrb.ru

In classic works on ion-coordinated polymerization of unsaturated compounds for organic derivative of nontransition metal of II-III groups the accessorial role is determined: alkylating, reducing and stabilizing agent. It is considered, that cocatalyst participates only in active centers (AC) formation and doesn't influence on their functioning, that is on their reaction ability (propagation reaction rate constant,  $k_p$ ) and stereospecificity of action.

In our investigations of the titanium-aluminum ( $TiHal_4-AlR_3$ ) and vanadium-aluminum ( $VOCl_3-AlR_3$ ) catalytic systems (CS) it was shown that the change of organic radical R nature (length, isomerism, presence of double bonds and heteroatoms) in aluminum trialkyls influenced on CS activity in diene polymerization by variation in the concentration of AC, but didn't alter their stereospecificity of action and reaction ability [1]. And if we substitute the hydrocarbon radical – R in tryalkylaluminum by the group of another nature, for example, H, Cl or OR, not only CS activity, but also reaction ability and stereospecificity of AC action will change. Thus, linear dependence between 1,4-cis-units content in polyisoprene and propagation reaction rate constant under polymerization of this monomer may be realized [2,3]. In the case of lanthanide-aluminum CS ( $LnCl_3 \cdot 3L-AlR_3$ , where L – tributylphosphate or diamylsulfoxide) variation of the organic radical structure influences not only on CS activity but also on  $k_p$ , and on the forming polydienes microstructure, both under homo- and copolymerization of dienes [4].

Variation of nature of nontransition metal itself (for example, substitution of aluminum by magnesium, germanium or gallium) in its organic derivatives noticeably affects the reaction ability and stereospecificity of action of AC. So, for instance, if we use organomagnesium compound instead of trialkylaluminum in lanthanide containing systems we observe complete inversion of stereospecificity of their action [5]. It is interesting to note that the nontransition metal organic compound concentration (CS component ratio) influences on the AC reaction ability and stereospecificity of action [6].

## **PL-9**

All these data allow to consider that the organic compound of nontransition metal plays an important role both in AC formation and functioning, and sometimes it plays exactly the same determinative role as transition metal compound (catalyst), that testifies to AC structure, containing both metals (transition and nontransition) in its composition.

One of the reasons of such influence of nontransition metal nature and its ligand environment on CS parameters may be the participation in dienes' ion-coordinated polymerization of AC of different structure (multiplicity), differing, for example, both by the degree of alkylation of transition metal and by the state of bridge bond between transition and nontransition metals in bimetallic AC. These are those parameters of near ligand environment (electronic characteristics) of  $\sigma$ -bond transition metal–carbon via the insertion of coordinated diene occurs. The type of active centers and their ratio for one and the same initial transition metal compound in CS (consequently, AC reaction ability and stereospecificity of action) may depend from nature and concentration of used nontransition metal organic compound.

## **References**

- [1] S.R. Rafikov, Yu.B. Monakov, G.A. Tolstikov, N.G. Marina, N.Kh. Minchenkova and I.G. Savel'eva. J. Polym. Sci., Chem. Edition, 34(11) (1983) 732.
- [2] Z.M. Sabirov, N.Kh. Minchenkova, Yu.B. Monakov. Vysokomol. Soed. (Polymer Science), 33(B)(2) (1991) 83.
- [3] Yu.B. Monakov, S.R. Rafikov, N.Kh. Minchenkova, I.R. Mullagaliev, K.S. Minsker. Doklady AS USSR (Chemistry), 258(4) (1981) 892.
- [4] Yu.B. Monakov, G.A. Tolstikov, Catalytic Polymerization of Dienes-1,3. M.: Nauka, 211p. (1990) (in Russian).
- [5] Yu.B. Monakov, N.G. Marina, N.V. Duvakina, Z.M. Sabirov, V.S. Glukhovskoi, Yu.A. Litvin. Vysokomol. Soed. (Polymer Science), 39(1) (1997) 163.
- [6] N.V. Duvakina, Yu.B. Monakov, Doklady Chemistry (in print).

**МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ОДНОУГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛ  
НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**MECHANISM AND KINETICS OF C<sub>1</sub>-MOLECULES TRANSFORMATIONS  
OVER Cu-BASED CATALYSTS**

**Розовский А.Я.  
Rozovskii A.Ya.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия  
E-mail: rozovsk@ips.ac.ru

В докладе рассмотрены особенности механизма и кинетики различных реакций одноуглеродных молекул преимущественно на медьсодержащих катализаторах на основе собственных и литературных данных. Среди них: синтез метанола, синтез Фишера-Тропша, синтез диметилового эфира, синтез метилформиата, реакции водяного газа, разложение метанола с получением водородсодержащих смесей.

Большинство перечисленных реакций протекает с образованием стабильных поверхностных интермедиатов, прочно связанных с активными центрами, что обуславливает специфические кинетические закономерности процессов.

В заключительной части доклада рассмотрена общая схема переработки природного газа в моторные топлива, новые разработки для отдельных процессов.

## THE MECHANISM OF FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Schulz H.

University of Karlsruhe, Engler-Bunte Institut, Kaiserstrasse 12, 76128 Karlsruhe, Germany  
Fax: +49-721-606172; E-mail: Hans.Schulz@ciw.uni-karlsruhe.de

Mechanistically, Fischer-Tropsch synthesis features alike an "Organism of Reactions, Sites and Intermediates" of high dynamic complexity, basically ruled by few principles. It appears that FT-synthesis with cobalt (or Ni and Ru) is different as compared with FT on iron.

For **Fischer-Tropsch synthesis with cobalt** we have recently observed that the FT-regime is initially poorly existing. It develops with time under the influence of CO and hydrogen. This is now related to a cobalt metal surface segregation and thereby **disproportionation of crystal On-Plane-Sites into On-Top-Sites of low coordination**, capable for chain propagation and **In-Hole-Sites of low coordination**, active for CO-dissociation (the obtained C<sub>1</sub>-species is hydrogenated to the mobile CH<sub>2</sub>-monomer). The remaining On-Plane-Sites are much frustrated in their activity, but still own some activity for olefin reactions and methane formation. With this new concept findings around FT-synthesis can be excellently explained.

As "the" monomer for chain growth, the **CH<sub>2</sub>-species** has been proposed early by Fischer and also by Eidus. This has been substantiated by results of our experiments with <sup>14</sup>C-labelled olefins, showing the **reversibility of CH<sub>2</sub>-addition**, as in **relation to carbene complex chemistry**. Surface CH<sub>2</sub>-species had earlier been noticed e.g. by Bell when finding a CH<sub>2</sub>-addition to the double bond of cyclohexene. **CO-addition** for chain growth has been proposed by Wender, Roginski, Pichler and others and is today identified as an alternative reaction of chain growth. It is regarded also to perform on On-Top-Sites and seen as a chain termination reaction, because the oxygen will not be split from the species and the oxygen containing "ligand" not be capable of chain prolongation as in analogy to the hydroformylation mechanism. <sup>14</sup>C-labelling of hydrocarbon product molecules during **hydropolymerization** (conversion of mixtures of ethylene, <sup>14</sup>CO and H<sub>2</sub>; Zelinski, Eidus) can now be understood: Preferred chain start with (ample, stable) CH<sub>3</sub> from CO and chain termination with CO (chain prolongation being possible with ethylene). See also our experiments with labelled ethylene in the syngas.

**Alkyl chains**, attached to the On-Top-Sites of the segregated cobalt surface, forming an "alkyl grove" (with distinct features of its own) are concluded to be the species which grow. **Methyls** on the surface of deactivated hydrogenation catalysts have been found as very stable - even deactivating - species (Albers et al.). In analogy, alkyls should be stable as well. Paraffins and alpha-olefins, both are the main primary products of FT-synthesis, as formed from the alkyls via H-addition or H-abstraction (Schulz). It follows frustration of these desorption reactions in the Fischer-Tropsch regime, as they have to be considerably slower than addition of a monomer. **Frustration of the alkyl desorption reactions** (also of CH<sub>3</sub> to form CH<sub>4</sub>) then appears to be the most important principle of Fischer-Tropsch synthesis, valid for all FT-catalysts, for Co, Ni, Ru and Fe as well.

Secondary olefin reactions are important with cobalt, as there are: Alpha-olefin readsorption for linear chain growth on On-Top-Sites; olefin adsorption on On-Plane-Sites for double bond shift and double bond hydrogenation.

Remarkably, it can be learnt from the selectivity changes during **selforganization of the FT-regime** how **spatial constraints** on the active sites are an important principle (time dependence of e.g. branching- and growth probability).

With **iron as the FT-catalyst**, fundamental differences are observed. The common FT-principle for both sorts of catalysts is: Frustration of the desorption reactions, of particularly paraffins but also of olefins. The active sites of iron catalysts are not well identified, in spite of an enormous volume of related literature. Whereas with cobalt (Ni, Ru) the metals themselves exhibit FT-activity, **the well reduced iron is not active and only develops activity through reaction of the iron with carbon from CO dissociation** (Schulz) under formation of several carbide phases and graphitic carbon. Good iron catalysts are promoted with **alkali**, which spreads on the catalyst surface and specifically favors carbon formation from CO. Visualizing the FT-monomer with iron to be the CH<sub>2</sub>-species is much supported from evidence and respectively a CH<sub>2</sub>-with-alkyl-reaction is very probable for chain prolongation.

As compared with cobalt, most of the "extra-reactions" are missing with iron (or are at least slow). With iron the mechanistic picture appears simpler with regard to intermediates and basic reactions, however, much more complicated regarding catalyst composition and structure. **The FT-regime with alkalized iron is remarkable stable.** Selectivity changes are merely observed over wide ranges of partial pressures and even during the *in situ* catalyst formation.

The above pictured mechanism of FT-synthesis shall be discussed in more detail in the lecture, mainly on the basis of our recently gained data and insight.

**CHARACTERIZATION OF ACTIVE SITES OF Fe- AND Ti-SILICALITE  
CATALYSTS RESPONSIBLE FOR THEIR OXIDIZING PROPERTIES**

**ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ЖЕЛЕЗО- И ТИТАН-  
СОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАЛИТОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ  
ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Zecchina A.**

Dipartimento di Chimica Inorganica, University of Turin, via P. Giuria, Turin 7 I-10125, Italy

Ti and Fe are both examples of transition elements which can substitute silicon atoms in the framework positions of zeolitic materials with MFI structure. The resulting solids are TS1 and Fe-silicalite. However while Ti does not show high propensity into extraframework positions the same does hold for Fe. For this reason the catalytic properties in partial oxidation reactions of Ti-silicalite are mainly associated with the properties of framework Ti centres while the properties of Fe-silicalite are better explained in terms of extraframework species. It will be shown that the coordination state of Ti increases from four to five and six upon contact with adsorbates like water and ammonia and that this transformation is reversible. The interaction with hydrogen peroxide (the oxidizing agent) is more complex and it will be discussed in great detail. The coordination state of extraframework Fe(II) and Fe(III) species generated by controlled migration of iron from framework to extraframework positions can be lower than four (the coordination state of iron in the original framework position). It will be shown that extraframework Fe(II) centres can increase their coordination sphere up to six upon NO interaction with formation of trinitrosyl species. The chemical nature of adsorbed oxygen and its relations with oxygen species found in iron-based enzymes will also be discussed. Another problem that will be considered is the role of framework Al in influencing the catalytic activity of Ti- and Fe-silicalites.

**KEYNOTE SECTIONAL LECTURE**

(Abstract received 27.08.2002)

# **KEYNOTE LECTURES**

**and**

## **KEYNOTE SECTIONAL LECTURES**

**SECTION I      “REDUCTIVE-OXIDATIVE  
HETEROGENEOUS CATALYSIS”**

**SECTION II     “ACID-BASE HETEROGENEOUS  
AND HOMOGENEOUS CATALYSIS”**

**SECTION III    “METHODS OF INVESTIGATION OF THE  
MECHANISMS OF CATALYTIC  
REACTIONS”**



**SOLVATION OF PROTONS AS A MAIN FACTOR WHICH DETERMINES THE  
STRENGTH OF SUPERACIDS. THE ROLE OF SOLVATION IN THE ACID  
CATALYZED TRANSFORMATIONS OF OLEFINS**

**СОЛЬВАТАЦИЯ ПРОТОНОВ КАК ОСНОВНОЙ ФАКТОР, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ  
СИЛУ СВЕРХКИСЛОТ. РОЛЬ СОЛЬВАТАЦИИ В КИСЛОТНО-  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ОЛЕФИНОВ**

**Kazansky V.B.  
Казанский В.Б.**

Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS, Leninsky Prospect 47, Moscow 117913, Russia

E-mail: vbk@ioc.ac.ru

Analysis of literature indicates that the strength of superacids is mainly determined by the unusual chemical properties of weakly solvated protons, while the degree of dissociation of superacids is rather low and is of less importance. Therefore, the high chemical activity of protons in such superacids as 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or the anhydrous liquid HF arises from weaker solvation of these species by molecules of superacids in comparison with solvation with the more basic water molecules. In contrast, solvation by superacids of the negatively charged basic anions is stronger than in water solution. Thus, for appearance of superacidic properties, the following conditions should be satisfied for a strong acid:

- i. To have the strongest superacid, the energy of proton solvation should be minimal.
- ii. In contrast, the solvation energy of the negatively charged anions should be maximal.

First of these conditions results in a high chemical potential of solvated protons, whereas the second one makes the energetic of heterolytic dissociation of superacids still reasonably favorable.

These conclusions were illustrated by results of the *ab initio* quantum chemical calculations performed for solvation of protons and of the negatively charged anions in 100% sulfuric or in the liquefied anhydrous hydrofluoric acids which are presented in Table 1 (See also Ref. [1]). The obtained solvation heats are in a good agreement with experimental heats of autoprotolysis of these acids. On the other hand, they confirm a considerably weaker solvation by the anhydrous superacids of protons and in contrast the stronger solvation of the basic negatively charged anions in comparison with solvation in water solution.

## KN-1

**Table 1.**

The acid	$\Delta H$ of proton solvation, kcal/mol		$\Delta H$ of anion solvation, kcal/mol	
	Water solution	100% acid	Water solution	100% acid
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	261	240	72	70
HF	261	225	109	145

These results indicate that depending on the concentration of the strong acids the chemical properties of solvated protons can change in a very broad range.

The similar conclusion concerning important role of solvation is also true for solvation by the strong liquid acids or by superacids of carbenium ions resulting from protonation of olefins. Therefore, catalytic transformations of olefins in anhydrous superacids and in the moderately concentrated strong acids involve different active intermediates. For instance, due to the weaker solvation of protonated species by 95 % sulfuric acid, the “conjunct oligomerization” of olefins or isoparaffin-olefin alkylation are the real carbenium ion reactions [2,4]. In contrast, due to the stronger solvation of protonated species by water, than by anhydrous superacids, the cationic polymerization of olefins in the moderately concentrated sulfuric or hydrofluoric acid involves oxonium ions instead of carbenium ions [3]. This results in different reaction products rather than in transformations of olefins in superacids.

These conclusions are supported both by *ab initio* quantum chemical calculations and by the *in situ* <sup>13</sup>C NMR study of protonated active species involved in sulfuric acid catalyzed transformations of olefins or in isoparaffin-olefin alkylation. The obtained results also allowed proposing a new alternative mechanism of isoparaffin-olefin alkylation catalyzed by 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or anhydrous HF.

- [1] V.B. Kazansky, Topics in Catalysis, 11/12, 2000, 55.
- [2] V.B. Kazansky, R.A. van Santen, Catal. Lett., 38, 1996, 115.
- [3] V.B. Kazansky, Appl. Cat. A: General, 188, 1999, 121.
- [4] V.B. Kazansky, H.C.L. Abbenhuis, R.A. van Santen, M.L.V. Vorstenbosch, Catal. Lett., 2000, v.69, 38.

**МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЦЕОЛИТОВ СЕМЕЙСТВА  
ПЕНТАСИЛА В ПРЕВРАЩЕНИЯХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ**

**THE MECHANISM OF THE CATALYTIC ACTION OF PENTASIL TYPE  
ZEOLITES IN THE TRANSFORMATION OF LOW-MOLECULAR WEIGHT  
HYDROCARBONS**

**Лапидус А.Л., Дергачев А.А. и Миначев Х.М.<sup>†</sup>**  
**Lapidus A.L., Dergachev A.A. and Minachev Kh.M.<sup>†</sup>**

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН  
 Ленинский проспект, 47, Москва 119991, Россия  
 Телефакс: (8-095) 135-53-28; E-mail: SEKRETARY @ ioc.ac.ru

Transformations of low-molecular weight olefines and paraffins over pentasil type zeolites of different composition are studied. The reasons for the high activity and selectivity of modified pentasils appear to lie in their specific acidic properties, localization of promoter atoms in the zeolite structure, their strength and electronic state of the modifier metals. On the basis of the data obtained suggestions are made concerning the mechanism of the catalytic action of pentasils and the rules for designing selective catalysts are outlined.

Актуальная задача квалифицированной переработки газообразных углеводородов в ценные химические продукты стимулировала поиск новых эффективных катализаторов, среди которых наиболее активными и селективными системами оказались цеолиты семейства пентасила [1-3]. В докладе обобщены результаты исследования закономерностей каталитического действия декатионированных и металлсодержащих пентасилов в превращениях низкомолекулярных олефинов и парaffинов.

На основании изучения превращений олефинов  $C_3-C_4$  в присутствии пентасилов сделан вывод о том, что образованию ароматических углеводородов предшествует стадия олигомеризации исходных алкенов с участием протонных кислотных центров цеолитов. Дальнейшие превращения олигомеров могут происходить по двум направлениям. Первое – последовательное отщепление водорода от молекул олигомеров и термическая циклизация образующихся полиненасыщенных структур. Второе – частичный крекинг олигомеров с образованием весьма реакционноспособных аллильных ионов карбения, которые легко превращаются в ди- и триенильные катионы и далее в ароматические углеводороды.

Определены основные факторы, влияющие на активность и селективность металлсодержащих пентасилов в ароматизации низкомолекулярных парaffинов: соотношение концентраций каркасных атомов, природа элемента-модификатора, его

### **KN-3**

концентрация и локализация в элементах структуры цеолитной матрицы, способ введения модифицирующей добавки, условия проведения реакции и предварительной обработки катализаторов. С применением комплекса современных физико-химических методов получены новые данные о природе активных центров пентасилов, механизме их формирования, составе координационной сферы, а также о силе и термостабильности протонных и апротонных кислотных центров.

Сравнение динамики образования продуктов превращения парафинов C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> на металлсодержащих пентасилах показало, что ароматизация алканов представляет собой совокупность последовательных и параллельных реакций, первая из которых – образование ненасыщенных углеводородов. Основой механизма каталитического действия модифицированных пентасилов в ароматизации низкомолекулярных парафинов является участие сильных апротонных кислотных центров, включающих атомы металлов, в дегидрировании насыщенных молекул. Кроме того, апротонные кислотные центры участвуют в стадии отрыва гидрид-ионов от ненасыщенных молекул с образованием высокореакционных аллильных интермедиатов. В свою очередь ароматические углеводороды могут быть получены как посредством последовательного отрыва гидрид-ионов от молекул олефинов с числом углеродных атомов не менее шести, так и в результате прямого взаимодействия двух аллильных катионов с одновременным отщеплением водорода.

В результате проведенных исследований сформулированы принципы подбора эффективных цеолитных катализаторов, обеспечивающих превращение олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в высокооктановое моторное топливо с селективностью до 95% и ароматизацию парафинов C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> с селективностью 65-70%.

- [1] M.S. Scurrell, Appl. Catal., 32 (1987) 1.
- [2] X.M. Миначев, А.А. Дергачев, Успехи химии, 59 (1990) 1522.
- [3] Kh.M. Minachev, A.L. Lapidus, A.A. Dergachev, Proc. DGMK-Conference «Creating Value from Light Olefines – Production and Conversion», Hamburg, (2001) 189.

## REACTIONS OF ALCOHOLS

## РЕАКЦИИ СПИРТОВ

**Moiseev I.I.**  
**Моисеев И.И.**

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS,  
 Leninsky Prospekt 31, 119991 Moscow GSP-1, Russia  
 Tel.: 7 095 952 1203; Fax: +7 095 954 1279  
 E-mail: iimois@igic.ras.ru

Chemistry of alcohols has played a key role in the development of catalysis since the times of Butlerov, Berthelot and Sabatier. Reactions of alcohols like etherification and esterification, dehydrogenation and oxidation, dehydration to alkenes, dehydration and condensation to form dienes after Lebedev are widely exploited on both bench and large scales.

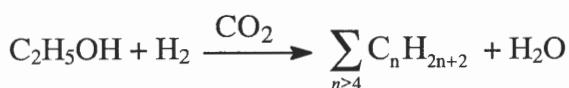
This paper will be focused on reductive dehydration reactions. In such a reaction an alcohol molecule undergoes dehydration and condensation giving rise to a hydrocarbon. The number of C atoms in the product molecule is at least doubled in comparison to the starting alcohol. Thus, cyclopentanol reacts in the presence of fused iron to give rise to dicyclopentyl (L.S.Glebov, G.A.Kliger et al., 1986):



Analogously, benzaldehyde was found (L.S.Glebov, G.A.Kliger et al., 1988) to undergo reduction to form 1,2-diphenylethane presumably *via* intermediate benzyl alcohol formation:



A composite catalyst comprising intermetallic compound of composition  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.03}\text{Mo}_{0.02}$ ,  $\text{Pd/SiO}_2$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was found to catalyze formation of mixture of hydrocarbons from ethanol while treated with  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  mixture (M.V.Tsodikov, V.Ya.Kugel, E.V.Slivinskii et al., 1998):



Mechanistic aspects of the above mentioned and related reactions are discussed.

**APPLYING A MIXTURE OF O<sub>2</sub> AND H<sub>2</sub> GASES FOR OXIDATION OF  
HYDROCARBONS**

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СМЕСИ ГАЗОВ Н<sub>2</sub> И О<sub>2</sub> ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ  
УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Likhlobov V.A.**

**Лихолобов В.А.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Omsk Department, Omsk, Russia  
E-mail: Val@incat.okno.ru

An O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> oxidant is considered as very promising alternative for dioxygen in reactions of hydrocarbons oxidation. It gains advantages over dioxygen, those are lower temperature of performances and resulting selective conversion of hydrocarbons into oxygenated compounds with minimal complete oxidation.

Chemistry of the oxidant is rather diverse being in dependence on the catalyst composition, hydrocarbon substrate and conditions. The catalytic systems for O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> oxidation are typically based on metals of VIII Group of the Periodic Table, preferably, Pt and Pd. In addition, the catalysts include some components, which stabilize an appropriate oxidation state of the Pt (Pd) and, in some cases, participate in reactions of dioxygen, thus affecting a nature of active intermediates. Varying composition of the system, its specific reactivity with respect to desired transformation of substrate can be attained.

A group of catalytic systems consisted of Pt or Pd and different heteropoly compounds (HPC's), including transition metal containing HPC's, was studied in oxygenation of alkanes, cyclohexane, benzenes and alkenes. The liquid-phase versions of the systems were composed of (1) water soluble complexes of Pd(II) ions with heteropoly anions, (2) solid Pt catalysts and HPC solution and (3) supported or bulky solids of the same composition. Relative reactivity of the hydrocarbons and composition of the oxygenated products suggested radical nature of the active intermediate species responsible for oxygenation in the presence of redox-active HPC's.

The silica supported Pt-HPC and Pd-HPC samples were used in vapor-phase oxidation of hydrocarbons providing selective conversion of alkanes and benzenes into oxygenated compounds.

**МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ АЛКАНОВ В ПРИРОДНЫХ И  
БИОМИМЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

**MECHANISMS OF ALKANES OXIDATION IN ENZYMATIC AND BIOMIMETIC  
SYSTEMS**

**Шилов А.Е. и Карасевич Е.И.**  
**Shilov A.E. and Karasevich E.I.**

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
 Косыгина, 4, 119991 Москва, Россия  
 E-mail: elka@sky.chph.ras.ru

Different mechanisms of biological and biomimetic oxidation of alkanes are discussed. Convincing arguments in favour of a two-step mechanism of saturated hydrocarbon oxidation catalysed by methane monooxygenase (MMO) or by cytochrome P450 are presented. Data on partially deuterated camphor, norbornane, ethylbenzene isomerisation in the course of hydroxylation in enzymatic and biomimetic systems, and data on kinetic isotope effects in methane oxidation catalysed by MMO are analysed in terms of the new mechanism via an intermediate complex containing pentacoordinated carbon. A self-consistent pattern of the reaction dynamics in the terms of the mechanism proposed was presented in contrast to the commonly accepted oxygen-rebound mechanism.

Основной путь функционализации алканов - окисление. В живой природе проблема окисления углеводородов успешно решается двумя способами - аэробным и анаэробным. Для аэробного окисления природа создала специализированные катализаторы - моно- и диоксигеназы. Ферменты, относящиеся к классу монооксигеназ, катализируют окисление алканов молекулярным кислородом в соответствии с уравнением:



Среди этих ферментов наиболее изученными являются цитохром P450 и метанмонооксигеназа (MMO). В активный центр цитохрома P450 входит железопорфириновый комплекс, в активный центр MMO – биядерный комплекс железа. Реакционный цикл этих ферментов состоит из двух основных процессов: активации кислорода и окисления углеводородного субстрата. Несмотря на некоторые отличия механизмов активации кислорода, механизм гидроксилирования C-H связи в этих ферментных системах, очевидно, имеет значительное сходство. Многими исследователями принимается скрыто-радикальный механизм этого процесса, в англоязычной литературе называемый “oxygen rebound mechanism”. Однако внимательное рассмотрение экспериментальных данных по окислению углеводородов цитохромом P450 и его химическими моделями показало, что скрыто-радикальный механизм не выдерживает количественной проверки. Этот механизм также не согласуется с результатами исследований окисления MMO дейтерозамещенного метана. Значение кинетического изотопного эффекта (КИЭ) в пересчете на одну C-H

## KN-6

связь существенно повышается с увеличением числа атомов дейтерия в молекуле метана ( $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CH}_2\text{D}_2$ ,  $\text{CHD}_3$ ). Этот нетривиальный результат явно указывает, что механизм реакции отличается от простого взаимодействия активного центра ММО с одним атомом Н (или D) субстрата окисления.

Анализ литературных данных, свидетельствующих в пользу образования комплексов углеводородов как с металлоцентрами, так и с другими электрофильными частицами, позволил предложить оригинальный механизм переноса кислорода при гидроксилировании алканов высоковалентными комплексами металлов в химических и биологических системах. Этот механизм является модификацией механизма с синхронным внедрением атома кислорода в связь С-Н. Новым является положение о предварительном образовании промежуточного комплекса активного центра с молекулой углеводорода. Предполагается, что этот комплекс содержит 5-координированный углерод. Способность углеводородов образовывать подобные комплексы основана на возможности увеличения координационных чисел у атомов С и Н до 5 и 2 соответственно.

В рамках предложенного механизма проведен анализ экспериментальных данных по КИЭ окисления дейтерозамещенных молекул метана ( $\text{CHD}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{D}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$ ) и по распределению продуктов окисления хирального этана (R- и S-MeCHDT) и дейтерозамещенных алканов (камфоры, норборнана, хирального этилбензола) при катализе ММО, цитохромом Р450 и их химическими моделями. Рассмотрены варианты нерадикального механизма окисления углеводородов с участием одновременно двух или даже трех атомов водорода в реакции взаимодействия с активным интермедиатом. Расчет показал, что казавшееся необъяснимым повышение КИЭ при увеличении числа атомов D в молекуле метана и необычное распределение продуктов реакции гидроксилирования хиральных молекул находятся в хорошем согласии с нерадикальным механизмом. Изомеризация (рацемизация) объясняется обменом местами изотопов водорода в метиленовом звене промежуточного комплекса, содержащего 5-координированный углерод. Рассчитанные в рамках нового механизма кинетические параметры позволили получить непротиворечивую картину динамики процесса без привлечения маловероятных предположений для всех рассмотренных примеров. Продемонстрирована возможность объяснения экспериментальных наблюдений, полученных в исследованиях окисления различных субстратов ММО и цитохромом Р450 (и их химическими моделями), в рамках единого механизма через промежуточное образование комплекса с 5-координированным углеродом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32316а).

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ  
«ГАЗ – ТВЕРДЫЙ КАТАЛИЗАТОР» И ИХ РОЛЬ В МЕХАНИЗМЕ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА**

**ELECTOPHYSICAL PHENOMENA ON THE PHASE INTERFACE “GAS – SOLID  
CATALYSTS” AND THEIR ROLE FOR THE MECHANISM OF CATALYTIC  
PROCESS**

**Томишко М.М. и Путилов А.В.  
Tomishko M.M. and Putilov A.V.**

Департамент развития технологий,  
Министерство науки и технологий Российской Федерации, Москва, Россия  
E-mail: science@user.cdromclub.ru

В цикле наших работ по изучению взаимодействия газовой и конденсированной фаз при катализитическом превращении различных веществ экспериментально установлено, что большое количество каталитических реакций сопровождается разнообразными электрофизическими явлениями. В процессе реакции резко увеличивается электропроводность газовой фазы вблизи поверхности работающего катализатора, наблюдается эмиссия заряженных частиц от поверхности катализатора в объем газа, образуется униполярная плазма в зоне катализа. Появляется разность потенциалов между входным и выходным сечениями каталитического слоя. На поверхности катализатора возникает заряд, при внесении катализатора во внутреннее пространство ячейки Фарадея в условиях реакции регистрируется объемный заряд.

В целом можно сказать, что взаимодействие фаз в ряде катализитических окислительных процессов приводит к перераспределению зарядов между газовой и конденсированной фазами и возникновению двойного электрического слоя «катализатор – поверхностная газовая фаза», внутри которого происходит катализитическое превращение.

Электрофизические явления наблюдались нами в реакциях окисления диоксида серы на ванадиевом, палладиевом,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  катализаторах; о-ксилола на ванадиевых катализаторах; этилена на серебре; этанола на ванадиевом, платиновом, палладиевом и хромовом катализаторах, аммиака на платиновом катализаторе, разложении метана на никелевом катализаторе, в реакции гидрирования бензола в циклогексан на никель-хромовом катализаторе.

Анализируя вопрос о причине возникновения заряда при проведении катализитических реакций, основываясь на экспериментальных исследованиях, мы пришли к выводу, что заряженные частицы не просто сопровождают катализитический процесс, но возникают непосредственно в нем самом. Механизм возникновения заряженных частиц подробно рассмотрен нами для катализитических реакций окисления диоксида серы и разложения метана. Совокупность экспериментальных и теоретических данных, развиваемых в наших работах, может дополнить существующие представления о природе катализитического превращения.

## KS-I-2

### MECHANISMS OF ASYMMETRIC HETEROGENEOUS CATALYSIS

#### МЕХАНИЗМ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Murzin D.Yu., Mäki-Arvela P. and Salmi T.

Мурзин Д.Ю., Мяки-Арвела П. и Салми Т.

Laboratory of industrial chemistry, Åbo Akademi University, Biskopsgatan 8, Turku, Finland  
Fax: +358-2 215 4479; E-mail: dmurzin@abo.fi

Asymmetric synthesis using modified heterogeneous catalyst has a vast potential in the increasing production of optically pure chemicals in the areas of pharmaceutical, flavonoids, fragrances, agrochemicals, etc. The topic has been intensively investigated both in the industry and in the academic world. Currently the main focus of research is in the understanding of the enantiodifferentiation mechanism, which would allow the concept to be applied for industrially more interesting reactions.

The complexity of asymmetric heterogeneous catalysis is associated with the transfer of the chiral information to the prochiral substrate molecule.

Such transfer could be arranged by creating enantioselective catalytic surfaces:  
a) attaching a catalyst to a chiral matrix, b) creating a chiral arrangement of active sites on the surface; c) attaching a chiral molecule (modifier) onto catalyst surface.

In the lecture these possibilities will be addressed with the focus on recently studied hydrogenation reactions systems with alkaloid modified VIII Group metal catalysts. Influence of the substrate and modifier structure, catalyst and solvent properties on reaction kinetics and enantioselectivity will be discussed.

# ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕТАНА: ДВАДЦАТЬ ЛЕТ СПУСТЯ

## OXIDATIVE COUPLING OF METHANE: TWENTY YEARS AFTER

Синев М.Ю.

Sinev M.Yu.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

E-mail: sinev@center.chph.ras.ru

Twenty years have passed after the appearance of first publications dealing with Oxidative Coupling of Methane (OCM) into higher hydrocarbons. During this period, the development of efficient catalysts and overall process design, as well as the extensive mechanistic studies have taken place. The results obtained in the framework of the approach, which combines experimental studies of OCM catalysts, mainly their thermochemistry and reactivity, and modeling of complex heterogeneous-homogeneous reaction network are discussed. It is shown that the further spreading of such approach leads to promising results in oxidative transformations of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkanes, particularly in their selective oxidation into oxygenates.

Прошло 20 лет с момента выхода первых публикаций [1, 2], посвященных окислительной конденсации метана (OKM) - превращению его в высшие углеводороды, в первую очередь этан и этилен. За эти годы, в основном под действием конъюнктурных факторов, исследования процесса OKM прошли стадии бурного развития и лавинообразного роста числа публикаций и почти полного угасания интереса. Сейчас этот интерес вновь растет под влиянием долговременной тенденции - необходимости вовлечения легкого углеводородного сырья в производство нефтехимической продукции.

Следует отметить, что результатом этих двадцати лет явилось не только создание ряда достаточно эффективных катализаторов и оригинальных технологических решений (см., например, обзор в [3]), создающих хорошие перспективы практической реализации процесса OKM. Проведенные исследования способствовали возникновению и развитию нового научного направления - гетерогенной химии свободных радикалов (СР). Уже на ранних этапах исследования механизма OKM было высказано предположение [1, 4], вскоре подтвержденное экспериментально [5, 6], о том, что первичным продуктом OKM является этан, образующийся при рекомбинации метильных радикалов CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>, которые в свою очередь образуются при взаимодействии метана с окислительными центрами поверхности оксидных катализаторов [O]<sub>s</sub>:



Поскольку, с одной стороны, экспериментально было установлено, что концентрации СР в условиях OKM на несколько порядков превышают равновесные, а, с другой стороны, число поверхностных центров катализатора в единице объема реакционной зоны, как правило, больше числа частиц в газовой фазе, очевидно, что

## KS-I-3

скорость реакции и состав продуктов в значительной мере определяются кинетикой и стехиометрией взаимодействия активных частиц (в первую очередь СР) с активными центрами поверхности. По этой причине мы сосредоточили свое внимание на следующих взаимосвязанных направлениях изучения механизма процесса ОКМ:

- исследование природы и реакционной способности активных центров оксидных катализаторов ОКМ, в основном с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) *in situ* [7];
- развитие представлений о закономерностях гетерогенных реакций СР на основе сочетания экспериментальных исследований окисления метана и моделирования.

Результатом этих исследований явилось создание кинетической модели [8], основанной на представлении о гетерогенно-гомогенном процессе, который невозможно формально разделить на химические макростадии, протекающие на поверхности и в объёме газовой фазы. В модели рассматриваются элементарные реакции взаимодействия частиц газовой фазы, включая СР, с активными центрами поверхности, существующими в окисленной  $[O]_s$ , восстановленной  $[OH]_s$  и дегидроксилированной (кислородная вакансия)  $[ ]_s$  формах. Методика оценки констант скоростей этих реакций основана на аналогии между основными типами гетерогенных радикальных реакций (перенос атомов Н и О, рекомбинация) и аналогичными процессами в газовой фазе, корреляционном соотношении Поляни-Семенова и на экспериментальных данных о термохимии активных центров катализаторов ОКМ.

Предложенная модель позволила объяснить ряд эффектов, наблюдающихся при катализитическом окислении метана (сложное влияние промотирования пероксидами, влияние давления и природы инертного газа, "переключение" направления процесса с ОКМ на парциальное окисление и образование синтез-газа при варьировании условий). Развитием изложенных представлений явилась концепция проведения процессов в комбинированных каталитических слоях, показавшая свою перспективность в реакциях парциального окисления парафинов  $C_2-C_4$ .

### Литература

- [1] T. Fang, C. Yeh. J. Catal., **69** (1981) 227.
- [2] G. E. Keller, M. M. Bhasin. J. Catal., **73** (1982) 9.
- [3] О. В. Крылов, В. С. Арутюнов. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998.
- [4] T. Ito, J. H. Lunsford. Nature (London), **314** (1985) 721.
- [5] D. J. Driscoll, W. Martir, J.-X. Wang, J. H. Lunsford. J. Am. Chem. Soc., **107** (1985) 58.
- [6] М. Ю. Синев, В. Н. Корчак, О. В. Крылов, Т. А. Гарибян, Р. Р. Григорян. Кинет. катал., **29** (1988) 1105.
- [7] М. Ю. Синев, В. Ю. Бычков. Кинет. катал., **40** (1999) 906.
- [8] M. Yu. Sinev. Catal. Today, **13** (1992) 561; *ibid.* **24** (1995) 389.

**СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НАНОКЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ**

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES OF  
NANOCLUSTERS OF THE VIII GROUP METALS**

Варгафтик М.Н.

Vargaftic M.N.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
E-mail: mvar@igic.ras.ru

Рассмотрены современные методы синтеза, структура и химические свойства катализически активных нанокластеров металлов VIII группы — палладия, платины, никеля и кобальта.

1. Коллоидоподобные гигантские кластеры палладия и платины, стабилизированные 1,10-фенатролиновыми или 2,2'-дипиридильными лигандами, синтезированы восстановлением ацетато-комплексов соответствующих двухвалентных металлов под действием  $H_2$  в уксусной кислоте. Химическая природа и основные структурные характеристики этих нанокластеров установлены с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (HREM), сканирующей туннельной микроскопии (STM), EXAFS и твердотельной  $^1H$  ЯМР, с привлечением данных элементного и термогравиметрического анализов и измерения магнитной восприимчивости.

2. Восстановлением полиядерных пивалато-комплексов  $Ni^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Pd^{II}$  и  $Pt^{II}$  под действием бутиллития, триэтил- и трибутилалюминия синтезированы необычные нанокластеры, хорошо растворимые в аprotонных малополярных средах (ТГФ, бензол, толуол). По данным HREM и EXAFS, полученные нанокластеры имеют плоский дискообразный металлоостов диаметром 50—100 Å и толщиной 15—20 Å.

3. Полученные нанокластеры проявляют высокую катализическую активность в реакциях окисления олефинов и спиртов, гидрирования нитрилов и олефинов, гидродехлорирования хлорароматических соединений, ацетализации карбонильных соединений и др. Изучены кинетика и механизм некоторых из этих катализических реакций.

## **KS-II-2**

# **ТВЕРДЫЕ СУПЕРКИСЛОТЫ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРЕВРАЩЕНИЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ И РЕАКЦИЯХ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

## **SOLID SUPERACIDS AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES IN HYDROCARBON PROCESSING AND REACTIONS OF ORGANIC SYNTHESIS**

**Кустов Л.М.**

**Kustov L.M.**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва 119991, Россия  
E-mail: LMK@ioc.ac.ru

Твердые суперкислоты на основе оксидов металлов, промотированных анионными добавками, широко используются в последние годы как активные катализаторы различных процессов нефтехимии, органической химии и тонкого органического синтеза. Наибольший интерес среди суперкислот такого типа вызывают системы, представляющие собой оксиды циркония или титана, модифицированные сульфат- или вольфрамат-ионами, а также массивные и нанесенные гетерополикислоты. Эти катализаторы выгодно отличаются от традиционных цеолитных или оксидных катализаторов более высокой активностью при низких температурах реакции, способностью активировать низшие парафины, а также широкими возможностями варьирования свойств этих систем как по кислотности, так и по характеристикам пористой структуры. Кроме того, некоторые из этих систем обладают высокой термической стабильностью.

В лекции будут рассмотрены физико-химические и катализитические свойства основных суперкислотных систем, проведено их сравнение с цеолитами и жидкими суперкислотами. Среди катализитических реакций, которые будут рассмотрены в докладе, - значительное место занимают реакции, связанные с превращениями углеводородов:

- Изомеризация низших и высших парафинов C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>
- Алкилирование ароматических углеводородов олефинами
- Олигомеризация этилена
- Нитрование бензола и толуола в паровой фазе

В качестве примеров реакций органического синтеза, в которых используются твердые суперкислоты, будут обсуждены реакции ацилирования, конденсации фенола и ацетона, алкилирования фенола метанолом и другие.

Особое внимание будет уделено исследованию природы активных центров суперкислотных систем методом ИК-Фурье-спектроскопии диффузного рассеяния с использованием широкого круга молекул-зондов и тестовых реакций. Обсуждаются механизмы катализитических реакций, в частности, изомеризации парафинов на суперкислотных катализаторах.

Работа была поддержана ИНТАС, грант 99-1044.

**MECHANISTIC INVESTIGATION FOR NEW CATALYTIC CONCEPTS. CASE  
STUDY : NON STEADY-STATE PRODUCTION OF HYDROGEN FROM NATURAL  
GAS AND TRANSIENT INVESTIGATIONS ON OXYGEN CONDUCTING  
CATALYTIC MEMBRANES**

**МЕХАНИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
КОНЦЕПЦИЙ. НЕСТАЦИОНАРНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ  
ПРИРОДНОГО ГАЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА  
КИСЛОРОДПРОВОДЯЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ**

**Mirodatos C., Odier E., Rebeillau M., Vanveen A. and Schuurman Y.**

Institut de Recherches sur la Catalyse,  
2 avenue Albert Einstein, F- 69626, Villeurbanne Cedex, France  
E-mail: mirodato@catalyse.univ-lyon1.fr

Several new catalytic lab-scale concepts are being developed today, based on the availability of new materials and technology. In order to scale-up and validate them, it is required to understand the involved mechanisms and to formulate advanced models. Two case studies based on in house development will illustrate this trend in modern catalysis.

1/ Non steady-state production of hydrogen from natural gas. Within the renewed research area of hydrogen production for PEM fuel cell application, the non-stationary catalytic decomposition of methane into CO free hydrogen via a cyclic two-step process appears as a promising alternative to the stationary reforming. Following the transient concentration of gaseous and adsorbed carbon containing species during the cycle by *in situ* DRIFT spectroscopy lead to a quantitative description of the main steps which control the various sequences of the process. A process model based on this mechanism of C storage assisted by support is presented.

2/ Oxygen interactions and catalytic properties of oxygen conducting dense membranes. New generation of oxygen conducting membranes such as BIMEVOX materials allows to operate alkane activation by using air on one side and reaching high selectivity and yield into valuable products on the other side of the membrane reactor. An advanced knowledge of the oxygen interaction with the membrane material is required to optimise the operating conditions. A study of the oxygen uptake of BIMEVOX materials is reported, as a function of physico-chemical parameters (e.g. dopant nature and concentration) and operating conditions. A mechanism and a model of oxygen activation and permeation is discussed.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ АДСОРБИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ  
КАК МОСТ МЕЖДУ SURFACE SCIENCE И КАТАЛИЗОМ.  
РАССМОТРЕНИЕ ПРОБЛЕМ “РАЗРЫВА ДАВЛЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ”**

**STUDY OF THE NATURE OF ADSORBED SPECIES  
AS A BRIDGE BETWEEN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS.  
CONSIDERATION OF THE PRESSURE AND MATERIAL GAP PROBLEMS**

**Бухтияров В.И.**

**Bukhtiyarov V.I.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Лаврентьева 5, Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: vib@catalysis.nsk.su

Анализ литературы и собственный опыт последних десяти лет работы в области Surface Science позволили предложить автору молекулярный подход к исследованию катализического действия металлов и разработке новых металлических катализаторов, оригинальной особенностью которого является исследование природы и реакционной способности адсорбированных частиц при одновременном рассмотрении проблем разрыва давлений и материалов. Это предполагает поэтапный переход от монокристаллов к модельным образцам, содержащим металлические нанокластеры, и далее к реальным нанесенным катализаторам, и от исследований в сверхвысоком вакууме (СВВ) к *in-situ* исследованиям при высоких давлениях, в идеале приближающихся к атмосферному. Эффективность данного подхода может быть продемонстрирована литературными данными по исследованию размерного эффекта реакции окисления CO на платиновых металлах при уменьшении размеров нанесенного металла. Изучение реакционной способности нанесенных кластеров по отношению к CO позволило объяснить положительный размерный эффект для палладия, отрицательный – для платины и отсутствие размерного эффекта в случае родия.

Другой иллюстрацией данного подхода являются результаты собственных исследований механизма реакции эпоксидирования этилена на серебряных катализаторах, причем основное внимание было уделено рассмотрению проблем разрыва давлений и материалов.

**1. Проблема “pressure gap”.** Использование высоких давлений при взаимодействии образцов массивного серебра (монокристаллы различной ориентации, поликристаллические фольги) с реакционными смесями и пост-реакционный анализ состава адсорбированных слоев методами РФЭС и ТПД позволил показать, что активация чистой поверхности сопровождается появлением двух форм адсорбированного кислорода, названных нуклеофильным и электрофильным состояниями. Первое состояние, являющееся единственным при адсорбции O<sub>2</sub> на

чистых поверхностях в СВВ условиях, было изучено детально ранее и был сделан вывод об оксидной природе этого атомарно адсорбированного кислорода. Второе состояние, которое, как было продемонстрировано с помощью ТПР анализа изотопно-меченых слоев, активно в маршруте эпоксидирования, было изучено совместным применением методов РФЭС и XANES в режиме *in-situ*. Использование метода XANES позволило неопровергимо доказать атомарную природу электрофильного кислорода. Было также показано, что только эти два состояния присутствуют на поверхности Ag в реакционных условиях при давлениях до 10 мбар.

**2. Проблема “material gap”.** Для изучения адсорбированных форм кислорода на нанесенных кластерах серебра методами РФЭС и ТПД была использована система – серебро на графите, причем как массивные образцы графита, так и нанесенные на вольфрам графитовые слои были использованы в качестве носителя. Было установлено, что относительное заполнение поверхности нуклеофильным и электрофильным состоянием зависит от размера серебряных частиц, причем первое состояние появляется в измеряемых концентрациях при размерах больше, чем 300–500 Å. Этот результат объясняет необычайно большие размеры серебряных частиц, при которых наблюдается размерный эффект в реакции эпоксидирования катализаторов на Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах. Десорбция электрофильного кислорода происходит при T=450 K, что доказывает термодинамическую возможность его участия в стадии образования этиленоксида. Для того, чтобы понять причины такого поведения адсорбированных частиц, было исследовано варьирование электронных и геометрических свойств нанесенного серебра в зависимости от размера частиц. С этой целью был проведен анализ спектров Ag3d<sub>5/2</sub> и O1s, соответственно. В последнем случае адсорбированные молекулы O<sub>2</sub> использовались как тест-молекулы на гладкие участки поверхности.

Установленные особенности механизма реакции эпоксидирования позволили предложить оригинальные серебряные образцы (ультрадисперсные порошки; серебро, нанесенное на сибунит), проявляющие аномально высокие значения (свыше 90%) селективности по этиленоксиду.

**Благодарность.** За финансовую поддержку данной работы автор благодарит РФФИ, гранты № 96-03- и 00-15-99335, и Фонд содействия отечественной науке, программа поддержки молодых докторов.

## **KS-III-2**

### **SELF-SUSTAINED OSCILLATIONS AS THE METHOD TO REVEAL THE MECHANISM OF HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS**

**ЧТО МОЖЕТ ДАТЬ ИЗУЧЕНИЕ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ДЛЯ  
ПОНИМАНИЯ МЕХАНИЗМА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**Slinko M.M.**

**Слинько М.М.**

Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Kosygina Str. 4, Moscow 117334, Russia  
E-mail: slinko@polymer.chph.msk.ru

The recent results, concerning the study of self sustained reaction rate oscillations in heterogeneous catalytic systems are presented. Various examples devoted to the study of kinetic oscillations on single crystal surfaces under low pressure and over supported catalysts under normal pressure conditions are analysed. It will be demonstrated, what kind of the information about the reaction mechanism can be obtained from the study of period, waveform of oscillations and the analysis of the phase shift between oscillations of the production rates of different reaction products.

Heterogeneous catalytic reactions are highly nonlinear systems usually operated under conditions far from thermodynamic equilibrium where temporal and spatiotemporal organisation become possible. Self-sustained oscillations are the most vivid example of the temporal self-organisation. This phenomenon has been observed in more than 30 heterogeneous catalytic reactions over various types of catalysts including single crystal surfaces, polycrystalline metallic surfaces, supported and zeolite catalysts [1]. The discovery of self-sustained oscillations in heterogeneous catalytic systems allows establishing the deep analogy and connections of this field with such areas of science as electrochemistry, combustion, polymer science and biology.

The goal of the present work is to submit the recent results of the field of the study of self-sustained kinetic oscillations in heterogeneous catalytic systems. Special attention is paid to the analysis of the information about the mechanism of heterogeneous catalytic reactions, which can be revealed from the analysis of the properties of kinetic self-sustained oscillations.

The first example is the study of NO+H<sub>2</sub> reaction over Pt(100), Rh(111) and Ir(110) single crystal surfaces, for which kinetic oscillations were found under low pressure conditions at temperatures between 400 and 550 K. Over Pt(100) single crystal surface the reaction products N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> oscillate practically in phase, while over Rh(111) and Ir(110) single crystal surfaces the same reaction products N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> oscillate in an anti phase relationship [2]. The analysis of the properties of reaction rate oscillations (the phase shift, the

period of oscillations) allows revealing the difference in the NO+H<sub>2</sub> reaction mechanism over various catalysts.

The second example is devoted to the kinetic oscillations during N<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub> reaction over the Ir(110) single crystal surface. It will be demonstrated how the mathematical modelling and the analysis of the phase shift between reaction products N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O let it possible to reveal the character of the lateral interactions in the adsorbed layer [3].

The third example is the study of CO oxidation over Pd zeolite catalysts. The properties of kinetic reaction rate self-sustained oscillations have been studied in dependence of the amount of the active component and preliminary pretreatment. It allowed to estimate the connection of an amplitude, a period and a waveform of oscillations with the degree of the oxidation of Pd particles embedded into the zeolite matrix [4]. The special attention will be paid to the particle size effect upon the activity and the properties of self-sustained oscillations. It will be shown, that due to the presence of internal fluctuations oscillatory behavior over a 4 nm size particle is more irregular than for a 10 nm size particle [5].

The last part of the presentation is devoted to the analysis of the information about the mechanism of a heterogeneous catalytic reaction, which can be obtained from the study of chaotic oscillations. The estimation of the embedding dimension of the strange attractor reconstructed from experimental time series, produces the information about the minimum number of variables which are necessary for the description of the dynamic behaviour of the system. The identification of the route from regular to chaotic oscillations can be used for the discrimination of possible reaction mechanisms.

## References

- [1] M.M. Slinko and N.I. Jaeger. "Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems. Studies in Surface Science and Catalysis", vol.86, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [2] C.A. de Wolf, B.E. Nieuwenhuys. Catal. Today, 70 (2001) 287.
- [3] N.V. Peskov, M.M. Slinko, Sónia A.C. Carabineiro, B.E. Nieuwenhuys. Proc. of Russian-Dutch Symposium, Novosibirsk, 2002.
- [4] M.M. Slin'ko, A.A. Ukharskii, N.V. Peskov, N.I. Jaeger. Catal. Today, 70 (2001) 341.
- [5] N.V. Peskov, M.M. Slinko, N.I. Jaeger. "Stochastic Model of Reaction Rate Oscillations in the CO Oxidation on nm-Sized Palladium Particles". J. Chem. Phys., 116 (2002) in press.

**NANOCLUSTERS - WHERE NEXT?**

**НАНОКЛАСТЕРЫ – ЧТО ДАЛЬШЕ?**

**Joyner R.W., Stockenhuber M. and Tkachenko O.K.**

Catalysis Research Laboratory, Nottingham Trent University,  
Clifton Lane, Nottingham, NG11 8NS, UK  
E-mail: richard.joynor@ntu.ac.uk

Small pore solids such as zeolites and the MCMs can serve as hosts for nanoclusters, resulting in materials whose catalytic potential is enormous, but arguably as yet not fully exploited. The purpose of this paper is to present a brief survey of these materials and to describe a new variety of sulfur-containing nanoclusters. Alkali metal clusters in zeolites may have been the first to spark interest, followed by catalysts hoped to have petroleum processing potential, such as Pt-ZSM-5 and Pt-L. The platinum nanoclusters formed may be confined within the pores of the matrix, or may stretch or fracture it. The extent to which the electronic properties of the metallic clusters is modified by the matrix remains a matter of some controversy.

The greatest boost to interest in nanoclusters in zeolites undoubtedly came from the discovery about ten years ago, by Iwamoto and others, of the success of Cu-ZSM-5 materials as decomposition catalysts for NO<sub>x</sub>, and for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> in the presence of excess oxygen (SCR). Much subsequent academic study has shown that the most active site for both of these reactions is probably a copper oxo-dimer. Turnover number studies by Moretti suggest that isolated copper ions may be wholly inactive for NO<sub>x</sub> decomposition, while work in our laboratory shows that dimers and other oxo-clusters are more active in the SCR reaction than isolated ions.

More recently, iron containing zeolites have attracted interest, mainly due to their significant stability in the SCR reaction, and their ability to activate N<sub>2</sub>O. We have shown that when Fe-ZSM-5 is prepared by impregnation from aqueous solution, the result is small *nanoclusters* such as Fe<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. We now report that these materials can be almost fully converted to their sulfur analogues by exposure to H<sub>2</sub>S. We have also shown that the sulfided Fe-ZSM-5 materials can act as catalysts for the hydration of acetonitrile to acrylamide, a reaction which is also catalysed by iron-sulfur containing enzymes.

If time permits, the prospects for nanoclusters containing electronegative elements other than oxygen and sulfur will be examined.

# **ORAL PRESENTATIONS**

- |                    |  |
|--------------------|--|
| <b>SECTION I</b>   | <b>“REDUCTIVE-OXIDATIVE<br/>HETEROGENEOUS CATALYSIS”</b>                           |
| <b>SECTION II</b>  | <b>“ACID-BASE HETEROGENEOUS<br/>AND HOMOGENEOUS CATALYSIS”</b>                     |
| <b>SECTION III</b> | <b>“METHODS OF INVESTIGATION OF<br/>THE MECHANISMS OF CATALYTIC<br/>REACTIONS”</b> |



**"PARADOX OF HETEROGENEOUS CATALYSIS": PARADOX OR  
REGULARITY?**

**"ПАРАДОКС ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА": ПАРАДОКС ИЛИ  
ЗАКОНОМЕРНОСТЬ?**

**Ostrovsckii V.E.**

**Островский В.Е.**

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow 103064, Russia  
 Fax: (095) 975-2450; E-mail: vostrov@cc.nifhi.ac.ru

Обсуждается природа "парадокса гетерогенного катализа" (М. Будар, 1956). Использованы данные о дифференциальных теплотах адсорбции газов на катализаторах, полученные в последние десятилетия, результаты анализа кинетических уравнений многих каталитических процессов и результаты теоретического описания изотерм адсорбции молекул на нескольких центрах в идеальном адсорбированном слое.

"The paradox of heterogeneous catalysis" that is "the paradox of kinetics of catalytic reactions" had been pointed out by M. Boudart in 1956. Under these names, it was multiply discussed, for example, by Weller, Kiperman, and others. The paradox lies in the following. On frequent occasions, kinetic equations significantly differing in their forms describe specified sets of kinetic data with a similar accuracy. As this takes place, the kinetics of a number of processes can be described by equations deduced on the basis of the concepts of "ideal adsorbed layers" formulated by Langmuir–Hinshelwood and Hougen–Watson. It ignores the opinion of some authors that, in a range of middle coverages, the differential heats of adsorption decrease significantly as the coverage increases and this effect determines the rates of catalytic reactions.

Meanwhile, numerous calorimetric and other studies performed since 1956 show that earlier measurements of the differential heats of gas adsorption not all were sufficiently perfect. In a number of earlier works, the heat measurements were influenced by weaknesses of adsorption techniques, namely, deficient freeing the adsorbents from such elements as hydrogen, oxygen, and carbon absorbed in the course of the sample preparation and diffusing to the surface in the course of the experiments, ignoring the adsorbate diffusion into the sample bodies and the grease-vapor effect on the results of adsorption measurements, too high pressure of residual gases in the vacuum apparatuses, etc. In this report, we present numerous available data showing that the differential heat effects for adsorption of different gases at different catalysts in a range of middle coverages are constant or nearly constant. These data are obtained since 1956 for the following systems:  $H_2 - Fe$ ,  $H_2 - Ni$ ,  $H_2 - Pt$  (black),

## OP-I-1

$H_2 - Pt/SiO_2$ ,  $H_2 - (Pt + W)/SiO_2$ ,  $H_2 - ZnO$ ,  $O_2 - Nb$ ,  $O_2 - W$ ,  $O_2 - Mn$ ,  $O_2 - Ni$ ,  $O_2 - Co$ ,  $O_2 - Fe$ ,  $O_2 - Mo$ ,  $O_2 - Ta$ ,  $O_2 - Ti$ ,  $O_2 - (Pt + W)/SiO_2$ ,  $O_2 - W/SiO_2$ ,  $O_2 - Cu$ ,  $O_2 - Ag$ ,  $N_2 - Ni$ ,  $N_2 - Fe/(Al_2O_3 + K_2O)$ ,  $CO - Ni$ ,  $CO - Dy$ , acrylic acid –  $V/Mo$ ,  $V/Mo/Cu$ ,  $V/Mo/P$ , or  $V/Mo/Cs$ , acetylene –  $Pt$ , methylacetylene –  $Pt$ , allene –  $Pt$ ,  $H_2 - Pt$ ,  $H_2 - Ce$ ,  $H_2 - Dy$ ,  $H_2 - Lu$ ,  $H_2 - Er$ ,  $H_2 - Tm$ ,  $H_2 - Yb$ .

It will be shown that the kinetic equations

$$r = k_+ \theta_Z P_{N2} - k_- \theta_{ZN2} = k_+ K_2^{1/2} P_{N2} P_{H2}^{3/2} / P_{NH3} - k_- P_{NH3} / K_3 K_2^{1/2} P_{H2}^{3/2}; \quad (1)$$

$$r = k_+ \theta_Z P_{SO2} - k_- \theta_{ZSO2} = k_+ K_3^{1/2} P_{SO2} P_{O2}^{1/4} / P_{SO3}^{1/2} - k_- P_{SO3}^{1/2} / K_2 K_3^{1/2} P_{O2}^{1/4}; \quad (2)$$

$$r = k_+ P_{CO} \theta_{ZO} - k_- \theta_{ZOCO} = k_+ K_3^{1/2} P_{CO} P_{H2O}^{1/2} / P_{H2}^{1/2} - k_- P_{H2}^{1/2} P_{CO2} / K_2 K_3^{1/2} P_{H2O}^{1/2}; \quad (3)$$

$$r = k_+ P_{H2} \theta_Z - k_- \theta_{ZH2} = k_+ K_2^{1/4} P_{H2} P_{CO}^{1/4} / P_{CH3OH}^{1/4} - k_- P_{CH3OH}^{1/4} / K_3 K_2^{1/4} P_{CO}^{1/4}; \quad (4)$$

$$r = k_+ P_{CO}^{18} \theta_{ZO} - k_- \theta_{ZOCO}^{18} = k_+ K_3^{1/2} P_{CO}^{18} P_{CO2}^{1/2} / P_{CO}^{1/2} - k_- P_{CO}^{18} P_{CO}^{1/2} / K_2 K_3^{1/2} P_{CO2}^{1/2} \quad (5)$$

( $r$  is the reaction rate) for the reactions of  $NH_3$  synthesis at the promoted Fe-catalyst (1),  $SO_3$  synthesis at  $Pt$  (2),  $H_2$  and  $CO_2$  formation from  $CO$  and  $H_2O$  at  $Fe_2O_3$  (3),  $CH_3OH$  synthesis at  $ZnO-Cr_2O_3$  (4), and  $CO^{18}O$  and  $CO$  formation from  $CO^{18}$  and  $CO_2$  (O-exchange) at  $Fe_2O_3$  (5) can be deduced on the basis of the notion of the "ideal adsorbed layers". Earlier, the same equations were deduced on the assumption that the surfaces are heterogeneous relative to the heats of adsorption and it was shown that the rates of the stationary processes are described by these equations.

It is shown that the applicability of the so-called logarithmic isotherm, which is usually associated with the surface heterogeneity relative to the heats of adsorption, for describing any adsorption equilibrium does not prove that the surface is heterogeneous. For the "ideal adsorbed layers", the equilibrium of adsorption of gas molecules at several surface centers can be described by a curve similar to the logarithmic isotherm.

The above-mentioned sets of experimental and theoretical results are used for a discussion on the nature of "the paradox" under consideration, taking into account two aspects of the problem. First, sometimes, kinetic equations of the same form can be deduced on the basis of principally different notions on the mechanism of the process under study. Second, sometimes, kinetic equations of different forms describe with the same accuracy the process proceeding within a specified range of variables.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КОБАЛЬТА НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ ТИПА MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ  
ЭКСФОЛИАЦИИ**

**COBALT EFFECT ON THE ACTIVITY OF THE HYDRODESULFURIZATION  
CATALYSTS MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TYPE OBTAINED VIA EXFOLIATION**

**Кочубей Д.И., Рогов В.А. и Бабенко В.П.**

**Kochubey D.I., Rogov V.A. and Babenko V.P.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia

Tel.: +7 3832 344 769; Fax: - +7 3832 343 056

E-mail: kochubey@catalysis.nsk.su

MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were obtained via MoS<sub>2</sub> exfoliation. It was suggested that MoS<sub>2</sub> basal planes could have catalytically active centers resulted from the distortion of the MoS<sub>2</sub> structure.

Supported 7%MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts of hydrodesulfurization were obtained via exfoliation of MoS<sub>2</sub> synthesized from elements. Catalysts were characterized by EXAFS, TEM, XRD. Active part of the catalysts consists of one slab of MoS<sub>2</sub> with 200 Å diameter and 4 Å thickness. It was obtained from XANES data that MoS<sub>2</sub> did not have 2H symmetry as bulk sulfide.

Catalytic activity of these catalysts were tested in the thiophene hydrodesulfurization reaction. It was obtained that catalytic activity of these catalysts were similar to the activity of standard catalysts MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with the slabs of 20 Å diameter.

Cobalt was supported on that catalysts from CoCl<sub>2</sub> with the different ratio Co/Mo. Catalysts were sulfided in H<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub> flow and tested in the similar reaction. Catalytic activity of these catalysts was compared with the catalytic activity of the standard catalyst GO-70. It was found that cobalt injection produces synergistic effect even for the slabs with 200 Å diameter. The amount of that synergistic effect is a function of Co/Mo relation.

It was concluded from obtained data that distorted basal plane has centers on which thiophene has been adsorbed and activated without sulphur vacancy generation.

## **OP-I-2**

**Table. Activity of MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the thiophene hydrodesulphurization reaction**

catalyst	MoS <sub>2</sub> (% g)	W · 1g <sup>9</sup> mol/s·g MoS <sub>2</sub>
5 KB	6.3%	1150
21 KB	7.6%	2800
32 KB	5.3%	1020
Standard	12.0%	1050

## **Acknowledgments**

The authors thank V.I. Zaikovskii for the electron microscopy measurements. The work was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research under the grant 00-03-32434a.

**TOTAL OXIDATION OF PROPENE AND TOLUENE ON Cu / YTTRIUM DOPED ZIRCONIA**

**ПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА И ТОЛУОЛА НА Cu/ИТРИЙ ПРОМОТИРОВАННОМ ОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ**

**Labaki M., Lamonier J.-F., Siffert S., Zhilinskaya E.A. and Aboukaïs A.**

Laboratoire de Catalyse et Environnement ; EA 2598, Université du Littoral - Cote d'Opale,  
MREID; 145, avenue Maurice Schumann; 59140 Dunkerque - France  
Fax: 03 28 65 82 39 ; E-mail : lamonier@univ-littoral.fr

This work investigates the influence of copper and yttrium on the activity and selectivity of zirconia for propene and toluene total oxidation. The anionic vacancies should induce the better activity of the  $ZrO_2$ -5 mol.%  $Y_2O_3$  catalyst with or without copper. A reaction mechanism evolving the anionic vacancies is presented.

Volatile organic compounds (VOCs) are emitted in dilute concentrations from many industrial processes but also from internal combustion engines. During the last decade, many works are done for automobile exhaust but the attention has been rather applied to CO, NOx and soot elimination [1]. However, the reduction of VOC coming from automobile have to achieve 24% in Europe from 1993 till 2010 [2]. Propene and toluene, VOCs emitted by gasoline and diesel engine, are chosen as probe molecules for oxidation using Cu/yttrium stabilized zirconia. The introduction of yttrium into the zirconia induces the formation of anionic vacancies [3], which increase the ability of the solid to accumulate oxygen and improve an oxygen exchange at low temperature [4]. Moreover, it is well known that the presence of copper in catalysts increases the activity of oxidation reactions [3, 5].

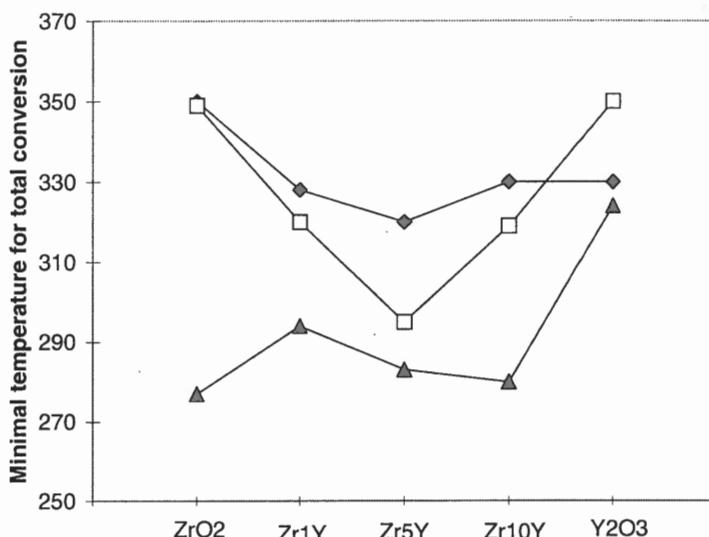
Pure  $ZrO_2$ , pure  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$  doped with 1, 5 and 10 mol.%  $Y_2O_3$  (respectively Zr1Y, Zr5Y and Zr10Y) were synthesized by precipitation or coprecipitation of their respective hydroxides followed by a calcination under air flow at 600°C for 4 hours. Raman spectroscopy and EPR measurements have shown the tetragonalisation of monoclinic zirconia even by addition of 1% of  $Y_2O_3$ . Moreover, BET measurements of the samples have shown an increase in surface area from monoclinic to tetragonal phase (70 to 95 m<sup>2</sup>/g). For the both VOCs oxidation catalytic tests, the optimum amount of  $Y_2O_3$  in the zirconia was obtained for 5 mol %. Indeed, the anionic vacancies should induce the better activity of the  $ZrO_2$ -5 mol.%  $Y_2O_3$  catalyst which presents the higher number of  $Zr^{3+}$  species (EPR measurements). The oxidation mechanism should imply the intervention of chemisorbed activated oxygen. On

## OP-I-3

zirconia, the formation of anionic oxygen species ( $O_2^-_{ads}$ ) could be explained by the intervention of  $Zr^{3+}$  species and anionic vacancies.

Fig. 1. Total oxidation of toluene on the copper catalysts.

◆ : 0.5%Cu, □ : 1%Cu,  
△ : 5%Cu



Wet impregnation of copper (0.5, 1 and 5 wt%) was achieved on these oxides. Whatever the support, copper has a promotional effect on the activity and leads to an inhibition of CO formation in favour of  $CO_2$ . The promotional effect of copper could be observed on Fig. 1 for total conversion of toluene on the different copper supported catalysts. The activity is emphasised since the curves are shifted to lower minimal temperatures with increasing the copper content from 0.5 to 5 wt%. For a same amount of loaded copper, the following activity order (for the both oxidation reactions) was rather: Cu/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Cu/ZrO<sub>2</sub> < Cu/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This result could be partly explained by a better dispersion of copper on higher specific surfaces. Nevertheless, among the copper on mixed oxides, Cu/Zr5Y gave the better activity again. The higher number of anionic vacancies on Zr5Y support could explain this result. Moreover, this catalyst presents also the more reduced copper particles and the higher surface quantity of copper (XPS measurements).

## References

- [1] D. Courcot, E. Abi-Aad, S. Capelle and A. Aboukaïs, in «Catalysis and Automobile Pollution Control IV», Stud. Surf. Sci. & Catal. (N. Kruse, A. Frennet and J.M. Bastin, Eds) 116 (1998) 625.
- [2] H. Ghandour, Thesis, University of Lille, France (1997).
- [3] W.-P. Dow and T.-J. Huang, J. Catal., 147 (1994) 322.
- [4] S.P. Kulyova, E.V. Lunina, V.V. Lunin, B.G. Kostyuk, G.P. Muravyova, A.N. Kharlanov, E. Jilinskaya and A. Aboukaïs (to be published).
- [5] S. C. Kim, J. Hazardous Mat. 2814 (2002) 1.

**POTENTIAL OF SUPPORTED COPPER AND POTASSIUM OXIDE CATALYSTS  
IN THE COMBUSTION OF CARBON PARTICULATE**

**ВОЗМОЖНОСТИ НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНЫХ МЕДНОГО И КАЛИЕВОГО  
КАТАЛИЗАТОРОВ В СЖИГАНИИ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ**

**Courcot D., Pruvost-Bonnaillie C., Salamé P. and Aboukaïs A.**

Laboratoire de Catalyse et Environnement, E.A. 2598, Université du Littoral - Côte d'Opale,  
MREID, 145, avenue M. Schumann, 59140 DUNKERQUE, France  
Fax: 00 33 28 65 82 39; E-mail: courcot@univ-littoral.fr

The elimination of diesel carbonaceous particulate has been investigated by the use of oxidation catalysts which could be impregnated on a porous ceramic filter. The study of different K-Cu/oxide (oxide =  $\text{TiO}_2$  or  $\text{ZrO}_2$ ) catalysts revealed the interesting properties of such systems. High catalytic activities could be correlated to the presence of small  $\text{CuO}$  crystallites and Cu (II) species interacting with  $\text{K}^+$  ions. A promoting effect of potassium was markedly evidenced regarding oxidation rate of carbon.

During the last decade, the awareness of the environmental harmful effects caused by diesel particulate emission has lead to several works in catalysis research. Among the solutions to reduce diesel carbonaceous particulate, one consists in the impregnation with an oxidation catalyst of a porous ceramic filter placed through the exhaust stream. An up to date overview of literature showed that oxides as  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  are active systems in this reaction [1-2]. As the contact between the catalyst and soot was revealed to be a determinant parameter towards the oxidation reaction [2], different research groups [3-5] proposed catalysts as Cu-K-Mo-Cl or Cu-V-K systems with a mobile active phase through the formation of low eutectics, which improve the contact with the diesel particulate and hence the catalyst activity. However it was also reported that degradation of such catalysts occurred by loss of active components as vapours.

In this context, a study of different stables oxides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{CeO}_2$  pure and supported either by copper or potassium phases has been undertaken. Low amounts of additives (2 wt %  $\text{CuO}$  or 2 wt %  $\text{K}_2\text{O}$ ) were considered in order to keep stabilising influence of the oxide support surface.  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  supported by both  $\text{K}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions systems were also studied to reveal an eventual combination of the own properties of copper and potassium elements. The purpose of this work is to evaluate the potential of these catalysts in the combustion of carbonaceous particulate and to get understanding information on the parameters involved in this catalytic oxidation in order to contribute to the elaboration of a reaction mechanism.

## OP-I-4

The catalytic tests towards the combustion of carbon black CB N330 (Degussa) were performed by simultaneous TG-DSC analysis (NETZSCH STA 409). For these tests, mixtures of carbon black (20 wt%) and catalyst (80 wt%) were made in a ball miller for 5 min or 40 min, to obtain loose or tight contact conditions respectively. The selectivity from CO/(CO+CO<sub>2</sub>) molar ratio was obtained from chromatographic analysis (VARIAN 3600) of the combustion products. A physicochemical characterisation of catalysts was investigated by EPR, XPS techniques and TPR experiments.

In the case of pure support oxides, the reactivity and CO<sub>2</sub> selectivity could be classified as follows CeO<sub>2</sub>>ZrO<sub>2</sub>>TiO<sub>2</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tight contact conditions increased interactions between carbon and the catalyst surface, which favoured the carbon oxidation. The use of copper and potassium ions additives allowed to provide interesting reactivity even in loose contact condition, indicating contact promoter effects of these elements. The presence of copper affected the reactivity of all oxide systems. Particularly, the reactivity of TiO<sub>2</sub>-based catalyst promoted with Cu<sup>2+</sup> ions was significantly increased, which could be correlated to the presence of CuO crystallites in solids. Cu<sup>2+</sup> species were involved in the catalytic reaction via a redox mechanism. The presence of potassium ions in all oxides allowed significant increase of oxidation rates of carbon. From surface potential measurements, it appeared that K<sup>+</sup> ions on oxide surface favour the dissociative adsorption of oxygen and allowed the formation of surface oxygen species at lower temperature than in the case of pure oxides.

In the study of K-Cu/oxides, interesting performances were obtained with K-Cu/ZrO<sub>2</sub> in loose contact condition and with K-Cu/TiO<sub>2</sub> in tight contact condition. For K-Cu/TiO<sub>2</sub>, this observation remained correlated to the presence of CuO crystallites and Cu(II) aggregates interacting with K<sup>+</sup> ions on the TiO<sub>2</sub> surface, leading to a redox mechanism. For K-Cu/ZrO<sub>2</sub>, a high dispersion and stabilisation of Cu<sup>2+</sup> ions by the ZrO<sub>2</sub> surface hindered a high contribution of Cu<sup>2+</sup> species towards the reactivity. On K-Cu/oxides, potassium properties regarding an increase in oxidation rates of carbon were markedly conserved and total CO<sub>2</sub> selectivity was obtained.

## References

- [1] A.F. Ahlström and C.U.I. Odenbrand, *Appl. Catal.* 60 (1990) 143.
- [2] J. Van Doorn, J. Varlou, P. Mériadeau, V. Perrichon, M. Chevrier and C. Gauthier, *Appl. Catal. B* 1 (1992) 117.
- [3] P. Ciambelli, P. Corbo, P. Parrella, M. Scialo and S. Vaccaro, *Thermochim. Acta* 162 (1990) 83.
- [4] G. Mul, J.P.A. Neeft, F. Kapteijn, M. Makkee and J.A. Moulijn, *App. Catal. B* 6 (1995) 339.
- [5] C. Badini, V. Serra, G. Saracco and M. Montorsi, *Catal. Lett.* 37 (1996) 247.

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ n-ПЕНТАНА  
НА ВПО-КАТАЛИЗАТОРАХ**

**THE MECHANISM OF PRODUCTS FORMATION IN n-PENTANE PARTIAL  
OXIDATION ON VPO CATALYSTS**

**Зажигалов В.А., Чебуракова Е.В.\*, Haber J.\*\* and Stoch J.\*\*  
Zazhigalov V.A.\* , Cheburakova E.V.\* , Haber J.\*\* и Stoch J.\*\***

Ukrainian-Polish Laboratory of Catalysis

\*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Gen. Naumova 13, Kyiv - 164, 03-680 Ukraine

\*\*Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences,  
Niezapominajek 8, Krakow, 30-239 Poland

## INTRODUCTION

Oxidation of n-pentane to maleic (MA) and phthalic (PhA) anhydrides arises considerable interest because of the possibility of replacing olefins and aromatic hydrocarbons by a cheap paraffin as the raw material [1, 2]. The mechanism of this reaction at the surface of a vanadyl pyrophosphate catalyst has been discussed and a reaction scheme has been proposed [1, 3-5], consisting of dehydrogenation of n-pentane to pentadiene, its cyclization to cyclopentadiene, dimerization to a cyclic template and oxidation of the latter to phthalic anhydride. However, several questions may be raised concerning such mechanism:

- In oxidation of 1-pentene, pentadiene or cyclopentadiene no PhA has been found in the products [2, 5, 6];
- TAP experiments showed that in n-pentane oxidation unsaturated C5 hydrocarbons or their cyclic analogues do not appear [5, 6];

- The surface of vanadyl pyrophosphate catalyst exposes isolated sites composed of two edge-linked  $\text{VO}_5$  square pyramids of approximately  $1 \times 0.5$  nm size. The dimerized cyclopentadiene molecule would be much larger to be accommodated at the active site.

It seemed thus of interest to readdress the question of the mechanism of pentane oxidation.

## EXPERIMENTAL

The VPO and VPBiO catalysts were studied. The VPO was synthesized from  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in butanol. Oxidation of n- $\text{C}_5\text{H}_{12}$  was studied in a specially constructed stainless steel flow type two reactors system with 0.5 ml catalyst loading and the gas mixture flow of 26-54 ml/min. Two reactors system worked on line; n- $\text{C}_5\text{H}_{12}$  or n- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  were oxidized in the first one, and then  $\text{C}_4\text{H}_6$  could be added to the reacting mixture at the inlet of the second reactor (Figure 1).

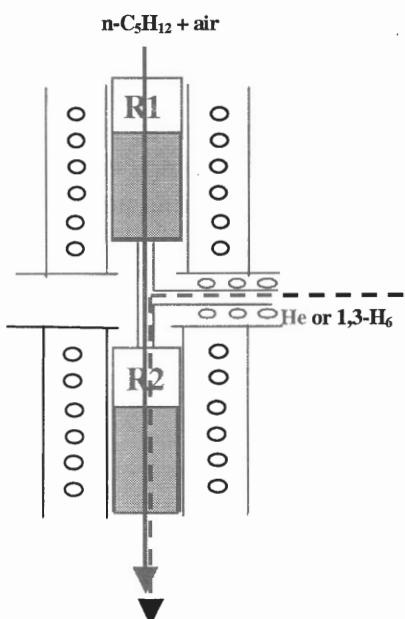


Fig. 1. Arrangement of the apparatus.  
R1 –first reactor, introduction of the n-pentane + air mixture. R2 – second reactor, introduction of helium or 1, 3-butadiene

## OP-I-5

### PROPOSED MECHANISM OF THE OXIDATION OF n-PENTANE

Let us assume that n-pentane is activated by abstraction of protons from C<sup>1</sup> and C<sup>4</sup> atoms, followed by binding of the resulted hydrocarbon fragment with the catalyst surface through these carbon atoms. If strong acidic centers are present on the catalyst surface, isomerization of the fragment can be expected, consisting in the C<sup>5</sup>H<sub>3</sub> methyl group transfer to C<sup>2</sup> (or C<sup>3</sup>) carbon atoms and hydrogen migration from C<sup>2</sup> (or C<sup>3</sup>) to C<sup>4</sup> atom. The isomer may undergo oxidation to citraconic (methylmaleic) anhydride. Indeed, it has been found that the selectivity towards citraconic anhydride is increasing with the increase of the contribution of strong acidic centers.

The hydrocarbon fragment can lose methyl group and form the corresponding radical structures. It is known that such radicals can be easily transformed into olefins or oxidized into CO<sub>x</sub>. Methyl radicals can be also oxidized to carbon oxides, mainly to CO<sub>2</sub>. Thus, contrary to n-butane oxidation, in this process an excess of CO<sub>2</sub> over CO should be observed.

Oxidation of C<sub>4</sub> olefin-like structures can lead to maleic anhydride formation by the known mechanism through the stage of diolefins formation. It is known for the VPO catalysts, that selectivity to maleic anhydride obtained from butenes is lower than that from n-butane. Therefore the proposed mechanism of maleic anhydride formation from n-pentane can explain why in n-pentane oxidation the selectivity towards MA and the products sum MA+PhA is lower than in the case of n-butane oxidation, for which a different MA formation route operates.

In order to confirm the hypothesis that phthalic anhydride is formed by Diels-Alder reaction between butadiene and maleic anhydride formed as consecutive product in the course of pentane oxidation, an experiment was invented in which two reactors on-line were used (Figure 1). The results reveal that n-butane oxidation leads to only maleic anhydride formation in first and second reactor. When 1,3-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> is added to second reactor, to which n-butane oxidation products enter from the first reactor, appearance of large quantities of phthalic anhydride in outlet of the reactors system is observed. In these conditions in the second reactor the condensation of 1,3-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> with maleic anhydride takes place, leading to phthalic anhydride formation.

This study clearly shows that the basic route of the PhA formation in n-pentane oxidation on VPMoO catalysts is the Diels-Alder reaction between diolefin C<sub>4</sub> and MA. Formation of olefins during the oxidation of n-pentane distinguishes this process from the reaction of n-butane oxidation, proceeding without dehydrogenation of paraffin. In case of C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, the paraffin activation at the second and fourth carbon atoms leads to abstraction of methyl-group and formation of unstable radical C<sub>4</sub>\*, capable to form olefins and diolefins. The presence of the later enables the Diels-Alder reaction and the PhA formation.

### References

- [1] Centi G., Trifiro F., Chem. Eng. Sci., 45 (1990) 2589.
- [2] Centi G., Lopez Nieto J., Pinelli D., Trifiro F., Ungarelli F., New Develop. Selective Oxid., Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier: Amsterdam. 55 (1990) 635.
- [3] Centi G., Golinelli G., Busca G., J. Phys. Chem. 94 (1990) 6813.
- [4] Centi G., Lopez Nieto J., Unfarelli F., Trifiro F., Catal. Lett. 4 (1990) 309.
- [5] Gleaves J.T., Centi G., Catal. Today, 16 (1993) 69.
- [6] Golinelli G., Gleaves J.T., J. Mol. Catal., 73 (1992) 353.

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА МОЛИБДАТНЫХ СИСТЕМ НА ИХ  
АКТИВНОСТЬ ПРИ ПАРЦИАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ ОЛЕФИНОВ**

**THE INFLUENCE OF STRUCTURE AND COMPOSITION ON ACTIVITY OF  
MOLYBDATE SYSTEMS UNDER PARTIAL OLEFIN OXIDATION**

**Сюракшин А.В., Колесникова А.М., Крылов О.В.\* и Савченко В.И.**

**Syurakshin A.V., Kolesnikova A.M., Krylov O.V.\* and Savchenko V.I.**

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: action@icp.ac.ru

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

Molybdate catalytic systems were investigated at isobutylene oxidation to methylacrolein. Samples of catalysts of general formula  $\text{Mo}_a\text{Co}_b\text{Fe}_c\text{Bi}_d\text{Sb}_m\text{K}_n\text{O}_x$  have been synthesized and tested by XRD to determine their phase structure. It has been shown, that the catalytic structure is formed by molybdates of Bi, Co, and Fe, mono- and dioxides, and potassium nitrite. It was revealed that oxygen transfer rate through catalyst lattice is a determinative factor of catalytic activity and its selectivity. The mechanism for isobutylene oxidation has been suggested. The general scheme for oxidative conversion of isobutylene has been constructed from results of impulse experiments.

Селективное окисление низших олефинов, в частности, изобутилена и пропилена в ценные оксигенаты является важной научной и технологической задачей. Получение на основе низших олефинов непредельных карбоновых кислот и эфиров – технологический процесс, который мог бы заменить ныне существующие способы их промышленного получения.

Катализаторы, основную часть структуры которых составляют молибдаты Fe, Co, Bi, модифицированные добавками сурьмы и калия, являются перспективными каталитическими системами парциального окисления изобутилена и пропилена.

На примере реакции окисления изобутилена кислородом в  $\alpha$ -метилакролеин (МА) были рассмотрены особенности окисления низших олефинов в соответствующие альдегиды на каталитических системах молибдатного типа.

В ходе исследований были синтезированы образцы катализаторов с различным содержанием фаз молибдатов (общая формула катализаторов  $\text{Mo}_a\text{Co}_b\text{Fe}_c\text{Bi}_d\text{Sb}_m\text{K}_n\text{O}_x$ , причем были также синтезированы образцы, в которых одна из фаз молибдатов полностью отсутствовала) и была определена зависимость их активности и селективности по образованию МА от фазового состава катализатора в модельной реакции окисления изобутилена. Оказалось, что сочетание фаз молибдатов железа и кобальта обеспечивает высокий уровень активности катализатора и повышение выхода МА. Рентгено-фазовый анализ показал (см. табл.), что структура синтезированных катализаторов образована фазами молибдатов Bi, Co и Fe, простыми и сложными оксидами элементов брутто-формулы и нитритом калия. При исследовании активности катализаторов показано, что структурно идентичный молибдату железа (II) молибдат кобальта (II) способствует процессу обратимой трансформации вида  $\text{FeMoO}_4 \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  на базе зародышевых кристаллитов  $\text{CoMoO}_4$ , ответственному за процесс сорбции и транспорта кислорода по кристаллической решётке катализатора к активному центру.

Исследования кинетики хемосорбции изобутилена на образцах катализаторов различного фазового состава выявило, что наличие в структуре катализатора молибдата

## OP-I-6

висмута обеспечивает сорбцию изобутилена поверхностью катализатора, что приводит к росту активности.

В ходе опытов явно выявлено, что повышение скорости транспорта кислорода по кристаллической решётке катализатора однозначно приводит к снижению селективности каталитического действия. Однако, скорость транспорта кислорода определяет также и активность катализатора в целом. Роль молибдата висмута в катализаторах на основе молибдатов переходных металлов в этом случае является двойкой: помимо обеспечения сорбции олефина фаза молибдата висмута вносит затруднения в транспорт кислорода, не настолько значительные, чтобы существенно снизить активность катализаторов, однако достаточные, чтобы не допустить процесс более глубокого окисления сорбированного олефина с образованием  $\text{CO}_x$ , до момента десорбции полученного кислородсодержащего соединения с поверхности катализатора.

Импульсными исследованиями было показано, что основной причиной недостаточной селективности молибдатных систем является протекание в ходе катализа последовательных и параллельных реакций с постепенным сокращением длины углеродной цепи образующихся соединений. Причем каждый этап в этом процессе сопровождается либо внедрением в образующуюся молекулу атома кислорода, либо отщеплением одного атома углерода с образованием его оксидов.

**Таблица. Фазовый состав образцов катализаторов.**

Фаза	$\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{CoMoO}_4$	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{MoO}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{CoO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SbBiO}_4$	$\text{CoSb}_2\text{O}_6$	$(\text{Fe}, \text{Sb})\text{O}_2$	$\text{Sb}_2\text{O}_4$	$\text{KNO}_2$
Состав												
$\text{Mo}_{12}\text{Co}_6\text{Fe}_3\text{Bi}_2\text{Sb}_{0.5}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$	+	+	+	+			+		+			+
$\text{Mo}_9\text{Co}_6\text{Fe}_3\text{Sb}_{0.5}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$		+	+			+	+		+	+	+	+
$\text{Mo}_6\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{Sb}_{0.5}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$	+		+			+				+	+	
$\text{Mo}_9\text{Co}_6\text{Bi}_2\text{Sb}_{0.5}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$	+	+			+	+			+			
$\text{Mo}_7\text{Co}_1\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{Sb}_{0.5}\text{K}_{0.3}\text{O}_x$	+		+		+	+						
$\text{Mo}_{9.8}\text{Co}_6\text{Bi}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Sb}_{0.5}\text{K}_{0.3}\text{O}_x$	+	+	+			+	+	+	+	+		+
$\text{Mo}_3\text{Bi}_2\text{O}_x$	+											
$\text{Mo}_1\text{Co}_1\text{O}_x$		+		+		+						
$\text{Mo}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$			+	+		+						

**FLUORINE MODIFICATION OF LANTHANUM MANGANITE: EFFECT ON OXYGEN MOBILITY AND CATALYTIC ACTIVITY IN PARTIAL OXIDATION**

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА ФТОРОМ: ВЛИЯНИЕ ПОДВИЖНОСТИ КИСЛОРОДА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В ПАРЦИАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ**

**Kemnitz E., Sadykov V.A.\*, Kuznetsova T.G.\*, Simakov A.V.\*, Sazonova N.N.\*,  
Bulgakov N.N.\*, Burgina E.B.\*<sup>†</sup>, Moroz E.M.\*<sup>†</sup>, Zaikovskii V.I.\*<sup>†</sup>, Paukshits E.A.\*<sup>†</sup>,  
Ivanov V.P.\*<sup>†</sup>, Trukhan S.N.\*<sup>†</sup>, Lunin V.V.<sup>\*\*</sup> and Aboukaïs A.<sup>\*\*\*</sup>**

Institute for Chemistry, Humboldt-University, Berlin, Germany

E-mail: erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de

\*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

\*\*Chemical Department of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

\*\*\*Lab. de Catalyse et Environnement MREID,  
University du Littoral- Cote d'Opale, Dunkerque, France

Anion modification of perovskite-like systems by chlorine and fluorine was recently shown to be promising for increasing their selectivity in the reactions of alkanes oxidation into alkenes. However, the effects of these promoters on the bulk and surface oxygen mobility and reactivity has not yet been properly assessed, which is the aim of this work.

Dispersed pure and F (F + Ca) modified samples of lanthanum manganite were synthesized by addition of mixed salts to the citric acid-ethylene glycol solution followed by its polymerization at slow heating, then burning and calcination of residue at 800 °C. In some cases, calcium-modified samples were fluorinated by heating with ammonium fluoride.

Incorporation of fluorine into the lattice eliminates a small TPD peak at ~450 °C corresponding to oxygen desorption from the surface defect centers. Main TPD peak due to desorption of terminal oxygen forms (desorption heats ~ 50-70 kcal/mole) bound with Mn and La cations in the regular positions was shifted from ~650 to ~700 °C. In F-modified sample, the amount of oxygen desorbed in this peak exceeds 2 monolayers, which indicates a high mobility of the lattice oxygen independently confirmed in the isothermal CO reduction experiments. Addition of Ca to fluorine-modified sample decreases the amount of desorbed oxygen to ~ 0.5 monolayer, increases its bonding strength (a shoulder at 800 °C appears in the TPD peak), and decreases the bulk oxygen mobility, which correlates with the decrease of the oxygen polyhedra distortion as evidenced by the X-ray diffraction and FTIRS of lattice modes. Excessive fluorination of calcium -modified sample by heating with NH<sub>4</sub>F results in further strengthening of the surface oxygen while the bulk oxygen diffusion was suppressed.

Variation of the surface oxygen bonding strength and mobility due to anion modification of lanthanum manganite samples is reflected in their catalytic properties. For pure and calcium-modified lanthanum manganite, only deep oxidation of propane is observed. Incorporation of fluorine into the lattice strengthening the surface oxygen forms is accompanied by appearance of propylene in the reaction products. In the reducing reaction media, removal of a part of the bulk/surface oxygen for F-containing samples leads to increase of propylene selectivity up to 10-20 %. The most selective was Ca-containing sample subjected to the excessive fluorination, which contains only strongly bonded terminal oxygen forms desorbing at 800 °C while the bulk oxygen diffusion is suppressed.

This work is in part supported by RFBR -INTAS grant No IR-97-402

## OP-I-8

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА В ЗАКИСЬ АЗОТА НА Mn-Bi-O/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРЕ

### STUDIES OF THE MECHANISM OF AMMONIA OXIDATION INTO NITROUS OXIDE OVER Mn-Bi-O/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST

**Славинская Е.М., Веньяминов С.А., Иванова А.С., Полухина И.А. и Носков А.С.**  
**Slavinskaya E.M., Veniaminov S.A., Ivanova A.S., Polukhina I.A. and Noskov A.S.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
Пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия  
Fax: (+7-3832) 34 18 78; E-mail: lesla@catalysis.nsk.su

The pulse method at feeding ammonia and the reaction mixture containing NH<sub>3</sub> and <sup>16</sup>O<sub>2</sub> (<sup>18</sup>O<sub>2</sub>), methods of temperature-programmed surface reaction (TPSR) of ammonia and XPS were used for characterization of the manganese-bismuth oxide catalyst. The reaction of ammonia oxidation was demonstrated to proceed via alternating reduction and reoxidation of the catalyst surface. Participation of the oxygen constituent of the catalyst in the reaction was confirmed. It was shown that the reduction rate decreased due to the presence of oxygen species with different bond energies. Elimination of the weakly bonded oxygen resulted in more abrupt decrease in the rate of ammonia oxidation into N<sub>2</sub>O in comparison with the rate of ammonia oxidation into N<sub>2</sub>. Symbiosis of the selectivity for N<sub>2</sub>O and the proportion of manganese in the oxidized state were established. The reaction scheme based on the stage mechanism was proposed.

Исследование механизма окисления аммиака ранее проводилось на металлах, оксидах и карбидах металлов, характеризующихся низкой селективностью в отношении N<sub>2</sub>O [1]. Целью настоящей работы являлось исследование механизма реакции окисления аммиака на Mn-Bi-O/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе с селективностью по N<sub>2</sub>O 88-90%. Для этого проводилось изучение взаимодействия отдельных компонентов реакционной смеси (аммиака и кислорода) с катализатором импульсным методом и методом температурно-программированной поверхностной реакции аммиака (ТППР).

Эксперименты проводились на установке с масс-спектрометрическим анализом при подаче импульсов аммиака или реакционной смеси, содержащей NH<sub>3</sub> и <sup>16</sup>O<sub>2</sub>(<sup>18</sup>O<sub>2</sub>). Восстановление катализатора аммиаком приводит к образованию продуктов реакции: N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> и NO. В ходе восстановления из катализатора вместе с продуктами реакции удаляется примерно половина всего кислорода, что говорит о достаточно высокой подвижности объемного кислорода. Показано, что скорость восстановления снижается с увеличением степени восстановления поверхности. При этом скорость окисления аммиака в N<sub>2</sub>O снижается более резко, чем в N<sub>2</sub>, что отражается в увеличении селективности образования N<sub>2</sub>.

Исследование катализаторов методом ТППР показало наличие форм кислорода с различной энергией связи. Показано, что слабосвязанный кислород ответственен за

образование закиси азота. Удаление слабосвязанного кислорода приводит к уменьшению полной скорости восстановления и более резкому снижению скорости окисления в  $N_2O$  в сравнении со скоростью окисления в  $N_2$ . Как следствие селективность в образовании  $N_2$  увеличивается. С увеличением температуры прокаливания катализатора на стадии приготовления состояние поверхности изменяется. Поскольку энергия связи марганец-кислород ниже для окисленного состояния марганца [4], то увеличение доли центров с более низкой энергией связи означает увеличение отношения окисленного состояния марганца к восстановленному. Этот вывод подтверждается данными метода РФЭС, показывающими, что соотношение  $Mn^{3+}/Mn^{(2+3)+}$  увеличивается с ростом температуры прокаливания катализатора. Изменение селективности по  $N_2O$  симбатно с изменением этого соотношения. Другой причиной снижения скорости восстановления является блокировка активной поверхности прочно связанными формами аммиака, температура удаления которых выше температуры реакции.

Показано, что в ходе восстановления и каталитической реакции выделяются одинаковые продукты:  $N_2O$ ,  $N_2$  и  $NO$ . При этом скорость восстановления катализатора аммиаком равна скорости каталитической реакции при одинаковой степени восстановления поверхности. Сопоставление общего расхода кислорода на образование продуктов реакции с расходом кислорода на образование продуктов из газовой фазы подтверждает участие в каталитическом цикле кислорода катализатора. Этот вывод подтверждается данными эксперимента с заменой в реакционной смеси  $^{16}O_2$  на  $^{18}O_2$ . В ходе эксперимента вместе с продуктами из катализатора удаляется более 2 монослоев  $^{16}O_2$ , что составляет 1/3 часть всего кислорода катализатора. Такая степень участия кислорода катализатора подтверждает высокую подвижность объемного кислорода.

Совокупность полученных результатов дает основание заключить, что в окислении аммиака реализуется стадийный механизм реакции. На основании полученных результатов и литературных данных о возможных промежуточных соединениях, образующихся в окислении аммиака [2, 3], предложена схема реакции.

## Литература

- [1] Власенко В.М., Самченко Н.П., Атрощенко В.И., и др., Сб. Катализ в азотной промышленности, Киев, Наукова думка, 1983г., с. 113-161.
- [2] Н.И. Ильченко, Г.И. Голодец, И.М. Авилова, Теорет. и эксперим. Химия, 1975, 11, вып. 1, с. 56-63.
- [3] Griffiths D.W.L., Hallam H.E., Thomas W.J., J.Catal., 17, 1970, p.18
- [4] М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, «Химия», М., 1968.

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ  
СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO<sub>x</sub> ПРОПАНОМ НА  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ И ИХ  
МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ

INTERMEDIATE COMPLEXES AND REACTION MECHANISM OF NO<sub>x</sub>  
SELECTIVE REDUCTION IN THE PRESENCE OF EXCESS OXYGEN OVER  
COMMERCIAL OXIDE CATALYSTS AND THEIR MECHANICAL MIXTURE

Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф. и Матышак В.А. \*

Burdeinaya T.N., Tretyakov V.F. and V.A.Matyshak\*

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Ленинский пр., 29, Москва 119991, Россия

Fax: + (095) 230 2224, E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

\*Институт химической физики им Н.Н.Семенова РАН

ул. Косыгина, 4, Москва 117334, Россия

Fax: + (095) 938 2156, E-mail: matyshak @ polymer.chph.ras.ru

The process of selective catalytic reduction of nitrogen oxides by propane in the presence of O<sub>2</sub> was studied over series of commercial oxide catalysts used in petrochemical processes. The synergistic effect in the reaction of NO reduction by propane over mechanically mixed oxide catalysts Cu-Zn-Al (catalyst I) + Fe-Cr (catalyst II) was investigated using IR-spectroscopy *in situ*. It was concluded that observed synergistic effect could be explained by partial propane oxidation over Cr-containing component (II) and NO reduction by this product over Cu-containing component (I) of the binary catalytic system.

Изучены кинетика и механизм окислительно-восстановительных реакций, протекающих при селективном катализитическом восстановлении (СКВ) NO пропаном в присутствии избытка O<sub>2</sub> на промышленных оксидных катализаторах СТК (Fe-Cr содержащем) и НТК-10-1 (Cu-Zn-Al содержащем), а также их механической смеси, и открытого на них эффекта синергизма на основе экспериментальных исследований состояния поверхности катализатора и образующихся промежуточных соединений с использованием методов ТПД, ИК-спектрокопии *in situ*, а также масс-спектрометрии.

На основании полученных экспериментальных данных, учитывая разницу в спектральных и адсорбционных свойствах катализаторов СТК и НТК-10-1, предложен следующий механизм реакции СКВ и наблюдаемого эффекта синергизма.

Показано, что причиной синергизма является взаимодействие C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и O<sub>2</sub> с образованием продукта неполного окисления на одной составляющей (СТК) бинарной механической смеси катализаторов и перенос за счет межфазной диффузии [1] этого продукта - эффективного восстанавливающего реагента - на другую составляющую (НТК-10-1), поверхность которой заполнена активированными молекулами NO.

Кроме перечисленных реакций, в изучаемой системе протекает также доокисление продукта парциального окисления пропана кислородом на обеих составляющих бинарной каталитической системы и СТК, и НТК-10-1. Наличие синергизма определяется соотношением скоростей доокисления продукта неполного окисления пропана на СТК и НТК-10-1, межфазной диффузии и взаимодействия образовавшегося продукта с  $\text{NO}_{\text{адс}}$  на НТК-10-1.

Важную роль в проявлении синергизма играет концентрация  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Конверсия NO и степень восстановления поверхности увеличиваются при увеличении концентрации  $\text{C}_3\text{H}_8$  в реакционном потоке. Увеличение степени восстановления поверхности образцов СТК и механической смеси СТК + НТК-10-1 сопровождается увеличением активности, которое, по-видимому, связано с тем, что на восстановленном образце СТК в отличие от окисленного увеличивается адсорбция NO. Данные ТПД с масс-спектральным анализом продуктов реакции показывают, что на восстановленном образце адсорбируется гораздо больше NO, чем на окисленном. При этом в продуктах десорбции появляется азот.

Полученные результаты позволяют предположить следующую схему процесса на восстановленном образце. При взаимодействии  $\text{C}_3\text{H}_8$  с поверхностью происходит ее восстановление. На металлических частицах восстановленной поверхности эффективно происходит адсорбция и диссоциация NO с последующим формированием молекулярного азота в газовой фазе. При этом атом кислорода участвует в реакции окисления пропана с образованием  $\text{CO}_2$  в газовой фазе. Таким образом, на восстановленных образцах эта схема может быть реализована на обеих составляющих смешанного катализатора. В рамках предложенной схемы возможно объяснение высокой активности восстановленных образцов и отсутствия синергизма.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ. Проект № 02-03-33161.

[1] Крылов О.В. // Успехи химии. 1991. Т.60. вып.9. С.1841.

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ НИТРАТОВ В МЕХАНИЗМЕ СКВ NO<sub>x</sub>  
УГЛЕВОДОРОДАМИ

ROLE OF SURFACE NITRATES IN THE MECHANISM OF NO<sub>x</sub> SCR BY  
HYDROCARBONS

**Конин Г.А., Ильичев А.Н., Матышак В.А. и Корчак В.Н.**

**Konin G.A., Il'ichev A.N., Matyshak V.A. and Korchak V.N.**

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

ул. Косыгина, д.4, Москва 119991, Россия

Факс: (095) 939-7189; E-mail: konin@polymer.chph.ras.ru

Comparative analysis of activity of thirty six zirconia based catalysts and reactivity of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, formed on their surfaces, has been carried out in order to determine the influence of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the NO<sub>x</sub> SCR by hydrocarbons in an excess of O<sub>2</sub>. The mechanism of NO<sub>x</sub> SCR by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> for pure ZrO<sub>2</sub> was studied in detail. Formation of N-containing organic compounds has been observed by ESR and FTIRS *in situ* during the interaction of catalysts with the reaction mixes. Nitrates are considered to be the intermediates of NO<sub>x</sub> SCR by hydrocarbons. Thermal activation of N-O bonds in NO<sub>3</sub><sup>-</sup> was found to be the limiting step of NO<sub>x</sub> SCR by hydrocarbons in an excess of O<sub>2</sub>. The novel two layer catalytic system (Ni/ZrO<sub>2</sub>+Pt,Cu/Zr-PILC), which allows to reduce NO<sub>x</sub> at 200-600°C temperature range, has been created on the base of the obtained results.

Участие поверхностных нитратов (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) в селективном каталитическом восстановлении (СКВ) NO<sub>x</sub> углеводородами в присутствии избытка O<sub>2</sub> неоднократно обсуждалось в литературе. В ряде работ, например [1], указывается, что нитраты являются интермедиатами СКВ NO<sub>x</sub>. В то же время существует мнение, например [2], что NO<sub>3</sub><sup>-</sup> — это побочный продукт, блокирующий поверхность катализатора и препятствующий восстановлению оксидов азота.

В настоящей работе был проведен сравнительный анализ реакционной способности NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и активности катализаторов на основе ZrO<sub>2</sub> в процессе СКВ NO<sub>x</sub> пропиленом, пропаном. Был использован набор физико-химических методов исследования: РФА в сочетании со спектроскопией КР, ЭПР, Фурье ИК спектроскопия *in situ*, температурно программируемая десорбция (ТПД).

Обнаружено, что для всех тридцати шести исследовавшихся образцов температура начала протекания СКВ NO<sub>x</sub> коррелирует с температурой начала разложения NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Также было обнаружено, что для однотипных катализаторов, близких по составу и полученных по одной методике, скорость восстановления NO<sub>x</sub> коррелирует с концентрацией NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, образующихся на их поверхности.

Наиболее подробно механизм СКВ NO<sub>x</sub> был исследован для ZrO<sub>2</sub> при использовании в качестве восстановителя C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Было установлено, что скорость и

энергия активации СКВ  $\text{NO}_x$  пропиленом ( $W=0,7\pm0,2\cdot10^{15} \text{ с}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$  при  $400^\circ\text{C}$ ;  $E_a=160\pm20 \text{ кДж/моль}$ ) совпадают со скоростью и  $E_a$  взаимодействия  $\text{NO}_3^-$  с  $\text{C}_3\text{H}_6$ . В то же время скорость и  $E_a$  разложения  $\text{NO}_3^-$  в аналогичных условиях составляют  $0,3\pm0,1\cdot10^{15} \text{ с}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$  и  $190\pm10 \text{ кДж/моль}$ ). Это позволяет предположить, что на поверхности  $\text{ZrO}_2$  взаимодействие  $\text{NO}_3^-$  с  $\text{C}_3\text{H}_6$  является лимитирующей стадией СКВ  $\text{NO}_x$  пропиленом, т.е. нитраты являются интермедиатами восстановления  $\text{NO}_x$  до  $\text{N}_2$ .

Наличие в составе катализаторов платины или серебра, или 3d-элементов способствует как снижению температуры разложения, т.е. активации нитратов, так и увеличению степени превращения  $\text{NO}_x$ . При этом СКВ  $\text{NO}_x$  углеводородами начинает протекать либо одновременно с процессом разложения  $\text{NO}_3^-$ , либо при более низких температурах.

Изучение механизма образования и разложения  $\text{NO}_3^-$  показало, что в условиях СКВ  $\text{NO}_x$  нитраты являются источником  $\text{NO}_2$ . В свою очередь  $\text{NO}_2$  является более реакционно-способным чем  $\text{NO}$  и легко вступает во взаимодействие с углеводородами. Методами ЭПР и ИКС было показано, что продуктами взаимодействия  $\text{NO}_2$  с  $\text{C}_3\text{H}_6$  являются парамагнитные и диамагнитные N-содержащие органические соединения, интермедиаты СКВ  $\text{NO}_x$ .

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что, с одной стороны,  $\text{NO}_3^-$  являются интермедиатами СКВ  $\text{NO}_x$  углеводородами, а с другой стороны их термоактивация определяет температуру начала протекания этого процесса. Это позволяет сделать вывод, что для эффективного восстановления  $\text{NO}_x$  углеводородами в присутствии избытка  $\text{O}_2$  необходимы катализаторы, на поверхности которых может образовываться большое количество  $\text{NO}_3^-$ , характеризующихся низким значением  $E_a$  их термоактивации.

На основании полученных данных об участии  $\text{NO}_3^-$  в СКВ  $\text{NO}_x$  углеводородами предложена двухступенчатая каталитическая система ( $\text{Ni}/\text{ZrO}_2 + \text{Pt,Cu}/\text{Zr-PILC}$ ), которая позволяет эффективно восстанавливать  $\text{NO}_x$  углеводородами в присутствии избытка  $\text{O}_2$  при  $T = 200\text{-}600^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS, грант № 97-11720. Один из авторов (Г.А.Конин) благодарит фирму “Haldor Topsoe A/S” за финансовую поддержку обучения в аспирантуре ИХФ РАН.

#### References

- [1] M. Haneda, N. Bion, M. Daturi et al. // J.Catalysis, 2002, v.206, p.114.
- [2] S.Kameoka, Y.Ukisu, T.Miyadera // Phys.Chem.Chem.Phys., 2000, v.2, p.367.

## OP-I-11

### ELUCIDATION OF THE SURPRISING ROLE OF NO ON THE N<sub>2</sub>O CONVERSION OVER Fe-CATALYSTS: MECHANISTIC AND KINETIC ASPECTS

### ВЫЯСНЕНИЕ НЕОЖИДАННОЙ РОЛИ НО ПРИ N<sub>2</sub>O ПРЕВРАЩЕНИЯХ НА Fe-КАТАЛИЗАТОРАХ: МЕХАНИСТИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

**Pérez-Ramírez J., Kapteijn F.\* and Moulijn J.A.\***

Norsk Hydro, Research Centre, Hydrocarbon Processes and Catalysis,  
P.O. Box 2560, N-3907, Porsgrunn, Norway

Fax: +47 35 92 47 38; E-mail: javier.perez.ramirez@hydro.com.

\*Reactor & Catalysis Engineering, DelftChemTech, Delft University of Technology,  
Julianalaan 136, 2628 BL, Delft, The Netherlands

The decomposition of N<sub>2</sub>O is strongly promoted by NO over Fe-catalysts supported on zeolites and other conventional supports in a wide temperature range (550-900 K). The mechanism of this promotion has been elucidated by means of steady-state activity and *in situ* transient Multitrack and FT-IR/MS studies, and a rational micro-kinetic model has been derived. The role of NO as oxygen transfer agent facilitates the desorption of oxygen from the catalyst surface in low-temperature zeolitic systems, accelerating the N<sub>2</sub>O decomposition rate. Our findings provide fundamental understanding of the different catalytic processes involving N<sub>2</sub>O (*e.g.* selective oxidation and reduction involving hydrocarbons) and other reactions where transfer of atomic oxygen is important.

Fe-based zeolite catalysts are currently extensively studied, because of high activity in numerous processes, covering the abatement and utilization of environmental pollutants to the production of valuable chemicals. We have recently reported an extraordinary performance of a specific FeZSM-5 catalysts prepared *via* an *ex-framework* method in the N<sub>2</sub>O decomposition reaction [1, 2]. This catalyst (on a *per* Fe basis) shows a significantly higher activity than catalysts prepared *via* other procedures, such as ion exchange or sublimation. Also the stability of this particular catalyst in simulated tail-gas mixtures from nitric acid plants and fluidized-bed combustors is excellent. The *ex-framework* method comprises isomorphous substitution of Fe in the zeolite framework, followed by calcination and steam treatment. The nature of the iron species in the zeolite has been extensively characterized [3, 4].

An intriguing feature of FeZSM-5 catalysts in N<sub>2</sub>O decomposition is that NO significantly enhances the activity, while the opposite is usually observed for other catalytic systems, *e.g.* based on noble metals or transition metal oxides. This peculiar behaviour of FeZSM-5 makes it very attractive to use in applications where both N<sub>2</sub>O and NO are present, such as in tail-gas of nitric acid plants. The positive effect of NO on the N<sub>2</sub>O conversion over FeZSM-5 was first reported by some of us in 1996 [5], and observed by several authors later, but mechanistic aspects of this reaction were not investigated.

In this presentation the role of NO on the N<sub>2</sub>O decomposition over *ex*-framework FeZSM-5 is elucidated. It will be shown that the NO promotion is not a special feature of FeZSM-5 catalysts, but a general phenomenon occurring over many Fe-containing zeolitic (beta, USY) and non-zeolitic (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) catalysts. Based on flow and pulse experiments, in combination with *in situ* FT-IR/MS, steady-state (kinetics) and transient phenomena regarding the chemistry of N<sub>2</sub>O, NO, and NO<sub>2</sub> over Fe-catalysts are investigated, and, possible catalytic cycles in the NO-assisted N<sub>2</sub>O decomposition are proposed.

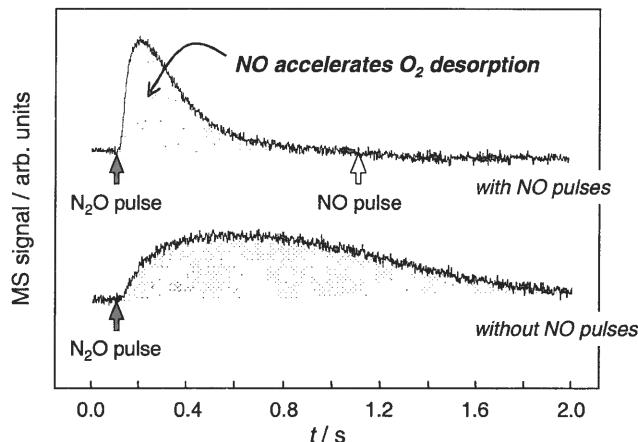


Fig. 1. O<sub>2</sub> profiles measured by Multitrack during catalytic N<sub>2</sub>O decomposition over *ex*-FeZSM-5 with and without NO pulses at 773 K.

It has been found that addition of small amounts of NO dramatically accelerates the desorption of atomic oxygen species (from N<sub>2</sub>O, Fig. 1), acting as an atomic oxygen transport facilitator [6, 7]. These findings provide valuable information, not only in a practical sense, but especially in the fundamental understanding of the different catalytic processes involving N<sub>2</sub>O and other reactions where transfer of

atomic oxygen is important. The promotion effect is not a general aspect in all N<sub>2</sub>O-related processes. NO inhibits N<sub>2</sub>O conversion in the presence of hydrocarbons, *e.g.* in the selective catalyst reduction of N<sub>2</sub>O with C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> or in the selective oxidation of benzene to phenol with N<sub>2</sub>O. This can be explained by the effect of NO in the reaction pathway of the hydrocarbon and the different nature of the active species in the catalyst.

## References

- [1] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, G. Mul and J.A. Moulijn, Chem. Commun., (2001) 693.
- [2] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, G. Mul and J.A. Moulijn, Appl. Catal. B., 35 (2002) 227.
- [3] A. Ribera, I.W.C.E. Arends, S. De Vries, J. Pérez-Ramírez, R.A. Sheldon, J. Catal., 195 (2000) 287.
- [4] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, A.R. Overweg, A. Domenech, A. Ribera and I.W.C.E. Arends, J. Catal. 207 (2002) 113.
- [5] F. Kapteijn, G. Mul, G. Marbán, J. Rodríguez-Mirasol and J.A. Moulijn, Stud. Surf. Sci. Catal. 101 (1996) 641.
- [6] G. Mul, J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn and J.A. Moulijn, Catal. Lett. 77 (2001) 7.
- [7] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J. Catal. 208 (2002) 211.

**KINETICS AND MECHANISM OF PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF NITRIC  
OXIDES BY CARBON MONOXIDE**

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА**

**Shelimov B.N., Subbotina I.R., Che M.\* and Coluccia S.\*\***

**Шелимов Б.Н., Субботина И.Р., Ше М.\* и Колюччия С.\*\***

Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS, Moscow 119991, Russia

Fax: (7-095) 135 53 07; E-mail: bns@ioc.ac.ru

\*Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR 7609, CNRS, Université Pierre et Marie Curie,  
4, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

\*\*Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Fisica e Chimica dei Materiali,  
Università di Torino, Via Pietro Giuria 7, 10125 Torino, Italy

In order to contribute to the problem of environmental protection, selective catalytic reduction of NO and N<sub>2</sub>O by carbon monoxide to nontoxic products under UV-irradiation has been investigated using silica-supported molybdenum oxide (MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) as a photocatalyst. At 20°C, photocatalytic reduction of NO by carbon monoxide readily occurs, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> being the reaction products. The N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O ratio depends on the irradiation time. The photoreaction is a true photocatalytic process (TON >> 1).

A cycle redox mechanism is proposed on the basis of kinetic data obtained. It consists of the formation of Mo<sup>4+</sup> and CO<sub>2</sub> via a short-lived excited state (Mo<sup>5+</sup>-O<sup>-</sup>)<sup>\*</sup> followed by reoxidation of the Mo<sup>4+</sup> by NO through an intermediate paramagnetic complex Mo<sup>4+</sup>...NO which was detected by EPR. The formation of N<sub>2</sub> proceeds via N<sub>2</sub>O decomposition on Mo<sup>4+</sup>. The reaction mechanism (without account for N<sub>2</sub>O decomposition on Mo<sup>4+</sup>) is quantitatively described by a set of differential equations. The concentration dependences of the reactants and products on irradiation time are found from the integrated forms of these equations. A good agreement between the experimental kinetic data and the calculations has been obtained for different compositions of NO – CO mixtures thus proving the proposed scheme.

The quenching effect of NO, CO, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O on the photoluminescence of MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> has been studied at 20°C as a function of gas pressure. Nonlinear dependences of the relative photoluminescence intensity on the gas pressure indicate that only adsorbed molecules play a role of efficient quenchers of the (Mo<sup>5+</sup>-O<sup>-</sup>)<sup>\*</sup> excited state. The fraction of adsorbed quenching molecules can be determined from Langmuir sorption isotherm. The ratio of quenching rate constants k<sub>Q</sub>(NO)/k<sub>Q</sub>(CO) found in the photoluminescence experiments is in qualitative agreement with that deduced from the kinetic data.

**Acknowledgement.** This work was supported by INTAS under Grant 96-1408.

**PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF NITRIC OXIDE BY CARBON MONOXIDE  
AT LOW PRESSURES ON SILICA-SUPPORTED MOLYBDENUM OXIDE  
CATALYSTS: MASS-SPECTROSCOPIC AND TDS STUDY**

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА АЗОТА  
МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ НА  
НАНЕСЕННОМ НА СИЛИКАГЕЛЬ ОКСИДЕ МОЛИБДЕНА: ИЗУЧЕНИЕ  
МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ**

**Lisachenko A.A., Chikhachev K.S., Zakharov M.N., Basov L.L., Shelimov B.N.\*,  
Subbotina I.R.\*, Che M.\*\* and Coluccia S.\*\*\***

**Лисаченко А.А., Чихачев К.С., Захаров М.Н., Басов Л.Л., Шелимов Б.Н.\*,  
Субботина И.Р.\*; Ше М.\*\* и Колюччиа С.\*\*\***

Institute of Physics, St.-Petersburg State University, St.-Petersburg 198504, Russia  
Fax: (+7-812) 428 72 40; E-mail: lisachen@photonics.phys.spbu.ru

\*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS, Moscow 117913, Russia

\*\*Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR 7609, CNRS,

Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

\*\*\*Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Fisica e Chimica dei Materiali,  
Università di Torino, Via Piero Giuria 7, 10125 Torino, Italy

As an extension of our earlier studies [1, 2], characteristic features of the kinetics of NO photocatalytic reduction by CO over  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  (2.5 wt %  $\text{Mo}^{6+}$ ) were investigated in the range of "low" pressures ( $10^{-2}$  – 2 Torr), where the number of reactant molecules in the gas and adsorbed phases is comparable. The CO:NO ratios were varied from 0.3 to 3.0. Mass-spectrometric method in static and "flow-through" regimes was used to follow the reaction kinetics. The compositions of intermediates and labile species were analyzed by means of thermodesorption spectroscopy (TDS).  $^{15}\text{N}$ -labeled NO and  $^{13}\text{C}$ -labeled CO allowed us to distinguish  $^{13}\text{CO}$  ( $m/e = 29$ ) and  $^{15}\text{N}_2$  ( $m/e = 30$ ) as well as  $^{13}\text{CO}_2$  ( $m/e = 45$ ) and  $^{15}\text{N}_2\text{O}$  ( $m/e = 46$ ) by their parent peaks in mass-spectra.

The multi-step scheme of the photocatalytic reaction proposed in [1, 2] has been refined. The primary act of the photoreaction is the formation of a charge-transfer excited state  $(\text{Mo}^{5+}-\text{O}^-)^*$  generated by UV-light with  $\lambda < 360$  nm. The scheme of multi-step process has been analyzed in which the quenching of  $(\text{Mo}^{5+}-\text{O}^-)^*$  by NO and CO molecules and the competition of NO with CO for  $\text{Mo}^{4+}$  were considered in addition to  $\text{CO} + [\text{Mo}^{6+}\text{O}^-] + h\nu$  reaction. The excited state is deactivated by radiation and radiationless decay with total rate constant  $K_d$  and quenched by NO molecules with rate constant  $K_q$ . In addition,  $(\text{Mo}^{5+}-\text{O}^-)^*$  interacts with CO to yield  $\text{Mo}^{4+}$  and  $\text{CO}_2$  with rate constant  $K_r$ . By comparing the kinetics of CO consumption in CO alone and in CO–NO mixtures, the following ratios of the rate

## OP-I-13

constants were obtained:  $K_d/K_r = 0.068$  Torr and  $K_q/K_r = 2.8$ . It is concluded from these values that the main path for deactivation of  $(\text{Mo}^{5+}-\text{O}^-)^*$  is its interaction with CO and NO and that NO is much more effective quencher than CO.

The number of CO molecules adsorbed on  $\text{Mo}^{4+}$  and the values of activation energy of CO desorption from  $\text{Mo}^{4+}$  have been determined by means of TDS.

The photocatalytic process can be conditionally subdivided into two stages. In the first stage no  $\text{N}_2$  is formed, and  $\text{N}_2\text{O}$  partial pressure grows and reaches a maximum, whose position depends on the ratio of initial CO and NO pressures.  $\text{N}_2\text{O}$  passes through the maximum at a time when nearly all NO has already been consumed by the reaction. Thus, the first stage can be described as photocatalytic reaction  $\text{CO} + 2 \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O}$ .

In the second stage  $\text{N}_2\text{O}$  and CO concentrations gradually decrease, and simultaneously  $\text{N}_2$  evolves into the gas phase. This stage corresponds to  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition by reaction  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ . As follows from this two-stage consecutive reaction scheme,  $\text{N}_2$  production can occur only if the  $P_0(\text{CO})/P_0(\text{NO})$  ratio exceeds 0.5. For CO–NO mixtures with  $P_0(\text{CO})/P_0(\text{NO}) \leq 0.5$ , the only reaction products are  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  even after prolonged UV-irradiation. It should be noted that similar results for higher initial CO and NO pressures (5–10 Torr), were obtained earlier in [2].

The temperature dependence of the kinetic parameters was measured in the temperature range 293–453 K. It is assumed that a decrease in the photocatalytic activity at higher temperatures is due to enhanced thermoactivated decay of the excited state, as well as due to a decrease in the concentration of adsorbed species. The analysis of adsorbed species (CO, NO,  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ ) was carried out at different stages of the photoreaction, and the values of binding energy were estimated from the TDS data.

**Acknowledgement.** This work was supported by INTAS under Grant 96-1408.

### References

- [1] I.R.Subbotina, B.N.Shelimov, V.B.Kazansky, A.A.Lisachenko, M.Che, S.Coluccia, J. Catal., 184 (1999) 390.
- [2] I.R.Subbotina, B.N.Shelimov, M.Che, S.Coluccia, Oxide-Based Systems at the Crossroads of Chemistry, A. Gamba, C. Colella, S. Coluccia (Eds). Stud. Surf. Sci. Catal., 140 (2001) 421.

**HYDROGENOLYSIS OF ORGANOHALOGEN COMPOUNDS OVER BIMETALLIC SUPPORTED CATALYSTS**

**ГИДРОГЕНОЛИЗ ГАЛОГЕНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Simagina V.I., Stoyanova I.V., Likholobov V.A., Bergeret G.\*, Gimenez M.T.\* and Renouprez A.\***

**Симагина В.И., Стоянова И.В., Лихолобов В.А., Бергерет Ж.\*,  
Гименез М.Т.\* и Ренопрез А.\***

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,

Pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

Fax: (007) 383343056; E-mail: simagina@catalysis.nsk.su

\*Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, 2 Avenue Albert Einstein, F-69626,  
Villeurbanne, Cedex, France

Catalytic hydrodechlorination is one of the most promising methods for detoxification over a variety of catalytic systems, although bimetallic catalysts are the best because of their optimal catalytic properties [1, 2].

Catalytic hydrodechlorination of chlorinated benzenes and  $\text{CCl}_4$  on bimetallic catalysts was carried out in both the liquid and gas-phase. Bimetallic catalysts consisting of nickel, iron, copper or platinum associated to palladium, supported on a high surface area carbon "Sibunit" were prepared. The catalysts were characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, electron microscopy.

It is followed from obtained results that mechanism of metal poisoning by chlorinated compounds involves strong chemisorption of  $\text{HCl}$  on the metal followed by formation of stable and inactive  $\text{Me}-\text{Cl}$  species on the catalyst surface. It was shown that blocking of these sites by hydrogen halide could be avoided, for example, by using an additive such as  $\text{NaOH}$  or/and phase-transfer agents.

The study of the catalytic activity of carbon supported Pd-Ni catalysts for the hydrodechlorination of hexachlorobenzene was carried out in the liquid phase. The degree of dechlorination of hexachlorobenzene on Pd-Ni/C catalysts was found to be proportional to the surface Pd concentration, which is enhanced by the segregation of this element at the surface of the bimetallic particles. It is also shown that isolated Pd atoms located at the surface of Ni rich bimetallic particles are more active than those lying in larger ensembles. Finally bimetallic Pd-Ni catalysts containing Pd atom only in the range 20-50 %, although less active than pure Pd, lead to formation of 75% of useful compounds, i.e. benzene, mono and dichlorobenzene.

[1] [1] F.J. Urbano, J.M. Marinas, J. Mol.Cat. A, 173, (2001), 329.

[2] [2] R.M. Navarro, B. Pawelec, J.M. Trejo, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, J. Catal., 189 (2000), 184.

**ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ГИДРИРОВАНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯМИ**

**PECULIARITIES OF THE MECHANISM OF ACTION OF NICKEL CATALYSTS  
OF HYDROGENATION MODIFIED BY HETEROPOLYCOMPOUNDS**

**Навалихина М.Д. и Крылов О.В.\***

**Navalikhina M.D. and Krylov O.V.\***

Объединённый институт высоких температур РАН,

Ижорская ул., 13/18, Москва 127412, Россия

Факс: (095) 485-9922

\*\*Институт химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН,

ул. Косыгина 4, Москва 119991, Россия

Тел.: (095) 939-7168; Факс (095) 938-2156; E-mail korchak@chph.ras.ru

Supported Ni catalysts modified by heteropolycompounds (HPC) of W series are very active and stable in hydrogenation of olefins and aromatics. Magnetic, electron microscopy and adsorption data show that these catalysts represent three-layer system Ni/HPC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ni does not contact with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, does not form inactive NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and forms nanoparticles which take part in the electron exchange with HPC and in H spillover.

Предложенные ранее [1, 2] никелевые катализаторы с низким содержанием металла (2-6 % масс.), модифицированные гетерополисоединениями (ГПС) вольфрамового ряда, на носителях ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, С) высоко активны и селективны в реакциях гидрирования олефинов, ароматических углеводородов, гидроизомеризации н-алканов. По этим параметрам они превосходят как промышленный Ni-Cr-катализатор, так и катализаторы, включающие Pt и Pd. Важной их особенностью является возможность регулирования активности за счет изменения содержания металла (от 2 до 6 %), соотношения металл/модификатор, возможность варьирования пористой структуры или природы носителя, природы модификаторов.

Нами предпринята попытка объяснить исключительно высокую активность и стабильность Ni-катализаторов, модифицированных ГПС, возможность её гибкого регулирования, а также улучшенные эксплуатационные свойства новых катализаторов, путём анализа особенностей формирования активной поверхности и механизма действия. Для этого был привлечён ряд физико-химических методов исследования: электронная микроскопия, статические магнитные методы, ферромагнитный резонанс, порометрия, ДТА, адсорбционные исследования и др.

Было установлено, что на катализаторах нового типа с содержанием металла 2-4 %, кристаллы Ni стабилизированы на поверхности ГПС и не контактируют непосредственно с  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Их размер значительно ниже обычного нанесенного Ni. Образуются наноразмерные (размером 2-4 нм) частицы Ni, равномерно распределенные по поверхности модифицированного катализатора. При этом в отсутствие металла не наблюдается восстановления ГПС, наличие же Ni вызывает восстановление ГПС. Последний приобретает свойства, обеспечивающие подвод атомов H к частицам за счет явления спилловера водорода между ГПС и Ni.

При больших содержаниях ГПС часть Ni-частиц экранирована. При этом кажущийся размер Ni-частиц, определенный по адсорбции H<sub>2</sub>, меньше размера, определенного по магнитным данным и по данным электронной микроскопии. Это явление аналогично эффекту СВМН (сильное взаимодействие металл-носитель).

Каталитическая активность проходит через максимум при уменьшении содержания ГПС до определенного соотношения Ni/модификатор на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Анализ спектров ферромагнитного резонанса позволяет объяснить этот факт уменьшением экранирования активной Ni поверхности модификатором. Максимум активности при 2 % Ni и удельной поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  270-310  $\text{m}^2/\text{г}$  соответствует примерно монослойному покрытию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  анионами Кеггина, что подтверждается и данными электронной микроскопии. При таком покрытии Ni не соприкасается с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и поэтому не может образовать шпинель  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , снижающую каталитическую активность. Таким образом, образуется трехслойный катализатор Ni/ГПС/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Соотношение Ni/ГПС/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  в нем должно быть таким, чтобы, с одной стороны, Ni не соприкасался с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а с другой стороны, не был закрыт модификатором.

Показано, что для каждого вида модификатора (ГПС) существует оптимальное соотношение Ni/модификатор, когда металл восстанавливается полностью. Это позволило впервые получить высокоактивный образец, содержащий только 2 % Ni, со степенью восстановления Ni 100%, удельной поверхностью Ni до 300  $\text{m}^2/\text{г}$  и активностью, приближающейся к платиновым катализаторам.

#### Литература

- [1] М.Д.Навалихина, О.В.Крылов. Успехи химии. 67 (1998) 656
- [2] М.Д.Навалихина, А.М.Прокурнин, О.В.Крылов. Катализ в промышленности. № 1 (2001) 39

## **OP-I-16**

# **ДВА МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГИДРИДАХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ МАГНИЯ**

## **TWO MECHANISM OF CATALYTIC HYDROGENATION OF UNSATURATED HYDROCARBONS ON MAGNESIUM INTERMETALIDE HYDRIDES**

**Молчанов В.В., Гайдин В.В. и Буянов Р.А.**

**Molchanov V.V., Goidin V.V. and Buyanov R.A.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия

E-mail: molchanov@catalysis.nsk.su

The existence of two temperature regions of a catalytic hydrogenation is shown, in which the different mechanisms are implemented. In low-temperature region the stage mechanism of a hydrogenation with participation of hydrogen of hydrides of intermetallides of magnesium is implemented. In the region of high temperatures the heterogeneous-homogeneous mechanism of a hydrogenation is implemented. Thus on a surface of the catalysts the radicals are formed. Then the radicals are desorbed in a gas phase and their further transformations proceed in a gas phase.

Для реакций окисления водорода, CO и углеводородов показано, что реакции протекают по стадийному механизму [1], когда кислород катализатора присоединяется к окисляемому реагенту, а затем происходит регенерация активного центра кислородом газовой фазы. При высоких температурах окисление протекает по гомогенно-гетерогенному механизму, который включает стадии десорбции радикалов с поверхности катализатора и дальнейшему их превращению в газовой фазе [1]. Нами было высказано предположение, что для реакций гидрирования также должен реализовываться стадийный механизм [2]. В настоящей работе получены экспериментальные доказательства этому.

При изучении каталитической активности гидридов интерметаллидов магния с металлами подгруппы железа в реакциях гидрирования олефинов, а также ацетилена и бутадиена на кривой температурной зависимости удельной скорости наблюдаются две области (рис. 1), характеризующиеся различными энергиями активации.

В низкотемпературной области реализуется стадийный механизм каталитического гидрирования. Доказательства были получены по аналогии с реакциями окисления на основании совпадения скоростей каталитического гидрирования и восстановления непредельных связей водородом гидрида (табл.). Энергия активации реакции гидрирования в этой области от 35 до 150 кДж/моль, в зависимости от природы гидрида интерметаллида магния и непредельного углеводорода. В области более высоких температур наблюдаются низкие значения энергии активации порядка

## OP-I-16

4-6 кДж/моль. Такое изменение является существенным признаком перехода к радикальным и радикально-цепным реакциям.

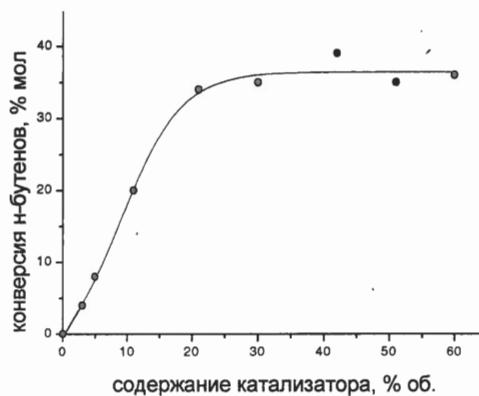
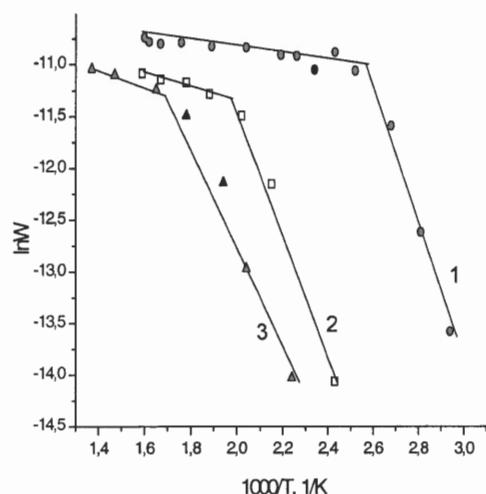


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования от температуры  $Mg_2NiH_4$  (1),  $Mg_2FeH_6$  (2),  $Mg_2CoH_5$  (3)

Рис.2. Зависимость конверсии от заполнения реактора катализатором

Таблица. Скорости каталитического гидрирования и восстановления гидридами

Гидрид	T, K	Скорость, моль $C_4H_8/m^2\text{с}$	
		$C_4H_8 + H_2$	$C_4H_8 + Mg_2MH_x$
$Mg_2NiH_4$	373	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,83 \cdot 10^{-5}$
$Mg_2FeH_6$	473	$6,07 \cdot 10^{-6}$	$5,96 \cdot 10^{-6}$
$Mg_2CoH_5$	473	$2,23 \cdot 10^{-6}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$

Кроме низких значений энергии активации признаками протекания гетерогенно-гомогенных реакций гидрирования являются: совпадение температур перелома на рисунке с температурами начала выделения водорода из гидридов; появление в продуктах реакции метана, что мы объясняем распадом длинных радикалов до более стабильных метильных; зависимость степени превращения углеводородов от доли катализатора в объеме реактора с выходом на плато (рис. 2), что характерно при генерации в газовую фазу сверхравновесного количества радикалов [3].

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку, грант 00-15-97440.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986.
- [2] Буянов Р.А., Молчанов В.В. // ДАН СССР. 1990. т. 315. № 1. с. 124-127.
- [3] Vasilieva N.A., Zarutskaya N.L. // React. Kinet. Catal. Lett. 1991. v. 45. № 1. p. 119-123.

**MECHANISM OF HYDROCARBON PYROLYSIS OF NONBRANCHED RADICAL-CHAIN REACTIONS INVOLVING HETEROGENEOUS CATALYSTS**

**МЕХАНИЗМ НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ  
ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ С УЧАСТИЕМ ГЕТЕРОГЕННЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Vasilieva N.A. and Buyanov R.A.**  
**Васильева Н.А. и Буянов Р.А.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
Pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia  
Fax: +7(3832)343056; E-mail: nel@catalysis.nsk.su

The mechanism of nonbranched radical-chain reactions involving heterogeneous catalysts is considered for hydrocarbon pyrolysis. Surface active sites S participate in chain propagation along with hydrocarbon radicals R from gas phase. The reaction accelerates due to the acceleration of either the heterogeneous or homogeneous component of the overall rate of the process. In the latter case, the catalyst ensures the generation of additional radicals for the gas phase, which result in the formation of catalysis sphere. The catalysis sphere is defined, the radical distribution in it is presented, and its properties are discussed.

Thermal pyrolysis of hydrocarbon proceeds by nonbranched radical-chain mechanism. The surface has long been considered to exhibit no effect on chain propagation. In the past 20 years many researches have observed the catalytic action of the surface, however, they only reported facts and did not consider the mechanism for the surface action on nonbranched radical-chain process. In our previous studies we have determined that the surface active sites are involved in chain propagation and the heterogeneous chain propagation takes place along with the homogeneous one. It is impossible to separate the homogeneous and heterogeneous components because the chain can propagate via random pathways including both homogeneous and heterogeneous reactions. The aim of this paper is to discuss the mechanism of catalytic radical-chain processes and to consider the "catalysis sphere", which is one of the most interesting phenomena in nonbranched radical-chain processes involving catalysts.

Four types of effects of a surface have been established: inhibiting, neutral, accelerating either the heterogeneous or homogeneous component of the process. It's depended on the value of the homogeneous active site (radical R) and heterogeneous active site (S) bond energy  $E_{S-R}$ . The existence of four types of surface effects on radical-chain processes is experimentally confirmed. The acceleration of the heterogeneous component is observed when the steady-state concentration of hydrocarbon radicals in the presence of a catalyst is below the "equilibrium" value  $R_T$  (radical concentration under thermal condition). The

process rate is determined by heterogeneous propagation. For such catalysts the main regularities of heterogeneous catalysis are valid.

The four type of the catalyst effect is observed when the catalyst favours the formation of the overequilibrium concentration of radicals in the gas phase. The catalytic contribution is due to homogeneous reactions in the gas phase. If active sites S is considered as a point, then a sphere containing overequilibrium radicals in the gas phase surrounds it. If the active site is located on the surface, a hemisphere containing overequilibrium radicals is formed over it. The space over the surface active site of a catalyst of a radical-chain process containing overequilibrium concentration of radicals (as compared to the thermal pyrolysis under similar conditions) is referred to as the catalysis sphere. This term reflects the mechanism of the catalytic contribution of the sphere to overall rate of the process and indicates that ordinary thermal pyrolysis occurs beyond this sphere. The catalyst surface contains a certain number of active sites S each generating a catalysis sphere. These catalysis spheres on and above the surface merge and form a continuous gas-phase zone. The topography of merged spheres reflects the location of active sites on the surface. The radical catalysis occurs precisely within this zone placed with the spheres. The catalysis sphere has a definite size and a complex structure. The size of the catalysis sphere, normal to the plane surface of a catalyst, determines the size of action of radical catalysis. The calculated radical distribution in sphere is presented.

The size of the catalysis sphere should be taken into account in the technological design of a radical-chain process to ensure the best ratio of the catalyst surface to the free volume, within which the sphere is formed.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research ("School" project No. 00-15-97440).

**Тихонова Л.П., Любчик С.Б.\* Фонеска И., Беган Ф.\*\*\* и Гончарик В.П.**

**Tikhonova L., Lyubchik S.\* , Fonseca I.\*\*, Beguin F.\*\*\* and Honcharik V.**

Институт прикладных проблем физики и биофизики, НАН Украины, Украина

\*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,

НАН Украины, Украина

E-mail: tikh@svitonline.com

\*\*Факультет науки и технологии, Лиссабонский Новый Университет, Португалия

\*\*\*Лаборатория дисперсных материалов,

Научно-исследовательский центр Университета Орлеана, Франция

Исследована возможность получения нанесенных катализаторов на основе элементов группы платины путем их сорбции антрацитами и другими углеродными материалами различной природы из водных растворов различной сложности, в том числе высокоминерализованных и технологических. Найдена высокая селективность набора более 30 углеродных сорбентов по отношению к извлечению соединений палладия, платины и родия: платиновые металлы отделяются от 50 - 500-кратного избытка обычно сопутствующих металлов, при этом сорбционная емкость по отношению к платиновому металлу не меняется при переходе от однокомпонентных по платиновому металлу растворов к многокомпонентным. Это связывается с характерной для благородных металлов особенностью механизма сорбционного процесса: среди других возможных при контакте углеродного материала с ионами металлов платиновой группы взаимодействий - физическая сорбция, ионный обмен, комплексообразование с функциональными группами, - наиболее характерно специфическое взаимодействие непосредственно с  $\pi$ -системами углеродной матрицы с частичным (с образованием поверхностных комплексов) или полным (восстановление) переносом электронов с углем на сорбируемый ион. В первом случае углеродную матрицу можно рассматривать как составную часть лигандного окружения иона платинового металла.

Показано, что соединения платины и палладия проявляют максимальную сорбционную емкость на углеродных материалах, не содержащих поверхностных функциональных групп. Так, сорбционная емкость на активированных антрацитах, типичных  $\pi$ -акцепторах с большей доступностью углеродной матрицы, в три раза выше, чем на окисленных активированных антрацитах, в которых углеродная матрица частично экранирована. Найдено, что сорбционные свойства активированных

антрацитов определяются также общей площадью поверхности и объемом микропор, что может регулироваться способами химической модификации углей; возможность отделения платиновых металлов от избытка сопутствующих соединений не зависит от изменения основных условий их извлечения из растворов - концентрации платиноидов, pH растворов и др. – при проведении сорбции как в статических, так и в динамических условиях. Показано, что сорбционная емкость по платине и палладию на 1-2 порядка выше, чем для родия, что связано с различиями в состоянии комплексных соединений металлов и скорости установления равновесий в растворах.

#### *Благодарность*

Авторы выражают благодарность программе INTAS за финансирование работ в рамках проекта INTAS 00-750

**КОНЦЕРТНЫЕ МЕХАНИЗМЫ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ  
СУЛЬФИДАМИ МЕТАЛЛОВ**

**CONCERTED MECHANISMS IN HETEROGENEOUS CATALYSIS BY METAL  
SULFIDES**

**Старцев А.Н.**

**Startsev A.N.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск 630090, Россия  
E-mail: startsev@catalysis.nsk.su

The paper summarizes some new evidences of the concerted mechanisms in the heterogeneous catalysis by metal sulfides.

Изучение механизмов гетерогенных каталитических реакций сопряжено с большими экспериментальными трудностями из-за отсутствия прямых физико-химических методов исследования *in situ* природы промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ с активными центрами твердого катализатора. Кроме того, в большинстве случаев поверхность реальных катализаторов представляет собой сложную композицию неизвестного строения и состава, поэтому наличие двух и более типов поверхностных соединений способствует протеканию данного химического превращения по различным маршрутам и механизмам. Поэтому для понимания природы гетерогенного катализа во главу угла следует поставить вопрос о создании высокоселективных катализаторов с однородным и известным строением активного компонента.

Можно, по-видимому, утверждать, что в настоящее время геометрическая структура активного компонента сульфидных катализаторов гидропереработки нефтяных фракций достаточно надежно установлена [1, 2]. Он представляет собой сульфидное биметаллическое соединение (СБМС), кристаллизующееся в структурном типе молибденита  $\text{MoS}_2$ . Необходимым и достаточным элементом структуры является одиночный пакет  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ), в боковой грани которого локализованы атомы Ni (Co) (рис. 1). Однако, несмотря на общее признание структуры активного компонента, механизмы реакций с участием СБМС еще далеки от понимания. Наиболее популярными являются механизмы с участием анионных вакансий активного компонента [1].

В Институте катализа им. Г.К. Борескова была выдвинута альтернативная гипотеза о концертном механизме реакции гидрогенолиза тиофена на боковой грани СБМС [2]. В этом случае активными центрами

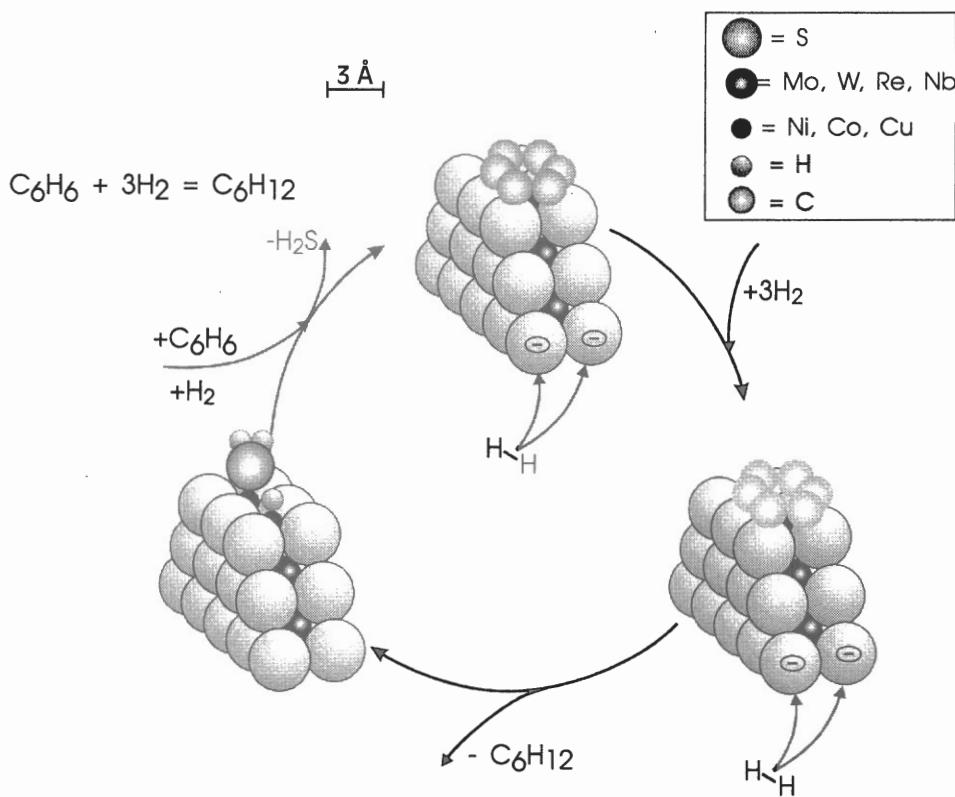


Рис. 1. Концертный механизм гидрирования бензола на биметаллических сульфидных катализаторах

являются атомы Ni(IV) или Co(III) с  $d^6$ -электронной конфигурацией, которые стабилизированы в боковой грани одиночного пакета СБМС. Необходимая для адсорбции и катализа электронная конфигурация Ni (Co) создается в результате окислительного присоединения водорода к атомам этих металлов, водород окклюдирован в матрицу активного компонента и находится в центре «пустой» тригональной призмы из шести атомов серы. В этом случае атомы Ni (Co) являются сильными льюисовскими кислотными центрами, на которых происходит активация реагирующих молекул. Диссоциативная адсорбция и активация водорода происходит на боковых атомах серы, которые рассматриваются как льюисовские основные центры. Аналогичный механизм предложен для реакции гидрирования бензола (рис. 1).

Работа была поддержана РФФИ, грант № 01-03-32417 и ИНТАС, грант 00-413

#### Литература

- [1] H. Topsoe, B.S. Clausen, F.E. Massoth. *Hydrotreating catalysis. Science and technology.* Springer. Berlin a.o. 1996.
- [2] A.N. Startsev. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 37 (1995) 353

**UNDERSTANDING THE REACTIVITY OF TRANSITION METAL SULFIDES FOR  
HYDROTREATING APPLICATIONS**

**ПОНИМАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СУЛЬФИДОВ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГИДРОПЕРЕРАБОТКЕ**

**Hensen E.J.M., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R. and van Santen R.A.**

Schuit Institute of Catalysis, Eindhoven University of Technology,  
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands  
Fax: +31-40-2455054; E-mail: e.j.m.hensen@tue.nl

In the oil refining industry the removal of heteroatoms from feedstock is one of the key operations to produce clean transportation fuels. In addition to the necessity to process ever more heavy feeds and the concomitant higher HDS activity required, environmental awareness has led to more stringent legislation. This has spurred fundamental research with a view to obtain molecular level insight into the activity of CoMo and NiMo sulfide catalysts, but also to alternative catalytic systems. These systems include transition metal sulfides (TMS) that generally show a *Volcano*-type behavior. Recently, we have shown that a kinetic study on the thiophene HDS model reaction yields valuable information [1, 2].

We have performed kinetic measurements of the atmospheric thiophene HDS reaction over a set of 4d transition metal sulfides (Mo, Ru, Rh and Pd) including the Co-promoted MoS<sub>2</sub> catalyst. Reaction orders (thiophene, H<sub>2</sub>S and H<sub>2</sub>), activation energies and pre-exponential factors were determined. In addition to this, we used the H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> equilibration reaction to obtain insights in the degree of coordinative unsaturation of these catalysts. Previously, we have shown that this reaction provides essential insights into the active phase of commercially important CoMo catalysts [3]. The thiophene HDS kinetic results show that the highest HDS activity (CoMo and Rh) is linked to the strongest transition metal-sulfur bond energy. As such, the observed trends are counter to commonly held correlations (Sabatier's principle [4] and Bond Energy Model [5]). Alternatively, we propose that the sulfur bond strength at the TMS surface relevant to HDS catalysis strongly depends on the sulfur coordination number of the surface metal atoms. This is exemplified in Fig. 1.

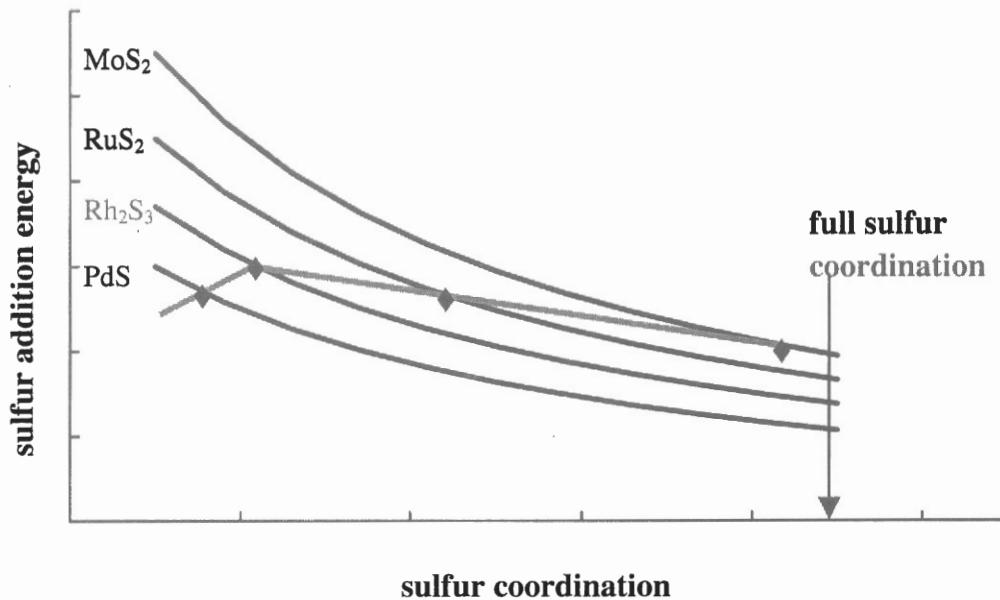


Fig. 1. Hypothetical curve based on kinetic measurements representing the sulfur addition energy as a function of the sulfur coordination for the various transition metals

At the left-hand side of the periodic table (e.g., Mo) stable sulfides are formed with a low sulfur addition energy, while the decreased TMS stability going to the right results in higher coordinative unsaturation, a strong metal sulfur bond energy and increased activity. At the right-hand side of the periodic table (e.g., Pd) the activity decreases again due to weak metal-sulfur interactions. This leads to a maximum in sulfur bond energy to be related to a maximum in activity. The results of equilibration experiments corroborate with large differences in coordinative unsaturation between the various sulfides. The kinetic parameters for the highly active CoMo are consistent with the proposed model.

#### References

- [1] E.J.M. Hensen, M.J. Vissenberg, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen and R.A. van Santen, *J. Catal.* 163 (1996) 429.
- [2] E.J.M. Hensen, H.J.A. Brans, G.M.H.J. Lardinois, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen and R.A. van Santen, *J. Catal.* 192 (2000) 98.
- [3] E.J.M. Hensen, G.M.H.J. Lardinois, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen and R.A. van Santen, *J. Catal.* 187 (1999) 95.
- [4] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse and H. Toulhoat, *J. Phys.*, 9 (1997) 11107.
- [5] J.K. Nørskov, B.S. Clausen and H. Topsøe, *Catal. Lett.* 13 (1992) 1.

**O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> OXIDATION OF CYCLIC ALKENES IN THE PRESENCE OF  
BICOMPONENT Pt CONTAINING CATALYSTS**

**О<sub>2</sub>/Н<sub>2</sub> ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЛКЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ  
БИКОМПОНЕНТНЫХ Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Kuznetsova N.I., Kuznetsova L.I., Kirillova N.V., Ancel J.-E.\* and Likhobolov V.A.**

**Кузнецова Н.И., Кузнецова Л.И., Кириллова Н.В., Анセル Дж.-Е.\* и Лихолобов В.А.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS

Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

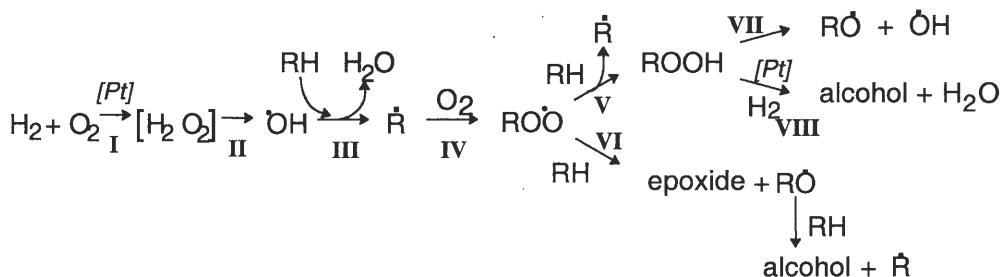
E-mail: kuznina@catalysis.nsk.su

\*CRIT Rhone-Poulenc Industrialisation, 24 Avenue Jean Jaures, 69153 DECINES  
CHARPIEU Cedex, France

Conversion of cyclohexene and  $\alpha$ -pinene under the action of an O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixture was studied at the temperature of 25°C and lower in bi-component catalytic systems consisting of (i) silica or carbon supported Pt and chloride and (ii) Pt/SiO<sub>2</sub> with heteropoly compound.

Composition of oxygenated products varied in dependence on specific composition of the catalytic system and conditions. In particular, it concerned a ratio of verbenol, verbenone and epoxide in oxidation of  $\alpha$ -pinene. The latter one was detected in the systems containing heteropoly compounds in the form of tetrabutylammonium salts or tetrahexylammonium chloride. On the contrary, heteropoly acids brought about secondary reactions resulted in producing the products of epoxide conversion.

As it follows from the data obtained, radical mechanism depicted in the scheme operates in the systems under study.



Partial reduction of dioxygen (**I**) generates peroxide oxygen and subsequently reactive peroxide radicals (**II**) which initiate oxidation (**III**). The following stages responsible for the oxygenated products formation (**IV, V, VI, VII**) are analogous to typical auto-oxidation. Owing to the readily realized initiation (**III**), oxidation proceeds at the lower temperature than auto-oxidation does. As a positive feature of the O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> oxidation, the presence of H<sub>2</sub> provides additional way of hydroperoxide conversion through its reduction (**VIII**) predominantly to the alcohol.

## KINETICS OF BENZENE TO PHENOL OXIDATION ON FeZSM-5 CATALYST

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА В ФЕНОЛ НА  
КАТАЛИЗАТОРЕ Fe-ZSM-5

**Ivanov A.A., Chernyavskii V.S., Grossb M.J.\*, Kharitonov A.S., Uriarteb A.K.\* and  
Panov G.I.**

**Иванов А.А., Чернявский В.С., Grossb М.Д.\*, Харитонов А.С., Uriarteb А.К.\*,  
Панов Г.И.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
 Prospr. Akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk 630090, Russia  
 \*Solutia Inc., P.O. Box 97, Gonzales, FL 32560-0097, USA  
 E-mail: aaivanov@catalysis.nsk.su

The kinetics of benzene to phenol oxidation has been studied in benzene excess with respect to N<sub>2</sub>O. A kinetic model, assuming the sorption equilibrium of benzene and phenol with the zeolite micropore volume, has been suggested. The  $\alpha$ -site concentration, the sorption properties of parent reagents and products determine rate and selectivity of benzene oxidation.

The reaction of benzene to phenol oxidation C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + N<sub>2</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH + N<sub>2</sub> is of practical importance as an potential alternative to the cumene method of phenol production. The finding of ZSM-5 type zeolite as a catalyst for this reaction stimulated further studies in this direction [1]. Iron complexes bonded to the zeolite structure and called the  $\alpha$ -sites were found to be responsible for the reaction occurrence. Virtually, in the literature there are no studies on the kinetics of this reaction on FeZSM-5 catalyst.

This work was aimed at studying the kinetic regularities in benzene excess with respect to N<sub>2</sub>O on FeZSM-5. The study was performed in the temperature range of 375-425°C, with the inlet concentrations of benzene being 30-80% and those of N<sub>2</sub>O 1.5-5%. A high phenol selectivity is observed in this range of conditions. To study the phenol effect on the reaction rate, in the experiments phenol was fed in the inlet mixture. Hydroquinone and pyrocatechol is found among diphenols. Benzoquinone seems to form via the oxidation of a fraction of hydroquinone. These products total selectivity did not exceed 1%. Low amounts of carbon oxides were observed, with their selectivity also not exceeding 1%. In the conditions range under consideration, the first order on N<sub>2</sub>O and retardation of the reaction by benzene and phenol were observed.

Previously [2], the redox mechanism of the reaction has been revealed. The first order on N<sub>2</sub>O may be explained by the fact that the limiting step is the N<sub>2</sub>O interaction with  $\alpha$ -sites due to a great benzene excess with respect to N<sub>2</sub>O. Retardation of the reaction by benzene and phenol may be caused by changing concentration of N<sub>2</sub>O in the zeolite structure due to

## OP-I-22

considerable sorption of benzene and phenol in zeolite micropores. Under the assumption of equilibrium sorption of benzene and phenol, the kinetic relation for the plug flow operation may be written as

$$\frac{dp_{N_2O}}{d\tau} = \frac{kp_{N_2O}}{1 + \beta_B p_B + \beta_{Ph} p_{Ph}}, \quad (1)$$

where  $k = k^* \cdot \beta_{N_2O} \cdot N$ ;  $p$  and  $\beta$  are the partial pressures and sorption coefficients of the components;  $N$  is the limiting sorption capacity of the zeolite; and  $k^*$  is the true rate constant of interaction between  $N_2O$  in the sorbed state and  $\alpha$ -sites.

The steps of benzene and phenol interaction with oxidized  $\alpha$ -sites are the fast ones [2]. These steps, similar to the reactions in the liquid phase, may be defined as diffusion-controllable steps, i.e., chemical interaction depends on the collision rate of benzene or phenol molecules with  $\alpha$ -sites. By applying the quasistationary conditions, one may obtain the equation for the phenol (Ph) and diphenols (Di) formation rates ratio:

$$\frac{dp_{Ph}}{dp_{Di}} = b \cdot \frac{p_B}{p_{Ph}} - 1 \quad b = \frac{k_{Ph} \beta_{Ph}}{k_B \beta_B}, \quad (2)$$

where  $k_B$  and  $k_{Ph}$  are the rate constants of interaction between sorbed molecules of benzene and phenol and oxidized  $\alpha$ -sites.

Parameters of equations 1 and 2 were determined at 400°C:  $k = 0.74 \text{ s}^{-1}$ ;  $\beta_B = 1.7 \text{ atm}^{-1}$ ;  $\beta_{Ph} = 18.9 \text{ atm}$ ; and  $b = 1.7$ . Activation energy of the reaction was ca. 25 kcal/mol. The parameter  $\beta_B$  is close to the value  $1.3 \text{ atm}^{-1}$  determined from the data of benzene sorption experiments [3]. The ratio of specific rates of phenol and diphenols formation  $b$  was found to be temperature-independent. The figure illustrates a satisfactory agreement between the experiment and the calculations.

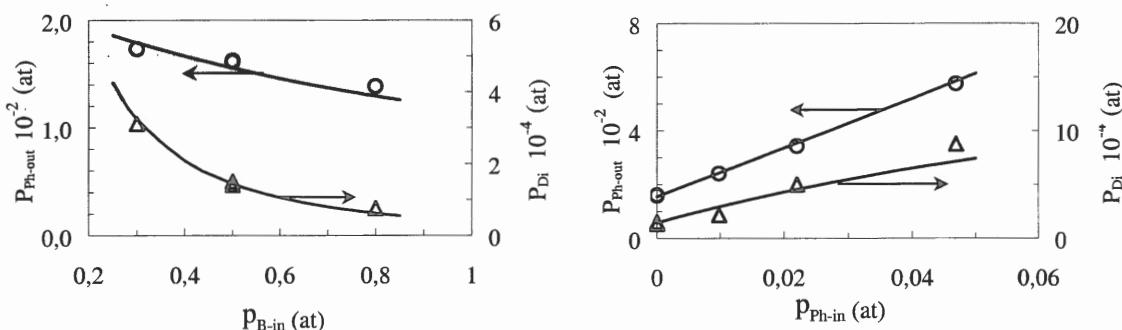


Fig. The outlet concentrations of phenol ( $p_{Ph-out}$ ) and diphenols ( $p_{Di}$ ) vs. the inlet concentrations of benzene ( $p_{B-in}$ ) and phenol ( $p_{Ph-in}$ ); points denote the experiment, curves are the calculations according to equations 1 and 2.

- [1] G.I. Panov, A.S. Kharitonov, V.I. Sobolev, Appl. Catal. A98 (1993) 1.
- [2] V.I. Sobolev, A.S. Kharitonov, Ye.A. Paukshtis, G.I. Panov, J. Molec. Catal., 84 (1993) 117.
- [3] V.R. Choudhary, K.R. Srinivasan, Chem. Eng. Sci., 42 (1987) 382.

**THE STUDY OF ANILINE AND PHENOL LIQUIDE PHASE OXIDATION IN THE  
PRESENCE OF SOLID CATALYSTS**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АНИЛИНА И ФЕНОЛА В  
ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Dobrynnik N.M., Pestunova O.P., Batygina M.V., Noskov A.S. and Parmon V.N.**

**Добрынкин Н.М., Пестунова О.П., Батыгина М.В., Носков А.С. и В.Н. Пармон**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
Pr. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia  
Fax: +7 3832 34-32-69; E-mail: oxanap@catalysis.nsk.su

The work describes the design of highly effective solid catalysts and study of the mechanism of catalyst performance in wastewater purification process from dissolved aniline and phenol by oxidation with oxygen or hydrogen peroxide. Different catalysts based on Ru-, Pt-, Pd-graphite-like carbon and different types of graphite-like carbon were used. The unexpected activity and selectivity with respect to the CO<sub>2</sub> evolution was found for the pure graphite-like material Sibunit. The mechanism of the reactions of the aniline and phenol oxidation by oxygen and hydrogen peroxide is proposed.

The growing interest to environmental protection makes more topical the development of environmentally benign technologies for the industrial wastewater treatment. Wet catalytic oxidation (CWO) employing oxygen (CWAO) or hydrogen peroxide (CWPO) is considered now as one of the most efficient and resources-economy methods for these purposes. The use of catalysts makes it possible to reduce the operating condition, and avoids also the formation of harmful products by complete oxidation of contaminates to harmless products [1, 2].

This work is dedicated to the design of highly effective solid catalysts and study of the mechanism of catalyst performance in wastewater purification process from dissolved aniline and phenol by oxidation with oxygen or hydrogen peroxide.

The experiments with oxygen were performed in a perfectly mixed batch autoclave reactor (V=200 ml) at T=160–200°C and P=1.0-2.5MPa. Different catalysts based on Ru-, Pt-, Pd-graphite-like carbon and different types of graphite-like carbon were used. Model solutions of phenol and aniline as typical contaminates were used. The phenol oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was carried out in batch reactor with a reflux condenser at atmospheric pressure and T=95°C. The concentration of phenol and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was 0.01 and 0.1 mol/l, respectively.

The analysis of gases (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NH<sub>3</sub>) and organic compounds was carried out with a gas chromatography. The analysis of intermediates formed in the liquid-phase was performed by chromato-mass-spectrometry and HPLC. The analysis of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> was carried out with a HPLC. IR spectroscopy was applied to determine the character and quantity of functional groups on the Sibunit surface. The concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was determined by UV-Vis spectroscopy via its reaction with Ti.

The oxidation of phenol over tested catalysts resulted in the formation of a number of intermediate species, detected in the liquid phase (hydroquinone, pyrocatechol, malonic and acetic acids), and CO<sub>2</sub> as a final product. The oxidation of aniline leads to the formation of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and intermediate compounds like as mentioned above for the phenol oxidation.

Unexpected and very important result of this work is a discovery of a high catalytic activity of pure graphite-like carbon material Sibunit, which is known as an excellent adsorbent for various substances dissolved in water [3, 4]. The data listed in Table 1 allow to

## OP-I-23

compare the catalytic activities of the Sibunit-based catalysts in aniline and phenol CWAO process.

Table 1.

Catalyst	Temperature, °C	Reaction time, h	Conversion, %	Selectivity of CO <sub>2</sub> , %
<u>Phenol oxidation - Air</u>				
4% Pd/Sibunit (IK-3-23)	160	3	93	<1
5% Ru/ Sibunit-4	160	3	97.5	1
<u>Sibunit-4 (activated)</u>	<u>160</u>	<u>3</u>	<u>99</u>	<u>8</u>
<u>Aniline oxidation - Air</u>				
4% Pd/Sibunit (IK-3-23)	200	3	100	1.8
Sibunit-4	200	3	40	100
5% Ru/Sibunit-4	200	3	71	90.5
<u>Sibunit-4 (activated)</u>	<u>160</u>	<u>3</u>	<u>56</u>	<u>90</u>

In the Table 2 results of a blank experiment and of testing Sibunit and 2%Fe/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the reaction of phenol oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> are compared. In this case, the activity of Sibunit in the phenol oxidation appears to be lower than that of 2%Fe/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, but the selectivity with respect to the CO<sub>2</sub> evolution is noticeably higher. Moreover, the final solution appeared to be colored in brown when oxidation proceeds without a catalyst or with 2%Fe/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. More complete oxidation occurs when Sibunit is used as a catalyst. The solutions are colorless in this case. The rate of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition in the presence of phenol is essentially lower than without phenol.

Table 2.

No.	Catalyst	Phenol conversion, %		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> conversion, %		Selectivity of CO <sub>2</sub> , %
		0.5 h	3 h	0.5 h	3 h	
1	none	5	44	15	33	10
2	Sibunit-4	50	86	21	76	40
3	2%Fe/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46	100	15	100	26

The kinetic data and the nature of the detected intermediates, allow to propose mechanism of the reactions of the aniline and phenol oxidation by oxygen and hydrogen peroxide. We assume the presence of some common stages of the formation of active species, which play the key role in the processes of the complete oxidation of complex organic molecules in the presence of carbon catalysts in water phase. The mentioned features are conditioned by the unique surface features of the used graphite-like carbon material.

The study is resulted in the creation of high-effective and stable catalysts supported on graphite-like carbon as well as the finding of the mechanism of tested reactions.

**Acknowledgement** - to the ISTC (grant 00-129) for financial support.

**THE HETEROGENEOUS-HOMOGENEOUS RADICAL MECHANISM OF  
OXIDATION OF ALCOHOLES AND AMINES OVER SOLID CATALYSTS**

**ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННЫЙ РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ  
ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ И АМИНОВ НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Ismagilov Z.R.**

**Исмагилов З.Р.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia

Fax:+7-3832-397352; E-mail: ZRI@catalysis.nsk.su

There are numerous evidences of formation of free radicals on the surface of heterogeneous catalysts and their role in entire reaction mechanism. The reaction of high temperature catalytic oxidation (combustion) of organic compounds, the reactions of methane catalytic partial oxidation and coupling may proceed via heterogeneous-homogeneous mechanism when surface generated free radicals desorb to the gas phase and take part in gas phase reactions.

In this lecture we will present results of our studies on mechanism of oxidation of a series of alcohols (methanol, ethanol, linear C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub> alcohols, tert-butanol, cyclo-hexanol) and amines (tertbutylamine, dibutylamine, cyclohexylamine). The transition metal oxides (TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, CuO, ZnO) and typical total oxidation catalysts: CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt supported on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have been used in experiments.

The kinetic measurements of surface generated radicals were performed at low pressure (<14Pa) using a modification of the matrix isolation ESR technique. The alkylperoxide radicals are actually collected radicals from the reaction mixture, and for identification of their structure we used photolys of frozen substances.

Dependence of radical formation on reaction time at different temperatures is linear for most of catalysts but there are also cases of deviation from linearity.

The dependencies of radical formation on concentration of oxygen and alcohol or amine have been studied in detail.

A special series of experiments were devoted to kinetics of decay of formed radicals.

On the results with γ-, δ- and α-aluminas we reach very important conclusion that formation of radicals mostly proceed on the outer surface of catalyst granules.

**Acknowledgements:**

Dr. V. Ermolaev<sup>†</sup> developed modification of matrix isolated ESR method and performed all ESR spectra calculations and interpretation.

Dr. S Pak and Dr. L. Krishtopa performed experimental work in frame of their PhD thesis's. This work was supported by INTAS grant 99-1044.

**References:**

- [1] Исмагилов З.Р., Пак С.Н., Ермолаев В.К., Замараев К.И. // ДАН СССР. 1988. Т. 298. №3. С. 637.
- [2] Ismagilov Z.R., Pak S.N. // Catalysis Letters. 1992. V. 15. P. 353.
- [3] Ismagilov Z.R., Pak S.N., Yermolaev V.K. // J.Catal. 1992. V. 136. P.197.
- [4] Ismagilov Z.R., Pak S.N., Krishtopa L.G., Yermolaev V.K. New Frontiers in Catalysis. Proc. 10<sup>th</sup> Intern. Congress on Catalysis. Elsevier Science Publishers: 1993. P. 231.
- [5] Ермолаев В.К., Гладкий А.Ю., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н. // Физика и химия элементарных химических процессов. Сб. тезисов. Черноголовка, 1997. С. 62.

РОЛЬ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРЯНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ В ПАРЦИАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

THE FUNCTION OF ACID Ag SURFACE SPECIES IN THE ETHYLENE GLYCOL  
OXIDATION

Воронова Г.А., Водянкина О.В.\* и Курина Л.Н.\*

Voronova G.A., Vodyankina O.V.\*and Kurina L.N.\*

Томский политехнический университет, пр.Ленина, 30, Томск 634034, Россия

Факс: (382-2) 415865; E-mail: voronovag@mail2000.ru.

\*Томский государственный университет, пр. Ленина, 36 Томск 634034, Россия

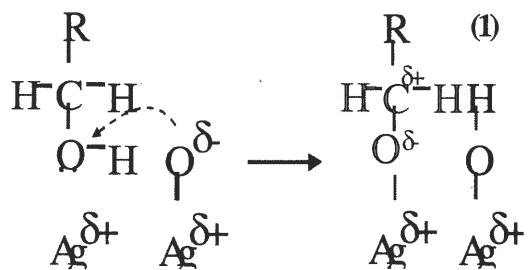
Факс (3822)426195, E-mail: vodyankina\_o@mail.ru

The acid-base properties of the bulk and supported Ag catalysts for ethylene glycol oxidation have been studied. The correlation between the catalytic activity and the concentration of the acid Ag surface species has been established. The role of acid Ag surface species in the ethylene glycol oxidation mechanism has been suggested.

В литературе [1] приводятся сведения о корреляции кислотности поверхности Ag катализаторов с каталитической активностью в процессах парциального окисления одноатомных спиртов. Близость механизмов окисления одно- и двухатомных спиртов позволяет предположить наличие подобной взаимосвязи и в случае парциального окисления этиленгликоля (ЭГ) до глиоксала. Однако до настоящего времени не предложен механизм процесса окисления одноатомных спиртов и этиленгликоля с участием кислотных центров (КЦ) поверхности Ag катализаторов.

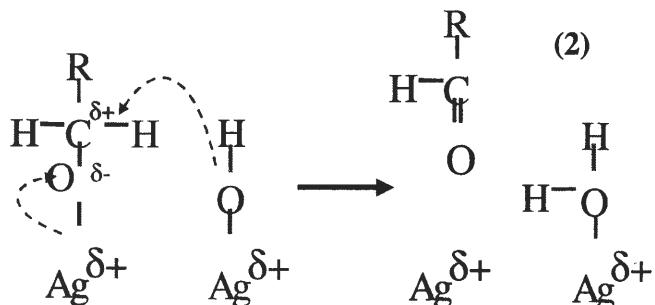
В представленной работе определена концентрация КЦ поверхности свежеприготовленных и обработанных реакционной средой массивного и нанесенных на различные носители Ag катализаторов методом неводного потенциометрического титрования поверхности исследуемых систем этилатом калия. Сопоставление полученных данных с каталитической активностью показало, что наиболее активные в селективном окислении ЭГ катализаторы характеризуются высокой концентрацией поверхностных КЦ. Установлено влияние реакционной среды на концентрацию КЦ поверхности Ag катализаторов. Анализ данных по взаимодействию кислорода с поверхностью Ag катализаторов [2] показал взаимосвязь между количеством адсорбированных форм кислорода и характером изменения кислотных свойств поверхности исследованных систем.

Полученные данные позволяют предположить присутствие на поверхности серебра сопряженной кислотно-основной пары типа Льюиса:  $Ag^{\delta+}...Ag-O^{\delta-}$ . Селективное превращение спиртов с участием данных центров можно схематически представить следующим образом:



где начальный этап (1) связан с реакцией льюисовского основания (молекулы спирта) с льюисовским кислотным центром поверхности ( $\text{Ag}^{\delta+}$ ). В результате, на поверхности катализатора наряду с  $\text{OH}_{(a)}$  образуется долгоживущее промежуточное соединение *алкокси-типа*, существование которого доказано в работе [3] с использованием метода EELS.

На втором этапе (2) реализуется селективное окисление промежуточного соединения с образованием альдегида и адсорбированной молекулы воды на поверхности контакта.



В случае двухосновного спирта (этиленгликоля), когда происходит двухцентровая адсорбция реагента на поверхности  $\text{Ag}$  катализатора [2], можно предположить, что парциальное окисление этиленгликоля до глиоксала происходит аналогично схемам (1) и (2) на двух соседних льюисовских кислотных центрах поверхности серебряного катализатора.

Таким образом, роль кислотных центров поверхности серебряных катализаторов заключается в активации молекулы спирта на окисленной поверхности серебра с последующей реализацией окислительного маршрута образования карбонильных соединений.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой научной программы «Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. УНИВЕРСИТЕТЫ РОССИИ» (грант № 015.05.01.008) и гранта фирмы Haldor Topsoe A/S (Дания).

## Литература

- [1] Белоусова В.Н., Кузнецова О.Г., Курина Л.Н. // ЖПХ. 1984. №4. С.921-924.
- [2] Воронова Г.А., Водянкина О.В., Курина Л.Н. и др. // ЖФХ. 2001. Т.75. №1. С.75-78.
- [3] Capote A.J., Madix R.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V.111. P.3570-3577.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ  
МЕЗОПОРИСТЫХ ТИТАН-СИЛИКАТОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ  
2,3,6-ТРИМЕТИЛФЕНОЛА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

A MECHANISTIC STUDY OF CATALYTIC ACTION OF MESOPOROUS  
TITANIUM-SILICATES IN 2,3,6-TRIMETHYLPHENOL OXIDATION WITH H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Холдеева О.А., Трухан Н.Н., Романников В.Н.<sup>†</sup>, Паукштис Е.А., Шмаков А.Н.,  
Бухтияров В.И. и Ванина М.П.

Kholdeeva O.A., Trukhan N.N., Romannikov V.N.<sup>†</sup>, Paukshpis E.A., Shmakov A.N.,  
Bukhtiyarov V.I. and Vanina M.P.

M

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090, Россия  
Факс: 3832343056; Email: khold@catalysis.nsk.su

The present work is devoted to the study of catalytic action mechanism of various mesoporous titanium-silicate materials, both well-organized mesophase titanium-silicates of MCM-41 and SBA-15 type and amorphous Ti,Si-mixed oxides, in oxidation of 2,3,6-trimethylphenol (TMP) with aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. All the materials studied operate as truly heterogeneous catalysts, no titanium leaching being observed. The catalytic activity fall in the order Ti,Si-aerogel > Ti-MCM-41 > Ti,Si-xerogel > Ti-SBA-15 and is determined by titanium dispersion and its accessibility. The product distribution, spectroscopic and kinetics studies support a homolytic, non chain radical mechanism of the TMP oxidation.

Важной задачей современного жидкофазного окислительного катализа является создание каталитических систем, сочетающих преимущества гомогенного и гетерогенного катализа. Один из возможных путей решения этой задачи – введение каталитических центров в мезопористые объемно-проницаемые матрицы, в которых реализуется изолированное состояние активных центров и их гомогенное распределение [1]. С использованием такого подхода нами разработан новый экологически чистый метод получения 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона (ТМБХ, полупродукта синтеза витамина Е) путем окисления 2,3,6-триметилфенола (ТМФ) водным пероксидом водорода в присутствии мезопористого титан-силикатного катализатора [2]. В оптимальных условиях селективность по ТМБХ достигает 96-98% при 100% конверсии ТМФ [3].

В данной работе предпринята попытка установить взаимосвязи между структурными, текстурными и каталитическими свойствами мезопористых титан-силикатных материалов разной природы - упорядоченных мезофазных титан-силикатов Ti-MCM-41 и Ti-SBA-15 и аморфных Ti,Si-аэрогелей и ксерогелей. Катализаторы охарактеризованы элементным анализом, ИК-, КР-, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, оптической спектроскопией диффузного отражения, РФА и адсорбицией N<sub>2</sub>. Установлено, что все изученные материалы работают как гетерогенные катализаторы и вымывания активного компонента из силикатной матрицы в процессе окисления не происходит. Каталитическая активность для образцов с одинаковым содержанием титана падает в ряду Ti,Si-аэрогель > Ti-MCM-41 > Ti,Si-ксерогель > Ti-SBA-15 и определяется следующими факторами: 1) степенью диспергирования титана, которая зависит от содержания Ti и способа приготовления катализатора, и 2) доступностью активных титановых центров для реагентов, которая в свою очередь определяется как размером пор, так и толщиной силикатной стенки. Стабильность

Ti-SBA-15 в условиях окисления водной  $H_2O_2$  намного превышает стабильность Ti-MCM-41 и смешанных оксидов.

Изучена кинетика реакции окисления ТМФ 30%-ной  $H_2O_2$  в присутствии наиболее активного катализатора - Ti,Si-аэрогеля. Характер побочных продуктов окисления ТМФ, а также продуктов, полученных при конкурентном окислении ТМФ и 2,6-диметилфенола указывает на то, что реакция протекает по гомолитическому механизму, а не по механизму электрофильного гидроксилирования. На основании кинетических и спектроскопических данных можно предположить, что лимитирующей стадией процесса является перенос электрона с активного гидропероксокомплекса титана на координированную молекулу ТМФ, ведущий к образованию феноксильного радикала. Дальнейшее взаимодействие этого радикала с катализатором приводит к образованию ТМБХ, в то время как рекомбинация радикалов дает основной побочный продукт - 2,2',3,3',6,6'-гексаметил-4,4'-бифенол. Независимость скорости окисления ТМФ от присутствия или отсутствия кислорода, а также от добавок ингибиторов цепных радикальных процессов указывает на не цепной механизм реакции.

Авторы благодарят J. Mrowiec-Białoń и A.B. Jarzębski за синтез образцов Ti,Si-аэрогелей и ксерогелей. Работа выполнена при поддержке РФФИ (01-03-32852 и 02-03-06352-MAC) и CRDF (Н.Н. Трухан, грант REC 008).

#### Литература

- [1] A. Corma, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 2373.
- [2] Холдеева О.А., Романников В.Н., Трухан Н.Н., Пармон В.Н. Патент РФ N 2164510, 2000.
- [3] O.A. Kholdeeva, N.N. Trukhan, M.P. Vanina, V.N. Romannikov, V.N. Parmon, J. Mrowiec-Białoń and A.B. Jarzębski. *Catalysis Today*, 2002, in press.

**SELECTIVE OXIDATION OF GLUCOSE TO GLUCONIC ACID OVER  
Pd–Bi CATALYSTS**

**СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА Pd–Bi  
КАТАЛИЗАТОРЕ**

**Karski S., Paryjczak T. and Witońska I.**

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz

ul. Źwirki 36, 90 – 924 Łódź, Poland

Tel.: - 48 42 631 31 16; Fax: - 48 42 631 31 30

E-mail: karski@ck-sg.p.lodz.pl, witonska@ck-sg.p.lodz.pl

Gluconic acid and its salts are non-toxic substances widely used in the chemical and pharmaceutical industry. Sodium gluconate is applied as a chelating and passivating agent in cleaning or derusting fluids.

The production of gluconic acid can be carried out using four oxidation methods: fermentative with fungi [1] or bacteria [1, 2], enzymatic with immobilized enzymes [3-5], electrochemical with bromides [6, 7], catalytic with oxygen or air in the presence of a supported noble metal catalysts [8-16]. In the last few years catalytic oxidation on bimetallic Pd – Bi catalysts has received increasing attention [17-19].

The influence of bismuth addition on activity and selectivity of palladium catalysts supported on activated carbon and  $\text{SiO}_2$  in the oxidation of glucose to gluconic acid was studied. The reaction was conducted at 333 K with oxygen as an oxidation agent at pH = 9.

The catalysts modified with Bi show much better selectivity and activity than monometallic systems. Catalysts containing 5%Pd-5%Bi/ $\text{SiO}_2$  and 5%Pd-5%Bi/C show a particularly high selectivity exceeding 90%.

The XRD studies of sample catalysts 5%Pd-5%Bi/ $\text{SiO}_2$  after reduction at 533 K prove the presence of intermetallic compounds. At low content of bismuth, compounds of BiPd type appear while for higher content of bismuth compounds containing  $\text{Bi}_2\text{Pd}$  are formed.

It proves that for Pd-Bi the ligands effect plays a dominant role. As a result intermetallic compounds of defined stoichiometry BiPd and  $\text{Bi}_2\text{Pd}$  are formed. They may be responsible for the high selectivity of the catalysts studied in oxidation of glucose to gluconic acid.

The temperature-programmed oxidation (TPO) studies prove that the presence of bismuth can, to the same extent, prevent the surface oxidation of palladium and prolong the catalysts life at the same time.

It was found (ICP – AES analysis) that bismuth dissolves from Pd-Bi/ $\text{SiO}_2$  and Pd-Bi/C catalysts during the oxidation of glucose. Unlike bismuth, palladium does not dissolve.

The authors wish to acknowledge the financial support of the Polish State Committee for Scientific Research (KBN) for the programme concerning the selective oxidation of glucose (Grant no 3 T09B 085 18).

### *References*

- [1] H. J. Hatcher, USA patent no 3 669 840 (1972).
- [2] M. Röhr, C. P. Kubicek, „Gluconic Acid in Biotechnology”, vol.3, Verlage Chemie, Weinheim (1983) p. 455.
- [3] Boehringer Mannheim G.m.b.H., „Proces for Conversion of Glucose into Gluconic Acid, GB patent no 1 373 562 (1973).
- [4] B. W. Król, Pol. J. Food Nutr. Sci., 1/42 (1992) 19.
- [5] B. W. Król, Poland patent no 150 309 (1991)/
- [6] H. L. Frush, H. S. Isbell., "Methods in Carbohydrate Chemistry", vol.2, Academic Press Inc, New York (1963) p. 14.
- [7] H. S. Isbell., H. L. Frush, "Manufacture of Calcium Gluconate by Electrolytic Oxidation", Ind. Eng. Chem., 37 (1932) 405.
- [8] P. Gallezot, Catal Today 37 (1997) 405.
- [9] A. Abbadi, H. van Bekkum, J. Mol. Catal. 97 (1995) 111.
- [10] H. van Bekkum, „Carbohydrate as Organic Raw Materials“, VCH Verlage, Weinheim (1991).
- [11] P. Vinke, D. De Wit, A. T. J. W. De Goeda, H. Van Bekkum, „New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis“, Elsevier, Amsterdam (1992) p. 1.
- [12] J. M. H. Drinkx, H. S. van der Baan, J. Catal., 67 (1981), 1.
- [13] J. M. H. Drinkx, H. S. van der Baan, J. Catal., 67 (1981), 14.
- [14] P. J. M. Dijkgraaf, M. J. M. Rijk, J. Meuldijk, K. Wiele, J. Catal, 112 (1988) 329.
- [15] A. Abbadi, H van Bekkum, Appl. Catal. A. 124 (1995) 409.
- [16] S. Karski, T. Paryjczak, J. Rynkowski, I. Witońska, J. Pol. Tech. 2 (2000) 10.
- [17] Y. Schurman, B. F. M. Kuster, K. van der Wiele, G. B. Marin, Appl. Catal, A89 (1992) 47.
- [18] M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes, G. Fleche, J. Catal. 152 (1995) 116.
- [19] M. Wenkin, R. Touillaux, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, Appl. Catal. A. 148 (1996) 181.

## OP-I-28

### КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНОЛА НА МЕДЬСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

### KINETICS AND MECHANISM OF METHANOL STEAM REFORMING OVER A COPPER-BASED CATALYST

**Лин Г.И., Кипнис М.А., Завалишин И.Н., Яшина О.В., Графова Г.М. и Розовский А.Я.**  
**Lin G.I., Kipnis M.A., Zavalishin I.N., Yashina O.V., Grafova G.M. and Rozovskii A.Ya.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29, Москва 117912, Россия  
Факс (+7-095) 230 22 24; E-mail: Rozovsk@ips.ac.ru

Kinetics of methanol steam reforming over a Cu-containing catalyst is studied in a flow reactor under 0.6 and 2.1 MPa in temperature range 240-300°C at methanol/water ratios 1:1,3 and 1:2. Mechanism scheme and theoretical kinetic model of the process are proposed. Computer modeling has shown that obtained experimental data are satisfactorily described by the model including kinetic equations of methanol steam reforming itself ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ ) and reverse water-gas shift reaction ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ).

Паровой риформинг метанола представляет интерес в связи с перспективой использования топливных ячеек для автомобильного транспорта. Собственно паровой риформинг метанола  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$  (1) обычно сопровождается обратной реакцией водяного газа  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  (2).

Кинетику парового риформинга метанола на медьсодержащем катализаторе изучали в проточных реакторах при 0,6 МПа и 2,1 МПа, в интервале температур 240-300°C при соотношениях метанол – вода 1:1,3 и 1:2.

Для интерпретации полученных данных была использована ранее установленная схема механизма синтеза метанола [1, 2], включающая превращения прочно адсорбированных частиц. На основе этой схемы была построена схема механизма обратной реакции – парового риформинга метанола и найдена ее теоретическая кинетическая модель. Специальный эксперимент по исследованию нестационарных превращений поверхностных соединений с анализом продуктов реакции при помощи времепролетного масс-спектрометра МСХ-6 подтвердил, что в рассматриваемой системе действительно протекает реакция замещения адсорбированных CO и метанола водой из газовой фазы.

Проведенное компьютерное моделирование парового риформинга метанола на базе указанной выше теоретической кинетической модели показало, что полученные экспериментальные данные во всем изученном интервале условий хорошо описываются моделью, включающей кинетические уравнения реакций (1) и (2).

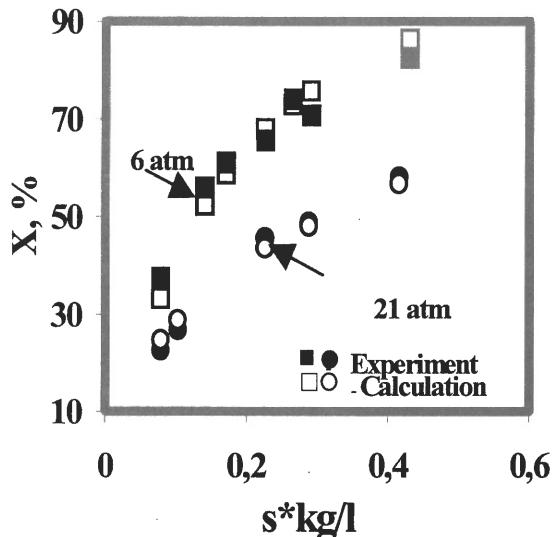


Рис. 1. Зависимость степени превращения метанола от времени контакта при 275°C и соотношении метанол/вода=1/1,3. Темные точки - эксперимент, светлые - расчет

Для иллюстрации применимости кинетической модели на рисунке 1 приведена зависимость степени превращения метанола от времени контакта. Как видно из рисунка, расчетные и экспериментальные точки согласуются между собой, т.е. кинетическая модель адекватно отражает закономерности парового риформинга метанола.

Реакция (2) протекает в условиях эксперимента практически до равновесия. Однако, при некоторых экспериментальных условиях при повышенном давлении наблюдалась «сверхравновесная» по отношению к реакции (2) концентрация CO, что обусловлено протеканием побочной реакции  $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2\text{H}_2$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-03-32202) и Программы поддержки научных школ (грант 00-15-97389).

#### Литература

- [1] Г.И. Лин, К.П. Котяев, А.Я. Розовский, Кинетика и катализ, 49 (1998) 798.
- [2] А.Я. Розовский, Г.И. Лин, Кинетика и катализ, 40 (1999) 854.

**РАЗЛОЖЕНИЕ ЭТАНОЛА НА НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ****ETHANOL DECOMPOSITION OVER METAL-BASED CATALYSTS IN STEAM  
PRESENCE**

**Гальвита В.В., Фрумин А.В., Беляев В.Д., Семин Г.Л. и Собянин В.А.**

**Galvita V.V., Frumin A.V., Belyaev V.D., Semin G.L. and Sobyanin V.A.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия  
Fax: (+7-3832) 343056; E-mail: sobyanin@catalysis.nsk.su

В настоящее время уделяется большое внимание получению обогащенных по водороду газовых смесей паровой конверсией этанола [1-4]. Это связано с тем, что этанол представляет собой легко доступное, возобновляемое и экологически чистое сырье, технологии производства которого из биомассы уже разработаны.

Процесс паровой конверсии этанола в обогащенную по водороду газовую смесь обычно проводят на нанесенных металлических катализаторах в одну стадию. Наиболее активными в данной реакции оказались нанесенные родиевые [1], кобальтовые [1, 2] и никель-медные катализаторы [3, 4]. Однако при таком одностадийном способе проведения реакции наблюдалось зауглероживание катализатора и образование нежелательных продуктов, таких как метан, ацетальдегид, диэтиловый эфир и т.д., в значительных количествах. Преодолеть эти проблемы удалось путем проведения реакции паровой конверсии этанола в реакторе с двумя неподвижными слоями катализаторов [3]. Слои содержат разные катализаторы и работают при разных температурах. На первом, Pd-содержащем катализаторе, этанол превращается в смесь CH<sub>4</sub>, CO и H<sub>2</sub>:



Затем на втором, Ni- содержащем катализаторе, CH<sub>4</sub> превращается в синтез-газ:



В данной работе изучался механизм разложения этанола в присутствии паров воды на металлических (Pd, Pt, Ru) катализаторах. Показано, что реакция (1) протекает через стадию дегидрирования этанола до ацетальдегида



с последующим разложением ацетальдегида до CH<sub>4</sub> и CO



причем дегидрирование этанола является лимитирующей стадией, тогда как разложение ацетальдегида происходит быстро.

Полученные данные по механизму протекания реакции (1) позволяют создать более активные и селективные биметаллические катализаторы, на первом компоненте

которых протекает дегидрирование этанола до ацетальдегида, а на втором – разложение ацетальдегида на оксид углерода и метан. Поскольку реакция (4) эффективно протекает на металлах I В группы [6], то в качестве первого компонента была использована медь. В качестве второго компонента были использованы Pd, Pt, Ru либо их соединения.

На рис. 1 в качестве примера сопоставлены температурные зависимости конверсии этанола при его разложении на механической смеси, содержащей нанесенные медный и палладиевый катализаторы (кривая 1), и индивидуальном палладиевом катализаторе (кривая 2).

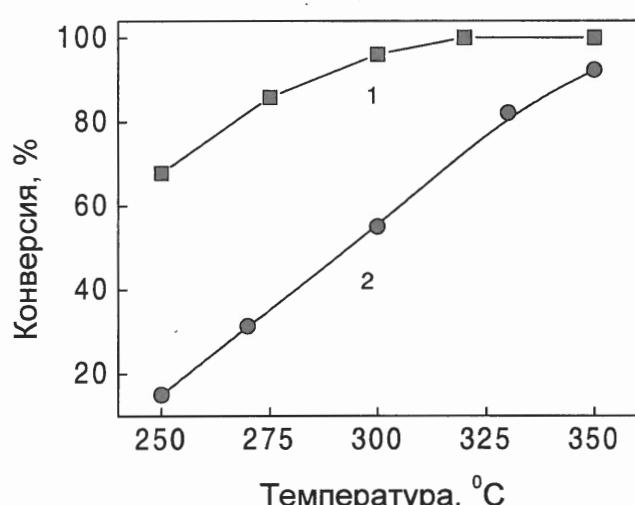


Рис. 1. Температурная зависимость конверсии этанола при его разложении на смеси, содержащей 1 вес. % Pd/Сибунит и 15 вес.% Cu/SiO<sub>2</sub> (кривая 1), и катализаторе, содержащем 1 вес.% Pd/Сибунит (кривая 2). Условия эксперимента: H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 11.2; объемные скорости: 15000 см<sup>3</sup>/ч·г (кривая 1); и 5000 см<sup>3</sup>/ч·г (кривая 2)

Видно, что на первом катализаторе при температуре 320°C достигается полная конверсия этанола, тогда как на втором катализаторе при этой температуре она ниже 80%. Следует отметить, что количество Pd-содержащего катализатора в первом случае было в два раза меньше, чем во втором, а объемная скорость подачи реагентов в три раза выше.

Авторы благодарны INTAS (Grant № 897) за частичную поддержку данной работы.

## Литература

- [1] S. Cavallaro, N. Mondello, S. Freni, Hydrogen Produced from Ethanol for Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell, J. Power Sources 102(2001)198.
- [2] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Miskima, Catalytic Properties of Supported Cobalt Catalysts for Steam Reforming of Ethanol, Cat. Lett. 48 (1997) 223.
- [3] V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J. P. Lisse, S. Bouvvot-Mauduit, C. Mirodatos, Ethanol Reforming for Hydrogen Production in a Hybride Electric Vehicle: Process Optimization, J. Power Sources, 105 (2002) 26.
- [4] N.Fatsikostas, I.Kondarides and E.Verykios, Steam Reforming of Biomass-Derived Ethanol for the Production of Hydrogen for Fuel Cell Application, Chem. Commun., 2001, 851.
- [5] V.V. Galvita, G.L. Semin, V.D. Belyaev, V.A. Semikolenov, P. Tsakkaras, V.A. Sobyanin, Synthesis Gas Production by Steam Reforming of Ethanol, Appl. Catal. A: General, 220(2001)125.
- [6] R.E. Kirk and D.F. Othmer, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> ed. (Wiley: New-York, 1993).

**ДИНАМИКА МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ МОНООКСИДА  
УГЛЕРОДА В СИНТЕЗЕ МЕТАНОЛА**

**DYNAMIC OF MECHANISM OF CARBON MONOXIDE HYDROGENATION  
REACTION IN METHANOL SYNTHESIS**

**Кравцов А.В. и Новиков А.А.**

**Kravtsov A.V. and Novikov.A.A.**

Томский политехнический университет пр. Ленина 30, Томск 634034, Россия  
E-mail: tomskaleks@mail.ru

The basic aspects of catalytic CO hydrogenation as a dynamic system conditioned by the state of CO and H<sub>2</sub> molecules activation and synthesis procedure are presented. The analysis of low-temperature methanol synthesis, Zn-Cu-Al catalyst activity and selectivity changes were carried out on the basis of the developed methodology. Kinetic model of methanol synthesis takes into account the process selectivity changing under the catalyst deactivation.

Механизм реакций гидрирования CO сформулирован исходя из общепризнанной сейчас точки зрения о глубокой химической сущности катализа при рассмотрении взаимодействия CO и H<sub>2</sub> с активными центрами катализатора [1]. Показано, что основным фактором, определяющим селективность реакций гидрирования CO, является форма активации молекул CO и H<sub>2</sub>, определяемая природой и степенью восстановления атома металла – катализатора, структурой активного центра и характером взаимодействия с промоторами, а также внешними условиями синтеза, в первую очередь температурой и давлением в системе.

В случае восстановленной поверхности при наличии у центрального атома металла-катализатора некомпенсированных d-электронов при адсорбции CO обеспечивается образование поверхностных карбонильных структур с эффективным отрицательным зарядом и разрыхленной связью C-O, гидрирование которой приводит в конечном итоге к образованию углеводородных структур – протеканию синтеза Фишера-Тропша.

При уменьшении степени восстановления оксидных катализаторов активация CO происходит с упрочнением C-O связи и формированием диполя с эффективным положительным зарядом. При наличии в этом случае кинетически обоснованной лимитирующей стадии – активации водорода в приповерхностном слое катализатора,

гидрирование можно представить как насыщение активным водородом низкочастотной связи Me-CO с последующей десорбцией продукта синтеза – метанола.

Одна из наиболее практически важных реакций гидрирования CO – низкотемпературный синтез метанола – реализован сейчас в промышленности в основном в крупнотоннажных агрегатах типа М-300 и М-750 с использованием Zn-Cu-Al-катализаторов [2]. При этом, однако, наличие меди способствует перевосстановлению контакта с появлением металлических центров донорного типа, которые адсорбируют CO с образованием поверхностных карбонильных структур и, следовательно, реализуют, наряду с основной – образованием метанола, побочную реакцию – синтез Фишера-Тропша.

Предлагаемая авторами схема механизма совместного образования метанола и длинноцепочечных углеводородов [3] базируется на следующих основных положениях:

- Принципиальным является форма адсорбции монооксида углерода. На оксидном Zn-Cu-Al катализаторе в синтезе метанола молекула адсорбируется в форме  $[CO]^{δ+}$ , однако возможна и адсорбция в форме  $[CO]^{δ-}$  на перевосстановленных центрах катализатора, либо на включенных d-элементах;
- Большая группа органических веществ образуется путем вторичных превращений молекулы метанола;
- Рост углеводородной цепи осуществляется внедрением молекулы CO по связи металл-углерод.

Проведена оценка констант скоростей реакций образования углеводородов и кислородсодержащих соединений на катализаторе синтеза метанола различной степени дезактивации. На основе сформированной модели синтеза метанола с учетом побочных реакций и рассчитанных значений констант скоростей элементарных стадий сделан прогноз дезактивации катализатора промышленного синтеза и изменения его селективности.

#### Литература

- [1] А.В.Кравцов. Сб. “Вопросы кинетики и катализа”, Иваново: Ивановский химико-технологический институт, 1980.с.33-40.
- [2] А.В.Кравцов, А.А.Новиков, П.И.Коваль. Компьютерный анализ технологических процессов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998.–216с.
- [3] А.А.Новиков Прикладная кинетика процессов на основе синтез-газа. Томск: Изд. Томского университета, 2001.-156с.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО РАЗМЕРАМ ЧАСТИЦ КОБАЛЬТА В КАТАЛИЗАТОРАХ  
СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША**

**COBALT PARTICLES SIZE DISTRIBUTIONS IN THE FISCHER-TROPSCH  
CATALYSIS**

**Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лермонтов А.С. и Лунин В.В.**

**Chernavskii P.A., Pankina G.V., Lermontov A.S. and Lunin V.V.**

Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, Москва 119899, Россия  
Fax: 932-88-46; E-mail: chern@kge.msu.ru

Our recent studies in the field of magnetic characterisation of Co-based Fischer-Tropsch catalysts confirm that the combined standard and magnetic TPO techniques are the powerful tool for fast analysis of metal nanoparticles size distribution. This method was validated using the magnetic isothermal oxidation studies and standard magnetisation-field dependence based metal particle size distribution analysis. It was clearly demonstrated that during the TPR of  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  precursor small cobalt particles start to reduce at higher temperatures than the larger ones. Investigation of  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  TPO process shows that small Co particles oxidation happens at lower temperature than the oxidation of larger Co particles.

На примере реакций окисления и восстановления наночастиц Со (размером 6 –10 нм) в Со-нанесенных катализаторах синтеза Фишера-Тропша исследовано влияние распределения частиц металла по размерам на кинетику процесса. Методом измерения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности в вибрационном магнитометре на различных стадиях окисления или восстановления определен средний размер частиц Со. Установлено, что при окислении Со наблюдается увеличение среднего размера частиц (рост доли несуперпарамагнитных частиц размером более 6,5 нм) (рис. 1), а при восстановлении - уменьшение среднего размера (рис. 2).

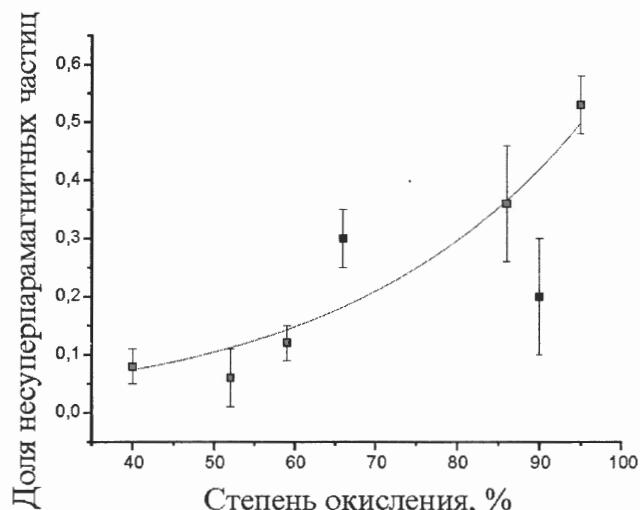


Рис. 1. Зависимость доли несуперпарамагнитных частиц Со от степени окисления в катализаторе  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

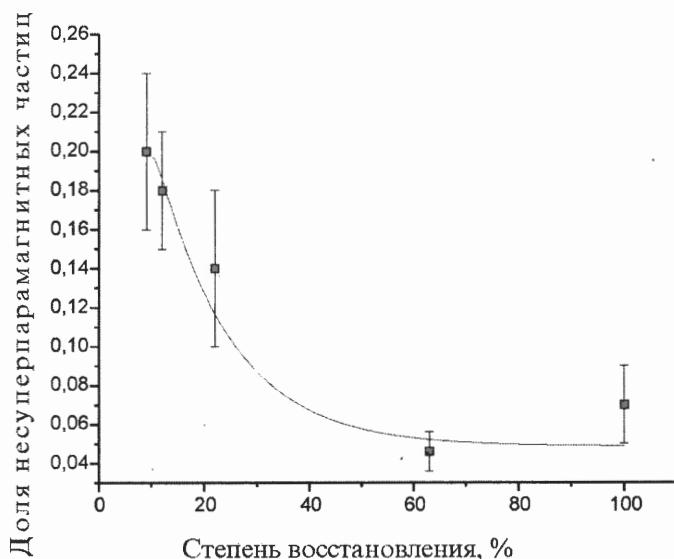


Рис. 2. Зависимость доли несуперпарамагнитных частиц Со от степени восстановления в катализаторе Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Полученные результаты свидетельствуют в пользу существования «размерных зависимостей» в топохимических превращениях наночастиц.

Показано также, что спектры температурно-программируемого окисления (ТПО) содержат информацию о характере распределения частиц нанесенного металла по размерам.

Использование магнитометра в качестве детектора существенно упрощает вид спектра ТПО, а в случае таких металлов как никель и кобальт позволяет сделать выводы о характере распределения частиц металла по размерам. Присутствие на зависимости скорости изменения намагниченности от температуры в спектре ТПО более чем одного пика свидетельствует о наличии не одно-модального распределения частиц металла по размерам.

Работа выполнена в рамках Российского фонда фундаментальных исследований № 02-03-32556.

## ОР-І-32

# МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ РИФОРМИНГА МЕТАНА ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Со-СОДЕРЖАЩИХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

## MECHANISM OF CARBON DIOXIDE REFORMING OF METHANE OVER BIMETALLIC Co-CONTAINING SUPPORTED CATALYSTS

Иткулова Ш.С. и Закумбаева Г.Д.

Itkulova Sh.S. and Zakumbaeva G.D.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского;

ул. Кунаева 142, г. Алматы, Республика Казахстан

Fax: (007) 3272 915722; e-mail: orgcat@nursat.kz

The mechanism of CO<sub>2</sub> reforming of methane over bimetallic Co-containing catalysts supported on alumina has been suggested. It is supposed that this process consists of two parallel reactions: decomposition of methane and decomposition of carbon dioxide. Each reaction is promoted by intermediate products formed in the second parallel reaction.

В работе изучен процесс риформинга метана диоксидом углерода на 5% биметаллических кобальт-содержащих катализаторах нанесенных на оксид алюминия. В качестве второго металла использовались добавки металлов платиновой группы. Для выяснения механизма процесса проводили реакции разложения как метана, так и диоксида углерода, а также взаимодействия метана с оксидом углерода и диоксида углерода с водородом. По окончании реакции проводили термопрограммированное восстановление катализатора водородом. Состав продуктов реакции определяли хроматографическим методом, состояние адсорбированных молекул изучали методом ИК-спектроскопии, а состав поверхности катализатора – методами электронной микроскопии и термо-гравиметрии.

Процесс риформинга метана диоксидом углерода (или иначе углекислотной конверсии метана) можно представить уравнением 1.



На основании проведенного исследования предлагается механизм процесса, включающий две параллельно протекающие стадии: разложение метана (уравнение 2) и разложение диоксида углерода (уравнение 3):



Разложение метана промотируется кислородом (уравнение 4), образующимся в реакции (3). В свою очередь, разложение диоксида углерода промотируется водородом (уравнение 5), образующимся по параллельной реакции (2):



Приведенный механизм согласуется с механизмом, предложенным авторами [1] для Pd-содержащих катализаторов.

Установлено, что в процессе углекислотного риформинга метана происходит образование углерода (уравнение 7-9). В зависимости от природы второго металла углерод на поверхности катализатора присутствует в той или иной форме. Первая из них – так называемая «активная» форма углерода, представляющая собой аморфный углерод, способный к дальнейшим превращениям с получением высших углеводородов и кислородсодержащих соединений. Эта форма легко удаляется с поверхности при последующем его восстановлении. Вторая форма углерода является графитом, которая приводит к дезактивации катализатора в результате уменьшения его активной поверхности.



#### References

- [1] Erdoehely , J. Cserenyi, E. Papp and F. Solymosi, Appl.Catal., 108A (1994) 205.

## OP-I-33

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СО<sub>2</sub> И Н<sub>2</sub> В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТАЛЛ – УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ

## INFLUENCE OF METALL NATURE ON CO<sub>2</sub> AND H<sub>2</sub> INTERACTION IN THE PRESENCE OF METAL – CARBON FIBER SUPPORT CATALYSTS

Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Дурандина Я.В. и Тишкова Л.А.

Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Durandina Ya.V. and Tishkova L.A.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Ленинский проспект, 47, Москва 119991, Россия

Телефакс: (8-095) 135-53-28; E-mail: SEKRETARY @ ioc.ac.ru

CO<sub>2</sub> hydrogenation over metals (such as Co, Ni, Fe or Cu) supported on carbon fiber has been studied. The mechanism of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> interaction on Ni-catalyst was proposed. Formation of methane was suggested to proceed in two stages through CO formation.

Вовлечение стабильной молекулы диоксида углерода в химические превращения представляет большой теоретический и практический интерес. В зависимости от природы катализатора и условий проведения процесса взаимодействие CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> приводит к образованию углеводородов и кислородсодержащих соединений [1, 2]. Несмотря на значительное количество работ в области гидрирования диоксида углерода, единого мнения о механизме данной реакции не существует [3]. Превращение смеси CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в метан в зависимости от природы активного компонента может происходить либо двустадийно — через стадию образованияmonoоксида углерода, либо в одну стадию.

Нами изучено превращение смеси CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в присутствии катализаторов M/AHM (M=Co, Ni, Fe, Cu; AHM — активированный нетканый углеродно-волокнистый материал)\*.

Синтез проводили в проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Образцы предварительно восстанавливали водородом.

На Co- и Ni- катализаторах единственным углеродсодержащим продуктом являлся CH<sub>4</sub>. В присутствии железных и медных образцов диоксид углерода селективно восстанавливался до monoоксида углерода. На обоих катализаторах также наблюдалось образование воды.

\*Предоставлен проф. Кряжевым Ю.Г.

Для объяснения различного поведения катализаторов М/АНМ в превращении смеси CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> исследована ТПД CO<sub>2</sub> образцов. Показано, что все изученные системы активно хемосорбировали CO<sub>2</sub>. Исходя из спектров ТПД CO<sub>2</sub> для Co- и Ni- образцов, было предположено, что первый сигнал в спектре ТПД CO<sub>2</sub> при температуре около 300°C характеризовал активные центры, участвующие в образовании метана. Для Fe- и Cu- катализаторов сигналы в спектрах ТПД CO<sub>2</sub> были смещены в высокотемпературную область. Для этих образцов в восстановлении CO<sub>2</sub>, возможно, участвовали активные центры с T<sub>макс.</sub>~430-500 °C.

На основании кинетических данных предложен механизм взаимодействия CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в присутствии никелевого катализатора, согласно которому образование метана происходит двустадийно через образование монооксида углерода.

### **Литература**

- [1] Лапидус А.Л., Ян Юн Бин. Успехи химии, 50 (1981) 111.
- [2] Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. J. Catal., 87- 2 (1984) 352.
- [3] Ибраева З.А., Некрасов Н.В., Гудков Б.С. и др. Теор. и экспер. хим., 26- 5 (1990) 620.

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITY OF THE  
Co/SiO<sub>2</sub> CATALYSTS IN CARBON DIOXIDE METHANATION**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ  
Co/SiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ МЕТАНИРОВАНИЯ ДИОКСИДА  
УГЛЕРОДА**

**Jozwiak W.K., Szubiakiewicz E., Goralski J., Klonkowski A.\* and Paryjczak T.**

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz,  
ul. Zwirki 36, 90-924 Lodz, Poland

Fax: 48 42 6313126; E-mail: wjozwiak@ck-sg.p.lodz.pl

\*Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, ul. J. Sobieskiego 18, 80-925 Gdańsk, Poland

Cobalt is a common component of a number of supported catalysts, especially those used for hydrogen transfer reactions. Cobalt catalysts have been widely used for the Fischer-Tropsch synthesis. They are active and have a good selectivity to linear hydrocarbons (short and long chains of paraffin or olefins), and for the reductive amination of alcohols using ammonia. The selectivity and activity depend on the support, extent of cobalt reduction, the reaction conditions, the oxide promoter (TiO<sub>2</sub>, rare earth oxides etc.) and the metal promoter (Cu, Ru etc.). This paper is focused on the physico-chemical properties and catalytic activity of cobalt catalysts supported on silica in carbon dioxide methanation.

The cobalt catalysts (0.5, 3 wt%) were obtained by two different methods: sol-gel and incipient wetness impregnation of silica in water or toluene solution of suitable salts. In the case of sol-gel procedure the cobalt was introduced both in the bulk and on the surface of aminated silica xerogels. As a complexation agent NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>3/2</sub> was used. The sol-gel method of preparation leads to metal/support catalyst precursor with a homogenous distribution of metal ions into bulk silica network or on its surface. The experimental methods of catalysts characterization were: BET, TPR<sub>H2</sub>, TG-DTA-MS, TPDec and XRD. The catalysts were tested in the reaction of carbon dioxide methanation. The catalytic reaction (in temperature range 300–800°C) was carried out under atmospheric pressure in a flow system. The molar ratio of the reactant gases was H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 5:1 and the flow rate of gas mixture was 50 ccm/min.

The investigations of the thermal decomposition of sol-gel cobalt/support catalyst precursors in inert and oxidative atmosphere indicated complex mechanism of decomposition. The decomposition processes take place in temperature range 100–950°C and it could be divided in two stages up to and above 300°C. The low temperature decomposition was assigned to the region of cobalt ion coordination sphere and it can be expressed as:



It involves the mutual reaction between the oxidative  $\text{NO}_3^-$  and reductive  $[\text{-NH}_2]$  groups located in the first coordination environment of Cr ion located on silica surface. Second step was assigned to the reductive decomposition of aminated hydrocarbon chains not complexed with metal ions.

The processes of Co/SiO<sub>2</sub> catalysts reduction in hydrogen takes place in wide temperature range from 200 up to 1100°C. The reducibility of the supported metal oxide phases strongly depends on the method of preparation and the oxidation temperature. The TPR measurements show that the gradual increase of the oxidation temperature (500-900°C) leads to the decrease of the low-temperature hydrogen reduction effects on behalf of the increase of the high temperature effects. The considerable decrease of reduction effects after oxidation at 900°C strongly suggests that a significant part of cobalt oxide phase does not participate in redox cycling forming non reducible cobalt silicate  $2\text{CoO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Co}_2\text{SiO}_4$ . The low-temperature hydrogen reduction effects are assigned to two step of reduction of weakly bonded with silica Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to Co<sup>0</sup> via CoO. The high temperature effects (above 600°C) would be characteristic for the reduction of strongly interacting CoO<sub>x</sub> - SiO<sub>2</sub> species. For the cobalt catalysts prepared by sol-gel process the major part of cobalt oxide phase is reduced in temperature range above 600°C and it is attributed to strongly interacting with silica surface CoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> phase (600-800°C) or it forms cobalt silicate phase reducible in temperature range 800-1000°C.

In the XRD studies, depending on the pretreatment conditions sharp diffraction reflections characteristic of crystalline CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and Co metal phases are observed.

The strong influence of Co/SiO<sub>2</sub> catalyst precursor on the methanation activity was observed. The order of Co/SiO<sub>2</sub> catalyst methanation reactivity is:

Co "impregnated" > Co (sol-gel, surface) > Co (sol-gel, bulk)  
and seems to reflect the reducibility of these catalysts. The low methanation activity for 3 wt %Co/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared by sol-gel in bulk method and cobalt surface complexation is caused by favorable formation of cobalt silicate phase which is not active in this reaction.

Acknowledgement: This work was supported by Polish State Committee for Science Research (Grant PBZ/KBN/018/T09/99/1C).

## OP-I-35

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

#### STUDY OF THE MECHANISM OF METHANE DRY REFORMING

**Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П., Крылов О.В. и Корчак В.Н.**

**Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Krylov O.V. and Korchak V.N.**

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

E-mail: bychkov@polymer.chph.ras.ru

Interaction of Ni/ and Co/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and their mixture was studied in pulse regime using setup including differential scanning calorimeter DSC-111 and GC. One-step reaction of CO<sub>2</sub> with surface carbon was found to be the main route of CO<sub>2</sub> activation during methane reforming. Heat of formation of surface carbon were calculated using measured specific reaction heats. It was shown, that the state of surface carbon varies during ~30 min after methane decomposition.

Углекислотная конверсия метана (УКМ) интенсивно изучалась последние 10-15 лет. Найдены эффективные катализаторы этого процесса, определены оптимальные условия его проведения. Установлено довольно много о механизме этой реакции. В то же время некоторые существенные детали механизма остаются дискуссионными, в том числе:

1) Маршрут активации CO<sub>2</sub>. Непосредственное взаимодействие с поверхностным углеродом



или 2-х стадийный процесс окисления металла и реакция кислорода с углеродом



2) Состояние углерода. Предполагаются аморфный, карбидный, графитный, нанонити и трубки.

3) Влияние реакционноспособного поверхностного и решеточного кислорода на механизм и скорость УКМ.

В работе изучались катализаторы 6%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 4%Co/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные методом пропитки. Метод исследования - изучение взаимодействия катализаторов с отдельными компонентами (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO) и их смесями (CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-CO) в импульсном или проточном режиме с одновременным измерением теплового потока и состава газовой смеси. Установка включала дифференциальный сканирующий калориметр DSC-111 и два газовых хроматографа.

Обработка водородом исходных окисленных образцов при 700° приводит к частичному восстановлению оксидов никеля и кобальта до металлов. В восстановленном состоянии образцы проявляют высокую каталитическую активность в процессе УКМ, а также способны реагировать с CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>. В ходе реакции Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

с импульсами смеси 49%CH<sub>4</sub>-49%CO<sub>2</sub>-2%N<sub>2</sub> при 700°C конверсии CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> составляли 65 и 85, соответственно. При реакции с импульсами 100%CH<sub>4</sub> в аналогичных условиях конверсия CH<sub>4</sub> была 50 % в первом импульсе и постепенно снижалась из-за отложения кокса на металлической поверхности.



Напротив, при реакции восстановленного Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с импульсами 100%CO<sub>2</sub> (реакция 2) конверсия CO<sub>2</sub> была ~2%. Специальные опыты (а) с использованием в качестве реагентов смеси CO-CO<sub>2</sub> и (б) с измерением зависимости скорости реакции (2) от степени реокисленности образца показали, что малая конверсия CO<sub>2</sub> в реакции (2) не является следствием достижения равновесного состояния или ограниченным числом центров металлического никеля на поверхности. Это позволило заключить, что реакция (2) не является основным маршрутом образования CO в процессе УКМ.

В то же время, CO<sub>2</sub> быстро реагирует с углеродом, образующимся в результате хемосорбции метана по реакции (1). Конверсия CO<sub>2</sub> при этом на порядок больше, чем при реакции (2) со свеже восстановленным Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т.е. скорость этой реакции сопоставима со скоростью каталитического процесса. Таким образом, основным маршрутом углекислотной конверсии метана на 6%Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является диссоциативная адсорбция CH<sub>4</sub> (4) с образованием поверхностного углерода и взаимодействие этого углерода с CO<sub>2</sub> с образованием CO по реакции (1).

Состояние углерода, образовавшегося при разложении метана, изменяется во времени вследствие его диффузии. Это следует из того, что уменьшение выхода H<sub>2</sub> в серии импульсов 100%CH<sub>4</sub> при 700°C происходит быстрее при уменьшении интервала времени между импульсами. Применяемое оборудование позволило выделить три временных интервала: а) 20 сек после реакции Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с CH<sub>4</sub>; продукты разложения метана равномерно покрывают поверхность металла и блокируют дальнейшее разложение метана (форма А); б) 10 мин после реакции; агломерация углерода с частичной регенерацией металлической поверхности (форма Б); в) 30 мин после реакции; дальнейшая агломерация углерода и практически полная регенерация металлической поверхности (форма В).

Состояние углерода в формах Б и В было охарактеризовано путем измерения теплот Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> их взаимодействия с CO<sub>2</sub> по реакции (1). Зная величину Q<sub>CO<sub>2</sub></sub>, можно вычислить энталпию образования данной формы углерода ( $\Delta H_C^f$ ). Полученные значения составили 57 и 31 кДж/моль соответственно для форм Б и В, т.е величина  $\Delta H_C^f$  уменьшается с увеличением “времени жизни” поверхностного углерода. Величины ΔH отличаются от нуля (углерод в виде графита), и сопоставимы с  $\Delta H_C^f$  для Co<sub>3</sub>C (44.4 кДж/моль). Однако накопленное в опыте количество углерода в форме В в ~10 раз превышало содержание кобальта в образце, т.е. карбид не может быть преобладающей формой углерода. По-

## **OP-I-35**

видимому, в нашем случае наблюдается превращение поверхностного аморфного углерода (формы А и Б) в упорядоченную форму типа нитей или нано-трубок (форма В).

При взаимодействии импульсов  $H_2$  с восстановленным  $Ni/Al_2O_3$  наблюдали быстрый экзотермический эффект с последующим растянутым (до 1000 сек) эндотермическим эффектом, отвечающим разложению поверхностного водородсодержащего соединения. Опыты с попеременными импульсами  $H_2$  и  $CO_2$  показали, что данная форма связанного водорода не ускоряет активацию  $CO_2$  с образованием CO. Резкое увеличение выхода CO наблюдалось только в условиях перекрывания импульсов  $H_2$  и  $CO_2$ .

Восстановленный водородом образец содержит некоторое количество реакционноспособного кислорода, реагирующего с поверхностным углеродом с образованием CO. Кинетика выделения CO свидетельствует, что реакция сильно затруднена диффузией. Данный процесс не дает существенного вклада в скорость УКМ, но может сдерживать коксообразование. Напротив, поверхностный кислород, образующийся при частичном реокислении металлического Ni (Co), быстро реагирует с поверхностным углеродом. Это приводит к некоторому ускорению разложения метана и замедлению реакции (1) из-за снижения количества поверхностного углерода, что приводит к уменьшению скорости процесса УКМ (отравление катализатора кислородом).

**МЕХАНИЗМ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА  
НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**MECHANISM OF SELECTIVE CO OXIDATION OVER PLATINUM CATALYST  
IN HYDROGEN -RICH GAS STREAM**

**Снытников П.В., Беляев В.Д., Кощеев С.В. и Собянин В.А.**

**Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Koscheev V.S. and Sobyanin V.A.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск 630090, Россия  
Fax: (+7-3832) 343056; E-mail: pvsnyt@catalysis.nsk.su

The selective CO oxidation over Pt-loaded catalysts in hydrogen-rich gas was investigated *in situ* by using FTIR and ESCA measurements. It was shown that Pt surface was covered predominantly with adsorbed CO. At low temperatures CO oxidation reaction occurred without oxidation of hydrogen, so selectivity was close to 100%. But increasing temperature led to decreasing CO coverage and increasing rate of hydrogen oxidation. The mechanism of preferential CO oxidation over noble metals is suggested. The data obtained by computer modeling of this reaction were in a good agreement with experiments.

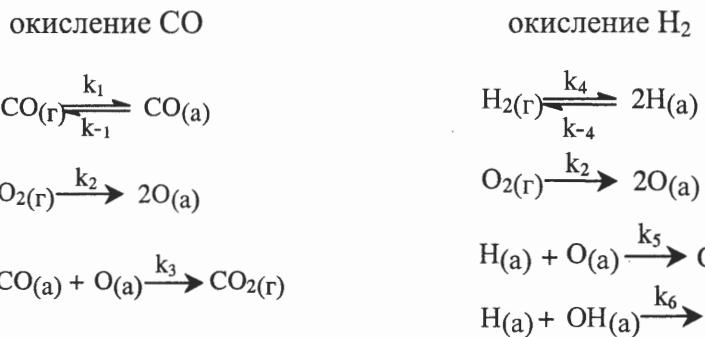
Использование водородсодержащей смеси, получаемой конверсией углеводородных топлив, для питания низкотемпературных топливных элементов возможно, если содержание CO в ней не превышает 10 ppm. Для обеспечения столь тонкой очистки водородсодержащей смеси от CO применяется каталитическая реакция селективного окисления CO в присутствии водорода. В отношении этой реакции нанесенные благородные металлы являются активными и селективными катализаторами.

В настоящей работе изучены кинетические закономерности протекания реакции селективного окисления CO в присутствии водорода на нанесенных на углеродные материалы платиновых катализаторах (Pt/C). При помощи методов ИК-фурье спектроскопии и РФЭС *in situ* охарактеризовано состояние поверхности работающих катализаторов.

Обнаружено, что Pt/C катализаторы обладают высокой активностью и селективностью в отношении реакции селективного окисления CO в присутствии водорода и способны в широком интервале условий снижать содержание CO в водородсодержащем газе от 0.6–1.0 об. % до менее чем  $10^{-4}$  об. % (10 ppm); в условиях протекания реакции заполнение поверхности CO близко к предельному.

Полученные результаты интерпретированы в предположении, что при селективном окислении CO в присутствии водорода одновременно протекают реакции окисления CO и H<sub>2</sub> по механизмам:

## OP-I-36



где индексы (г) и (а) обозначают частицы в газовой фазе и на поверхности катализатора.

Проведенные расчеты в рамках предложенной кинетической модели с физически обоснованными константами скоростей стадий позволили удовлетворительно описать экспериментальные кинетические зависимости окисления CO в присутствии водорода.

В качестве примера, на рис.1 сопоставлены экспериментальная и рассчитанная зависимость отношения входных концентраций O<sub>2</sub>/CO, необходимого для дожигания CO в присутствии водорода до уровня 10 ppm от входной концентрации CO. Видно, что расчет хорошо воспроизводит эксперимент. Отметим, что отношение O<sub>2</sub>/CO является ключевым параметром, характеризующим эффективность окисления CO в присутствии водорода. Чем ниже значение отношения O<sub>2</sub>/CO, тем эффективней очистка водородсодержащей смеси от CO. Наблюдаемые величины отношения O<sub>2</sub>/CO для Pt/C (рис. 1) были либо ниже, либо совпадали со значениями отношения для Pt катализаторов, известных в литературе.

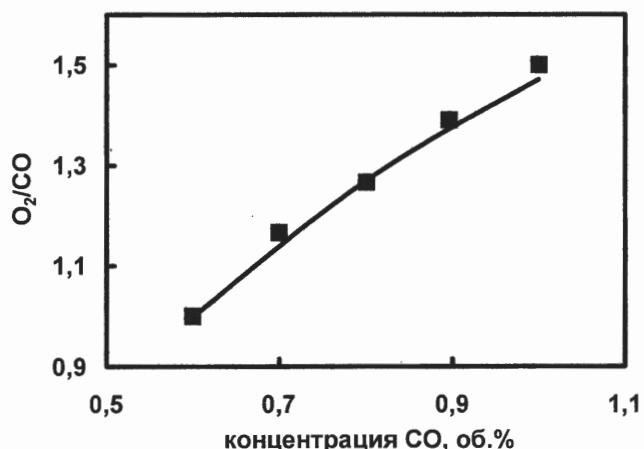


Рис. 1. Зависимость отношения входных концентраций O<sub>2</sub>/CO, необходимого для снижения содержания CO в водороде до 10 ppm, от входной концентрации CO на катализаторе Pt/C. Условия эксперимента: [H<sub>2</sub>] = 97.5 - 98.8 об. %, [O<sub>2</sub>] = 0.6 - 1.5 об. %, [CO] = 0.6 - 1 об. %; T = 135-160 °C; скорость потока 0.3 г·с/см<sup>3</sup>. Точки - эксперимент, линия - расчет.

Авторы благодарны CRDF (грант REC-008) и МБНФ им. К. И. Замараева за поддержку этой работы.

**СИНЕРГИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ: ВНУТРЕННИЕ  
И ВНЕШНИЕ ПРИЧИНЫ**

**SYNERGISTIC PHENOMENA IN CATALYSIS: INTERNAL  
AND EXTERNAL CAUSES**

**Голодов В.А.**

**Golodov V.A.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,  
ул.Кунаева, 142, Алматы1480100, Казахстан  
Fax: (3272)915722; E-mail: orgcat@nursat.kz

Internal and external factors of chemical and/or physical nature could be the reasons of synergistic phenomena in chemistry and catalysis, in particular, according to the classification of these phenomena. Revelation of the reasons of synergistic phenomena leads to uncovering of the mechanism of the catalytic processes. Examples of synergistic phenomena in catalysis because of internal chemical and physical factors and external physical actions, providing over-additive increase of activity or stability of catalytic systems are given in the report.

Явления неаддитивности каталитических свойств или синергизма широко распространены в катализе. Согласно классификации синергических эффектов (СЭ) в химии [1] и в катализе [2] причинами этих явлений могут быть внутренние и внешние факторы химической и/или физической природы.

Внутренние или собственные СЭ определяются (генерируются) участниками или партнерами синергической пары, в т.ч. катализаторами  $K_1$  и  $K_2$  (в случае 2-х участников) или другими компонентами каталитической системы: реагентами, носителями, растворителями и др. в нестехиометрическими соединениями. При этом изменяются структурные [3] или динамические характеристики предшественников (компонентов), вплоть до образования новых соединений с полифункциональными свойствами или протекания процесса по новым маршрутам.

Внешние или наведенные СЭ возникают при комбинированном воздействии внешних физических и/или химических факторов (тепловое, световое, радиационное, электромагнитное, ультразвуковое, электрохимическое и др.), что приводит к неаддитивному изменению первичных характеристик каталитической системы, появлению новых маршрутов реакций, либо к возбуждению молекул субстратов, катализатора и/или других компонентов.

В докладе приводятся примеры СЭ в катализе, обусловленные внутренними или внешними причинами появления положительной неаддитивности.

**Литература**

- [1] V.A.Golodov, Eurasian ChemTech J., 2 (2000) 29.
- [2] В.А.Голодов, Росс. хим. ж., 44 (2000) 45.
- [3] В.А.Голодов, В сб. Проблемы катализа XXI века. Алматы: ИОКЭ, 2001, с.8.

## ОР-II-2

# КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ В РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ

## ACID CATALYSIS OF FREE RADICALS REACTIONS OF OXIDATION BY OXYGEN

Петров Л.В. и Соляников В.М.

Petrov L.V. and Soljanikov V.M.

Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Московская область 142432, Россия  
Fax: 096-515-54-20. E-mail: petrov@ icp.ac.ru

Acid catalysis of radical oxidation is widespread phenomenon in chemistry. Acids are catalysts of free radicals generation from hydroperoxides and hypochlorite. It was studied recently the effect of strong mineral acids on the rate of initiated chain-radical oxidation of isopropanole containing Cu, Fe, Co or Mn salts, so called negative catalysts. It was found that inhibition effect of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions disappears in the presence of acids, but inhibitive ability of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  doesn't depend on the acids presence.

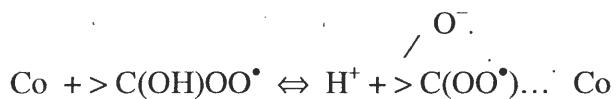
Изучение кислотного катализа процессов окисления началось в 1967 г. с обнаружения образования свободных радикалов из пероксида водорода и гидропероксидов под действием сильных Н-кислот, затем и L-кислот в полярных растворах спирта и ацетонитрила [1, 2]. Свободные радикалы образуются при взаимодействии комплекса пероксида – кислота с нейтральной молекулой пероксида, в случае пероксида водорода и минеральных Н-кислот реакция представляется так:



Было установлено (1993 г.), что сильные кислоты катализируют атаку трет.бутилгипохлорита на молекулу кумола с образованием свободных радикалов [3]:



Интересный случай кислотного катализа окисления обнаружен при изучении влияния сильных минеральных кислот (серной, хлорной) на заторможенное солями Cu, Fe, Mn, Co, так называемыми отрицательными катализаторами [4], инициированное радикальное окисление изопропанола. Оказалось, что при введении кислоты в концентрации  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л полностью исчезает торможение окисления солями  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , но практически не меняется эффективность торможения солями  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Понять такую разницу между двумя группами металлов можно, предположив, что Со и Mn тормозят окисление, образуя промежуточные комплексы с оксипероксидными радикалами по равновесной реакции типа:



Комплексы металл... $\text{RO}_2^- \cdot$ , предположительно обрывают цепи по реакции со вторым оксипероксидным радикалом. В присутствии сильных кислот равновесие (I) сдвинуто влево и торможение исчезает. В противоположность этому механизму, торможение солями Cu, Fe, вероятно осуществляется при взаимодействии ионов металлов непосредственно с оксипероксидными радикалами.

#### Литература

- [1] В.М. Соляников, Е.Т. Денисов. ДАН СССР, т. 175, № 5 (1967), с. 1106.
- [2] Л.В. Петров, В.М. Соляников. Изв. АН СССР. Сер. хим., № 7 (1980), с. 1535.
- [3] Л.В. Петров, В.М. Соляников. Кинетика и катализ, т. 34, № 6 (1993), с. 1032.
- [4] А.Л. Александров, Е.Т. Денисов. Изв. АН СССР. Сер. хим., № 8 (1969), с. 1652.

## OP-II-3

### МОЛЕКУЛЯРНО-РАДИКАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ХИНОНИМИНА С ГИДРОХИНОНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

### MOLCULAR-RADICAL CATALYSIS OF THE CHAIN REACTION BETWEEN QUINONEIMINE AND HYDROQYINONE UNDER THE INFLUENCE OF AROMATIC AMINES

Варламов В.Т.

Varlamov V.T.

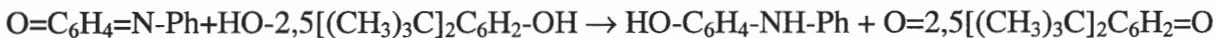
Институт проблем химической физики РАН

Институтский просп., 14, Черноголовка Московской области 142432, Россия  
Факс: (+7-096) 515 54 20; E-mail: Varlamov@icp.ac.ru

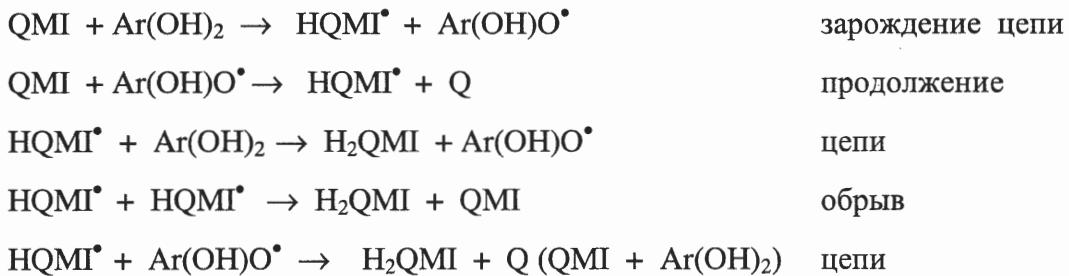
It has been established, that the chain reaction of N-phenyl-1,4-benzoquinonemonoimine (QMI) with 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone-1,4 ( $\text{Ar}(\text{OH})_2$ ) can be catalytically accelerated (or retarded) in the presence of secondary aromatic amines ( $\text{AmH}$ ) owing to conjugation of the chain and catalytic cyclic processes on each stage of the chain reaction.

Установлено, что цепная реакция N-фенил-1,4-бензохинонмоноимина (QMI) с 2,5-ди-трет.бутилгидрохиноном-1,4 ( $\text{Ar}(\text{OH})_2$ ) может быть катализитически ускорена (или заторможена) в присутствии вторичных ароматических аминов ( $\text{AmH}$ ) вследствие сопряжения цепного и катализитического циклических процессов, происходящих на всех стадиях цепной реакции одновременно.

В хлорбензоле в отсутствие  $\text{AmH}$  реакция QMI с  $\text{Ar}(\text{OH})_2$  протекает цепным путем и характеризуется очень длинными цепями ( $\sim 10^3$  звеньев при комнатной температуре):



Механизм реакции описывается следующей кинетической схемой:



В присутствии аминов цепной механизм реакции сохраняется, но протекает ряд дополнительных стадий с участием  $\text{AmH}$ . На небольших глубинах превращения наиболее сильное влияние на суммарную скорость реакции (расходование QMI) оказывают следующие элементарные стадии:

### OP-II-3

$QMI + AmH \rightarrow HQMI^{\bullet} + Am^{\bullet}$	зарождение цепи – 2
$Am^{\bullet} + Ar(OH)_2 \rightleftharpoons AmH + Ar(OH)O^{\bullet}$	радикальный
$HQMI^{\bullet} + AmH \rightarrow H_2QMI + Am^{\bullet}$	обмен
$HQMI^{\bullet} + Am^{\bullet} \rightarrow H_2QMI + AmH$	обрыв
$Ar(OH)O^{\bullet} + Am^{\bullet} \rightarrow Q + AmH$	цепи – 2

Согласно представленному механизму, катализатор влияет на скорость всех элементарных стадий цепной реакции, причем часть стадий может заменяться на новые реакции с участием  $AmH$  и  $Am^{\bullet}$ . Каталитическое действие  $AmH$  обусловлено несколькими причинами. Во-первых, в присутствии  $AmH$  увеличивается скорость генерирования радикалов в системе. В то же время вследствие быстро протекающих реакций радикального обмена происходит изменение абсолютных и относительных концентраций радикалов  $HQMI^{\bullet}$  и  $Ar(OH)O^{\bullet}$ , участвующих в актах продолжения и обрыва цепей. Как следствие такого сложного механизма, в присутствии  $AmH$  может наблюдаться увеличение или уменьшение измеряемой на опыте скорости реакции  $QMI$  с  $Ar(OH)_2$ , причем эффект действия добавки амина определяется соотношением концентраций реагентов ( $QMI$  и  $Ar(OH)_2$ ) и  $AmH$ . Предложенный механизм катализа согласуется с экспериментом и описывает как монотонное увеличение или уменьшение скорости реакции с ростом концентрации  $AmH$ , так и наблюданную в некоторых случаях сложную экстремальную зависимость скорости реакции от концентрации катализатора.

#### Литература

- [1] В.Т. Варламов, Докл. АН СССР, 332 (1993) 457.
- [2] В.Т. Варламов, Докл. АН СССР, 345 (1995) 339.
- [3] В.Т. Варламов, Кинетика и катализ, 42 (2001) 836.

## ОР-II-4

### КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕАКЦИИ ОЗОНА С ХЛОРИД-ИОНАМИ

### ACID CATALYSIS IN THE REACTION OF OZONE WITH CHLORIDE-ION

**Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., Антипенко Э.Е. и Лунин В.В.**

**Levanov A.V., Kuskov I.V., Zosimov A.V., Antipenko E.E. and Lunin V.V.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет  
Ленинские горы, д.1, стр.3, ГСП-2, Москва 119992, Россия  
Факс: (095) 939 4575; E-mail: levanov@kge.msu.ru

Reaction of aqueous ozone with chloride ion results in  $\text{Cl}_2$  emission into the gas phase. The reaction is accelerated by  $\text{H}^+$  but shows saturation effect as  $[\text{H}^+]$  increases. The kinetics indicates that the reaction proceeds via two parallel pathways, one of them being catalyzed by  $\text{H}^+$ . A mechanism for the reaction is proposed, including formation of  $\text{HO}_3\text{Cl}$  as a quasi-equilibrium intermediate in the pathway accelerated by  $\text{H}^+$ . Kinetic parameters for the two pathways are determined from the experimentally measured reaction rates.

Исследование взаимодействия озона с хлорид-ионом в водных растворах представляет интерес в связи с проблемой изменения концентрации озона в атмосфере, а также для процессов водоподготовки. Реакция  $\text{Cl}^- + \text{O}_3$  считается медленной, и до настоящего времени известны только приближенные оценки её константы скорости при комнатной температуре [1].

Мы изучали кинетику выделения  $\text{Cl}_2$  при взаимодействии озона с растворами хлоридов в барботажном реакторе при комнатной температуре. Обнаружено, что при уменьшении pH раствора скорость выделения хлора увеличивается, причём происходит это не только за счёт смещения равновесия между гипохлорит-ионом, хлорноватистой кислотой и  $\text{Cl}_2$  под действием ионов  $\text{H}^+$ , но и потому, что при увеличении  $[\text{H}^+]$  возрастает значение константы скорости реакции  $\text{Cl}^- + \text{O}_3$ . Таким образом, реакция между хлорид-ионом и озоном катализируется ионами  $\text{H}^+$ .

Мы определили, что реакция  $\text{Cl}^- + \text{O}_3$  имеет первый порядок по растворенному озону и приблизительно первый порядок по хлорид-иону. Эффективную константу скорости реакции вычисляли с помощью соотношения  $vC_{\text{Cl}2}=V_{\text{ж}}k_{\text{эфф}}[\text{Cl}^-][\text{O}_3]$ , где  $v$  – объёмная скорость потока газов через реактор,  $C_{\text{Cl}2}$  – концентрация  $\text{Cl}_2$  в выходящих газах,  $V_{\text{ж}}$  – объём раствора в реакторе. Характер зависимости эффективной константы  $k_{\text{эфф}}$  от  $[\text{H}^+]$  (рис.1) указывает на то, что реакция протекает по двум параллельным путям, и один из них катализируется ионами  $\text{H}^+$ .

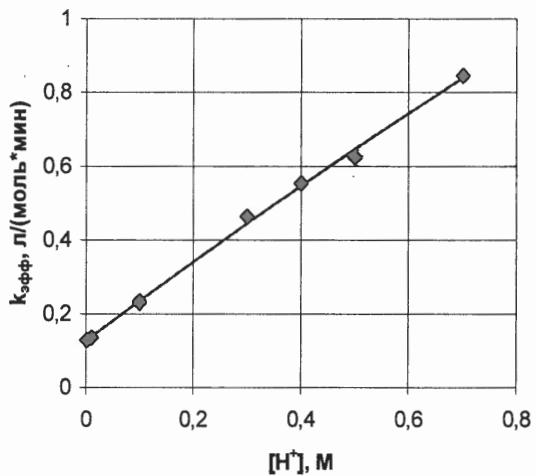
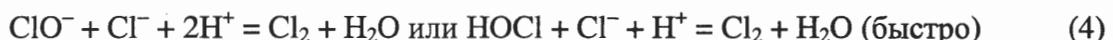


Рис. 1. Зависимость эффективной константы скорости реакции между озоном и хлорид-ионом от концентрации H<sup>+</sup> при ионной силе 1 М

На основе приведенных кинетических данных был предложен механизм взаимодействия Cl<sup>-</sup> + O<sub>3</sub> в водных растворах, включающий образование частицы HO<sub>3</sub>Cl в качестве интермедиата, находящегося в равновесии с H<sup>+</sup>, O<sub>3</sub> и Cl<sup>-</sup>.



В соответствии с приведенным механизмом эффективная константа скорости реакции

Cl<sup>-</sup> + O<sub>3</sub> дается выражением  $k_{\text{эфф}} = \frac{k_1 + k_3 K_2 [\text{H}^+]}{1 + K_2 [\text{H}^+] [\text{Cl}^-]}$ , где k<sub>1</sub> и k<sub>3</sub> – константы скорости

стадий (1) и (3) соответственно, K<sub>2</sub> – константа равновесия стадии (2). Выделение Cl<sub>2</sub> в газовую фазу происходит в результате быстро устанавливающихся равновесий (4).

Были определены численные значения констант k<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> и k<sub>3</sub>.

- [1] J. Hoigné, H. Bader, W.R. Haag, J. Staehelin // Water Res. 1985. V.19. №8. P. 993 – 1004.

## OP-II-5

### n-OCTANE DEHYDROCYCLISATION ON Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> CATALYSTS ELUCIDATED BY D-TRACER EXPERIMENTS

### ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМА n-ОКТАНА НА Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРЕ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ДЕЙТЕРИЕМ

Ehwald H., Bartoszek M. and Lieske H.

Institute of Applied Chemistry, Berlin-Adlershof, Germany  
E-mail: [ehwald@aca-berlin.de](mailto:ehwald@aca-berlin.de)

The straight run gasoline reforming and, especially, the C<sub>6+</sub> paraffin dehydrocyclisation (DHC) are important sources of hydrocarbons and of hydrogen, too.

While the hydrocarbon pathway of these reactions was investigated very intensively [1], less attention has been paid to the hydrogen side of these processes.

The easiest way to obtain information about the dynamics of hydrogen formation and consumption in such complicated reaction networks, as DHC, is tracing of dihydrogen by dideuterium.

Recently we studied the D-tracer distribution between the hydrogen containing components - dihydrogen and hydrocarbons - during n-octane dehydrocyclisation (DHC) on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts, developed in our laboratory [2].

During our experiments the gas phase hydrogen in the feed stream is marked by D<sub>2</sub> and the product stream is analysed by on line mass-spectrometry (dihydrogen), by on line GC and by off line GCMS (hydrocarbons).

Within such experiments one obtains not only the values of n-octane conversion and product selectivities. Additionally, it is possible

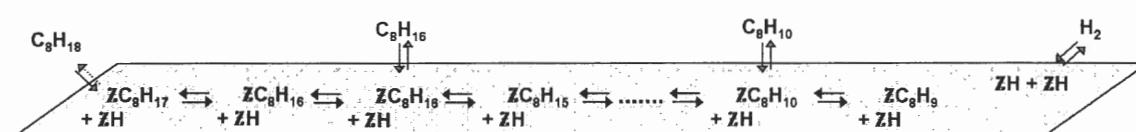
- to measure in situ the homomolecular H-D-exchange of molecular hydrogen and, thus, the rate of dihydrogen dissociation/recombination [3] during DHC;

- to measure the amount of hydrogen transmitted by the DHC reaction from the hydrocarbons to the molecular hydrogen of the gas phase (tracer dilution effect) with the high time resolution of on line MS;

- to measure the D-tracer content of the product hydrocarbons to estimate the reversibility of the dehydrogenation steps of the reaction.

The rate of dihydrogen dissociation exceeds the DHC rate (dissociative paraffin adsorption [1] being rate limiting) for 3 orders of magnitude. The relative activity loss with time on stream is the same for the DHC rate and the dihydrogen dissociation rate. Hence the deactivation must be caused by direct coke blocking of the active sites, which was assumed already from ESR measurement [4].

The tracer dilution effect more than twice exceeds the values, which could be expected from the hydrogen amount being produced by dehydrogenation. This means, at least, that some of the dehydrogenation steps between paraffin and aromatics must be reversible [5] as shown in the following scheme.



The catalyst surface contains adsorption centres Z for the dissociative adsorption of dihydrogen and hydrocarbons. The adsorbed one-atomic surface hydrogen (ZH-species) is in equilibrium with gas phase dihydrogen. The homomolecular H-D-exchange of dihydrogen proceeds via these ZH-species. Their deuterium content is the same as in the D-tracered dihydrogen.

The deuterium content of the hydrocarbons and the distribution of their isotopic molecules depend on their place in the reaction chain.

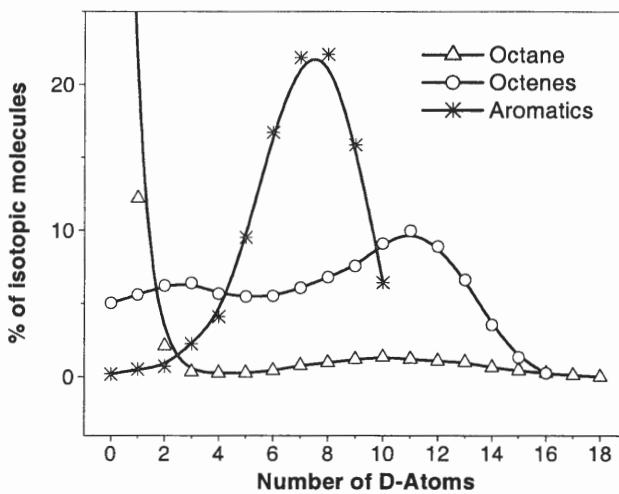
The distribution of the isotopic molecules shown in the picture below for n-octane, octenes and C<sub>8</sub>-aromatics corresponds with our reaction scheme.

N-octane results from three sources:

1. 75 %: *break-through of untraced feed molecules (no D-atoms)*,
2. 15 %: *back-reacting „fresh“ Z C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (1-2 D-atoms)*,
3. 10 %: *back-reacting Z C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> resulting from olefins hydrogenation (broad distribution maximum at 10 D-atoms)*.

Octenes are resulting

1. *from the paraffin dehydrogenation (distribution maximum at 3D-atoms) and*
2. *from the diolefin hydrogenation (distribution maximum at 11 D-atoms)*



Only the aromatics show an equilibrium isotopic molecules distribution (binomial distribution) with a maximum at 7-8 D-atoms (in good agreement with the D-content of about 90% in the dihydrogen part of the product stream).

On platinum containing catalysts such tracer exchange between dihydrogen and intermediates/products proceeds only at elevated hydrogen pressure [6]. This means that on metal catalysts the dehydrogenation steps proceed less reversible than on oxides, probably because the unsaturated intermediates of DHC are stronger adsorbed (better stabilised) on metal catalysts than on our oxidic catalysts.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Berlin Senate Department of Science, Research and Culture (Project No. 89 11 30 001) as well as by the Federal Ministry of Education and Research of the Federal Republic of Germany (Project No. 03C30120). The authors are grateful to MEL Chemicals, Manchester, UK, for supplying them with zirconia materials.

#### References

- [1] B.H.Davis, Catal. Today, 53 (1999) 443.
- [2] H.Lieske, D.L.Hoang, German patent DE-OS 196 12 000.
- [3] A.Kretschmer, H.Ehwald, G.Alscher, Chem. Technik, 48 (1996) 1.
- [4] A.Bückner, J.Radnik, D.L. Hoang, H. Lieske, Catal. Lett., 60 (1999) 184
- [5] H. Ehwald, D. L. Hoang, U. Leibnitz, H. Lieske, Stud. Surf. Sci. Catal. 139 (2001) 117.
- [6] Shi, B., Davis, B. H.: J. Catal. 162 (1996) 134; J.Catal. 168 (1997) 129.

## ОР-II-6

### О МЕХАНИЗМЕ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОВ В 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛ

### ABOUT THE MECHANISM OF ACID-CATALYZED TRANSFORMATION OF CARBOHYDRATES INTO 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL

**Черняк М.Ю. и Тарабанько В.Е.**

**Chernyak M.Yu. and Tarabanko V.E.**

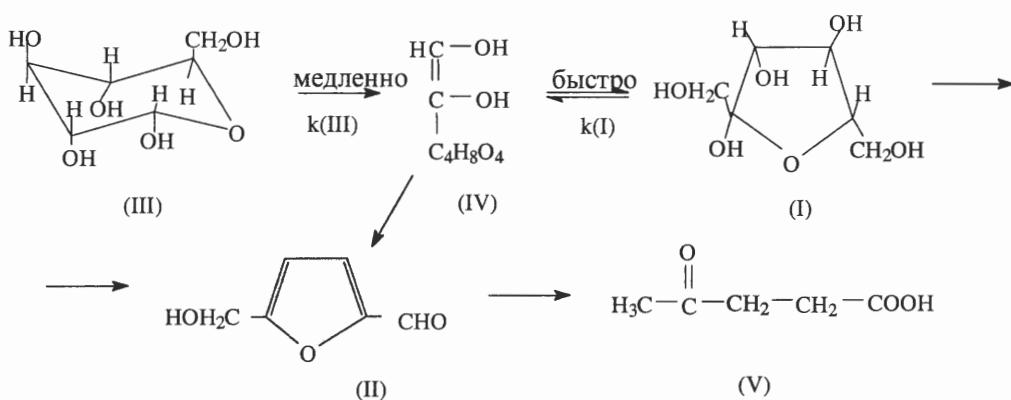
Институт химии и химической технологии СО РАН,

Академгородок, Красноярск 660036, Россия

E-mail: veta@krsk.infotel.ru, chernyak77@inbox.ru

The kinetics of the levulinic acid accumulation in the process of saccharide dehydration at 98°C by hydrochloric acid as the catalyst has been studied. The structural features of the substrates and 5-hydroxymethylfurfural, the intermediate of the process, explain the observed difference in the rates of fructose and glucose conversion. The glucose conversion into HMF has been shown to proceed through rearrangement of aldose into ketose, and fructose – by the direct dehydration of furanose.

При нагревании в кислой среде углеводы переходят в соединения фуранового ряда и далее – в левулиновую кислоту. В обзоре Физера [1] детально обсуждаются два возможных маршрута образования 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ) из фруктозы: прямая кислотно-каталитическая дегидратация фруктофуранозы (I)→(II) и ее перегруппировка путем раскрытия цикла и образование ендиолов (I)→(IV)→(II). Возможны и два маршрута образования 5-ГМФ из глюкозы: через ендиол (III)→(IV)→(II) и через промежуточное образование фруктофуранозы (III)→(IV)→(I)→(II). В настоящее время в обзорной литературе доминирует гипотеза об образовании 5-ГМФ из ендиолов (IV) [2, 3], хотя убедительные ее доказательства отсутствуют.



В настоящей работе сопоставлены литературные данные и собственные результаты по кинетике и термодинамике взаимопревращений глюкозы и фруктозы и их кислотно-

## OP-II-6

катализитической конверсии в 5-ГМФ и левулиновую кислоту с целью подтверждения возможности прямой дегидратации фруктофуранозы в 5-ГМФ.

Скорость накопления ЛК в присутствии 3,9 М соляной кислоты максимальна для фруктозы и сахарозы; глюкоза превращается в 30 раз медленнее. Структурные особенности субстратов и 5-ГМФ - общепризнанного интермедиата процесса дегидратации могут служить причиной различий в скоростях трансформации фруктозы и глюкозы. Фруктофураноза (I), концентрация которой в равновесном растворе фруктозы возрастает с температурой и при 100°C достигает 56 % [4], и 5-ГМФ (II) имеют идентичный углеродный скелет молекул и скорость их превращения может определяться только процессами дегидратации, которые в кислых средах протекают достаточно быстро.

Скорости превращения глюкозы во фруктозу и в ЛК [5] имеют близкие значения, и с этой точки зрения переход глюкозы во фруктозу может лимитировать образование 5-ГМФ и ЛК из (III). Аргументы против часто цитируемого маршрута (I)→(IV)→(II) дает сопоставление известных данных по термодинамике взаимопревращений фруктозы и глюкозы и кинетике образования 5-ГМФ из них. Константа равновесия реакции (III) ↔ (I) имеет значение  $K = 0,67$  [6]. Она равна отношению скоростей прямой и обратной реакций, т.е. медленных стадий енолизации углеводов в ендиол (IV). В рамках механизмов (I) → (IV) → (II) и (III) → (IV) → (II) эта величина соответствует отношению скоростей образования левулиновой кислоты из глюкозы и фруктозы. В соответствии с экспериментальными результатами это отношение имеет на порядок меньшую величину  $k_{III}/k_I = 0,03 - 0,02$ .

Таким образом, сопоставление рассмотренных данных указывает на механизм прямой кислотно-катализитической дегидратации фруктофуранозы в гидроксиметилфурфурол и конверсию глюкозы через образование фруктозы.

Работа выполнена при поддержке гранта 11F133M Красноярского Краевого Фонда Науки.

### Литература

- [1] Feather M.S., Harris J.F. Carbohydrate Chem. Biochem., 28 (1973) 161.
- [2] Тимохин Б.В., Барабанский В.А., Елисеева Г.Д. Успехи химии, 99 (1999) 80.
- [3] Общая органическая химия, Химия, Москва, т. 11, 1982.
- [4] Lichtenhaller F.W. Carbohydrate Research, 313 (1998) 69.
- [5] Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Aralova S.V., Kuznetsov B.N. React. Kinet. Catal. Lett., 75 (2002) 117.
- [6] D.W. Harris, M.S. Feather, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 178.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕГИДРАТАЦИИ  $\alpha$ -ФЕНИЛЭТАНОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

THE INVESTIGATION OF MECHANISM OF DEHYDRATATION OF  
 $\alpha$ -PHENYLETHANOL ON THE SURFACE OF ALUMINUM OXIDE

Ламберов А.А., Романова Р.Г. и Шмелёв И.Г.

Lamberov A.A., Romanova R.G. and Shmelev I.G.

Казанский государственный технологический университет,  
К. Маркса, 68, Казань 420015, Россия  
E-mail: trg@kstu.ru

Acidic-basic properties of industrial and experimental standards of aluminum oxides are studied. It was shown, that power and quantity of Lewis acidic and basic centers depend on technology of obtaining and on modification of aluminum oxide. It was established, that conversion of alcohol and yield of styrene on the catalyst at the dehydratation of  $\alpha$ -phenylethanol depend on common concentration of L-centers.

Дегидратация  $\alpha$ -фенилэтанола – один из промышленных процессов получения олефинов, протекающий на кислотно-основных катализаторах, преимущественно на оксидах алюминия. Механизм протекания реакции дегидратации зависит как от структурных параметров катализатора, так и от характеристик дегидратируемого вещества. Существует два основных механизма дегидратации спиртов: синхронный, согласно которому реакция протекает с одновременным участием льюисовских кислотного и основного центров; карбоний-ионный механизм с участием бренстедовских кислотных центров [1-3]. Наиболее полно изучена дегидратация нормальных спиртов. Исследования показали, что протекание процесса дегидратации н-спиртов на оксиде алюминия связано с льюисовскими кислотными центрами [1-4]. Механизм протекания дегидратации  $\alpha$ -фенилэтанола на оксиде алюминия в настоящее время изучен недостаточно полно.

Цель нашего исследования заключалась в выяснении механизма протекания реакции дегидратации  $\alpha$ -фенилэтанола путем определения влияния характера и силы кислотно-основных центров поверхности катализатора на его активность и селективность в процессе образования стирола.

Для исследований взяты промышленные и опытные образцы оксидов алюминия, полученных по различным технологиям (алюминатной и электрохимической) [5]. Изменения кислотно-основных центров поверхности проводили путем обработки растворами неорганических и органических кислот и их солей, а также введением модифицирующих добавок в катализатор на стадии формовки. Испытания каталитической активности полученных катализаторов проводили в проточном реакторе при температурах 220-260°C. Исследование кислотно-основных свойств поверхности оксидов алюминия проводили методом ИК-спектроскопии.

## ОР-II-7

В ИК-спектрах исследованных образцов по поглощению в области 3660-3793 см<sup>-1</sup> обнаружены пять типов OH-групп, которые находятся при атомах алюминия с различной координацией и характеризуются значениями РА от 1390 до 1590 кДж/моль. Для модифицированных образцов обнаружены сильные бренстедовские центры, характеризующиеся появлением полосы в области 3300 см<sup>-1</sup>. Следует отметить, что концентрация их невелика (4-7 мкмоль/г). Льюисовская кислотность исследованных образцов характеризуется тремя типами кислотных центров различной силы с энергией адсорбции монооксида углерода 30, 34 и 42 кДж/моль. Общее число льюисовских центров изменялось в диапазоне от 300 до 800 мкмоль/г в зависимости от технологии получения оксида алюминия и природы модифицирующих агентов. По спектрам поглощения комплексов дейтериохлороформа с оксидом алюминия было выделено 3 типа основных центров, суммарное число которых составило от 525 до 726 мкмоль/г. Соотношение между сильными, слабыми и центрами средней силы также находилось в зависимости от природы катализатора.

Сопоставив данные по кислотно-основным свойствам катализаторов с их катализитической активностью в реакции дегидратации α-фенилэтанола можно сделать предварительные выводы, что конверсия спирта и выход стирола на катализаторе зависит от общей концентрации как льюисовских, так и бренстедовских кислотных центров.

Изучены кислотно-основные свойства промышленных и опытных образцов оксидов алюминия. Показано, что сила и количество льюисовских кислотных и основных центров зависит от технологии получения и модификации оксида алюминия. Установлено, что при дегидратации α-фенилэтанола конверсия спирта и выход стирола на катализаторе зависит от общей концентрации Л-центров.

Таблица 1. Активность ряда катализаторов в коротких испытаниях.

Катализатор	Состав катализата, %							Конверсия, %	Селективность, %
	лёгкие	вода	ЭБ	стирол	АцФ	МФК	тяжёлые		
активный оксид алюминия Добавлено 5% НМ	0,049	1,357	0,175	43,678	16,243	36,034	2,464	56,31	94,30
активный оксид алюминия добавлено 5% <i>beta</i> -цеолит	0,902	-	-	54,046	18,541	23,964	2,546	71,49	89,90
активный оксид алюминия Добавлено 5% НЦВМ	1,649	-	-	44,486	17,252	34,504	2,11	58,95	89,80
активный оксид алюминия Добавлено 5% НМ	0,191	0,923	0,013	48,634	14,454	33,925	1,859	59,65	96,99
активный оксид алюминия Добавлено 5% HY	0,084	-	-	28,509	15,273	54,048	2,085	35,71	94,97
активный оксид алюминия Добавлено 5% NaY	0,214	1,429	0,020	37,374	17,018	42,137	1,808	49,88	89,14
A-1 (Днепродзержинск)	0,100	1,341	0,013	49,375	17,373	29,608	2,190	64,78	90,67

## ОР-II-7

Таблица 2. Положение полос поглощения и интенсивность OH групп.

Катализатор	n, cm <sup>-1</sup>					конверсия, %
	3660	3676	3731	3772	3793	
	интенсивность, нормированная на вес. отн. ед.					
Активный оксид алюминия Содержит 5% НМ (Новокуйбышевск)	4,5	9,8	11,4	7,5	2,1	88,4
Активный оксид алюминия Добавлено 5% НМ	2	22,9	19,2	8,7	2,3	98,24
Активный оксид алюминия Добавлено 5% НЭ	2,5	25,1	20,3	10,1	1,7	81,22
A-1 (Днепродзержинск)	3,3	19,7	26	12,6	2,4	97,54

В таблице 2 приведены данные по OH группам ряда образцов с различной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32857).

### Литература

- [1] Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение, 1992.-С.255.
- [2] H. Knözinger. Angew. Chem. / SO. Jahrg. 1968 / Nr. 19.
- [3] Коцаренко Н.С., Шмачкова В.П., Мастихин В.М. // Кинетика и катализ. – 1998.- т.39. -№4. – С. 575-582.
- [4] Ламберов, А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г..// Кинетика и катализ, 1999. Т.40, №3. С.472-479.
- [5] Патент №2083722, РФ ,1994. Ламберов А.А. и др.

**МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРЯМОГО  
СИНТЕЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ –  
ОРГАНОХЛОР- И АЛКОКСИСИЛАНОВ**

**MECHANISM OF HETEROGENEOUS CATALYTIC DIRECT SYNTHESIS  
REACTIONS OF ORGANOSILICON MONOMERS – ORGANOCHLOR- AND  
ALKOXY SILANES**

**Горбунов А.И. и Горшков А.С.**

**Gorbunov A.I. and Gorshkov A.S.**

ГНЦ РФ Государственный НИИ химии и технологии элементоорганических соединений  
шоссе Энтузиастов, 38, Москва 111123, Россия  
Fax (095) 273-13-23; E-mail eos@eos.incotrade.ru

The present day view on direct synthesis of organosilicon monomers organochloro- and alkoxysilanes is presented by reaction:

$\text{RX} + \text{Si} \rightarrow \text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ , where  $n=0\div 4$ , RX – organic reagent (R -  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  and others, X - Cl, OH). There is a common feature in the process under consideration:

a) role of copper and its compounds ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ) upon weakening of  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  bond in surface layers of solid silicon reagent

b) formation of intermediate compound  $:\text{SiCl}_2$  as transmitter of reactive silicon ion in alkoxysilane synthesis. Such a mechanism explains the high selectivity of triethoxysilane preparation process.

Реакции прямого синтеза кремнийорганических мономеров органохлор- и аллоксисиланов  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$  основаны на взаимодействии хлоралкилов RX и спиртов (где R -  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  и др., X - Cl, OH) с кремне-медными контактными массами, содержащими катализатор и промотирующие добавки:



Процесс является сложным гетерофазным, в случае реагента  $\text{RCl}$  – более изученным, а с  $\text{ROH}$  – интенсивно исследуется лишь в настоящие годы. Даётся современная трактовка механизма образования гидрид-, органохлорсиланов и роли меди и ее соединений, предлагается возможная схема протекания реакции образования аллоксисиланов на примере взаимодействия контактных масс кремния с этанолом. Отмечается общее в указанных процессах – роль катализатора – меди и ее соединений ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и др.) при ослаблении связи  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  в приповерхностных слоях и образовании поверхностного соединения  $:\text{SiCl}_2$ , играющего ключевую роль в процессах синтеза аллоксисиланов и гидридогранохлорсиланов. В первом случае  $:\text{SiCl}_2$  является переносчиком реакционно способного иона кремния при высокой селективности образования триаллоксисилана.

## ОР-II-9

# КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

## HYDROGEN PEROXIDE SYNTHESIS FROM ELEMENTS

Ипполитов Е.Г., Артемов А.В. и Трипольская Т.А.

Ippolitov E.G., Artemov A.V. and Tripolskaya T.A.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

Ленинский пр. д.31, ГСП-1, Москва 119991, Россия

Тел.: (095)236-3522; Факс: (095)9541279; E-mail: ippolitov @ igic.ras.ru

A review of existing procedures for catalytic synthesis of hydrogen peroxide from elements is given. A history concerning the development of the process is described, and the catalysts used are characterized. The main variants of technological realization of the process, types of reactors used, and values of process parameters (temperature, pressure, gas phase composition, etc.) are considered. Necessity is emphasized to use hydrogen peroxide stabilizers. Today, a problem of development and construction of little self-sufficient plants to produce hydrogen peroxide straight at the point of use is of a certain interest. An analysis of chemical companies taking an active part in development and realization of the given process at the world market is given.

Пероксид водорода - один из крупнотоннажных продуктов современной промышленной химии. Спрос на него растет с темпами около 10% в год при текущих мировых мощностях 2,4 млн.т. Пероксид водорода является одним из современных экологически безопасных эффективных окисляющих агентов, который все более используется для очистки сточных вод, но главным образом в мировой практике (65%) в целлюлозно-бумажной промышленности (в отличие от России, где отбелку целлюлозно-бумажной массы проводят, в основном, с использованием хлорсодержащих реагентов).

Альтернативой наиболее распространенному в промышленности антрахинонному методу получения является прямой синтез пероксида водорода из элементов, протекающий в жидкой фазе (преимущественно – в кислых водных растворах) в присутствии, как правило, палладиевых катализаторов:

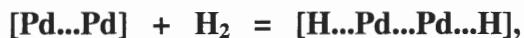
Несмотря на то, что процесс получения пероксида водорода из элементов известен достаточно давно, в последнее время интерес к нему вновь возрос. Внимание исследователей к этому методу привлекает, прежде всего, возможность осуществления синтеза в одну стадию, что значительно упростит и удешевит процесс, сделает его более технологичным и экологичным по сравнению с традиционными методами получения – электрохимическим, антрахинонным и изопропиловым.

В докладе приведен обзор существующих методов каталитического синтеза

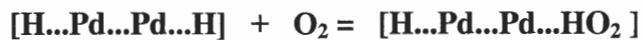
## OP-II-9

пероксида водорода из элементов. Освещена история разработки процесса, дана характеристика используемым катализаторам. Рассмотрены основные варианты технологической реализации процесса, типы применяемых реакторов и технологические параметры (температура, давление, состав газовой фазы и др.). Подчеркнута необходимость использования стабилизаторов пероксида водорода. Отмечено, что в настоящее время определенный интерес представляет проблема разработки и строительства небольших автономных установок получения пероксида водорода непосредственно в местах потребления. Дан анализ деятельности химических компаний, активно участвующих в разработке и реализации данного процесса на мировом рынке.

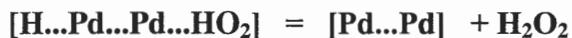
Приведены результаты исследований каталитической активности и кинетические закономерности прямого синтеза пероксида водорода из элементов в присутствии различных гомогенных и гетерогенных палладиевых катализаторов. Для объяснения полученных закономерностей предложен механизм процесса, в соответствии с которым процесс идет через стадию образования промежуточного комплекса водород-катализатор путем адсорбции водорода на активном центре  $[Pd]_2$  с последующей диссоциацией молекулы водорода на атомы:



кислород взаимодействует с диссоциированными атомами водорода с образованием адсорбированного радикала  $HO_2$ :



с последующим образованием молекулы пероксида водорода и выходом ее в объем жидкой фазы:



Работа выполнена при поддержке грантом «Ведущие научные школы РФ» № 00-15-27-285.

## ОР-II-10

### НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ФОСФИТЫ В АСИММЕТРИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ

### NEW CHIRAL P,N-BIDENTATE PHOSPHITES IN ASYMMETRIC CATALYSIS

Царев В.Н., Бондарев О.Г., Гаврилов К.Н.\*<sup>1</sup>, Даванков В.А., Ширяев А.А.\*<sup>1</sup>,  
Кадильников Н.Е.\*<sup>2</sup>, Жеглов С.В.\*<sup>2</sup>, Сафонов А.С.\*<sup>2</sup>, Бенецкий Э.Б.\* и Кудинов В.В.\*<sup>1</sup>

Tsarev V.N., Bondarev O.G., Gavrilov K.N.\*<sup>1</sup>, Davankov V.A., Shiryaev A.A.\*<sup>1</sup>,  
Kadilnikov N.E.\*<sup>2</sup>, Zheglov S.V.\*<sup>2</sup>, Safronov A.S.\*<sup>2</sup>, Benetskiy E.B.\* and Kudinov V.V.\*<sup>1</sup>

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

ул. Вавилова, 28, Москва 119991, Россия

Факс: 1356471; E-mail: davank@ineos.ac.ru

\*Рязанский государственный педагогический университет им. С.А. Есенина

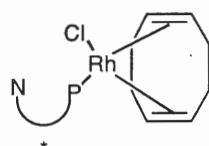
ул. Свободы, 46, Рязань 390000, Россия

E-mail: chem@ttc.ryazan.ru

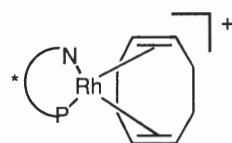
New chiral *P,N*-hybride phosphites were obtained. Using the new *P,N*-ligands, up to 96% enantioselectivity was achieved in the Pd-catalyzed allylic sulfonylation of 1,3-diphenylallyl acetate with sodium *p*-toluenesulfinate and up to 50% ee in the Rh-catalyzed hydrosilylation of acetophenone by diphenylsilane. The series of neutral complexes  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{P}^{\text{N}})]$  were synthesized in order to establish a degree of the electronic non-symmetry of donating centers.

Получены новые хиальные азотсодержащие фосфитные лиганды, протестированные затем в реакциях асимметрического металлокомплексного катализа.

В реакции Rh-катализируемого гидросилилирования ацетофенона было достигнуто до 50% ee. ЯМР спектральный контроль раствора каталитической системы  $[\text{Rh}(\text{Cod})\text{Cl}]_2/\text{L}$  выявил формирование прекатализатора следующего строения.



Использование же  $[\text{Rh}(\text{Cod})(\text{THF})_2]^+\text{BF}_4^-$  приводит к получению неэффективного прекатализатора.



На основе новых хиальных азотсодержащих фосфитов также были получены и охарактеризованы палладиевые комплексы  $[\text{Pd}(\text{allyl})(\eta^2-\text{P}^{\text{N}})]^+\text{X}^-$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-$ ), позволившие достичь в Pd-катализируемом аллильном сульфонилировании

## OP-II-10

1,3-дифенилаллил ацетата *p*-толуолсульфинатом натрия 91-96% ee. Обнаружена зависимость величины оптического выхода от природы противоиона.

С учетом литературных данных [1] о зависимости величины оптического выхода от степени электрононесимметричности P,N-бидентатных лигандов нами предложена количественная характеристика этого параметра [2] – значение колебательной частоты  $\nu(\text{CO})$  в ИК спектрах хелатных комплексов  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\eta^2\text{-P}^{\wedge}\text{N})]$ . Показано, что обладающие большей (по сравнению с аминофосфитами) электронной несимметрией иминофосфиты проявляют и лучшую энантиоселективность в процессах аллилирования.

Работа выполнена при частичной поддержке фирмы Haldor Topsøe A/S, а также гранта Президента РФ N 00-15-99341 и гранта РФФИ 00-15-97427.

[1] A. Schnyder, A. Togni, V. Weisli, *Organometallics*, 1997, 16, 255.

[2] К.Н. Гаврилов, А.И. Полосухин, Коорд. химия, 2000, 26, № 9, 695.

## OP-II-11

# ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ С ЛИГАНДАМИ РАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

## PECULIARITIES OF CATALYTIC OXIDATION PROCESSES IN GAS PHASE FOR SMALL MOLECULES AT PRESENCE OF IMMOBILIZED PLATINUM AND PALLADIUM COMPLEXES WITH LIGANDS OF DIFFERENT CHEMICAL NATURE

Яцимирский В.К. и Болдырева О.Ю.

Yatsimirsky V.K. and Boldyreva O.Yu

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,  
ул. Владимирская 64, Киев 01033, Украина

Novel surface complexes of Pt and Pd as oxidative catalysts are proposed and tested in model gas-phase reactions ( $H_2+O_2$  and  $CO+O_2$ ). Catalysts containing heterogenized on silica surface ligands: *n*-allyl-*n*-propylthiourea and  $\beta$ -acetylacetone were prepared by surface assembling. The surface complexes have been synthesized by direct interaction of chemically modified silica with metals chloride solution. Kinetics of oxidation, effect of surface memory to earlier executed reaction, hysteresis loops in reaction rate vs.  $T$  dependencies, nature of catalyst multistationary states were examined. The catalytic reaction mechanism is proposed. Combined XPS and FTIR studies were used for characterization of the metal valent state changing in immobilized complexes and ligands transformation during both reactions. A special view on interaction of coordination compounds with reaction mixture is intended. It has been established that  $\beta$ -acetylacetone complexes are characterized by high heat stability in studied regime, and posses higher activity than supported metal Pt(Pd)/SiO<sub>2</sub>. Thermal recombination of *n*-allyl-*n*-propylthiourea at studied reactions resulted in fourfold N-coordinate catalytic active complex formation.

Катализаторы, содержащие металлы платиновой группы, находят широкое применение в практике, в частности, в качестве высокоселективных сенсоров для определения малых концентраций токсичных и легко-воспламеняющихся газов. Нами изучены привитые на поверхности палладиевые и платиновые комплексы ML<sub>2</sub>, где M- Pd, Pt, а L =  $\beta$ -ацетилацетон (acac) или N-аллил-N'-пропилтиомочевина (АПТМ).

Лиганды синтезированы методом поверхностной сборки, комплексы получены путем взаимодействия закрепленных на поверхности кремнезема лигандов с растворами хлоридов платины и палладия. Полученные каталитические системы изучались в модельных каталитических реакциях окисления в газовой фазе: H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> (I) и CO+O<sub>2</sub> (II). Показано, что в изученных реакциях металлокомплексные катализаторы проявляют более высокую активность по сравнению с традиционными нанесенными катализаторами при одинаковом содержании металла в образце.

## ОР-II-11

Для гетерогенизированных ацетилацетонатов платины и палладия характерны невысокие температуры полного превращения как в реакции (I), так и в (II). Установлено, что иммобилизованные комплексы платины и палладия Pt(Pd)(acac)<sub>2</sub>{поверх} проявляют эффект памяти к проведенной ранее реакции в зависимостях скорости реакции от температуры и концентрации реагентов. Предложен механизм изученных каталитических реакций, установлено наличие нестационарных состояний в температурных зависимостях скорости реакции окисления. Привитые ацетилацетонаты высокоактивны в реакциях (I) и (II) без предварительной обработки реакционной смесью. Температуры полного превращения для комплексов с различным содержанием металла находятся в пределах 273-363 К для реакции (I) и 413-433 К для (II), соответственно.

По данным РФЭС в исходном ацетилацетонатном комплексе платина находится в степени окисления близкой к нулевой ( $E_{cb} = 71,0$  эВ для уровня Pt 4f<sub>7/2</sub>). После проведения реакции окисления водорода в спектрах образцов наблюдаются линии с  $E_{cb} = 71,8$  эВ, что отвечает платине со степенью окисления (+1), и с  $E_{cb} = 73,7$  эВ, что соответствует Pt (+2), т.е. происходит окисление платины. Вероятно, в координационную сферу комплекса, связанного с поверхностью двумя бидентантными закрепленными лигандами, входит гидроксильная группа. После проведения реакции окисления монооксида углерода в РФЭ-спектре образцов присутствует пик в области 71,2 эВ, степень окисления платины остается нулевой. Во FTIR-спектре ацетилацетоната платины после реакции окисления CO присутствует Фурье трансформанта полосы  $\nu_{as}(CO)$  в области 2187 см<sup>-1</sup>, соответствующая колебаниям CO группы, что свидетельствует о входжении молекулы монооксида углерода в координационную сферу комплекса, в согласии с данными РФЭС.

В образце Pt (АПТМ)<sub>2</sub> (исходный комплекс) платина находится в состоянии с энергией связи 72,8 эВ (степень окисления близка к +2). После проведения реакций окисления H<sub>2</sub> и CO энергии связи практически не меняются, т.е. зарядовое состояние платины остается неизменным. Комплекс Pt(АПТМ)<sub>2</sub> проявляет высокую каталитическую активность лишь после частичного термического разложения (термодеструкции) лиганда. В ходе реакции происходит образование высокоактивных в реакциях окисления поверхностных комплексов платины с координацией металла через азот лиганда.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке программы ИНТАС грант № 00291.

NOVEL HYBRID LIGANDS WITH A  
1,5-DIAZA-3,7-DIPHOSHACYCLOOCTANE RING

НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ ЛИГАНДЫ С 1,5-ДИАЗА-3,7-  
ДИФОСФАЦИКЛООКТАНОВЫМ КОЛЬЦОМ

**Karasik A.A., Naumov R.N., Balueva A.S., Kuznetsov R.M., Sinyashin O.G., Belov  
G.P.\*\*, Novikova H.V.\*\*, Cherkasov V.K.\*\* and Hey-Hawkins E.\***

**Карасик А.А., Наумов Р.Н., Балуева А.С., Кузнецов Р.М., Синяшин О.Г.,  
Белов Г.П.\*\*, Новикова Е.В.\*\*, Черкасов В.К.\*\*\* и Хай-Хавкинс Е.\***

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, RAS, Kazan Scientific Centre  
Arbuzov str. 8, Kazan 420088, Russia

\*Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig,  
Johannisallee 29, D-04103 Leipzig, Germany

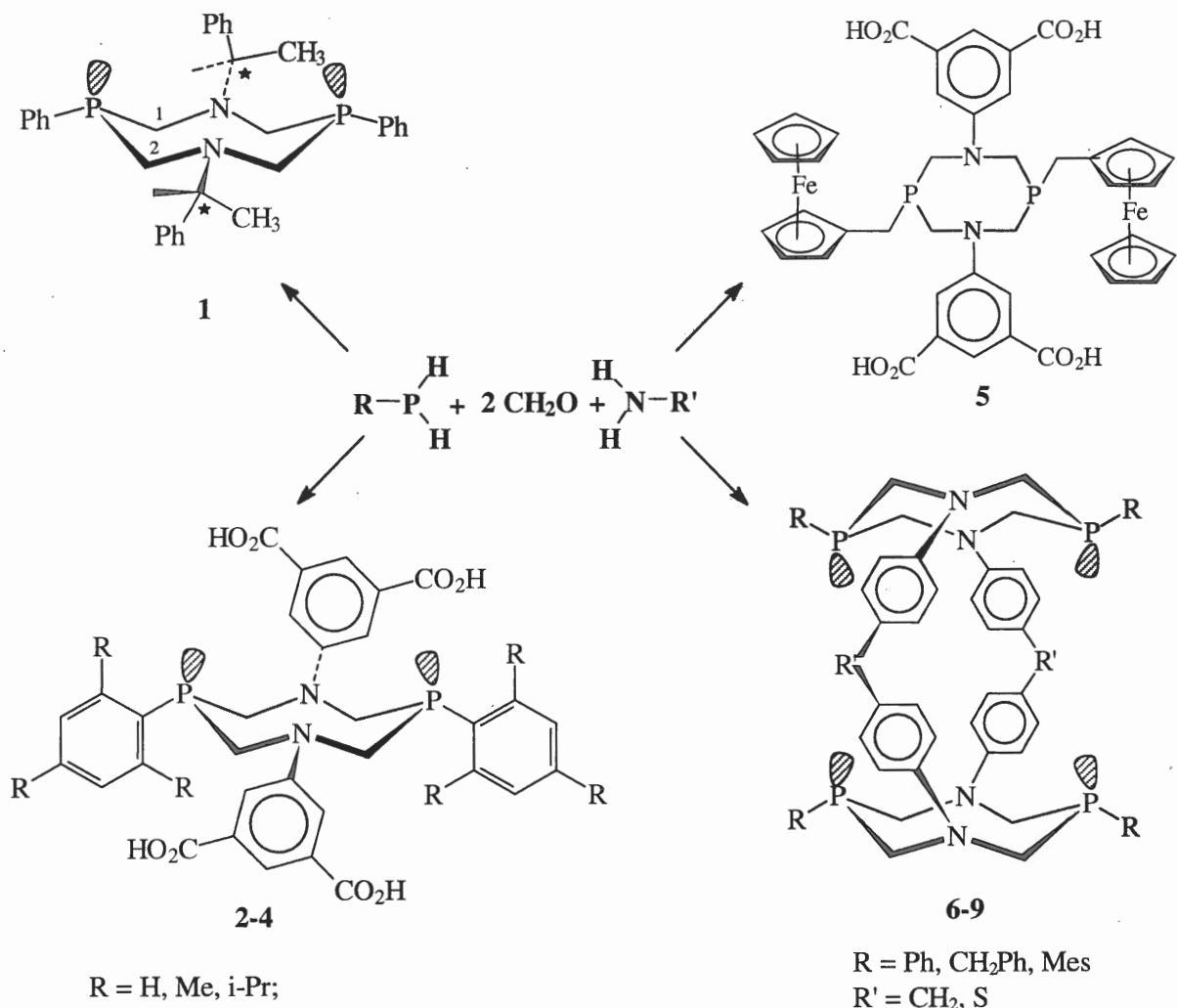
\*\*Institut of Problems of Chemical Physics, RAS,  
Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

\*\*\*Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, RAS, Nizhny Novgorod, Russia

Mannich-type reactions of various phosphines, formaldehyde and amines were demonstrated to be a powerful method of constructing air-stable heterocyclic aminomethylphosphines – a promising basis for the design of transition metal complexes and homogeneous catalysts. 1,5-Diaza-3,7-diphosphacyclooctanes are the most interesting ligands, because of their stability and the well-known catalytic activity of chelating diphosphine ligands. Chiral diphosphine **1**, a number of water-soluble derivatives of 5-aminoisophthalic acid **2-5**, including sterically hindered **4** and metal-containing phosphine **5**, and unusual “cage” molecules **6-8** have been obtained with good yields (70-90%) by Mannich-type condensations.

It was shown that 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes **1-5** readily form chiral (from **1**), water-soluble (from **2-4**) and water-soluble trinuclear (from **5**) chelate P,P complexes of transition metals ( $Pd^{II}$ ,  $Pt^{II}$ ,  $Re^I$ ,  $Cu^I$ ,  $Mo^0$ ). ESR investigation of semiquinone  $Cu^I$  complexes showed that the “cage” structure of **6-9** does not allow chelate ring closure and only the monodentate coordination mode is possible.

Preliminary data on catalytic activity in co-polymerisation of CO and olefins have been obtained.



Financial support from INTAS (N 00-00677) and RFBR (02-03-33146a) is gratefully acknowledged. K.A.A. and R.M.K. thank the Sächsisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst (SMWK) and DFG for financial support.

#### References

1. S.V.Bobrov, A.A.Karasik, O.G.Sinyashin, Phosphorus, Sulfur, Silicon 144-146 (1999) 289-292.
2. A. A. Karasik, I. O. Georgiev, E. I. Musina, J. Heinicke, O. G. Sinyashin, Polyhedron 20 (2001) 3321-3331.
3. O.G.Sinyashin, A.A.Karasik, I.O.Georgiev, S.V.Bobrov, J.Heinicke, E.Hey-Hawkins. XV Int. Conf. on Phosphorus Chem.-ICPC, Sendai, Japan, July 29- August 3, 2001, Program and Abstracts C06.

## ОР-II-13

# МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В ОРГАНИЧЕСКОМ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ – НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ METAL COMPLEX CATALYSIS IN ORGANIC AND ORGANOMETALLIC SYNTHESIS – NEW ACHIEVEMENTS

Джемилев У.М.

Dzhemilev U.M.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН  
450075 Уфа, просп. Октября, 141.

Факс: (+7-3472) 31 27 50. E-mail: ink@anrb.ru

The new achievements in organic and organometallic synthesis as well as the novel reactions, original methods and highly effective reagents for a synthesis of practically important compounds with the use of metal complex catalysts are discussed.

В докладе планируется представить новые достижения в области металлоорганического синтеза, а также использования новых реакций, оригинальных методов и эффективных реагентов в синтезе практически важных соединений, в том числе природных, с участием металлокомплексных катализаторов.

В сообщении большое внимание будет уделено рассмотрению новой методологии “однореакторного” органического и металлоорганического синтеза, основанной на применении открытой авторами реакции каталитического циклометаллирования олефинов, диенов, ацетиленов и алленов с помощью простейших алкильных производных Mg и Al под действием комплексов Zr и Ti.

С применением метода динамической  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии изучен механизм циклоалюминирования олефинов алкилаланами в трех-, пяти- и макроциклические алюминийорганические соединения в присутствии катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

Установлена структура комплексных интермедиатов, участвующих в формировании металлоциклов, получены численные значения констант скоростей основных стадий реакции и на основании экспериментальных и расчетных данных построена кинетическая модель реакции циклоалюминирования.

Приведены перспективные для практической реализации методы синтеза важнейших мономеров и природных витаминов.

Работа выполнена при поддержке гранта ИНТАС-991-1541.

**HYDROGEN PEROXIDE, DIBENZYL ETHER AND ITS HYDROPEROXIDE ACTIVATION BY POLYNUCLEAR COMPLEXES OF 3d METALS**

**АКТИВАЦИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, ДИБЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА И ЕГО ГИДРОПЕРОКСИДА ПОЛИЯДЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ 3d МЕТАЛЛОВ**

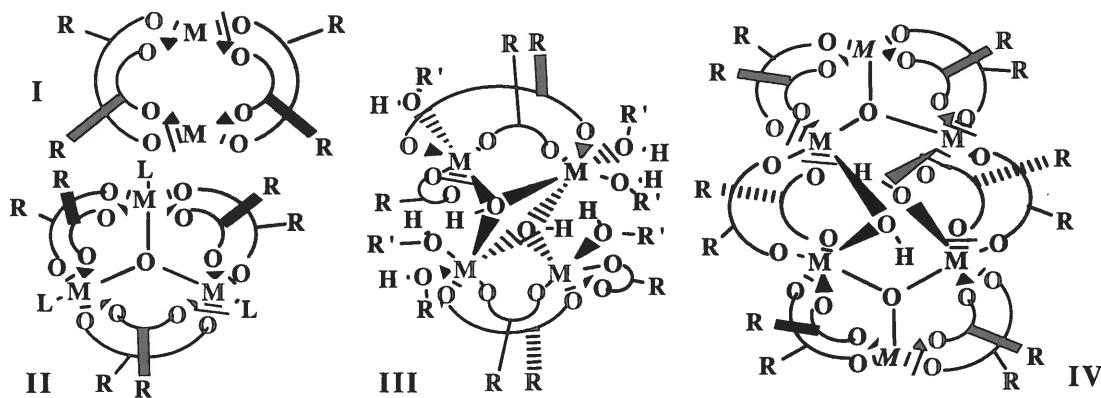
**Kamalov G.L., Chikhichin D.G., Levchenko O.A. and Kotseruba V.A.**

**Камалов Г.Л., Чихичин Д.Г., Левченко О.А. и Коцеруба В.А.**

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine,  
86, Lustdorfskaya Doroga, Odessa 65080, Ukraine  
Fax:+38 (0482) 65304; E-mail: gerbert\_kamalov@ukr.net.ua.

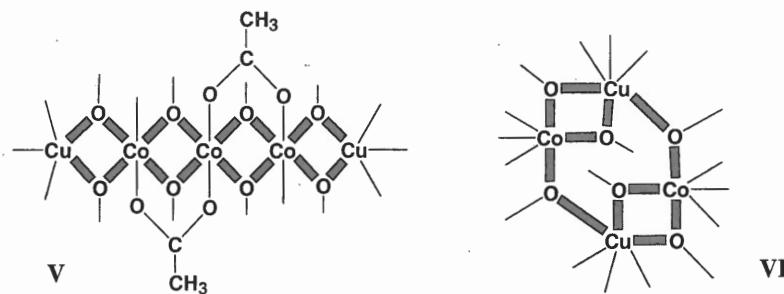
The catalytic properties of 3d metals homo- and heterometallic polynuclear (up to 12 metal atoms in core) carboxylates in the  $H_2O_2$  decomposition and dibenzyl ether (DBE) liquid-phase oxidation are reviewed. Special attention is paid to catalytic systems formation depending on a nature of reaction system and parent complex. In the presence of investigated complexes the factors of benzyl  $\alpha$ -CH-bond activation both in DBE and the hydroperoxide (HP) are equal and the substrates activation proceeds on the same catalytic centre. HP catalytic decomposition in DBE oxidates noticeably differs in the presence and absence of oxygen and limiting stage of the process is the HP•Cat complex formation.

The catalytic properties of 3d metals (VO, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu) homo- and heterometallic polynuclear (up to 12 metal atoms in core) carboxylates (more than 30 complexes of I-IV types, identified by X-ray structure analysis) in the  $H_2O_2$  decomposition and dibenzyl ether (DBE) liquid-phase oxidation are reviewed.

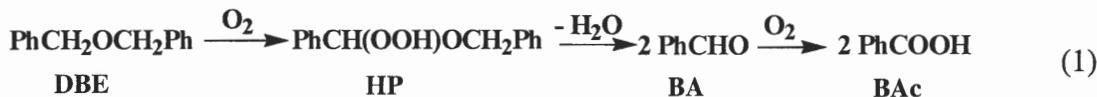


The influence of these complexes composition (nature of metals, their ratio and oxidation states, structure of bridging and terminal ligands) and nuclearity on kinetics of  $H_2O_2$  decomposition (298–318K) and activation parameters of this reaction is discussed. Catalytic properties of mentioned carboxylates and complexes of di- and triethanolamines (deprotonated ligands L) with a general formula  $Cu_nCo_mL_q$  (where  $(n+m) = 2 \div 5$ ) and cores of V and VI types were compared.

## OP-II-14

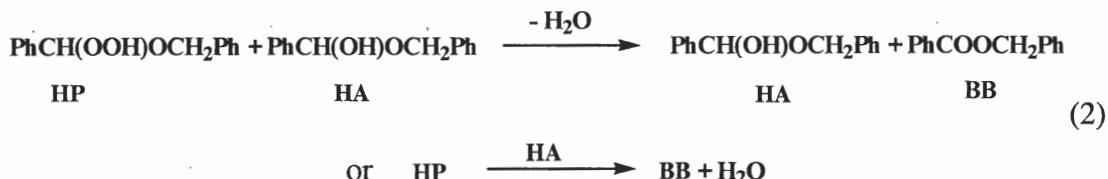


In the presence of investigated complexes the hydroperoxide (HP), benzaldehyde (BA) and benzoic acid (BAc) are the main products (323-343K) of the DBE oxidation:



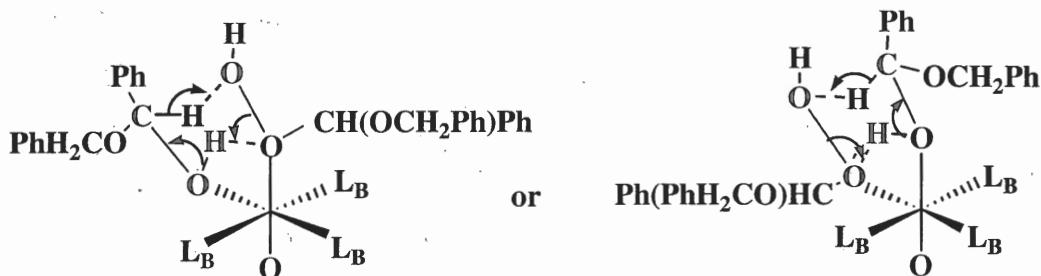
The factors of benzyl  $\alpha$ -CH-bond activation both in DBE and HP are equal in the case of given catalytic systems and the substrates activation proceeds on the same catalytic centre.

It has been shown that HP catalytic decomposition in DBE oxidates noticeably differs both to reaction products and their formation rates in the presence and absence of oxygen. For example, benzyl benzoate (BB) may be a product of hemi-acetal (HA) oxidation by HP which, in turn, transforms to HA:



In conformity with (2) the coordinated HA may perform as a reductant (cocatalyst), which is regenerable upon all other stages of the HP transformation to BB catalytic cycle.

Within the bounds of this interpretation a possibility of transition states (TS) – «build-up» into metal complex coordination core is not excluded.



Such type of TS (where  $L_B$  are bridging bidentate carboxylate ligands) may promote hydride migration from HA to HP peroxy-group in the reaction limiting stage.

The kinetic model of HP decomposition in the presence of studied  $\mu_3$ -oxotrimetalhexacarboxylates (type II) is suggested taking into account a catalyst (Cat) decontamination by reaction products. According to this model limiting stage of the process is the HP•Cat complex formation.

Special attention is paid to catalytic systems formation depending on a nature of reaction system (medium) and parent (initial) complex.

This work was supported in part by INTAS Foundation (Project 00-0172) and Ukrainian Fundamental Researches Foundation (Project F7/463-2001).

**ФОРМИРОВАНИЕ И ПРИРОДА АКТИВНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ**

**FORMATION AND THE ACTIVITY NATURE OF THE NANOSCALE CATALYSTS  
BASED ON PALLADIUM PHOSPHINE COMPLEXES**

Белых Л.Б., Горемыка Т.В. и Шмидт Ф.К.

Belykh L.B., Goremyka T.V. and Schmidt F.K.

Иркутский государственный университет  
ул. К. Маркса, 1, Иркутск 664003, Россия  
E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Problems of the formation of nanoscale hydrogenation catalysts in the systems based on palladium(II) complexes and phosphorous(III) compounds ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{HPPH}_2$ ,  $\text{NaPPh}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{PPh}$ ) by the action of hydrogen and sodium hypophosphite and the nature of active palladium forms are considered. The main processes controlling the catalysts composition and structure were established. They are reactions of the palladium complexes reduction to  $\text{Pd}(0)$  and its oxidation through organophosphorous ligands oxidative addition. Depending on the nature of the reducer two models for the nanoscale hydrogenation catalysts were proposed.

Изучен механизм формирования катализаторов гидрирования на основе  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ , модифицированного третичными фосфинами. Восстановление комплекса  $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{PPh}_3$  водородом приводит к формированию наноразмерного катализатора гидрирования (3 нм), для которого предложена следующая модель: ядро, состоящее из полиядерных комплексов палладия с мостиковыми  $\text{PPh}_2^-$  и  $\text{PPh}^-$  лигандами, на поверхности которого иммобилизованы кластеры  $\text{Pd}(0)$ . Уменьшение соотношения между  $\text{Pd}(\text{Acac})_2$  и  $\text{PPh}_3$  приводит к более глубокой деструкции фосфорорганических лигандов. Установлено, что при соотношении  $\text{PPh}_3 / \text{Pd}(\text{Acac})_2 \leq 0.5$  в системе образуются также фосфиды палладия состава  $\text{Pd}_{4.8}\text{P}$ ,  $\text{Pd}_6\text{P}$ , а при  $\text{PPh}_3/\text{Pd}(\text{Acac})_2 = 0.25$  - преимущественно фосфид палладия  $\text{Pd}_3\text{P}$  и кристаллический палладий [1].

В результате взаимодействия  $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{PPh}_3$  с гипофосфитом натрия в инертной атмосфере формируется катализатор гидрирования, имеющий иную природу. Он состоит из наноразмерных частиц  $\text{Pd}(0)$  (преимущественно 5 нм), стабилизованных лигандами  $\text{PPh}_3$ . В растворе присутствуют также палладийфосфорорганические олигомеры, которые представляют собой ассоциаты полиядерных комплексов палладия с лигандами  $\text{PPh}_2$ . Доля  $\text{Pd}(0)$  в системе составляет 40%. Обнаружен эффект активации катализатора  $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{PPh}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_2$  при гидрировании  $\alpha$ -ацетиленовых соединений и рассмотрены его причины. [2]. Установлено, что под действием водорода и в процессе гидрирования ненасыщенных углеводородов протекает более глубокая

## ОР-II-15

деструкция фосфорорганических лигандов, приводящая к уменьшению доли Pd(0) и размеров высококонтрастных частиц до 2.5-3 нм.

Предложен новый способ формирования катализаторов путем восстановления соединений Pd(II) водородом в присутствии полиядерных комплексов палладия с лигандами  $\text{PPh}_2$ . Полиядерные комплексы палладия с дифенилфосфидными лигандами типа  $[\text{Pd}_3(\text{PPh}_2)_4\text{PPh}_2\text{-PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_6]$ ,  $[\{\text{Pd}(\text{PPh}_2)_3\}_n^{n-} \text{nNa}^+]$  неактивны в гидрогенизационном катализе и не подвергаются дефенилированию под действием водорода. При введении в систему  $\text{Pd(OAc)}_2$  обнаружен эффект синергизма - повышение гидрирующей активности. Постадийно изучен процесс формирования катализаторов гидрирования на основе трехъядерного кластера палладия  $[\text{Pd}_3(\text{PPh}_2)_4\text{PPh}_2\text{-PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_6]$  и ацетата палладия. В результате реакции с субстратом (непредельный углеводород, водород) происходит трансформация комплексов палладия с дифенил- и фенилфосфиниденовыми лигандами с образованием частиц восстановленного палладия. Показана взаимосвязь между каталитической активностью и наличием частиц Pd(0). Ответственными за каталитическую активность в рассматриваемых микрогетерогенных катализаторах являются ансамбли атомов палладия (или гидридов палладия), иммобилизованных на полиядерных комплексах палладия с  $\text{PPh}_2$ ,  $\text{PPh}$ -лигандами.

Приводятся общие схемы формирования микрогетерогенных палладиевых каталитических систем гидрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32126) и министерства образования РФ (грант № Е05-00-03).

- [1] Шмидт Ф.К., Белых Л.Б., Черенкова Т.В. // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 2. – С. 182-194.
- [2] Шмидт Ф.К., Белых Л.Б., Горемыка Т.В. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 2. – С. 98-110.

**МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ  
КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ И СОКАТАЛИЗТОРОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ МЕТАНА**

**REACTION MECHANISM OF CATALYTIC SYSTEMS BASED ON RHODIUM  
COMPLEXES AND COCATALYSTS IN OXIDATIVE FUNCTIONALISATION OF  
METHANE**

**Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П. и Лещева А.А.**

**Chepaikin E.G., Bezruchenko A.P. and Leshcheva A.A.**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,

Черноголовка, Московская обл. 142432, Россия

Fax: (+ 7-095) 962 80 40; E-mail: echepe@ism.ac.ru, grig@ism.ac.ru

The aim of this work is the development and investigation of reaction mechanism of catalytic systems for methane functionalisation. Methane, dioxygen and carbon monoxide react in the presence of  $\text{RhCl}_3$  ( $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})\text{acac}$  etc.), cocatalysts (iodine-, Cu- and Fe-containing compounds) and chloride ions in aqueous trifluoroacetic acid. The reaction rate and yield of products ( $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ) depend on mole fraction of water in the solution, carbon monoxide pressure, concentration of chloride ions and other factors. The dependence of yield of products versus water concentration pass through the maximum in the presence of iodine cocatalysts. Hypoiodic acid or hydrogen peroxide seems to be an intermediate oxidants in iodine systems and Cu- and Fe- containing ones, accordingly. The reaction does not proceed in the absence of carbon monoxide or cocatalysts. Possible reaction mechanisms are considered.

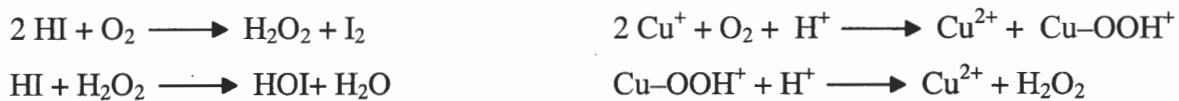
Активация С–Н связей алканов, в особенности метана как основного компонента природного газа, и вовлечение их в каталитические реакции является одной из важнейших задач современной химии [1].

$\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}$  взаимодействуют в каталитической системе  $\text{RhCl}_3\text{--KI--NaCl}$  (A). Наибольшая активность наблюдается в водной  $\text{CF}_3\text{COOH}$  [2]. В условиях, близких к оптимальным ( $95^\circ\text{C}$ ,  $P$  (МПа):  $\text{CH}_4 = 6.00$ ,  $\text{O}_2 = 0.56$ ,  $\text{CO} = 1.84$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 1.5 \text{ M}$ ), начальная скорость накопления всех продуктов реакции (метилтрифторацетат, метанол, уксусная и муравьиная кислоты) достигает 50 моль/моль Rh·час в среде  $\text{D}_2\text{O--CF}_3\text{COOD}$  и 95 моль/моль Rh·час в среде  $\text{H}_2\text{O--CF}_3\text{COOH}$ . Еще более эффективной  $\sim 150$  моль всех продуктов/моль Rh·час в тех же условиях оказалась родий–медь(железо)–хлоридная система (B) [3]. Побочной реакцией является интенсивное окисление  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$ , однако в отсутствие  $\text{CO}$  как восстановителя реакция не идет. Это сближает найденные системы с биологическими.

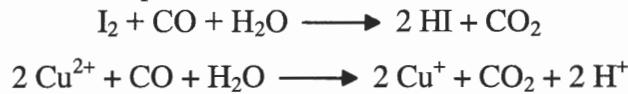
Полученные данные и литературные сведения позволяют считать, что в системе A истинным окислителем является иодноватистая кислота, а в системе B – пероксид

## ОР-II-16

водорода или его эквивалент, например,  $\text{CuOOH}^+$ . Роль сокатализаторов и заключается в генерировании окислителей:



Регенерация восстановленных форм сокатализаторов происходит под действием CO при катализе комплексами родия:



Для исследуемой реакции возможны два механизма. Первый заключается в образовании оксокомплекса высоковалентного родия, на оксокислороде которого происходит активация метана. Альтернативный механизм заключается в образовании слабого ассоциата метана с координационно-ненасыщенным комплексом родия (I) и перенос электронов от C–H связи и Rh (I) на две молекулы Cu (II) гидропероксида, связанные с родием хлоридными мостиками.

Механизм 1 вероятен при умеренных конверсиях  $\text{O}_2$  и поддерживается опытами с использованием  $^{18}\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  и  $\text{CF}_3\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{OH}$ . Вклад механизма 2 значителен при малом давлении  $\text{O}_2$  и находит подтверждение в ингибиравании процесса при увеличении давления CO и концентраций иодида и хлорида свыше оптимальных.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты №№ 99-03-32381, 02-03-33153.

### Литература

- [1] А.Е. Шилов, Г.Б. Шульпин, "Активация и каталитические реакции углеводородов", М.: Наука, 1995.
- [2] Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, А.А. Лещева. et al., J. Mol. Cat. 2001, V. 169, No. 1-2, p. 89.
- [3] Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, А.А. Лещева, Э.А. Григорян, ДАН. 2000, Т. 373, № 1, с. 66.

**REDOX PROPERTIES OF POLYMER FILMS CONTAINING  
HETEROPOLYACIDS OF THE 12-th ROW**

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ  
ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ ГПК 12-ГО РЯДА**

**Kokorin A.I., Alonso-Vante N.\*, Kulak A.I.\*\* and Meissner D.\*\*\***

**Кокорин А.И., Алонсо-Ванте Н.\*, Кулак А.И.\*\* и Майсснер Д.\*\*\***

Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Kosygin st. 4, Moscow 117977, Russia

Fax: (+7-095) 137 61-30; E-mail: kokorin@chph.ras.ru

\*University of Poitiers, 40 Avenue du Recteur Pineau, Poitiers F-86022, France

\*\*Institute of General and Inorganic Chemistry, Surganova st. 9, Minsk 220072, Belarus

\*\*\*Johannes Kepler University, LIOS, Altenberger Str. 69, A-4040 Linz, Austria

The goal of the project is to develop a novel type of large area Plastic Solar Cells for photovoltaic energy conversion based on polymer semiconductor matrices modified with inorganic electron acceptors: hetero- and homopolyoxometalates of different crystal structure. An important step of the work was determination of the redox properties of polyoxometalates after incorporation into a polymer matrix.

During the last several years interest in Plastic Solar Cells (PSCs) has grown continuously [1] because of their cheapness, flexibility and promising characteristics. However, efficiency of sunlight conversion of typical PSCs does not exceed 1%, although quantum efficiency of some polymeric semiconductors approaches 95-100%. In order to achieve more efficient spatial charge separation the insertion of electron acceptors particles into a matrix of the semiconducting polymer has been proposed. Highly effective large area PSCs made from thin film composites of a soluble alkoxy polyphenylene-polyvinylene blended with C<sub>60</sub> fullerenes were introduced recently [2,3] with an active area of 150 cm<sup>2</sup> and a monochromatic power efficiency up to 3 %. C<sub>60</sub> molecules in semiconductor polymer matrix form conjugated superstructure which allows highly-effective spatial photocharge separation. The main disadvantages of such polymer/fullerene PSCs are their high cost and low stability of fullerene dopant under long-term illumination.

For further improving of PSCs we used inorganic electron acceptors - polyoxometalates (POMs) which are known as stable and effective redox compounds [4,5] in catalysis and photocatalysis, as well as electron exchangers [6]. There are also data that inclusion of POMs into polyaniline promoted the acid-base and redox properties of this well-known electron-conducting and catalytically active polymer [7].

In our work, such POMs as H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>3</sub>PMo<sub>11</sub>V<sub>1</sub>O<sub>40</sub> and H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, were immobilized by the ion exchange, according to [6], in water-permeable polymer films prepared from partially linked poly-4-vinylpyridine (P4VP) or from polyethylene films, modified with poly-4-vinylpyridine of ca. 0.1 mm thickness. Ascorbic acid, hydroquinone,

## **OP-II-17**

methylviologen and hydrazine-sulphate were used as reductants, and quinone, persulphate-anion,  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{KBrO}_3$  were used as oxidants. Concentrations of the appropriate intermediates were measured and kinetics was studied by UV-Vis spectroscopy and EPR-technique.

It has been shown that processes of the reversible reduction and re-oxidation of the immobilized, as well as of the dissolved in homogeneous solution, POMs were carried out by the same stepped mechanism via one-electron-transfer stages. The reaction rates for the redox processes were found to be ~3-4 times lower in the case of the immobilized POMs. This could be explained either by existing of steric hindrances for the reagent's diffusion in a polymeric film matrix, or by changes in a POM's activity caused on its support in the film. The efficiency of the studied reductants has been changed as: ascorbic acid > hydroquinone > hydrazine-sulphate. Oxidation of the reduced forms of POMs by quinone,  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{BrO}_3^-$  occurred faster than 15 sec, so, in our concentration conditions we could not compare the activity of the oxidants used.

The stabilization of partially reduced forms of POMs adsorbed in polymers, in contrast to homogeneous solutions, has been shown. A possible reason for such effect is most likely the distortion of the POM's framework as a result of its Coulomb interaction with charges of the polymer functional groups. This fact has been confirmed by EPR: the anisotropic spectrum of one-electron-reduced POM-anion in a glazed homogeneous solution became a narrow isotropic single line after POM's adsorption in the polymeric film.

The authors are grateful to the INTAS (Grant No. 00-0506) for financial support. We are thankful to Dr. V.V. Blagutina for the assistance in some experiments.

### **References**

- [1] Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, vol. 1, 2 (Ed.: H.S. Nalva), John Wiley & Sons, 1997.
- [2] C.J. Brabec, V. Dyakonov, N.S. Sariciftci, et al., J. Chem. Phys., 109 (1998) 1185.
- [3] C.J. Brabec, F. Padinger, N.S. Sariciftci and J.C. Hummelen, J. Appl. Phys., 85 (1999) 6866.
- [4] Photocatalytic Conversion of Solar Energy. K.I. Zamaraev and V.N. Parmon Eds. Nauka, Novosibirsk, 1991 (in Russian).
- [5] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci and J.C. Hummelen, Adv. Functional Mater., 11 (2001) 15.
- [6] V.V. Blagutina, A.I. Kokorin and V.N. Parmon. The electron-exchange material. Patent of the USSR No. 1443386 (1988).
- [7] M. Hasil, A. Pron, J. Pozniczek, A. Bielanski, Z. Piwowarska, K. Kruczala and R. Dziembaj, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90 (1994) 2099.

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ  
РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИРИРОВАНИЯ**

**THE MODERN CONCEPT OF THE MECHANISM OF  
HYDROSILYLATION REACTION**

**Скворцов Н.К., Резников А.Н. и де Векки Д.А.**

**Skvortsov N.K., Reznikov A.N. and de Vekki D.A.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
Московский пр., д. 26, СПб, Санкт-Петербург 198013, Россия  
E-mail: devekki@yandex.ru

The hydrosilylation reaction mechanisms in the presence of platinum, palladium, rhodium and nickel complexes were considered. The kinetic parameters of the reactions, transformations of complexes in the reaction media and structures of silicon-containing intermediates were studied by GLC, NMR and polarimetry methods. Different ways of the Si-H bond activation are proposed for catalysts on the base of Pt, Pd, Rh, and Ni complexes. Relationship between the complex structure and their catalytic properties was determined.

Реакция каталитического гидросилирирования лежит в основе универсального промышленного метода синтеза многих кремнийорганических соединений.

В основе современных представлений о механизме реакции каталитического гидросилирирования лежит несколько схем:

1. Классическая схема Чока-Херрода предполагает обратимую координацию алкена, окислительное присоединение Si-H к атому платины, внедрение координированного алкена по связи металл—водород с последующим восстановительным элиминированием алкильного и сиильного лигандов.
2. Модифицированная схема, предложенная для объяснения побочной реакции дегидрогенативного гидросилирирования, предполагает, что внедрение происходит в связь металл—кремний, а затем следует элиминирование сиильного и гидридного лигандов.
3. Третья схема базируется на предположении об активации гидросиланов путем  $\eta^2$ -координации связи Si-H, с последующей атакой на нее некоординированных (координированных) непредельных субстратов.

На основании анализа проведенных нами систематических исследований кинетики реакции гидросилирирования различных субстратов (олефинов, ацетиленов, диенов, винилсилоксанов, кетонов) различными гидросиланами и гидросилоксанами в

## **ОР-II-18**

присутствии комплексов платины, родия, палладия и никеля, с учетом литературных данных, установлено, что в зависимости от природы металлокомплекса, степени окисления металла, лигандного окружения, природы самих субстратов реализуются разные схемы механизма с изменением лимитирующей скорость стадии в каталитическом процессе и способа активации связи Si-H и непредельного соединения.

Для выяснения механизма каталитического гидросилилирования нами использованы спектроскопия ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ ) и ИК, а для хиральных сульфоксидсодержащих комплексов в том числе метод поляриметрии [1,2].

Показана возможность лигандного контроля активности и селективности действия катализаторов на основе плоско-квадратных комплексов  $[\text{ML}_2\text{X}_2]$ , M=Ni, Pd, Pt. [3]. Предложены «шкалы лигандов», позволяющие прогнозировать каталитические свойства комплексов исходя из  $\sigma$ -донорных и  $\pi$ -акцепторных свойств лигандов в комплексах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования и РФФИ.

### **Литература**

- [1] Де Векки Д.А. и др. *Ж. общ. химии*. 2001. Т. 71. Вып. 12. С. 2017.
- [2] Де Векки Д.А. и Скворцов Н.К. *Кинетика и катализ*. 2002. Т. 43 (в печати).
- [3] Скворцов Н.К. *Ж. общ. химии*, 1993. Т. 63.Вып.5. С. 961.

МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ  
ОЛЕФИНОВ ПРИ УЧАСТИИ  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$

MECHANISM OF CATALYTIC OLEFIN CYCLOALUMINATION WITH THE  
 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  AS A CATALYST

**Халилов Л.М., Ибрагимов А.Г., Парфенова Л.В., Русаков С.В., Юлдашбаев А.Т. и  
Джемилев У.М.**

**Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Parfenova L.V., Rusakov S.V., Yuldashbaev A.T., and  
Dzhemilev U.M.**

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН  
Пр. Октября, 141, Уфа 450075, Россия  
Тел: (3472) 313527; Факс: (3472)312750; E-mail: ink@anrb.ru

The mechanism of olefin cyclometallation by triethylaluminium in the presence of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  has been established by means of dynamic NMR spectroscopy and semiempirical quantum chemistry methods.

Открытая в 1989 г. [1] реакция каталитического циклометаллирования олефинов и ацетиленов с участием комплексов Zr- и Ti- позволяет получать трех-, пяти- и макроциклические металлоорганические соединения заданного строения на основе соединений непереходных металлов (Mg, Zn, Al, Ga и In).

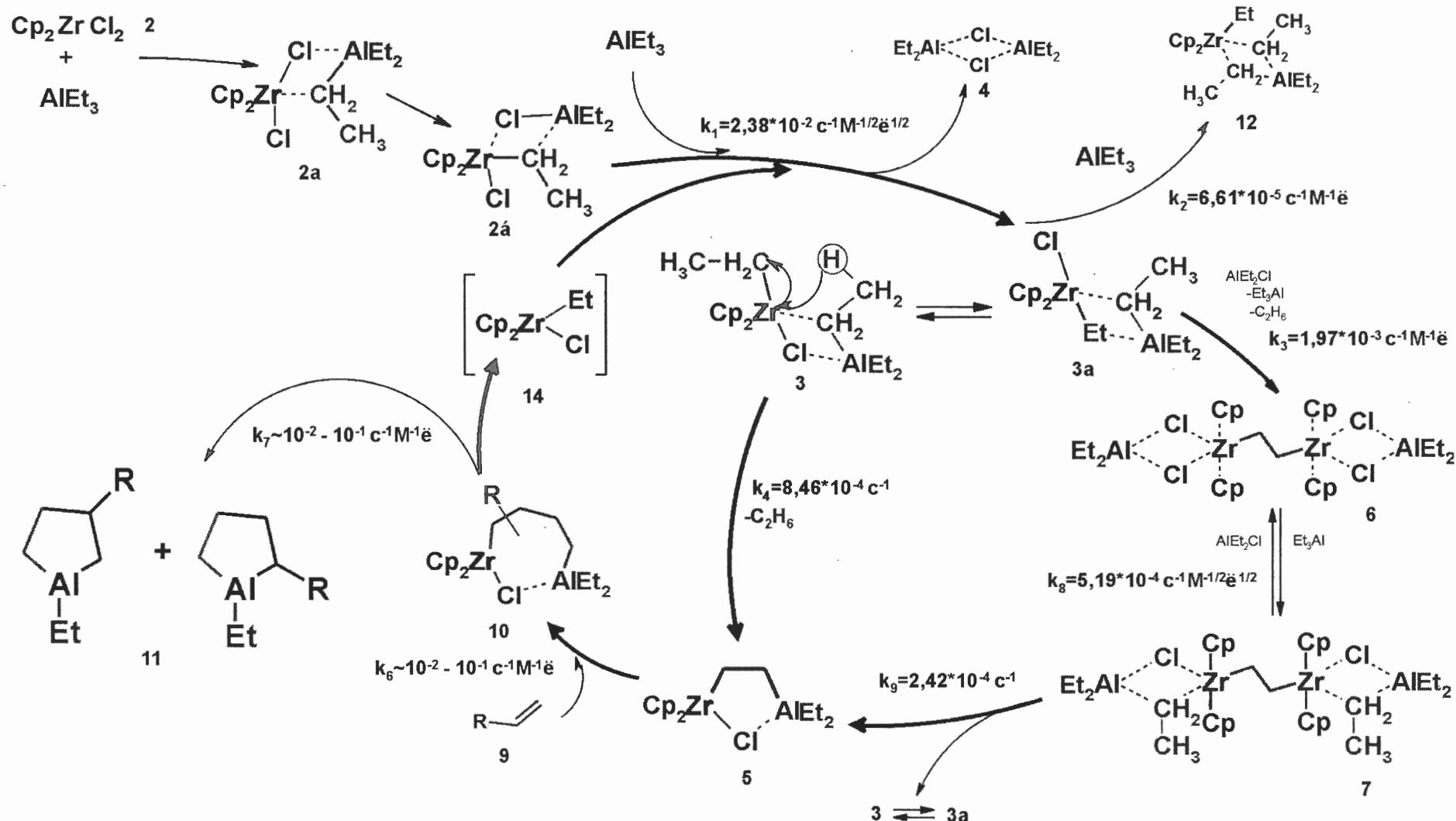
Методами динамической ЯМР-спектроскопии [2] и квантово-химических расчетов [3] нами изучен механизм циклометаллирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{AlEt}_3$  под действием комплексов Zr с получением в одну стадию пятичленных алюминийорганических соединений (АОС) – алюмациклогептана. Установлено, что ключевыми интермедиатами в данной реакции являются пяти- и семичленные биметаллические Al-Zr-комpleksы (схема 1), участвующие в формировании циклических АОС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант №00-15-97312).

**Литература**

- [1] У.М. Джемилев и др. // Изв.АН. Сер.Хим., 1989, №2, с.207.
- [2] Л.М. Халилов и др. // Изв.АН. Сер.Хим., 2000, № 12, с.2086.
- [3] С.В. Русаков и др. // Изв.АН. Сер.Хим., 2001,.№12.

Схема 1. механизм циклометаллирования олефинов триэтилалюминием в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$



**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МОНИТОРИНГ ЛАНТАНИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ**

**LUMINESCENT MONITORING OF LANTHANIDE CATALYSTS OF DIENE  
POLYMERIZATION**

**Булгаков Р.Г., Кулешов С.П., Зузлов А.Н., Вафин Р.Р.,  
Русаков С.В. и Мулагалиев И.Р.\***

**Bulgakov R.G., Kuleshov S.P., Zuzlov A.N., Vafin R.R.,  
Rusakov S.V. and Mulagaliev I.R.\***

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН

Пр. Октября, 141, Уфа 450075, Россия

\*Институт органической химии УНЦ РАН

Пр. Октября, 71, Уфа 450054, Россия

Fax: (3472) 312750; E-mail: ink@anrb.ru

The new luminescent approach to study the mechanism of the synthesis of lanthanide catalysts and the mechanism of catalytic diene polymerization are discussed.

На примере катализаторов  $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi$  -  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  и  $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi$  -  $(i\text{-Bu}_2\text{Al})_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Tb, Ce}$ ;  $\text{TB}\Phi = (\text{BuO})_3\text{PO}$ ) показано, что измерение люминесцентных характеристик лантанидов ( $\text{LX-Ln}$ ) позволяет проследить за всеми изменениями координационного окружения иона  $\text{Ln}^{3+}$  и получить ценные сведения о механизме образования и действия катализаторов. В качестве  $\text{LX-Ln}$  измерялись спектры хеми-, фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ, время жизни  $\text{Ln}^{3+*}(\tau)$ . Найдено, что  $\text{LX-Ln}$  зависят от природы алюминийорганических соединений (AOC) и отношения  $\text{Ln/AOC}$ .

При добавлении AOC к раствору  $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi$  в толуоле наблюдаются сложные изменения  $\text{LX-Ln}$ . В области малых отношений  $\text{AOC/Ln}$  интенсивность ФЛ лантанида растет без изменения положения максимумов в спектрах ФЛ ( $\lambda_{\text{мак}} = 350$  нм для Ce и  $\lambda_{\text{мак}} = 490, 545$  нм для Tb). Величина  $\tau$  при этом не меняется и остается равной величине  $\tau$  комплекса  $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi$  (2800 мкс для  $\text{Tb}^{3+*}$ ). При этом абсолютные значения интервалов отношений  $\text{AOC/Ln}$  зависят от природы AOC. Так, для  $(i\text{-Bu}_2\text{Al})_2\text{O}$  он шире (0-6)/1, чем для  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  (0-3)/1. Указанные изменения  $\text{LX-Ln}$  связаны с образованием комплексов вида  $[\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi]^n\text{S}(\text{AOC})_m$  (где S-толуол). При этом вытеснение TBФ из координационной сферы  $\text{Ln}^{3+}$  не происходит. Образование комплексов подтверждается спектрами ЯМР  $^{13}\text{C}$ , в которых появляются два типа сигналов  $\text{CH}_2\text{O}$  групп лиганда TBФ. Комплекс  $[\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi]^n\text{S}(\text{AOC})_m$ , образующийся в основном энергетическом состоянии, при фотовозбуждении распадается, а наблюдаемая ФЛ вызвана излучением исходной формы лантанида, т.е  $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi]^n\text{S}$ .

## ОР-II-20

При увеличении отношения АОС/Ln (3-4/1 для  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  и 3-8/1 для  $(i\text{-Bu}_2\text{Al})_2\text{O}$ ) наблюдается падение интенсивности ФЛ и величины  $\tau$  иона  $\text{Ln}^{3+*}$ . При этом для более экранированной f-f люминесценции  $\text{Tb}^{3+*}$  положение максимума в спектре ФЛ сохраняется. Для более чувствительной f-d люминесценции  $\text{Ce}^{3+*}$ , напротив, имеет место батохромный сдвиг максимума спектра ФЛ от 350 до 380 нм. Этот сдвиг отражает процесс вытеснения одной молекулы ТБФ из координационной сферы Ln с образованием комплекса  $[\text{LnCl}_3\cdot 2\text{TBF}] \cdot n\text{S(AOC)}_m$ . Вытесненная молекула ТБФ связывается в комплекс с АОС, что находит свое отражение в изменении сигналов ТБФ и АОС в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Из наклона штерн-фольмеровской зависимости эффективности тушения  $\text{Ln}^{3+*}$  получены константы скорости образования комплексов  $[\text{LnCl}_3\cdot 2\text{TBF}] \cdot n\text{S(AOC)}_m$  ( $k_1 = 4.1 \cdot 10^3 \text{ л\cdot моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$  для  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  и  $k_2 = 1.1 \cdot 10^3 \text{ л\cdot моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$  для  $(i\text{-Bu}_2\text{Al})_2\text{O}$  ).

При более высоких отношениях АОС/Ln ( $> 4/1$  для  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  и  $> 8/1$  для  $(i\text{-Bu}_2\text{Al})_2\text{O}$ ) в растворе выпадают осадки, обладающие каталитической активностью в полимеризации диенов. При этом происходит дальнейший спад интенсивности ФЛ, причем, положение максимумов в спектрах ФЛ меняется. Для слабо флуоресцирующего осадка в случае церия  $\lambda_{\text{мак.}} = 420 \text{ нм}$ , а - тербия  $\lambda_{\text{мак.}} = 470 \text{ и } 525 \text{ нм}$ ; 300 К). Такой сильный сдвиг положений максимумов ФЛ тербия носит аномальный (для f-f ФЛ) характер и связан с сильным влиянием алкильного фрагмента катализатора на электронную структуру излучающего иона  $\text{Ln}^{3+*}$ . Сведения о ФЛ таких каталитически активных осадков в литературе отсутствуют. Осадки содержат, по крайней мере, две люминесцирующие формы лантанидов. Так, при 77 К спектр ФЛ осадка в случае тербия представлен двумя типами полос: 470, 525 нм и 490, 545, 585 нм. Последние три полосы традиционны для ФЛ соединений Tb. Добавление диена (пипирелен, бутадиен, изопрен) тушит ФЛ при 490, 545, 570 нм и, наоборот, усиливает интенсивность полос при 470, 525 нм. Введение  $\text{O}_2$  ведет к исчезновению полос 470, 525 нм в результате окисления связи Ln-алкил и усилению полос 490, 545, 570 нм за счет образования связи Ln-аллокси. ФЛ осадка при 470, 525 нм отнесена к излучению, иона  $\text{Ln}^{3+*}$ , входящего в состав каталитически активного центра полимеризации. При действии  $\text{O}_2$  на эти катализаторы возникает хемилюминесценция (ХЛ). Корреляция яркости этой ХЛ и выхода полипиперилена показывает, что активным звеном каталитически активного центра полимеризации является именно связь Ln-алкил.

**ETHYLENE POLYMERIZATION CATALYSIS USING BIS-IMINE AND  
BIS(IMINO)PYRIDINE DERIVATIVES**

**КАТАЛИЗ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА ПРОИЗВОДНЫМИ БИС-ИМИНОВ  
И БИС(ИМИНО)ПИРИДИНОВ**

**Ivanchev S.S.**

**Иванчев С.С.**

St-Petersburg Department of the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, St-Petersburg, Russia  
E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu

Upon the analysis of the research publications and patents on postmetallocene catalysts based on various substituted bis-imino- and bis(imino)pyridine halide complexes of Fe, Co, Ni, Pd a considerable drop in their activity is noticed under homogeneous conditions at temperatures above 60°C.

In order to find systems retaining activity at commercial process temperatures (60–80°C) kinetic features of ethylene polymerization and possibility for its copolymerization with 1-octene and 4-methyl-1-pentene are studied using four novel methylalumoxane activated 2,6-bis(imino)pyridine iron complexes with bulky substituents in the ortho-position of aryl ring ( $R^2$  – cyclopentyl;  $R^3$  – H, Me, cyclopentyl;  $R^4$  – H, Me). The activity of the obtained complexes is determined at 50–80°C and pressure 0.1–0.55 MPa. Thermal properties of the synthesized polyethylene (PE) samples are studied by DSC to estimate their molecular characteristics. A high thermal stability of the catalytic complex bearing two cyclopentyl substituents in the ortho-position of the aryl ring is shown. The prepared polymer samples are featured with high densities (965–972 kg/m<sup>3</sup>) indicating the absence of branches in the macromolecules. The developed catalysts turned out to be inactive towards ethylene copolymerization with 1-octene and 4-methyl-1-pentene.

The kinetic features of ethylene polymerization using four MAO-activated novel (-diimine complexes of  $NiBr_2$  (1,2-bis(2-cyclopentylphenylimino)-acenaphthene-nickel-dibromide) with bulky cyclic substituents in the ortho-position of the aryl ring are studied. The activity of the prepared complexes is determined in the temperature range 4–70°C and pressure 0.3 MPa, the structures and thermal properties of the obtained PE samples are also characterized. The polymerization rate grows with the temperature up to the maximum which value depends on the substituents and polymerization temperature. A possibility to control the short chain branching density and number as well as the resulting PE molecular weight is shown.

The mechanism of macromolecule formation in the course of polymerization is considered.

**A DFT QUANTUM CHEMICAL STUDY OF ION PAIRS FORMATION FOR THE  
CATALYST Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>/MAO IN OLEFIN POLYMERIZATION**

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ИОННЫХ  
ПАР ДЛЯ Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>/МАО КАТАЛИЗАТОРА В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ОЛЕФИНОВ**

**Zakharov I.I. and Zakharov V.A.**

**Захаров И.И. и Захаров В.А.**

Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk 630090, Russia  
E-mail: ivan@catalysis.nsk.su

Recently [1] we offered a molecular model MAO, which most close corresponds to known experimental data (“true”-MAO is characterized by a ratio Al:Me:O=1:1.5:0.75). The formation of “ true ”-MAO can be presented as an association between trimethylaluminium and “classic”-MAO of the cage-structure (AlOMe)<sub>n</sub>. “Classic” MAO and “true” MAO contain the reactive centers of different types. In “classic” MAO the reactive centers are represented by highly reactive bonds Al-O in the inner layer. The reactive centers in “true” MAO are the tri-coordinated aluminum atoms in groups O-AlMe<sub>2</sub> [1].

We have studied the process of ion pairs formation in the system Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>/MAO (the DFT/6-31G\*\* calculations). It is shown that an interaction of Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> with “true” MAO of the composition (Al<sub>8</sub>Me<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) proceeds with tri-coordinated aluminium atom in the active site (O-AlMe<sub>2</sub>) and yields the strongly polarized molecular complex or the  $\mu$ -Me bridged contact ion pair: [Cp<sub>2</sub>(Me)Zr( $\mu$ Me)Al≡MAO] with the distances r(Zr- $\mu$ Me)=2.38 Å and r(Al- $\mu$ Me)=2.28 Å. The following interaction of  $\mu$ -Me contact ion pair with trimethylaluminium (TMA) results in a formation of the TMA-separated ion pair [Cp<sub>2</sub>Zr( $\mu$ Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>---[MeMAO]<sup>-</sup> with r[Zr-(MeMAO)] equal to 4.58 Å (Fig. 1a). The calculated composition and structure of the TMA-separated ion pair (**a**) is consistent well with the <sup>13</sup>C-NMR data for the species detected in Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>/MAO system [2] and may be considered as a precursor of active centers for olefin polymerization.

An interaction of the TMA-separated ion pair (**a**) with ethylene results in a substitution of AlMe<sub>3</sub> by C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in a cationic part of the ion pair (**a**) and the following ethylene insertion into the Zr-Me bond. This reaction leads to formation of ion pair of the composition [Cp<sub>2</sub>ZrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>--[Me-MAO]<sup>-</sup> named as the propyl-separated ion pair (Fig. 1b). Ion pair (**b**) exhibits distance r[Zr-(MeMAO)]=3.88 Å and strong C<sub>γ</sub>-agostic interaction of propyl group with the Zr atom. We suppose this propyl-separated ion pair (**b**) to be an active center for olefin polymerization.

**Acknowledgments** This work was supported by a grant INTAS 00-00841.

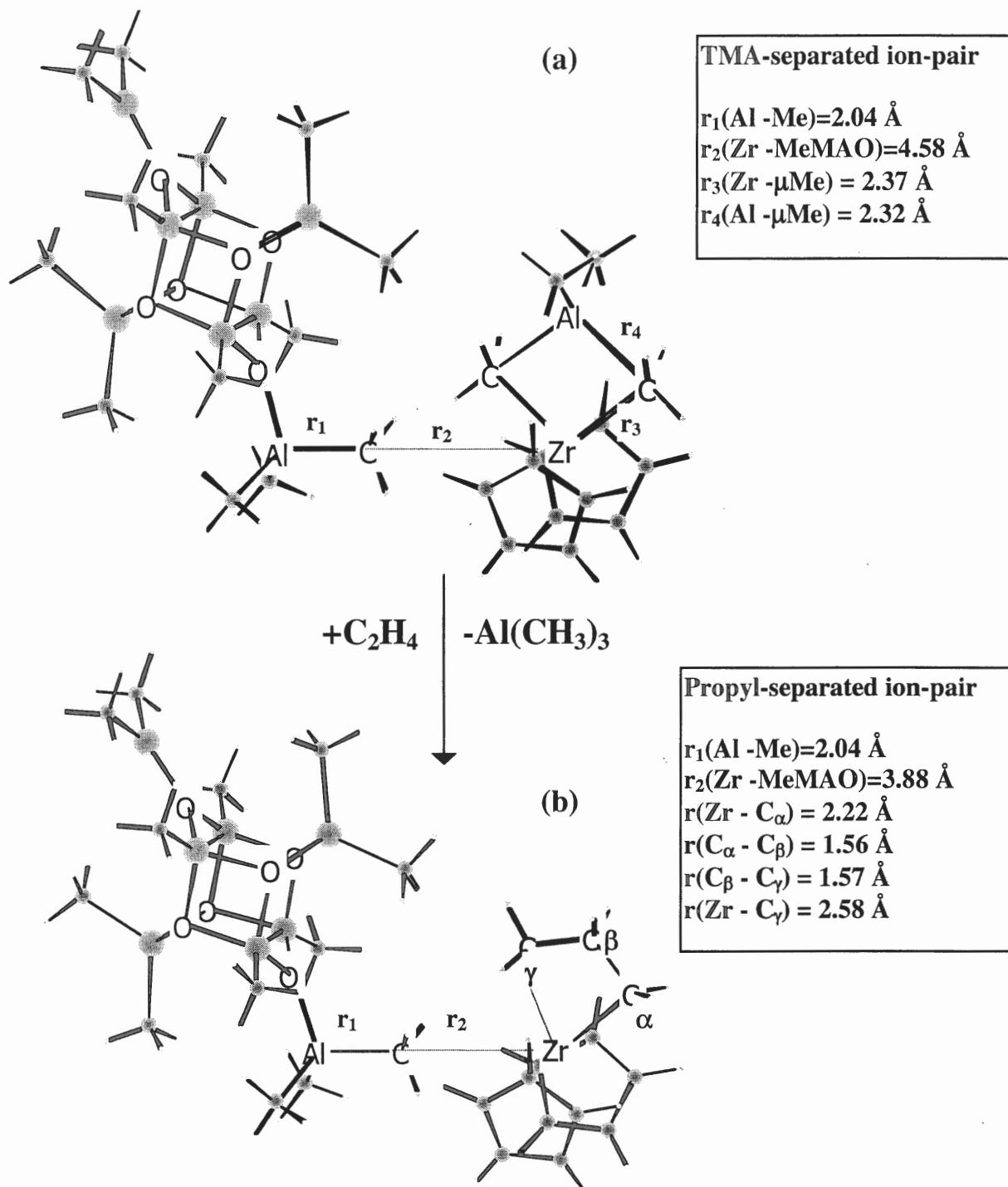


Fig. 1. Calculated at the DFT/6-31G level the structure ( $C_s$ -symmetry) of the propyl-separated ion pair (b) as a result of the reaction between the TMA-separated ion pair (a) and ethylene in catalytic system  $Cp_2ZrMe_2 + \text{"true"} MAO (Al}_8\text{Me}_{12}\text{O}_6)$ .

[1] I.I. Zakharov, V.A. Zakharov, Macromol. Theory Simul., 2001, 10, 108.

[2] D.E. Babushkin, N.V. Semikolenova, V.A. Zakharov, E.P. Talsi, Macromol. Chem. Phys., 2000, 201, 558.

ОСОБЕННОСТИ ИЗОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ПРОПИЛЕНА В МАССЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ *анса*-  
МЕТАЛЛОЦЕНОВ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩИХ СОБОЙ СМЕСЬ *rac*-  
И *мезо*- ИЗОМЕРОВ

THE PARTICULARITIES OF ISOSPECIFIC POLYPROPYLENE SYNTHESIS IN  
BULK WITH *ansa*-METALLOCENES TO BE A MIXTURE OF *rac*- AND *meso*-  
ISOMERS

Недорезова П.М., Савинов Д.В., Векслер Э.Н., Аладышев А.М., Цветкова В.И. и  
Леменовский Д.А.\*

Nedorezova P.M., Savinov D.V., Veksler E.N., Aladyshev A.M., Tsvetkova V.I. and  
Lemenovskii D.A.\*

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва 117977, Россия  
Fax (095) 137 82 84; E-mail: pned@chph.ras.ru

\*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова  
Химический факультет, Ленинские горы, Москва 119991, Россия

The particularities of propylene polymerization with *rac*- and *meso*- type *ansa*-bisindenylzirconocenes catalysts differing by nature of substituents in bridge and ligands are discussed. The influence of the route of catalytic system generation and PP synthesis conditions in liquid propylene on catalyst activity during polymerization, microstructure and molecular-weight characteristics of the polymers produced was studied.

Открытие гомогенных катализаторов для стереоспецифической полимеризации  $\alpha$ -олефинов на основе стерически затрудненных анса-металлоценов (МЦ) и полиметилалюмоксана (МАО) является одним из самых значительных событий в области металлокомплексного катализа [1,2]. Активность МЦ, а также свойства синтезированных полимеров зависят, в первую очередь, от строения катализатора и, в отличие от гетерогенных Ti/Mg катализаторов, они более чувствительны к условиям полимеризации.

В настоящей работе исследована полимеризация пропилена в присутствии ряда бисиндиэтильных производных циркония, отличающихся заместителями в мостике и лигандах, представляющих собой смесь *rac*- и *мезо*- изомеров, активированных МАО, и использованных в процессе без выделения чистой *rac* формы. Для сравнения также использованы МЦ, представляющие собой чистые *rac* формы.

Подробно проведено исследование влияния различных путей формирования каталитических систем на основе  $rac$ - $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$  на активность и свойства полипропилена (ПП), полученного при полимеризации в массе. Показано, что система, полученная путем предварительного растворения МЦ в толуольном растворе МАО, в 3 раза более активна, чем система, приготовленная путем предварительного растворения МЦ в толуоле. Условия формирования каталитической системы влияют не только на активность, но и на величину ММ полимера.

Исследована полимеризация пропилена с использованием ряда бисинденил цирконоценов, представляющих собой смесь *рац*- и *мезо*- форм в соотношении 1:1, отличающихся природой заместителей в кремниевом мостике. Показано, что использование МЦ с объемным заместителем в мостице приводит к некоторому уменьшению активности каталитической системы. Полимеры, полученные на смеси *рац* и *мезо* изомеров, обладают достаточно высокими факторами стереорегулярности (например индекс макротактичности составляет около 80%), что указывает на очень низкий вклад *мезо* изомера в процесс полимеризации пропилена.

Активность системы на основе *мезо*- изомера в 50 раз ниже, чем при использовании соответствующего *рац*- изомера, при этом образуется атактический ПП с очень низкой ММ.

Известно, что введение алкильных заместителей в положение 2 и арильных в положение 4 инденильного лиганда, приводит к резкому увеличению активности системы и ММ полимера [3, 4]. С использованием *анса*-цирконоцена  $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Et-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (*рац*: *мезо*=1:2), исследовано влияние соотношения Al/Zr на стадии преактивации и концентрации циркония в реакторе на активность и свойства ПП. Показано, что увеличение соотношения Al/Zr на стадии преактивации приводит к значительному увеличению активности и индекса изотактичности ПП. Сделан вывод об изменении числа изоспецифических активных центров, приводящих к увеличению активности и параметров регулярности синтезируемого ПП.

При использовании МЦ с замещенными бисинденильными лигандами, получен высокомолекулярный изотактический ПП с ММ около 700000 г/моль и Тпл 161–165°C. Активность системы на основе  $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Et-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (*рац*:*мезо*=1:2), сформированной в оптимальных условиях, достигает 900 кг/ммоль Zr час и мало отличается от активности системы на основе *рац*- $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ .

Таким образом, используя МЦ, представляющие собой смесь *рац* и *мезо* форм, для которых исключена стадия выделения чистого *рац*-изомера, можно с очень высокими скоростями и регулярностью получить изотактический ПП.

## Литература

- [1] Brintzinger H.H., Fisher D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R. // Angew.Chem. Int.Ed. Engl., 1995, V.34. P 1143.
- [2] Kaminsky W.// Macromol. Chem.Phys. 1996. V. 197. P. 3907.
- [3] Spaleck W., Kuber F., Winter A., Rohrmann J., Bochmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F.// Organometallics. 1994. V. 13. P. 954.
- [4] Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Клямкина А.Н., Оптов В.А., Леменовский Д.А.//Высокомолекулярные соединения, Серия А, 43, 605, 2001

## ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Novokshonova L.A.\*, Kovaleva N.Yu., Meshkova I.N., Ushakova T.M., Krasheninnikov V.G.,  
Ladygina T.A., Leipunskii I.O.\*, Zhigach A.N \* and M.L. Kuskov\*

Новокшонова Л.А.\*, Ковалева Н.Ю., Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г.,  
Ладыгина Т.А., Лейпунский И.О.\*, Жигач А.Н.\* и Кусков М.Л.\*

Semenov Institute of Chemical Physics RAS

Kosygin St.,4, Moscow 119991, Russia

Fax:(7- 095) 137 82 84; E-mail: Inov@center.chph.ras.ru

\*Institute of Energy Problems of Chemical Physics, RAS,

Leninskii Prospekt, 38, Moscow 119991, Russia

The supported metallocene catalysts on zeolite and montmorillonite were prepared through synthesis of MAO by a reaction of mobil internal water of these supports with AlMe<sub>3</sub> (ZSM5-H<sub>2</sub>O/AlMe<sub>3</sub> and MM-H<sub>2</sub>O/AlMe<sub>3</sub>) followed by addition of zirconocene Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> or Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. Such supported catalysts are active in the olefin polymerization without addition of external MAO or another Al-alkyl. The structure of MAO in MM-H<sub>2</sub>O/AlMe<sub>3</sub> and in SiO<sub>2</sub>/MAO (MAO supported on dehydrated SiO<sub>2</sub>) was compared with the commercial MAO by TPD-MS method.

The usual way of metallocene catalyst heterogenization is the treatment of dehydrated support by methylaluminoxane (MAO) followed by addition of metallocene. However those systems are inactive in olefin polymerization and addition of external MAO or other aluminumalkyl into reaction zone is needed to activate a catalyst.

We have developed the method of the preparation of supported metalloorganic catalysts on the surface of inorganic hydrated supports through the synthesis of alkylaluminoxanes by a reaction of partial hydrolysis of aluminumalkyl with the internal mobil water of support followed by addition of transition metal compound [1]. By this method, MAO was synthesized on the surface of zeolite (ZSM5-H<sub>2</sub>O/AlMe<sub>3</sub>) and montmorillonite (MM-H<sub>2</sub>O/AlMe<sub>3</sub>) using the reaction of the internal water of these supports with AlMe<sub>3</sub>. The catalysts, obtained by the treatment of ZSM5-H<sub>2</sub>O/AlMe<sub>3</sub> and MM-H<sub>2</sub>O/AlMe<sub>3</sub> with Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> or Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, show high activity in the ethylene and propylene polymerization as well as in the copolymerization of ethylene with octene-1 and hexene-1 without addition of external MAO or other Al-alkyl [2,3].

To clear out why the commercial MAO supported on dehydrated SiO<sub>2</sub> from toluene solution (SiO<sub>2</sub>/MAO) does not activate the metallocene catalysts whereas MAO synthesized directly on a support (MM-H<sub>2</sub>O/AlMe<sub>3</sub>) is an active cocatalyst for metallocenes, both of them as well as the commercial MAO in solid state were investigated by TPD-MS method [4]. The method consists in mass spectrometric analysis of the products of temperature programmed

desorption from the sample surface at linear heating of sample in vacuum from room temperature to 500°C [5].

The composition of desorbed products arising upon thermal destruction of aluminumorganic component is largely identical in all three cases. According to the mass-spectra, a number of the fragments of oligomer MAO molecule such as Al(Me)<sub>2</sub>, OAl(Me), OAlMe<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>AlMe, Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, OAl<sub>3</sub>O<sub>3</sub> is present in thermodestruction products. These fragments correspond to the MAO structure suggested in literature. Mass-spectra registered also show an intensive methane generation associated with CH<sub>3</sub> group detachment.

The TPD spectra obtained allow to conclude that MAO synthesized on a support by a reaction of internal water with AlMe<sub>3</sub> is similar to a large extent to commercial MAO. At the same time both of them somewhat differ from SiO<sub>2</sub>/MAO. So for SiO<sub>2</sub>/MAO, on TPD curve for mass 16 associated with the CH<sub>3</sub>-group detachment there is no maximum in the region of about 100°C, whereas in the cases of solid commercial MAO and MM-H<sub>2</sub>O/AlMe<sub>3</sub> this maximum presents along with high temperature ones. On the TPD curves for mass of 70, associated with the evolution of Al-O-Al fragments from MAO molecule, the maximum in the region of 300-350°C is observed for all tested samples, but in the case of SiO<sub>2</sub>/MAO there is also an intensive peak at lower temperature of 160°C. The similar distinctions are observed also on the TPD curves for other fragments arising by the thermal destruction of MAO molecule in the investigated samples.

The obtained data show that, contrary to MAO in MM-H<sub>2</sub>O/AlMe<sub>3</sub>, when fixing MAO on the dehydrated support surface by an interaction with OH- groups (SiO<sub>2</sub>/MAO) a loss of a part of methyl groups (evidently the most reactive) takes place. Besides the easier processes of destruction of MAO molecule in SiO<sub>2</sub>/MAO testifies that the three-dimensional MAO structure becomes in this case more strained.

#### References

- [1] N.S.Enikolopov, F.S.D'yachkovskii, I.N.Meshkova,T.M.Ushakova USSR Inventor's Certificate 106193 (1982), Byul. Isobr. 11, 199 (1985).
- [2] I.N.Meshkova, T.M.Ushakova, T.A.Ladygina, N.Yu.Kovaleva, L.A.Novokshonova, Polym.Bul. 44, 461, (2000).
- [3] I.N.Meshkova, T.A.Ladygina, T.M.Ushakova, L.A.Novokshonova, Vysokomolec. Soed. in press.
- [4] L.A.Novokshonova, I.N.Meshkova, N.Yu.Kovaleva, T.M.Ushakova, P.N. Brevnov, V.G.Krasheninnikov, T.A.Ladygina, I.O. Leipunskii, A.N Zhigach, M.L. Kuskov, In book "Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis", Tokyo, 2001.
- [5] L.A.Novokshonova, N.Yu.Kovaleva,Yu.A.Gavrilov, V.G.Krasheninnikov, I.O. Leipunskii, A.N Zhigach, M.N.Larichev, M.V.Chebunin, Polym.Bul., 39, 59, (1997).

## ОР-II-25

### КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОДНОВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ – АКТИВНЫЕ ЧАСТИЦЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

### THE CATIONIC MONOVALENT NICKEL COMPLEXES ARE AN ACTIVE PARTICLES FOR LOW MOLECULAR WEIGHT OLEFINE OLIGOMERIZATION

Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Матвеев Д.А., Зелинский С.Н., Ткач В.С. и Шмидт Ф.К.  
Saraev V.V., Kraikivskii P.B., Matveev D.A., Zelinskii S.N., Tkach V.S. and Shmidt F.K.

Химический факультет, Иркутский государственный университет  
ул. К. Маркса, 1, Иркутск 664003, Россия  
Fax: (+7-3952) 46 19 35; E-mail: saraev@chem.isu.ru

The reactions of the individual cationic complex  $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ni}]\text{BF}_4$  with unsaturated hydrocarbons (ethene, propene, and styrene) were studied using EPR, UV, and NMR spectroscopy. It was found that stable dimeric carbocationic  $\sigma$ -alkyl Ni(I) complexes are intermediates in the reactions of unsaturated hydrocarbons with cationic Ni(I) complexes. A mononuclear Ni(I) complex  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  with a Ni-C  $\sigma$ -bond was synthesized *in situ* and characterized using EPR. An organonickel(I) complex with  $\pi$ - and  $\sigma$ -bonded carbon atoms was identified using EPR method. The transformations of unsaturated hydrocarbons on cationic Ni(I) complexes were explained in terms of an experimentally justified ionic coordination mechanism.

Кatalитические системы на основе фосфиновых комплексов Ni(0) в сочетании с кислотами Льюиса проявляют высокую активность в реакции низкомолекулярной олигомеризации ненасыщенных углеводородов. В процессе формирования катализатора происходит количественное окисление Ni(0) до одновалентного состояния, элиминирование ацидолигандов и фосфиновых лигандов из координационной сферы Ni(I) с образованием координационно-ненасыщенных катионных комплексов Ni(I) [1-3].

В данной работе представлены результаты исследования методами ЭПР-, УФ- и ЯМР-спектроскопии взаимодействия катионного комплекса  $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ni}]\text{BF}_4$ , выделенного из катализической системы  $(\text{PPh}_3)_4\text{Ni} + \text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ , с ненасыщенными углеводородами (этилен, пропилен, стирол, бутадиен).

Показано, что при взаимодействии катионного комплекса  $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ni}]\text{BF}_4$  со стиролом или бутадиеном происходит замещение трифенилфосфинового лиганда на молекулу субстрата и перенос заряда на координированный олефин с образованием устойчивого карбкатионного  $\sigma$ -алкильного комплекса Ni(I) состава  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{HR}$ , который находится в растворе толуола в димерном состоянии. Под действием катализического яда – триэтилфосфита происходит обратный процесс:

замещение координированного олефина на триэтилfosфит с образованием моноядерного комплекса Ni(I) состава  $[(PPh_3)_2Ni(P(OEt)_3)_2]BF_4$ .

Менее активны в комплексообразовании этилен и пропилен. При использовании этих углеводородов процесс замещения трифенилфосфинового лиганда и последующее образование карбкатионных  $\sigma$ -алкильных комплексов Ni(I) происходит только при избытке кислоты Льюиса. Обнаружена пропорциональная зависимость между концентрацией карбкатионного  $\sigma$ -алкильного комплекса Ni(I) и скоростью олигомеризации этилена, которая составила 20000 моль  $C_2H_4$  / г.атом Ni·час.

В отличие от карбкатионных комплексов электронейтральные металлоганические комплексы Ni(I) состава  $((PPh_3)_2Ni-R)_2$ , где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, являются крайне неустойчивыми и быстро распадаются с восстановлением Ni(I) до нульвалентного состояния.

Синтезирован *in situ* в растворе толуола и идентифицирован методом ЭПР сравнительно устойчивый малонатный комплекс Ni(I) состава  $(PPh_3)_2Ni\text{-}CH(COOC}_2\text{H}_5)_2$ , который, вследствие участия ацильного кислорода в комплексообразовании, существует в растворе в мономерном виде. Исследовано взаимодействие малонатного комплекса Ni(I), как модели каталитически активного комплекса, с этиленом. Идентифицирован методом ЭПР промежуточный комплекс Ni(I) состава  $(PPh_3)(C_2H_4)Ni\text{-}CH(COOC}_2\text{H}_5)_2$ , содержащий одновременно  $\pi$ - и  $\sigma$ -связанные углеродные лиганды.

Предложена схема превращения ненасыщенных углеводородов на никелевых каталитических системах, в основе которой лежит координационно-ионный механизм активации субстрата: координация олефина к катионному комплексу Ni(I); перенос положительного заряда на координированный олефин и  $\pi\text{-}\sigma$ -перегруппировка с образованием кинетически устойчивой связи Ni-C; координация и внедрение олефина по связи Ni-C;  $\sigma\text{-}\pi$ -перегруппировка, обратный перенос заряда на центральный атом и элиминирование продуктов олигомеризации.

#### Литература

- [1] Saraev V.V., Kraikivskii P.B., Lazarev P.G., et al., Russian J. Coord. Chem. 1999, v. 25, N 3, p. 204-208.
- [2] Saraev V.V., Shmidt F.K., J. Mol. Catalysis. A. 2000, v.158, N 1, p. 149-154.
- [3] Saraev V.V., Kraikivskii P.B., Zelinskii S.N., et al., Russian J. Coord. Chem. 2001, v. 27, N 11, p. 757-761.

**ORGANONICKEL  $\sigma$ -COMPLEXES -KEY INTERMEDIATES  
OF CATALYTIC CYCLES**

**НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИЕ СИГМА-КОМПЛЕКСЫ - КЛЮЧЕВЫЕ  
ИНТЕРМЕДИАТЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ**

**Yakhvarov D.G., Budnikova Yu.H and. Sinyashin O.G.**

**Яхваров Д.Г., Будникова Ю.Г. и Синяшин О.Г.**

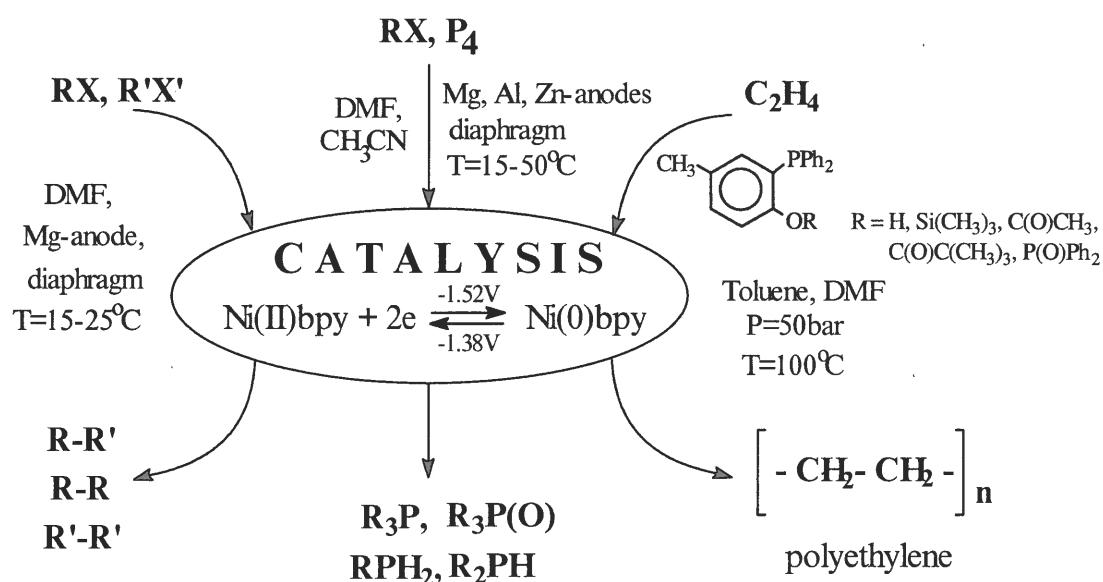
Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of RAS

Arbuzov str., 8, Kazan 420088, Russia

Fax: (8432) 752253; E-mail: yakhvar@iopc.knc.ru

The use of ortho-substituted aromatic bromides as model compounds has allowed to fix, synthesize and allocate the key intermediates of electrocatalytical processes of homo- and cross-coupling of organic halides and element phosphorus under the action of Ni(0)bpy complexes. The mechanisms of catalytic cycles of dehalogenation of halogenorganic compounds in electrocatalytical conditions by nickel-2,2'-bpy complexes are offered.

High significance of processes, catalyzed by complexes of transitional metals in low degrees of oxidation, requires development of theoretical bases, more deep understanding of mechanisms of these processes with the purpose of a conscious choice of catalysts, conditions, prediction of outcomes and possibility of process control [1]. At the present moment development of researches of our scientific group are realized in three rather independent directions, common for which is electrochemical generation "in situ" of highly reactive Ni(0)bpy complexes.



The aim of the present work is study of mechanisms of electrochemically induced catalytic processes with participation of various organic, elementoorganic and inorganic substrates under the action of nickel-2,2'-bpy complexes.

Combination of preparative electrolysis and cyclic voltammetry measurements has allowed electrochemically synthesize and allocate a series of σ-organonickel complexes - key intermediates of catalytical cycle [2]:

*MesNiBrbpy* - product of oxidative addition of RX to Ni(0)bpy complex

*Tol<sub>2</sub>NiBrbpy* - one of the basic intermediates of catalytical cycle

*Mes<sub>2</sub>Nibpy* - last intermediate on a way to the products of organic halides coupling.

The mechanism of catalytic dehalogenation process is offered, where all intermediates were extracted and described.

The obtained theoretical representations about mechanisms of catalytic cycles with participation of organic halides were spreaded to other substrates containing ordinary bonds, including white phosphorus. It is established that under the action of electrochemically generated catalysts - complexes Ni(0)bpy in the presence of organic halides it is possible to convert white phosphorus into compounds with P-C bonds – phosphines and phosphinooxides [3]. A key stage of this process is the stage of interaction of nickelorganic σ-complex ArNi(II)Xbipy, which electrochemically is generated in a reaction medium by reaction of Ni(0)bpy complex with RX, with white phosphorus.

The results of preparative syntheses have shown, that the nature of the soluble anode essentially influences the nature and yields of electrolysis products [4]. It is established, that the anodically-generated cations of metals appear as electrophilic reagents of the system, stabilizing phosphid-anions formed at the decomposition of P-P bonds in tetrahedron of white phosphorus. In these conditions the sequential opening of P-P bonds in phosphoric oligomers reduce the formation of aryl(alkyl)phosphines as the final products of transformation.

This work is carried out at financial support of the Russian Foundation for Basic Research (RFBR № 01-03-33210 and 01-15-99353), complex program of Russian Academy of Sciences "New principles and methods of creation and directed synthesis of substances with the given properties", and also INTAS 00-00018.

## References

- [1] H. Lemkuhl, *Synthesis*, (1973) 377.
- [2] Yu.H. Budnikova, J. Perichon, D.G. Yakhvarov, Yu.M. Kargin, O.G. Sinyashin, *J. Organometal. Chem.*, 630 (2001) 185.
- [3] Yu.G. Budnikova, D.G. Yakhvarov, Yu.M. Kargin, *Mend. Commun.* (1997) 2 67.
- [4] D.G. Yakhvarov, Y.H. Budnikova, D.I. Tazeev, O.G. Sinyashin, *Izv. Akad. Nauk (Russia)* (2001) *in press* (Ed.№6097).

ПРЕВРАЩЕНИЯ CO<sub>2</sub>, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ВОДОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИМИ СИСТЕМАМИ

Tsodikov M.V., Kugel V.Ya., Yandieva F.A., Kochubey D.I.\*, Kriventsov V.V.\*,  
Gehman A.E.\*\*, Moiseev I.I.\*\* and Navio J.A.\*\*\*

Цодиков М.В., Кугель В.Я., Яндиева Ф.А., Кривенцов В.В.\*, Коchубей Д.И.\*,  
Гехман А.Е.\*\*, Моисеев И.И.\*\* и Навио Х.А.\*\*\*

Topchiev Institute of Petrochemistry RAS, Leninskii prosp., B 29, Moscow 119912, Russia

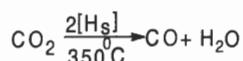
Tel: 234 32 32; E-mail: tsodikov@ips.ac.ru

\*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Ak. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

\*\*Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninskii pr., 31, Moscow 119912, Russia

\*\*\*Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla  
P.O. Box 1115, 41080-Sevilla, and Dpto. De Quimica Inorganica, Facultad de Quimica,  
Universidad de Sevilla, Spain

Carbon dioxide conversion into CO and methane at 20°C and 15 atm over hydride formed from intermetallic compound [TiFe<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,03</sub>Mo<sub>0,02</sub>]H<sub>x</sub> (HFIC) is low. Conversion of CO<sub>2</sub> reaches 50-60% at more hard conditions (T=350 – 430°C and P= 10-60 atm) of the reduction.



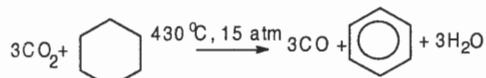
where H<sub>s</sub> – surface hydrogen bonded with the structure of intermetallic compound.

The industrial Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Mg<sub>0,59</sub>Al<sub>0,39</sub>Zr<sub>0,02</sub> and Cu impregnated on the intermetallic surface were used as co-catalysts combined with HFIC in the catalytic compositions.

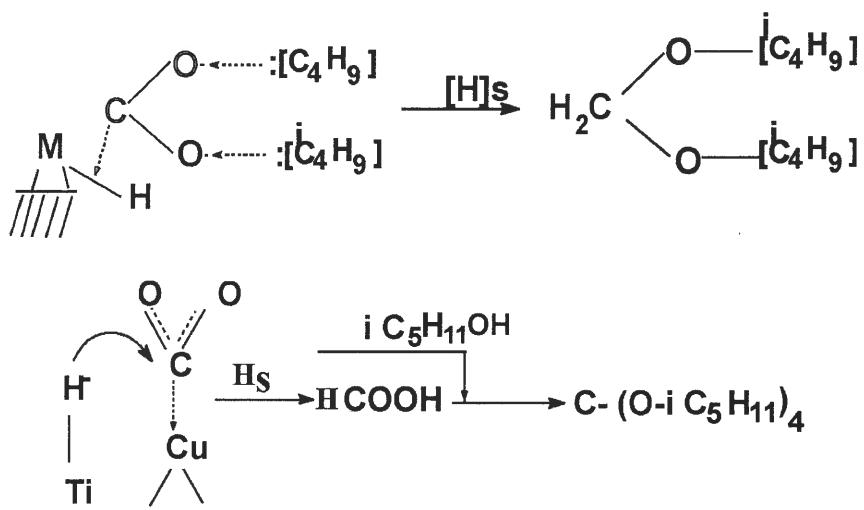
The way of hydrogen loading as well as the kind of the co-catalysts used influences the reduction rate and selectivity of CO<sub>2</sub> hydrogenation.

At the CO<sub>2</sub> hydrogenation by structural hydrogen, 90-99% of CO; 0,5-8% of hydrocarbon C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> and up to 1% of formaldehyde are formed in the gas products.

The CO<sub>2</sub> reduction conjugated with cyclohexane dehydrogenation in the presence of catalytic composition consist of HFIC combined with 0,1 wt.p. of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lead to 20% carbon dioxide and 50% cyclohexane conversions.



CO<sub>2</sub> conversion combined with iC<sub>3</sub> – iC<sub>5</sub> alcohols used as co-reagents lead to oxygen-content organic compounds formation. Some of them are depicted on the schemes:



On the base of the study of HFIC structure with the use of X-Ray, EXAFS and XANES methods it is assumed that surface hydrogen atoms strongly bounded with titanium and having partially negative charge are active centers of  $\text{CO}_2$  activation.

Acknowledgements: The authors acknowledge NATO-Grant (Project ENVIR.LG 971292).

THE MECHANISM OF SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE  
ALCOHOLS ON HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS PALLADIUM-  
CONTAINING CATALYSTS

МЕХАНИЗМ ПРОТЕКАНИЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ  
АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ  
ПАЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Sulman E., Matveeva V., Sulman M., Semagina N., Bronstein L.\*\* and Valetsky P.\*

Сульман Э., Матвеева В., Сульман М., Семагина Н., Бронштейн Л.\*\* и Валецкий П.\*

Department of Biotechnology and Chemistry, Tver Technical University,

A. Nikitin str., 22, Tver 170026, Russia

Tel./Fax: 7(0822) 449317; E-mail: sulman@online.tver.ru.

\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS

Vavilov str., 28, Moscow 117813, Russia

\*\*Chemistry Department, Indiana University, Bloomington, IN 47405, USA

The mechanisms of the selective hydrogenation of acetylene alcohols on homogeneous and heterogeneous Pd-containing catalysts have been suggested. Pd nanoparticles in amphiphilic block copolymers (polystyrene-poly-4-vinylpyridine, polyethylene oxide-poly-4-vinylpyridine) micelles nuclei have been studied as homogeneous catalysts. Heterogeneous catalysts are Pd nanoparticles stabilized in hyper-cross-linked polystyrene pores as well as in amphiphilic block copolymers micelles nuclei supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pd-containing metal-polymer systems have been studied in selective hydrogenation of acetylene alcohol triple-bond (C<sub>5</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>20</sub>) using methods of H-NMA- (in situ), FTIR-, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM). The kinetics has been investigated and mathematical models of acetylene alcohols hydrogenation for all the catalysts have been designed.

In the preceding investigations [1, 2] the mechanisms of the selective hydrogenation of acetylene alcohols of compound structure on heterogeneous catalysts – Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5% Pd) modified by zinc, pyridine, alkali; Pd-containing phtalocyanine complexes immobilized in polystyrene polybutadiene matrix have been studied. The kinetic investigations and physico-chemical analysis of catalytic systems and substrates have revealed that interaction between the catalyst active component, solvent, support, modifier and substrate takes place. The selective hydrogenation was proved to run through a multi-ligand reaction complex. The substrate activation occurs though electron density transfer from the catalyst active component.

Theoretical and experimental data accumulated allowed us to design nanostructured metal polymer catalysts and to study the mechanism of selective hydrogenation of acetylene alcohols triple-bond on these catalysts. Palladium mono-(Pd) and bimetallic (Pd-Au, Pd-Pt, Pd-Zn) nanoparticles in amphiphilic block copolymers (polystyrene-poly-4-vinylpyridine, polyethylene oxide-poly-4-vinylpyridine) micelles nuclei have been studied as homogeneous catalysts. Heterogeneous catalysts are Pd nanoparticles stabilized in hyper-cross-linked

polystyrene pores as well as in amphiphilic block copolymers micelles nuclei supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Pd-containing metal-polymer systems and substrates have been investigated in selective hydrogenation of acetylene alcohol triple-bond (C5, C10, C20) using methods of H-NMA- (*in situ*), FTIR-, X-ray photoelectron spectroscopy, TEM. H-NMA spectra data (*in situ*) show that dehydride complexes “the catalyst molecule – hydrogen” do not form, i.e., hydrogen oxidizing addition does not take place and so called “non-classical dehydrides” - dehydride complexes are formed. So, acetylene alcohol hydrogenation reaction study using NMA-spectroscopy has shown “unsaturated” way of hydrogen activation and pair transfer of its atoms to “substrate – catalyst” complex, resulting in *cis*-addition of hydrogenating agent. TEM data have revealed the presence of stabilized nanoparticles of 1-2 nm size (Fig. 1) in catalytic systems. According to FTIR on CO adsorption and XP-spectroscopy it was determined that “shell-core” structure is characteristic of Pd-Au colloids while Pd-Pt and Pd-Zn form “claster in claster” structure. Pd-Au particles have only one type of active sites (linear CO adsorption) while on the surface of Pd, Pd-Pt and Pd-Zn particle there are at least 2 types of active sites (terminal CO adsorption) [3].

On the basis of the experimental data on the reaction kinetics study and the results of physico-chemical investigation of catalytic systems mathematical models of the hydrogenation for all the catalysts have been designed and the hypotheses concerning the mechanism of triple-bond hydrogenation on the catalysts have been suggested.

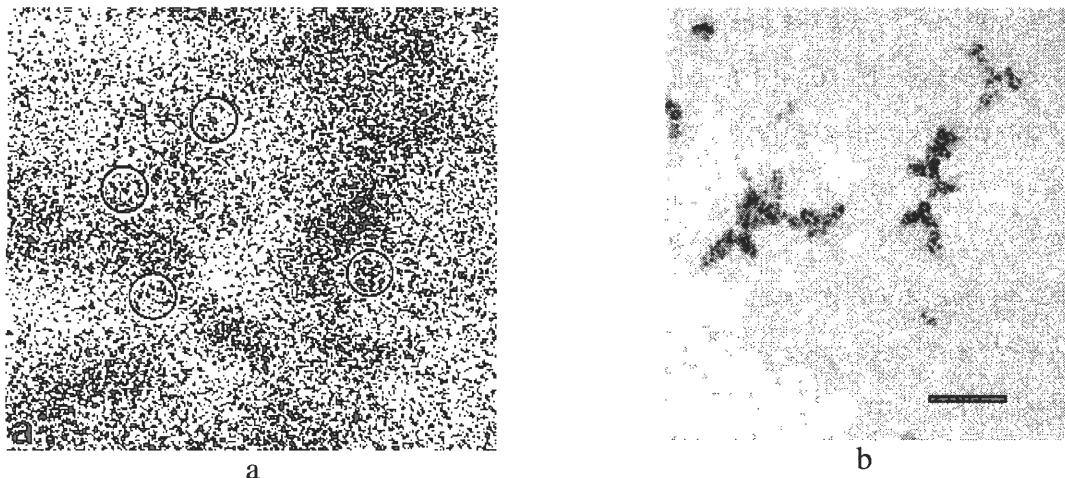


Fig. 1. TEM micrographs a) hypercrosslinked polystyrene b) micelles of poly(ethyleneoxide)-block-poly(2-vinylpyridine) with Pt nanoparticles

We sincerely thank NATO Science for Peace Programme (grant SfP - 974173) and Russian Foundation for Basic Research (grant 01-03-32937) for financial support.

#### References

- [1] E. Sulman Russ. Chem. Rev. 63 (1994) 936.
- [2] E. Sulman, Yu. Bodrova, V. Matveeva, N. Semagina, L. Cerveny, L. Kurte, L. Bronstein, O. Platonova and P. Valetsky, P. App. Catal. A, 176 (1999) 75.
- [3] Bronstein L., Chernyshov D., Volkov I., Ezernitskaya M., Valetsky P., Matveeva V., Sulman E.J. of Catalysis, 196, (2000) 302.

СИНЕРГИЗМ АКТИВНОСТИ СМЕШАННЫХ ОЛИГОАЛЛЕНОВЫХ  
КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ И НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ  
В ГИДРИРОВАНИИ ДИЕНОВ В АЛКЕНЫ

ACTIVITY SYNERGISM OF MIXED OLIGOALLENE COMPLEXES OF  
PALLADIUM AND NON-NOBLE VIII GROUP METALS  
IN HYDROGENATION OF DIENES INTO ALKENES

Фролов В.М., Харькова Е.М., Розанцева Л.Э. и Бондаренко Г.Н.

Frolov V.M., Khar'kova E.M., Rozantseva L.E. and Bondarenko G.N.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

Ленинский проспект, 29, ГСП-1 Москва 199911, Россия

Факс: (095) 230-2224; E-mail: frolov@ips.ac.ru

Oligoallene complexes of palladium synthesized by interaction of palladium acetylacetonate with tri-iso-butylaluminum in the presence of allene or 1,1-dimethylallene are exclusively active catalysts for selective liquid-phase hydrogenation of conjugated dienes into alkenes. The most interesting result is the synergistic effect displayed by mixed complexes containing Pd and one of the non-noble metals of Group VIII (Fe, Co, and Ni). A maximum activity corresponding to approximately equimolar composition of the binary system is 2.5–3-fold greater than that of the Pd complex. Complexes of non-noble metals are inactive. The possible mechanism of the synergism based on IR spectroscopy data is discussed.

Олигоалленовые комплексы палладия, получаемые взаимодействием бис-ацетилацетоната палладия с триизобутилалюминием в присутствии аллена или 1,1-диметилаллена в толуоле, проявляют исключительно высокую активность в реакции гидрирования сопряженных диенов в алкены, исчисляемую десятками тысяч каталитических актов на один атом переходного металла в час, при селективности, близкой к 100% [1-3]. Особое внимание привлекает необычный для металлокомплексного катализа эффект синергизма активности при использовании биметаллических систем, содержащих, кроме Pd, неблагородный металл VIII группы. Первоначально этот эффект был обнаружен для смешанного олигоалленового комплекса палладия и никеля [1], получаемого при действии триизобутилалюминия на смесь ацетилацетонатов этих металлов в присутствии аллена. В дальнейшем было показано, что в качестве неблагородного металла могут быть использованы железо и кобальт.

В настоящей работе систематически исследованы зависимости активности трех перечисленных бинарных систем от их состава при постоянной сумме концентраций обоих металлов и от суммарной концентрации металлов для эквимолярного состава, характеризующегося максимальной активностью, в лучшем случае в 2.5–3 раза

превышающей таковую для индивидуального олигоалленового комплекса палладия при полном отсутствии активности у комплексов неблагородных металлов. В качестве модельной реакции изучалось гидрирование изопрена в изопентены. ИК-спектроскопическое изучение индивидуальных комплексов Pd, Ni и соответствующих смешанных комплексов показало, что 1) для комплекса никеля характерно наличие  $\pi$ -алкенильного сопряжения, отсутствующего в случае комплекса палладия, 2) характерные для комплекса палладия полосы при 820, 1068 и 1136  $\text{см}^{-1}$  в биметаллическом комплексе смешены и наблюдаются при 815, 1065 и 1120  $\text{см}^{-1}$ . Можно полагать, что образование биметаллического комплекса, проявляющего синергизм активности, происходит в результате взаимодействия *in situ*  $\pi$ -алкенильного комплекса никеля с олигодиенильным соединением палладия. Следует отметить, что при использовании смеси отдельно приготовленных комплексов Ni и Pd увеличение активности в гидрировании изопрена не наблюдалось. Одной из вероятных причин проявления синергического эффекта является возможность реализации бицентрового механизма при наличии в активном центре катализатора соответствующим образом расположенных атомов Pd и Ni. Схема гидрирования диена в присутствии биметаллического Pd-Ni-комплекса может быть представлена следующим образом: водород координируется на палладии, координация и активация диена происходит на атоме никеле. Переход активированного водорода к субстрату приводит к образованию продукта реакции. Интересно отметить, что аналогичный эффект синергизма наблюдался для пленок из сплава Pd-Ni в газофазной реакции гидрирования этилена [4].

### Литература

- [1] V. M. Frolov, Platinum Metals Review, 40 (1996) 8.
- [2] Е.М.Харькова, Л.Э.Розанцева, В.М.Фролов, Кинетика и катализ, 39 (1998) 389.
- [3] Е.М.Харькова, Л.Э.Розанцева, В.М.Фролов, Нефтехимия, 41 (2001) 287.
- [4] R. L. Moss, D. Pope, and M. R. Gibbens, J. Catal., 46 (1977) 204.

KINETICS OF ONE-STAGE WACKER-TYPE OXIDATION OF C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> OLEFINS  
CATALYSED BY AN AQUEOUS PdCl<sub>2</sub> - HETEROPOLY ANION SYSTEM  
КИНЕТИКА ОДНОСТАДИЙНОГО ВАКЕР-ОКИСЛЕНИЯ С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub> ОЛЕФИНОВ  
КАТАЛИЗИРУЕМОГО ВОДНОЙ PdCl<sub>2</sub>-ГЕТЕРОПОЛИАНИОННОЙ  
СИСТЕМОЙ

Lambert A., Derouane E.G. and Kozhevnikov I.V.

The Leverhulme Centre for Innovative Catalysis, Department of Chemistry,  
University of Liverpool, Liverpool, L69 7ZD, UK  
Fax: +44-151-794-3589; E-mail: kozhev@liverpool.ac.uk

The steady-state kinetics of the one-stage Wacker oxidation of ethene, propene and 1-butene by oxygen to form respectively acetaldehyde, acetone and methyl ethyl ketone in aqueous solution using a catalytic system involving Pd(II) chloride and Keggin-type heteropoly anions [PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>]<sup>6-</sup> has been studied in a semi-continuous reactor.

The steady-state kinetics of the one-stage Wacker oxidation of gaseous olefins such as ethene, propene and 1-butene by oxygen catalysed by the Pd(II)/HPA-3 redox system to form respectively acetaldehyde, acetone and methyl ethyl ketone in aqueous solution has been studied in a semi-continuous reactor by reacting a stoichiometric 1:2 mixture of O<sub>2</sub> and olefin at 20–50°C. The catalyst composition chosen matches Catalytica's system [1] and involves Pd(II) chloride (0.05 – 2 mM Pd(II), [Pd(II)]/[Cl<sup>-</sup>] = 1:50) and Keggin-type heteropoly anions [PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>]<sup>6-</sup> (50 mM) at pH 1.3. Under these conditions in a steady state, the reactivity of olefins increases in the order: ethene ≤ 1-butene < propene, but the total range is only a factor of 3. The oxidation of ethene and propene occurs without any complication. The oxidation of 1-butene is accompanied by the double bond migration to form 2-butene, apparently proceeding through relatively stable π-allyl Pd(II) complexes. This complicates the kinetics of 1-butene oxidation. Some overoxidation of reaction products takes place in the semi-continuous reactor. Use of a flow reactor with continuous removal of the products from the catalyst solution could reduce their overoxidation.

[1] Grate, J.H., Hamm, D.R., and Mahajan, S., in "Catalysis of Organic Reactions" (J.R. Kosak and T.A. Johnson, Eds.) Dekker, New York, 1994, p. 213.

**PROTON-INDUCED  $\sigma$ -Pd-C BOND HETEROLYSIS AS A KEY STEP OF  
1,2-ADDITION PRODUCTS FORMATION IN PALLADIUM(II)/NITRATE  
CATALYZED  $\alpha$ -OLEFINS OXIDATION IN ACETIC ACID**

**ГЕТЕРОЛИЗ  $\sigma$ -Pd-C СВЯЗИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРОТОНОВ –  
КЛЮЧЕВАЯ СТАДИЯ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ  
1,2-ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ  $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ В УКСУСНОЙ  
КИСЛОТЕ, КАТАЛИЗИРУЕМОМ СИСТЕМОЙ ПАЛЛАДИЙ(II)/НИТРАТ**

**Beck I.E., Konevets D.A.\*, Golovin A.V., Fedotov M.A. and Likhobolov V.A.**

**Бекк И.Э., Коневец Д.А.\*, Головин А.В., Федотов М.А. и Лихоболов В.А.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

Fax: (3832)-345076; E-mail: beck@catalysis.nsk.su

\*Institute of Bioorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

Palladium(II) catalyzed  $\alpha$ -olefins oxidation by molecular oxygen in acetic acid results in selective 1,2-glycol esters formation in the presence of only a few Pd(0) reoxidants such as anions of oxygenous acids as well as some transition metal chlorides. All reoxidants proved suitable for this purpose were shown to be able to form complexes with Pd(II) ion being in turn a good olefins activator. Formed during the induction period complexes «reoxidant – palladium(II) – olefin» were suggested to be catalytically active species, determining the composition of reaction products.

Glycol esters results from a non-typical in palladium(II) chemistry reaction mechanism -  $\sigma$ -Pd-C bond heterolysis in intermediate oxypalladation products in contrast to ordinary  $\beta$ -hydride shift or elimination in the same intermediate, leading to carbonyl compounds or unsaturated esters. Factors responsible for  $\sigma$ -Pd-C bond heterolysis could be determined in the study of olefins transformation by pre-synthesized model complex of Pd(II) and oxygen-transferring ligand(s). Nitro and nitrate palladium (II) complexes  $Pd(NO_n)_mX_{2-m}L_2$  ( $X=Cl, OAc; n=2,3; m=1,2; L=CH_3CN$ ) were chosen as models for catalytically active species supposed for the well known  $PdX_2/NO_3^-/O_2/HOAc$  catalytic system of olefins oxidation. In the presence of oxygen ethylene and propylene oxidation by  $Pd(NO_n)_mCl_{2-m}L_2$  complexes in acetic acid was found to result in the same selectivity in glycol esters independently on the complex composition. If even trace amounts of oxygen were eliminated from reaction mixture, the difference in the reaction activity of the complexes depending on ligands nature became obvious:  $Pd(NO_2)ClL_2$  did not give any glycol esters while the same selectivity in glycol esters was observed in the case of  $Pd(NO_3)XL_2$  independently of other ligands in the complex as well as oxygen presence, complex  $Pd(NO_2)_2L_2$  was a boundary case giving some glycol esters but in smaller amounts than in  $O_2$  presence. At the same time olefins oxidation by the same complexes in aprotic solvents did not show such drastic differences resulting in

## OP-II-31

carbonyl compounds or its derivatives mainly without any 1,2 addition products formation observed.

To understand the cause of this distinction we studied by IRS and NMR the influence of acetic acid on the state of model complexes in  $\text{CHCl}_3$  solution. The appearance of nitroato and nitrosyl ligands a.b. along with expected nitroligands a.b. in  $\text{CHCl}_3$  solution of  $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2$  suggests the intraspheric redox reaction could be responsible for glycol esters formation in HOAc. Addition of 1-2% HOAc into the  $\text{CHCl}_3$  solution of complexes under study gives rise to a few new a.b. in the IR spectra attributed to 2 new species – a strong a.b. of coordinated acetate ( $1566\text{-}1570 \text{ cm}^{-1}$ , did not contain any  $^{15}\text{N}$  or  $^{18}\text{O}$  arising from initial enriched  $\text{NO}_2$  or  $\text{NO}_3$  ligand, was observed in the  $\text{CHCl}_3$  spectra of  $[\text{Pd}(\text{NO}_n)(\text{OAc})\text{L}]_2$  complexes, grows rapidly in the case of  $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2$  and  $\text{Pd}(\text{NO}_3)\text{ClL}_2$  reaching rather more intensity in the last case, and very slowly in the case of  $\text{Pd}(\text{NO}_2)\text{ClL}_2$ ) along with a number of gradually growing a.b. at  $1676$ ,  $1602$ ,  $1305 \text{ cm}^{-1}$  attributed to free nitric acid (the other a.b. of this species are probably hidden under strong a.b. of initial complexes and acetic acid added). The signal of nitric acid appeared also in the  $^{14}\text{N}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR spectra of all complexes under study in  $\text{CHCl}_3/\text{HOAc}$  solutions in the oxygen presence suggesting the oxidation of a part of nitroligand (most probably in the form of O-bonded nitrito isomer) into nitrate ligand by  $\text{O}_2$ .

It should be noted that the selectivity of glycol esters formation directly correlates with the acetic acid percentage in chloroform up to 100% suggesting the HOAc not in itself but the low concentrated products of its dissociation namely acetate ion or proton being responsible for s-Pd-C bond heterolysis. The mostly representative experiments were carried out in 10%HOAc/ $\text{CHCl}_3$  solutions where the yield of 1,1- and 1,2-addition products was comparable. Addition of acetate including the presence of pre-coordinated acetate does not affect glycol esters selectivity. Therefore the yield of 1,2-addition products was affected only with the steady-state protons concentration grows with the nitric acid one. The nitric acid itself free or coordinated along with coordinate acetate results from the substitution of weak nitrate ligand by acetic acid. Ethylene oxidation by  $\text{Pd}(\text{NO}_2)(\text{ClO}_4)\text{L}_2$  resulted in rather higher glycol esters selectivity probably due to more strong  $\text{HClO}_4$  acid formation. Addition of small amounts of rather strong  $\text{CF}_3\text{COOH}$  to 10%HOAc/ $\text{CHCl}_3$  solution also leads to higher selectivity of olefin oxidation by all complexes under study into glycol esters independently on the  $\text{O}_2$  presence.

*Financial support from the RFBR (Grant № 00-15-97447) is gratefully acknowledged.*

**ROLE OF LEAD CO-CATALYST IN PALLADIUM CATALYZED DIRECT  
OXIDATIVE CARBONYLATION OF PHENOL**

**РОЛЬ СВИНЦА КАК СО-КАТАЛИЗАТОРА В Pd-КАТАЛИЗИРУЕМОМ  
ПРЯМОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ КАРБОНИЛИРОВАНИИ ФЕНОЛА**

**Soloveichik Grigorii L. and Patel Ben P.**

General Electric Global Research Center, One Research Circle, Niskayuna, NY 12309, USA;  
Fax: +1 (518) 387-6662; E-mail: soloveichik@crd.ge.com

Diphenyl carbonate (DPC), a key monomer in solventless polycarbonate manufacturing, is prepared commercially by a two-step process involving intermediate synthesis of dimethyl carbonate. The direct oxidative carbonylation of phenol, discovered by Chalk [1] at GE, is a simpler alternative non-phosgene route to DPC:

An effective catalyst composition for the oxidative carbonylation of phenol is composed of a mixture of a palladium(II) salt, lead(II) oxide and a quaternary ammonium bromide salt [2]. The initial rate of DPC formation has first order on oxygen and [Pb], but the role of lead and bromide remains unclear [3]. We have found that catalytic activity is effected by the order in which these three catalyst components are charged into the reaction. Furthermore, we have found that when PbO is first dissolved in molten PhOH along with an excess of  $\text{NEt}_4\text{NBr}$  (TEAB), a pale yellow  $\text{PbBr}_2$  readily precipitates in greater than 90 % yield. When the  $\text{PbBr}_2$  is filtered from the phenolic solution, the resulting filtrate containing dissolved lead species instantly reduces a Pd(II) salt to Pd(0), once added to the solution. However, addition of the Pd(II) salt to solution of pure  $\text{PbBr}_2$  in phenol does not result in the reduction of Pd(II).

Dissolution of PbO in molten PhOH gives  $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ , which can be isolated as a hydrate. We have found that less than stoichiometric amount of a bromide salt added to solution of PbO in PhOH or mixed solvent promotes formation of polynuclear lead oxo(bromo)phenoxide species containing up to 8 wt. % Br depending on the PbO:TEAB ratio, solvent and reaction conditions [4]. Use of these compounds in DPC synthesis instead PbO yields higher Pd turnover numbers and selectivity [4]. Structure of these species and their role in catalytic oxidative carbonylation of phenol to DPC will be discussed

**References**

- [1] A.J. Chalk, US Patent 4096169, 1978.
- [2] M. Takagi, H. Miyagi, Y. Ohgomori, H. Iwane, US patent 5498789, 1996.
- [3] M. Takagi, H. Miyagi, T. Yoneyama, Y. Ohgomori, J. Mol. Catal. A, 1998, 129, L1.
- [4] G.L. Soloveichik, B.P. Patel, J.Y. Ofori, US patent 6310229, 2001.

## ОР-II-33

### ИНТЕРМЕДИАТЫ ПРОЦЕССОВ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ КОМПЛЕКСАМИ ВАНАДИЯ(V)

### THE INTERMEDIATES OF VANADIUM(V) CATALYZED ASYMMETRIC OXIDATIONS

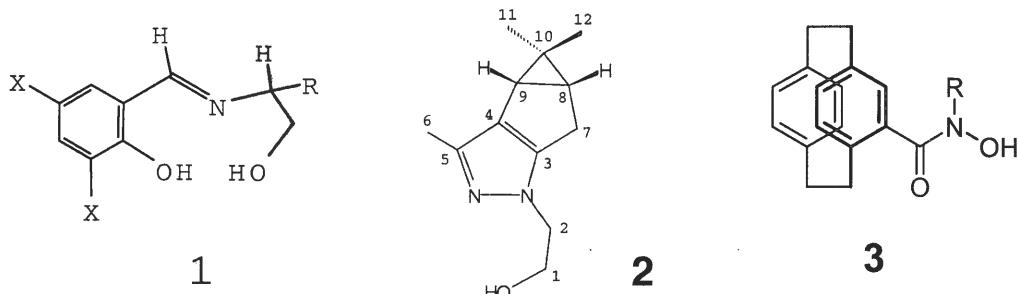
**Брыляков К.П. и Талзи Е.П.**

**Bryliakov K.P. and Talsi E.P.**

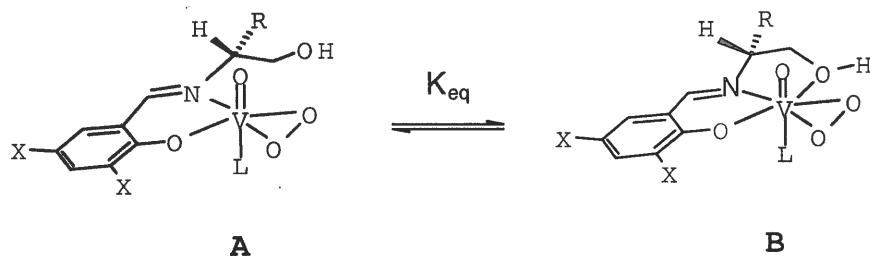
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
Пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия  
Fax: +7 3832 343766; E-mail: bryliako@catalysis.nsk.su

The detailed coordination chemistry was examined by multinuclear ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{17}\text{O}$ ) NMR spectroscopy in 3 practical catalytic systems: 1)  $[\text{VO(OAlkyl)}_3]/\text{chiral Schiff base ligand/H}_2\text{O}_2$  for enantioselective oxidation of sulfides, 2)  $[\text{VO(OAlkyl)}_3]/\text{chiral terpenoid ligand/TBHP}$  for stereoselective epoxidation of allylic alcohols and 3)  $\text{VO(OAlkyl)}_3/\text{planar-chiral hydroxamic acid/TBHP}$  for stereoselective epoxidation of allylic alcohols. Structure and reactivity of the reactive intermediates was investigated.

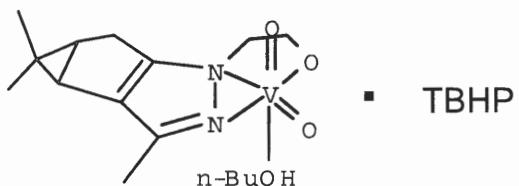
Методами ЯМР на разных ядрах ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{17}\text{O}$ ) изучены катализитические системы асимметрического окисления сульфидов  $[\text{VO(OAlkyl)}_3]/\text{основания Шиффа типа 1/H}_2\text{O}_2$  [1], асимметрического эпоксидирования аллиловых спиртов:  $[\text{VO(OAlkyl)}_3]/\text{хиральный терпеновый лиганд 2/TBHP}$  [2] и  $\text{VO(OAlkyl)}_3/\text{гидроксамовая кислота 3/TBHP}$  [3]. Зарегистрированы ключевые интермедиаты данных систем - комплексы ванадия(V), - изучено их строение и оценена реакционная способность.



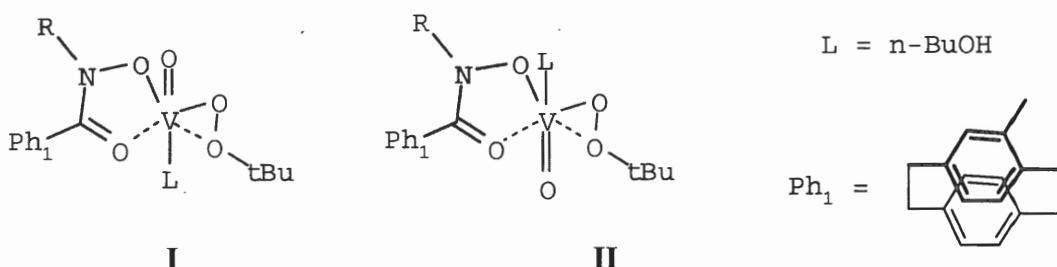
Показано, что в первой из рассмотренных систем интермедиатами являются два пероксокомплекса ванадия(V) **A** и **B**, различающихся способом координации хирального лиганда 1, би- и тридентатно (константа равновесия около 1 для разных R):



Во второй системе охарактеризован предшественник активного интермедиата - хиральный комплекс ванадия(V), к которому внешнеесферно координирует молекула трет-бутилгидроперекиси:



В третьей системе в равновесии находятся два активных интермедиата - алкилпероксокомплексы ванадия(V) I и II (соотношение  $\approx 3:1$ ). Возможно, именно существование двух диастереомерных интермедиатов устанавливает принципиальные ограничения на достигаемый уровень асимметрической индукции ( $\leq 71\% ee$ ).



Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант 00-03-32438). К.П. Брыляков благодарит ИНТАС (грант YSF-006).

#### Литература

- [1] C. Bolm, F. Bienewald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2640.
- [2] Стендовый доклад на 13 международном симпозиуме по гомогенному катализу ISHC 13, Tarragona, Spain, 2002.
- [3] C. Bolm, T. Kühn., *Synlett*, 6 (2000) 899.

## ОР-II-34

### МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗИРУЕМОГО КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ И ПАЛЛАДИЯ НЕТРАДИЦИОННОГО АЛЛИЛИРОВАНИЯ НОРБОРНАДИЕНА

### THE MECHANISM OF NON-TRADITIONAL ALLYLATION OF NORBORNADIENE CATALYSED BY NICKEL AND PALLADIUM COMPLEXES

Евстигнеева Е.М. и Флид В.Р.

Evstigneeva E.M. and Flid V.R.

Московская государственная академия тонкой химической технологии

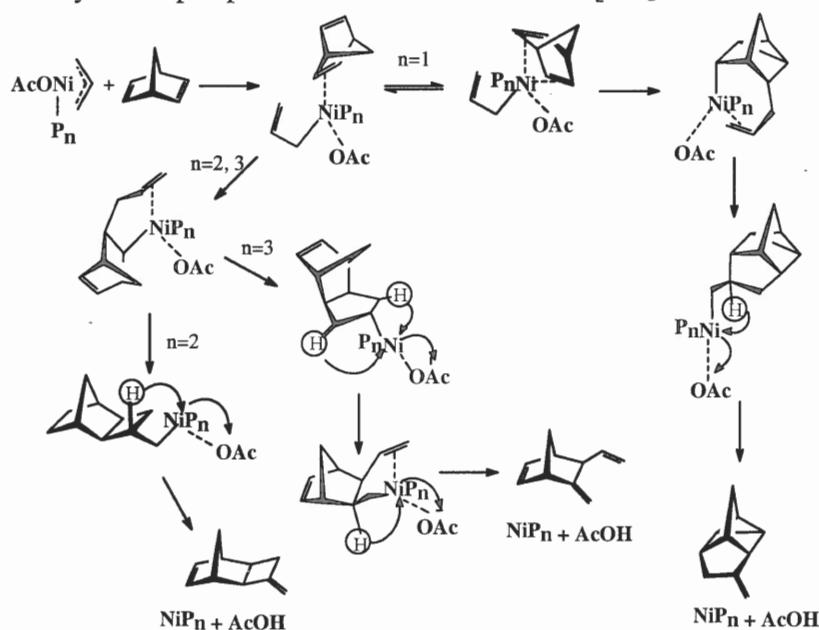
им. М.В. Ломоносова

пр. Вернадского 86, Москва 117571, Россия

Факс: (095) 434-87-11; E-mail: evst@postman.ru

Mechanism of non-traditional allylation of norbornadiene (NBD) by esters in the presence of Ni-phosphite and Pd-phosphine catalytic systems was investigated. Details of catalyst formation were studied *in situ* and using the model systems. It has been shown that nickel and palladium complexes with different number of organophosphorous ligands are responsible for formation of particular regio- and stereoisomers. Both common and individual features of catalytic action of these metals were revealed.

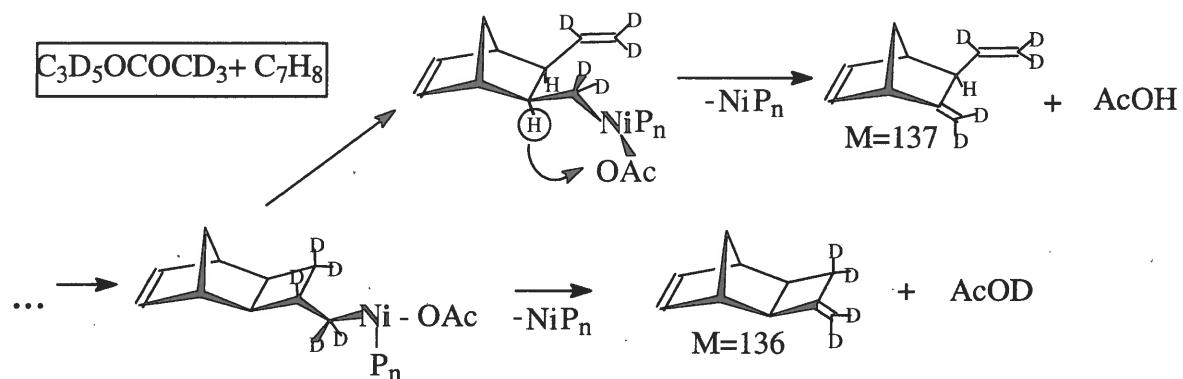
Нетрадиционное катализитическое аллилирование норборнадиена (НБД) и его производных – перспективный метод получения уникальных по структуре ненасыщенных соединений. До недавнего времени единственными катализаторами этой реакции служили фосфитные комплексы никеля [1-3].



Детальное изучение механизма, проведенное при помощи ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии *in situ* с использованием кинетических и изотопных методов, показало, что образование

индивидуальных регио- и стереоизомерных продуктов происходит с участием никель-фосфитных комплексов, содержащих различное количество лигандов.

Ключевой стадией процесса является  $\beta$ -гидридный перенос, осуществляется из аллильного фрагмента или норборненового кольца.



Для модельных аллилникелевых систем методом рентгеноэлектронной спектроскопии установлен диапазон значений эффективного зарядового состояния атома никеля, необходимый для осуществления нетрадиционного аллилирования НБД. Аналогичные исследования, проведенные с широким кругом аллильных комплексов палладия, позволили выявить корреляции, связанные с влиянием строения и состава лигандов на эффективный заряд атома палладия.

Целенаправленный поиск позволил разработать палладий-фосфиновый катализатор для нетрадиционного аллилирования НБД. В докладе обсуждены общие черты и индивидуальные особенности механизмов реакций в присутствии различных металлов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-03-32361).

#### Литература

- [1] Catellani M., Chiusoli G.P., Dradi E., Salerno G. J.Organomet. Chem., 1979, 177, C29.
- [2] Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Галеев Д.К., Толстиков Г.А. Изв. АН СССР, сер.хим., 1987, 154.
- [3] Флид В.Р., Манулик О.С., Григорьев А.А., Белов А.П. Металлоорганическая химия, 1991, 27, 864.

**СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ С УЧАСТИЕМ  
НОРБОРНАДИЕНА. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА**

**STEREOSELECTIVE CATALYTIC SYNTHESIS WITH NORBORNADIENE  
PARTICIPATION. PECULIARITIES OF THE MECHANISM OF THE REACTION**

**Дмитриев Д.В., Сибирякова Е.Ю., Манулик О.С. и Флид В.Р.**

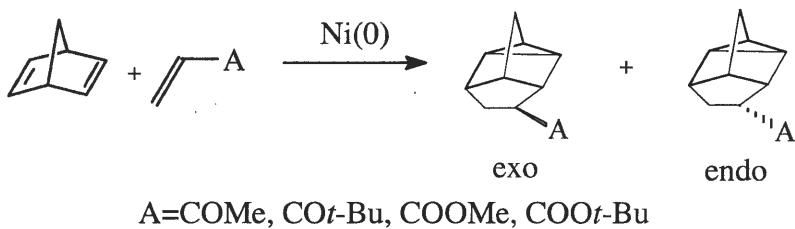
**Dmitriev D.V., Sibiryakova E.U., Manulic O.S. and V.R. Flid**

Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова, проспект Вернадского 86, Москва 117571, Россия  
Тел.: 434-8711; E-mail: vflid@cityline.ru

Cycloaddition reactions of norbornadiene with acrylic acid esters, methylvinylketone in the presence of Ni(0) catalyst have been studied. The dienophil substituent, phosphine ligands and solvent type affected exo/endo selectivity of the reaction. Affecting on the key stage of the mechanism allows to control stereoselectivity of the reaction.

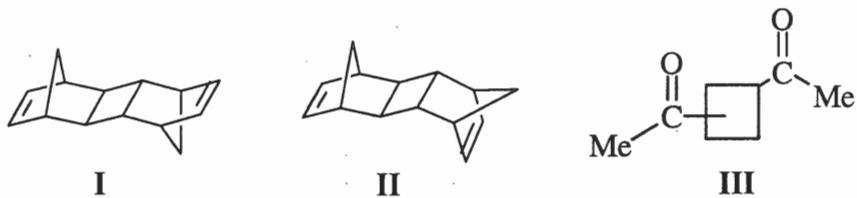
Известно, что комплексы никеля катализируют многочисленные реакции циклоприсоединения с участием норборнадиена (НБД) [1-3]. Особенности строения НБД и его производных предопределяют возможность проявления изомерии различного уровня. Информация о механизме позволяет решать проблему регио- и стереоселективности в этой группе реакций.

Взаимодействие НБД с эфирами акриловой кислоты и непредельными кетонами приводит к смеси стереоизомеров:

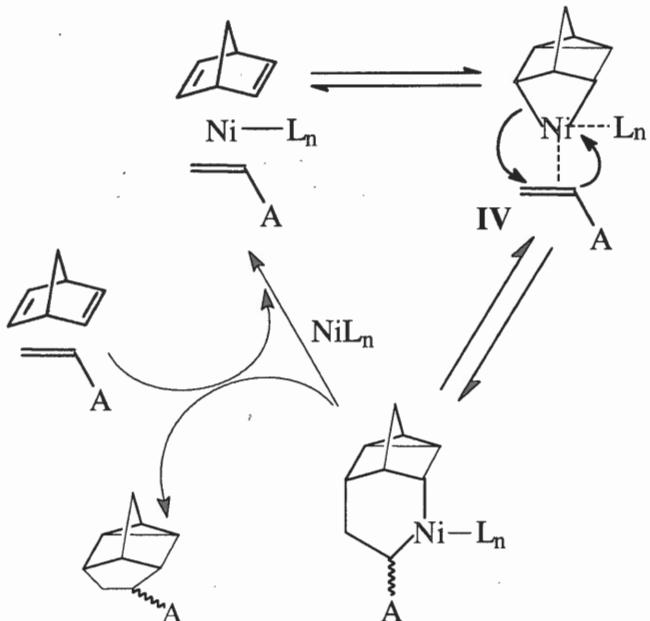


На стереоселективность реакции влияют природа фосфинового лиганда, его соотношение с никелем, температура и природа растворителя. Варьирование этих параметров позволяет получать индивидуальные стереоизомеры с выходами, превышающими 90-95%.

В ходе реакции с эфирами акриловой кислоты образуются также димеры НБД I и II, представляющие самостоятельный интерес для понимания механизма циклоприсоединения. Избыток НБД способствует образованию димера I, в большинстве остальных случаев преобладает димер II. В реакции с метилвинилкетоном (МВК) димеры НБД не обнаружены, однако образуются продукты димеризации МВК (III):



Механизм реакции, изученный *in situ* методом ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ , включает стадии координации НБД и олефина к атому Ni, формирования нортрициклического фрагмента и никелациклогексана, внедрения алкена по связи Ni-C, восстановительного элиминирования никелациклогексана с образованием продуктов:



Ключевым интермедиатом является комплекс **IV**, строение которого зависит от природы  $\text{L}$  и заместителя в алкене. Направленное воздействие на его структуру позволяет управлять стереоселективностью реакций циклоприсоединения с участием НБД.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-03-32361).

#### Литература

- [1] Lautens M., Edwards L.G., Tam W., Lough A. J. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 10276.
- [2] Noyori R., Umeda I., Kawauchi H., Takaya H. J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 812.
- [3] Флид В.Р., Кузнецов В.Б., Григорьев А.А., Белов А.П. Кинетика и катализ, 2000, 41, 666

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ И ДЕЙСТВИЯ ГОМОГЕННЫХ  
КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТАТЕЗИСА  
ОЛЕФИНОВ

THE STUDY OF THE ROUTES FOR THE FORMATION AND ACTION IN  
HOMOGENEOUS SILICON -CONTAINING CATALYTIC SYSTEMS FOR THE  
OLEFIN METATHESIS REACTION

Беспалова Н.Б. и Шувалова О.В.

Bespalova N.B. and Shuvalova O.V.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,  
Ленинский просп., 29, Москва 119991, Россия  
Факс: 7 (095) 230 2224; E-mail: bnb@ips.ac.ru

The olefin metathesis reaction is the interchange of carbon atoms between of the pair of double bonds with the formation of new unsaturated products. Recently the olefin metathesis reactions are widely used in organic synthesis due to the appearance of new well-defined metal-carbene of Ru and Mo (Grubbs and Schrock catalysts). The catalysts are tolerant to the functional groups of the substrates. Other catalysts, which can be apply to the functionalized olefins metathesis, are the systems  $\text{WCl}_6$ (or  $\text{WOCl}_4$ ) –  $\text{Me}_2\text{Si}\text{--SiMe}_2$  and  $\text{WCl}_6$  [or  $\text{W}(\text{CO})_6$ ] –  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$ . The routes for the active species formation via metal-silylene intermediates are under discussion.

Каталитические реакции метатезиса олефинов, суть которых состоит в перераспределении алкилиденовых фрагментов в молекулах олефинов с образованием новых непредельных соединений, представляют как теоретический, так и практический интерес и находят применение в ряде химических производств для создания новых веществ и материалов.



В последние годы реакция метатезиса олефинов широко используется в тонком органическом синтезе как одна из стадий для создания сложных структур. Это во многом обусловлено появлением эффективных катализаторов нового поколения – относительно стабильных карбеновых комплексов молибдена и рутения, толерантных к функциональным группам субстрата. Обычно концентрация катализатора не превышает 5-10 мольных процентов, но в ряде случаев достигает 25-50 %, что делает использование этих катализаторов ограниченным из-за их высокой цены.

Использование более доступных каталитических систем метатезиса олефинов, в которых активные металл-карбеновые интермедиаты образуются *in situ* при взаимодействии компонент каталитических систем, представляет значительный

интерес для органического синтеза. Однако, большинство катализаторов метатезиса не активны для реакций олефинов, содержащих функциональные группы. Нами разработаны каталитические системы метатезиса функциональных производных олефинов, основанные на хлоридах вольфрама в сочетании с кремнийорганическими соединениями. Кремнийорганические сокатализаторы являются низкотоксичными, устойчивыми на воздухе доступными соединениями, а катализаторы проявляют высокую активность в метатезисе алkenов, содержащих функциональные группы (-COOR, -CN, -SiR<sub>3</sub>, AlI<sub>2</sub>N- др.). Такие катализаторы активны для ряда реакций: гомо- и со-метатезиса линейных субстратов, внутримолекулярного метатезиса диеновых производных, реакций с раскрытием кольца в циклоолеинах.

Изучены пути образования активных центров из металлоорганических предшественников для каталитических систем: WCl<sub>6</sub> (WOCl<sub>4</sub>) – Me<sub>2</sub>Si<>SiMe<sub>2</sub> и W(CO)<sub>6</sub> (или WCl<sub>6</sub>) – H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>. На основании результатов, полученных при исследовании модельных реакций компонент каталитических систем, рассматривается возможность формирования активных центров метатезиса через металл-силиленовые интермедиаты – аналоги карбеновых комплексов переходных металлов.

**ВОЗМОЖНОСТИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ IN SITU В ИССЛЕДОВАНИИ  
МЕХАНИЗМА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**THE POSSIBILITIES OF INFRARED SPECTROSCOPY IN SITU TO STUDY THE  
HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTION MECHANISM**

**Матышак В.А.**

**Matyshak V.A.**

Институт химической физики им Н.Н.Семенова РАН

ул. Косыгина, 4, Москва 117334, Россия

Tel.: 007 095 939 71 89; E mail matyshak @ polymer.chph. ras. Ru

The possibilities of IR-spectroscopy are inspected for the in situ quantitative measurements. The problems of measuring both extinction coefficients and transformation rate constant for surface complexes by IR spectroscopy are discussed. Equality between the surface complex transformation rate and the reaction product formation is suggested as a criterion significant indicatory that the complex observed is a reaction intermediate. On the basis of the above approach, reaction mechanism of ammonia oxidation on the transition metal oxide catalysts, CO and NO interaction on supported noble metal catalysts, NO<sub>x</sub> reduction by hydrocarbons in excess of oxygen and hydrocarbons oxidation on various catalysts are analyzed.

Катализатор, его объем и поверхность характеризуется большим количеством параметров. Среди них фазовый состав, межфазные границы, наличие ионов в разном валентном и координационном состоянии, дефектность поверхности и т.д. Все перечисленные параметры, их количество и качество, соотношение центров разного типа зависят неизвестным нам образом от воздействия реакционной среды, температуры. Измерение перечисленных выше характеристик катализатора в условиях реакции необходимо для установления механизма катализа, однако, практически эта задача трудноразрешима.

Вместе с тем, любое изменение свойств поверхности и объема катализатора отразится на составе и свойствах поверхностных комплексов. В ИК спектре при этом может изменяться положение, интенсивность, форма полос поглощения, а также скорость образования и расходования поверхностных комплексов. Все эти параметры, аккумулирующие в себе изменение свойств поверхности и объема катализатора, могут быть измерены непосредственно в условиях реакции с помощью спектроkinетического метода. Суть метода состоит в одновременном измерении спектра поверхностных соединений с помощью ИК спектроскопии *in situ* и скорости образования продукта реакции. Равенство скоростей означает, что наблюдаемый поверхностный комплекс является промежуточным в изучаемой реакции. Поскольку спектроkinетический

метод предполагает проведение спектральных измерений на количественном уровне, в работе анализируются проблемы, возникающие при измерении коэффициентов экстинкции колебаний и констант скоростей превращения поверхностных комплексов. Обнаружено, в частности, что интервал изменения величин коэффициентов экстинкции для разных колебаний в адсорбционных комплексах невелик (меньше одного порядка), т.е., вероятность обнаружения разных поверхностных комплексов довольно близка. Этот вывод важен при практическом использовании молекулярной спектроскопии для исследования каталитических процессов на поверхности.

На основе такого подхода в работе рассматриваются механизмы реакции окисления аммиака на оксидах переходных металлов, взаимодействие CO и NO на нанесенных металлах платиновой группы, восстановление оксидов азота углеводородами, окисление углеводородов на различных оксидных системах.

Анализ собственных и литературных данных показывает, что на поверхности различных катализаторов в условиях одной и той же реакции наблюдаются, как правило, различные интермедиаты. Это разнообразие традиционно трактуется как свидетельство того, что реакция на разных катализаторах протекает через разные механизмы. Однако это обстоятельство можно объяснить другим способом: поверхностные комплексы, наблюдающиеся на разных катализаторах, являются интермедиатами в общей последовательности получения продуктов данной реакции. Лимитирующая стадия этой общей последовательности меняется при переходе от катализатора к катализатору и, следовательно, различные интермедиаты обнаруживаются экспериментально. Предлагается критерий для определения группы катализаторов, на которых реакция протекает по одному и тому же механизму. Критерий формулируется следующим образом: на некотором множестве катализаторов механизм данной реакции сохраняется, если исходные адсорбционные формы реагентов на них одинаковы. Рассматриваются экспериментальные свидетельства, подтверждающие этот критерий.

## OP-III-2

### IN SITU PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY INVESTIGATION OF THE METHANOL OXIDATION OVER COPPER

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА НА МЕДИ IN SITU С ПОМОЩЬЮ ФОТОЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Bluhm H., Hävecker M., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I.\*\*, Ogletree D.F.\*,  
Salmeron M.\* and Schlägl R.

Fritz-Haber-Institut der MPG, Dept. Inorganic Chemistry, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin,  
Germany

Fax: +49-30-84134401; E-mail: knop@fhi-berlin.mpg.de

\*Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley,  
CA 94720, USA

\*\*Boreskov Institute of Catalysis, prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

Photoelectron spectroscopy has been a powerful tool in surface science for decades. It has been extensively used for the ex-situ characterization of catalysts' surfaces. Due to the short mean free path of electrons in a gas phase electron spectroscopies generally must operate in high vacuum. Traditional electron spectrometers are therefore not suited for the much needed characterization of catalysts' surface under reaction conditions. To overcome these limitations, we have developed a new high-pressure electron spectrometer. Our setup utilizes a differentially pumped electrostatic lens system that refocuses the photoelectrons that are emitted from the sample (which is in a gaseous atmosphere of up to several torr) into the focal plane of a standard electron energy analyzer situated downstream, in the high vacuum region.

Using this instrument we have investigated the methanol oxidation over a polycrystalline copper catalyst, where two main reaction paths are known: the total oxidation of methanol to carbon dioxide and water, and the partial oxidation of methanol to formaldehyde and water. The experiments were performed at a methanol to oxygen flow ratio of 3:1 (total pressure 0.4 torr) in the temperature range from 300 K to 750 K. The correlation of in-situ XPS spectra of the copper surface and the simultaneously obtained mass spectrometer data (which show the catalytic activity) allow us to draw conclusions about the electronic state of the catalyst under reaction conditions. Valence band and Oxygen 1s spectra show that after the onset of the catalytic reaction at T>550 K the copper surface has a metallic character. During the partial oxidation the Oxygen 1s spectra show the presence of chemisorbed oxygen at the surface. In addition, there is also a strong photoemission peak at 531.6 eV. This peak could be caused by either surface hydroxyls or sub-surface oxygen. The amount of formaldehyde that is produced in the catalytic reaction is proportional to the integrated intensity of the O1s peak of chemisorbed oxygen. In Fig. 1 the O 1s spectra of a Cu-foil are shown under reaction conditions at different temperatures.

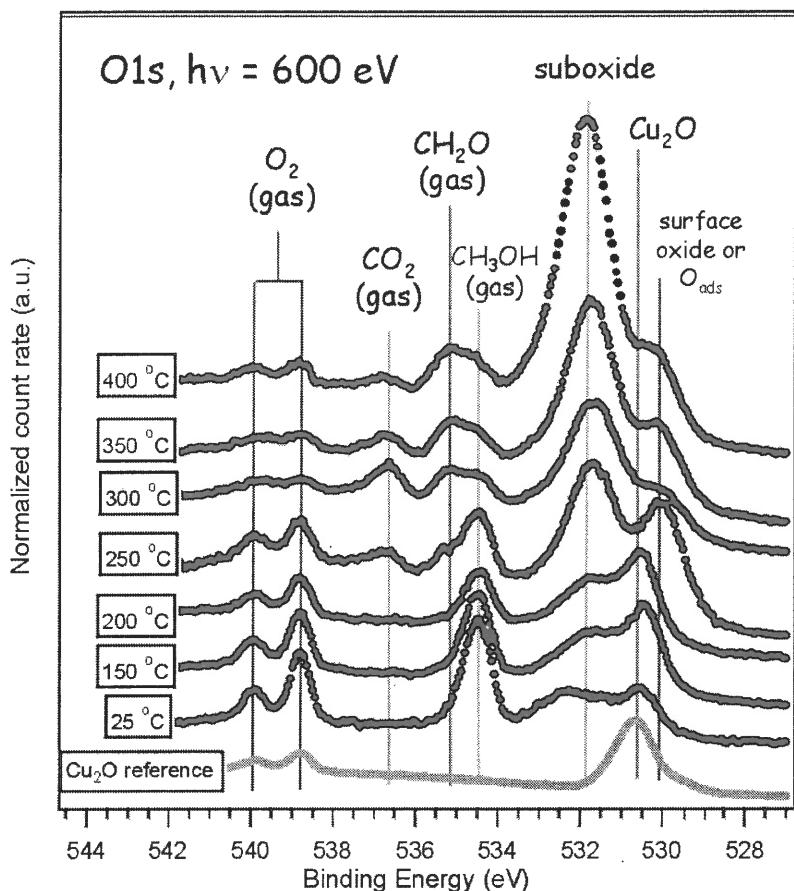


Fig. 1. Oxygen 1s spectra of a polycrystalline Cu catalyst at different temperatures. The gas feed consists of methanol and oxygen in the ratio 3:1 at a pressure of 0.4 torr.

In situ XAS spectra in the soft energy range have shown already the metallic character of the active Cu surface in the selective oxidation of methanol [1]. In situ O K-edge spectra show an unknown oxygen species under working conditions caused by the formation of a suboxide or the adsorption of OH-groups. Since the suppression of the gas phase works much more better in the in situ photoemission set up compared to the in situ XAS measurements, the stoichiometry can be estimated. The active surface shows an oxygen/copper stoichiometry of 1:2.

The Carbon 1s spectra show methoxy on the catalyst surface for temperature below 200°C. Furthermore a graphitic carbon species is observed on the surface below 350°C. At higher temperatures this species is oxidized to CO<sub>2</sub>.

In summary it will be shown that in situ photoemission spectroscopy is a very powerful tool to investigate the electronic structure of a working catalyst surface.

[1] A. Knop-Gericke, M. Hävecker, T. Schedel-Niedrig, R. Schlögl; Topics in Catalysis 15 (2001) 27

## ОР-III-3

### IN-SITU ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД НА МЕДИ

### IN-SITU STUDY OF SELECTIVE OXIDATION OF METHANOL TO FORMALDEHYDE OVER COPPER

**Просвирин И.П., Тихомиров Е.П., Сорокин А.М. и Бухтияров В.И.**

**Prosvirin I.P., Sorokin A.M. and Bukhtiyarov V.I.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия  
E-mail: prsv@catalysis.nsk.su

Combined application of *in-situ* XPS and mass-spectrometry to study selective oxidation of methanol to formaldehyde over copper allowed us to show that active surface represents metallic copper with sub-oxide oxygen, its concentration being correlated with the rate of formaldehyde production.

Селективному окислению метанола в формальдегид на меди посвящено большое число работ, в которых подробно исследовался механизм данной реакции физическими методами исследования в сверхвысоковакуумных условиях [1-3]. Однако, если активное состояние поверхности, существует только в условиях протекания реакции, его идентификация в значительной степени затруднена или даже невозможна. Решением данной проблемы могло бы быть использование методов, позволяющих характеризовать состав поверхности образца непосредственно в реакционных условиях, и установление корреляции концентрации поверхностных частиц с катализической активностью. В данной работе представлены первые результаты такого *in-situ* исследования.

Все эксперименты были выполнены на фотоэлектронном спектрометре ESCALAB HP, специально разработанном компанией Vacuum Generators (Великобритания) для записи фотоэлектронных спектров в режиме *in-situ* [4]. Специальная ячейка высокого давления встраивалась в камеру анализатора спектрометра, что позволяло записывать фотоэлектронные спектры при давлении реакционной смеси до 0.2 мбар. Состав газовой фазы в ячейке контролировался с помощью квадрупольного масс-спектрометра Q7B, расположенного в камере подготовки.

В качестве объекта исследования использовалась поликристаллическая медная фольга (99,99%). После процедуры очистки образца от примесей, была проведена его активация, которая заключалась в последовательной обработке фольги в кислороде и метаноле [5]. После активации образец перемещался в ячейку высокого давления, где создавался постоянный поток реакционной смеси. Затем начинался нагрев образца от 420 К до 670 К с одновременной записью фотоэлектронных спектров O1s и сигналов от масс-спектрометра.

Детальный анализ спектров O1s показал наличие в нем двух линий с энергиями связи 530.1 и 531.2 эВ, интенсивность которых зависела от температуры образца. Отнесение этих линий к поверхностным частицам было сделано на основании литературных данных [3,6]. Кислород адсорбированный на поверхности металлической меди имеет значение энергии связи 529.7 эВ. Атомы кислорода в составе оксидов меди имеют близкие значения энергии связи – 529.8 эВ для CuO и 530.3 эВ для Cu<sub>2</sub>O. Энергия связи поверхностного оксида меди составляет  $530.2 \pm 0.2$  эВ. Образование метокси- ( $\text{CH}_3\text{O}_{\text{адс.}}$ ) и формиат- ( $\text{HCOO}_{\text{адс.}}$ ) групп может быть идентифицировано по линиям O1s с  $E_{\text{cb}} = 530.4$  эВ и 531.3 эВ [3]. Таким образом, линия O1s с  $E_{\text{cb}} = 530.1$  эВ может быть отнесена как к оксидному кислороду, так и к метокси-группам. Однако дополнительный анализ линии C1s и Оже-линии CuLVV, которая чувствительна к химическому состоянию меди, позволил нам отнести линию O1s с  $E_{\text{cb}}=530.1$  эВ именно к метокси-группам.

Идентификация O1s линии с  $E_{\text{cb}} = 531.2$  эВ более затруднена, поскольку близкое значение энергии связи было обнаружено только для формиатных групп, однако их присутствие на поверхности образца при температурах выше 520 К маловероятно. Если принять во внимание результаты работы Кнопа и соавторов [5], исследовавших данную систему в режиме *in-situ* в похожих условиях методом XANES, и показавших, что активной в реакции является металлическая медь, содержащая только субоксидное состояние кислорода, логично отнести линию O1s с  $E_{\text{cb}} = 531.2$  эВ к субоксидному кислороду.

Корреляция интенсивности обнаруженных O1s сигналов со скоростью образования формальдегида, измеренного масс-спектрометрически, в зависимости от температуры показывает, что поверхность меди, покрытая метокси-группами неактивна в реакции. Их удаление с поверхности образца за счет десорбции в ходе нагрева поверхности приводит к образованию активной поверхности. Активная поверхность представляет собой металлическую медь содержащую субоксидное состояние кислорода, которое характеризуется повышенным значением энергии связи уровня O1s по сравнению со всеми известными состояниями кислорода на меди.

**Благодарность.** Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за финансирование данной работы, гранты № 00-15-99335 и 01-03-32853. Кроме того, В.И.Б. благодарит Фонд Содействия Отечественной науки, грант для молодых докторов.

#### Литература

- [1] S.M. Francis, F.M. Leibsle, S. Haq, N. Xiang and M. Bowker, Surf. Sci. 315 (1994) 284.
- [2] A.F. Carley, A.W. Owens, M.K. Rajumon, M.W. Roberts and S.D. Jackson, Catal. Lett. 37 (1996) 79.
- [3] P.R. Davies and G.G. Mariotti, Catal. Lett. 43 (1997) 261.
- [4] R.W. Joyner, M.W. Roberts and K. Yates, Surf. Sci. 87 (1979) 501.
- [5] A. Knop-Gericke, M. Hävecker, Th. Shedd-Niedrig and R. Schlögl, Topics Catal. 15 (2001) 27.
- [6] G. Schön, Surf. Sci. 35 (1973) 96.

**IN SITU CHARACTERISATION OF VANADIUM-PHOSPHORUS-OXIDE (VPO)  
CATALYSTS FOR n-BUTANE OXIDATION BY APPLYING X-RAY ABSORPTION  
SPECTROSCOPY**

**IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ V-P-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ  
Н-БУТАНА С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОЙ АБСОРБЦИОННОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ**

**Hävecker M., Knop-Gericke A., Mayer R.W., Fait M., Bluhm H., and Schlögl R.**

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany  
Tel.: +49 8413 4422; Fax: +49 8413 4621; E-mail: mh@fhi-berlin.mpg.de

Vanadium phosphorus oxides (VPO) are well known to be efficient catalysts in the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride [1, 2]. The material undergoes strong structural rearrangements during the activation process from the precursor to the equilibrated catalyst. The preparation conditions have a strong influence on the performance of the catalyst. These observations highlight the importance of dynamic processes which occur in the case of the oxidation of n-butane on VPO. Vanadium phosphorus oxides can be considered as reference materials for mild oxidation of light alkanes and the basis for the development of a new catalytic formulation for the mild oxidation within the chemical industry of other alkanes than n-butane.

We used high-pressure X-ray absorption spectroscopy (XAS) in the soft energy range [3, 4] to study the electronic structure of VPO catalysts. In combination with online mass spectrometry this method allows to obtain spectroscopic information from the catalyst's surface and to measure the conversion of the gas phase by the catalytic reaction simultaneously. In our experiments we analysed the near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS), i. e. the strong variations of the absorption coefficient just at the absorption edge. Additionally, first results obtained by applying in situ photoelectron spectroscopy (XPS) will

be reported. Spectra were taken ex situ under high vacuum as well as under reaction conditions (butane ox) in a stream of 1.2 vol. % n-butane, 20 vol. % oxygen and 78.8. vol. % helium at temperatures from 300 K up to 673 K at a total pressure of 2 mbar.

Fig. 1 shows the V L<sub>3</sub>-NEXAFS of the VPO catalyst. For comparison the spectrum of the reference compound V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> which possesses a similar local

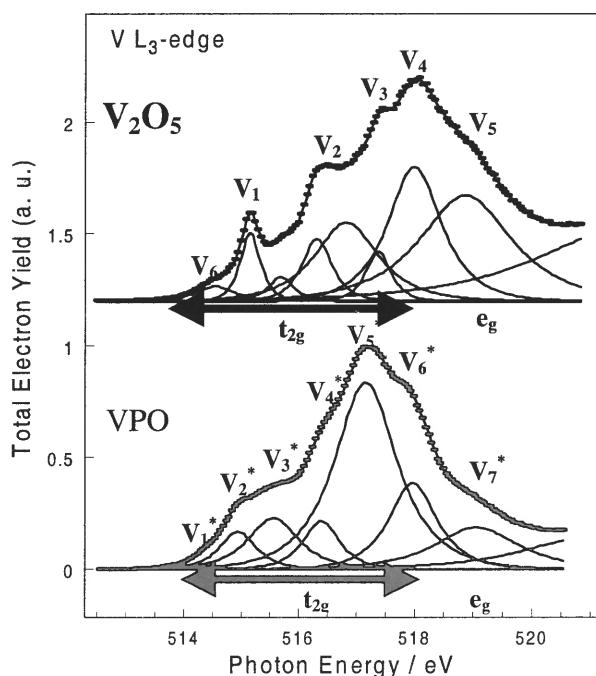


Fig. 1. V L<sub>3</sub>-NEXAFS of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and VPO

geometric structure is also shown. The overall peak position at the V L<sub>3</sub>-absorption edge is determined by the formal oxidation state of the absorbing vanadium atom. Details of the absorption fine structure are influenced by the geometric structure of the compound. Empirically, we found a linear relationship between the energy position of several absorption resonances and the V-O bond length of the participating atoms [5]. This allows to identify the contribution of specific V-O bonds to the V L<sub>3</sub>-near edge X-ray absorption fine structure. Our analysis points to a deviation of the geometric surface structure of the VPO catalyst from the crystalline bulk structure of (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. This deviation could be caused by disorder or an amorphous layer at the catalyst's surface, an interpretation which is supported by HRTEM.

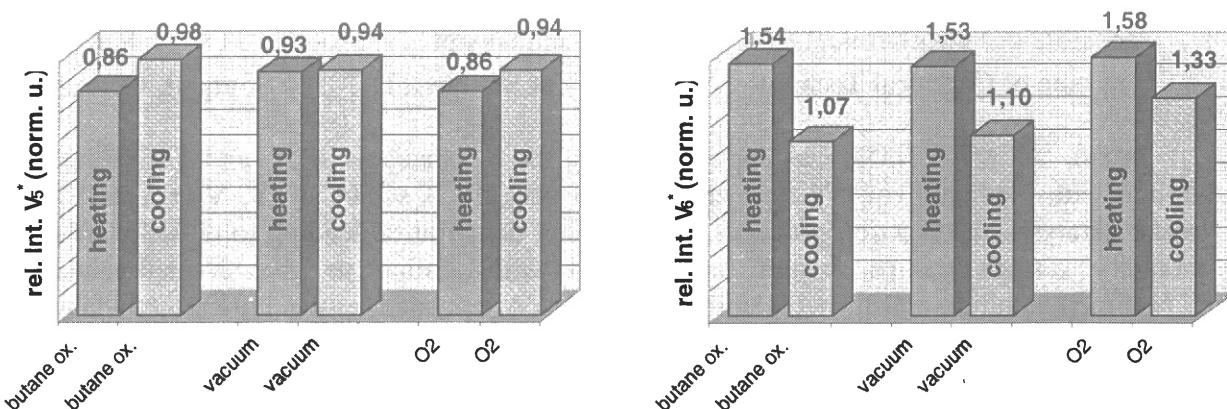


Fig.2: The change of spectral weight of resonance V<sub>5</sub>\* and V<sub>6</sub>\* (compare to Fig. 1) while changing temperature from 300 K to 673 K (heating) and back from 673 K to 300 K (cooling) under different conditions (butane ox: stream of n-butane, oxygen and helium; O<sub>2</sub>: stream of oxygen) is displayed as a bargraph. The value at the beginning of the temperature cycle is taken as 1.00.

A detailed analysis of the V L<sub>3</sub>-absorption edge by a least square fit showed defined partially reversible changes depending on the reaction conditions. An example for the observed dynamic behaviour of the VPO surface is shown in Fig. 2. The spectral weight of particular resonances (V<sub>5</sub>\*, V<sub>6</sub>\*) is significantly changing when applying different reaction conditions. The catalytic activity of the sample under butane oxidation conditions (butane ox) could be proven by using simultaneously online mass spectrometry.

In summary our study shows a significant difference of the electronic structure of the catalyst surface under reaction conditions and its ability to react dynamically on the applied conditions.

#### References

- [1] R. L. Bergman, and N. W. Frisch, U.S. Patent, 3,393,368 (1968) assigned to Princeton Chemical Res.
- [2] G. Centi, Catal. Today, 16 (1993) 5.
- [3] M. Hävecker, A. Knop-Gericke, Th. Schedel-Niedrig, and R. Schlögl, Angew. Chem., 110 (1998) 2049; Int. Ed. 37 (1998) 206.
- [4] Knop-Gericke, M. Hävecker, Th. Schedel-Niedrig, and R. Schlögl, Topics Catal., 15 (2001) 27.
- [5] M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. W. Mayer, M. Fait, H. Bluhm, and R. Schlögl, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. (2002), accepted.

MECHANISM OF ANILINE METHYLATION ON ZEOLITE CATALYSTS  
STUDIED BY IN SITU MAS NMR

МЕХАНИЗМ МЕТИЛИРОВАНИЯ АНИЛИНА НА ЦЕОЛИТНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ ПО ДАННЫМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ *IN SITU*

**Ivanova I.I., Pomakhina E.B., Rebrov A.I.\*<sup>†</sup>, Wang W.\*<sup>†</sup>, Hunger M.\*\* and  
Weitkamp J.\*\***

**Иванова И.И., Помахина Е.Б., Ребров А.И.\*<sup>†</sup>, Ванг В.\*\*<sup>†</sup>, Хунгер М.\*\* и  
Вейткамп Е.\*\*<sup>†</sup>**

Moscow Lomonosov State University, Department of Chemistry,  
Leninskie Gory, Moscow 119899, Russia

Fax: +7(095)9328846; E-mail: iiivanova@phys.chem.msu.ru

\*Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Leninsky pr. 29, Moscow 117012, Russia

\*\*Institute of Chemical Technology, University of Stuttgart, D-70550 Stuttgart, Germany

*In situ*  $^{13}\text{C}$  MAS NMR was applied to study the mechanisms of N- and C-alkylation of aniline with methanol over Y type zeolite catalysts (HY, CsOH/CsNaY, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/DealY). On acidic catalysts, the reaction proceeds via methanol dehydration leading to dimethyl ether or methoxy surface groups, which further react with aniline to give N-methylaniline, N,N-dimethylaniline and trimethylanilinium cation. At elevated temperatures, methylanilines convert to toluidines via a secondary isomerization or disproportionation reactions. On basic and redox catalysts, the reaction pathway includes methanol dehydrogenation leading to formaldehyde species, alkylation of aniline with formaldehyde to give N-methyleneaniline and hydrogenation of N-methyleneaniline to N-methylaniline.

Methylation of aniline is an industrially important process aiming at the synthesis of N-methylaniline (NMA), N,N-dimethylaniline (NNDMA) and toluidines, which are useful raw materials for organic syntheses as well as important intermediates in the dye-stuff production and in the pharmaceutical and agrochemical industries. This study was aimed at the investigation of the mechanism of aniline methylation over acidic, basic and redox zeolites.

Acidic, basic and redox catalysts were prepared by ion exchange of NaY with NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (HY), ion exchange of NaY with CsCl and subsequent impregnation with CsOH (CsOH/CsNaY), and by deposition of vanadium oxide on the dealuminated Y (DealY/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). The reaction mechanism was investigated using *in situ*  $^{13}\text{C}$  MAS NMR techniques both in batch (BC) and continuous-flow (CF) conditions. A detailed description of the *in situ* BC and CF experiments is given in Refs. [1, 2] and [3, 4], respectively.

The results have demonstrated that on acidic zeolite, the first reaction step is the methanol (MeOH) dehydration [1, 4]. At low methanol surface coverages, the main products of dehydration are methoxy groups. These species are shown to react rapidly with aniline

leading to N-methylanilinium cations, which can further give NMA upon deprotonation. In contrast, at high methanol coverages, dimethyl ether (DME) is the major product of dehydration. DME is further involved in methylation along with methanol and small amounts of methoxy groups also formed under these conditions. Alkylation leads to a consecutive and reversible formation of N-methylanilinium, N,N-dimethylanilinium and N,N,N-trimethylanilinium cations. The products of N-alkylation, i.e., NMA and NNDMA, are further formed via deprotonation. C-alkylated products are formed via transformation of methylanilinium cations at temperatures higher than 498 K. On basic and redox zeolites, the first reaction step is methanol dehydrogenation leading to the formation of very reactive formaldehyde species, which can either disproportionate into methanol and formate species on base sites or alkylate aniline to give N-methylenaniline [2, 3]. The former is the major reaction pathway at low surface coverages, while the second is preferred at high coverages. It should be mentioned that formaldehyde species are neither observed under batch nor under continuous-flow conditions due to their high reactivity. However, the reaction pathway is evidenced by the observation of formate species and N-methylenaniline intermediates [3]. The latter is further hydrogenated to NMA with H<sub>2</sub> generated during methanol dehydrogenation.

Financial support by the Volkswagen Foundation and RFBR is gratefully acknowledged. I.I. Ivanova thanks Russian Science Support Foundation for the grant in the frame of the program supporting talented young researches.

#### References

- [1] I.I. Ivanova, E.B. Pomakhina, A.I. Rebrov, M. Hunger, Yu.G. Kolyagin and J. Weitkamp, *J. Catal.* 203 (2001) 375.
- [2] I.I. Ivanova, E.B. Pomakhina, A.I. Rebrov, Yu.G. Kolyagin, M. Hunger and J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 232.
- [3] W. Wang, M. Seiler, I.I. Ivanova, J. Weitkamp and M. Hunger, *Chem. Commun.* (2001) 1362.
- [4] W. Wang, M. Seiler, I.I. Ivanova, U. Sternberg, J. Weitkamp and M. Hunger, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.

**IN SITU SOLID STATE NMR STUDY OF THE MECHANISMS OF  
HYDROCARBON CONVERSION ON SOLID ACID CATALYSTS**

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ НА  
ТВЕРДЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ ЯМР  
СПЕКТРОСКОПИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА *IN SITU***

**Stepanov A.G., Luzgin M.V., Ernst H.\* and Freude D.\***

**Степанов А.Г., Лузгин М.В., Эрнст Х.\* и Фройде Д.\***

Boreskov Institute of Catalysis,

Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

Fax:+7 3832 34 30 56; E-mail: a.g.stepanov@catalysis.nsk.su

\*Abteilung Grenzflächenphysik, Universität Leipzig, Linnéstraße 5, D-04103 Leipzig, Germany

Fax: +49 341 97 32 549; Email: freude@physik.uni-leipzig.de

In this paper we describe the approaches for performance of *in situ* NMR measurements and methodology for the study of the reaction mechanisms by NMR spectroscopy, comprising *in situ* analysis of hydrocarbon products and intermediates as well as monitoring the kinetics of hydrocarbon conversion. Particular examples for establishment of the nature of the reaction intermediates and mechanisms of the reactions on acidic zeolites and sulfated zirconia are given.

Solid state NMR spectroscopy represents nowadays a powerful technique for monitoring the chemical reaction on the surface of the solid catalysts. It provides both *in situ* monitoring the kinetics of the reaction and analysis of hydrocarbon products and intermediates. Through the particular examples of monitoring the reaction kinetics, redistribution of the selective <sup>2</sup>H and <sup>13</sup>C labels in the reactants and the reaction products we demonstrate how the conclusions on mechanisms of some reactions on solid acidic catalysts can be made.

The following particular examples for the studies of the mechanisms of reactions on acidic zeolites and sulfated zirconia are considered.

1. Protium-deuterium exchange between acidic OH groups of zeolite H-ZSM-5 and alkanes (propane, *iso*-butane); between acidic OH groups of zeolite H-FERR and olefins (*n*-butene). We demonstrate that the H/D exchange for methyl and methylene groups in propane occurs independently from each other, most probably via pentavalent transition state [1]. *tert*-Butyl cation is involved in the exchange in *iso*-butane [2]; *sec*-butyl cation seems to be the intermediate (or transition state) in the case of *n*-butene on H-FERR.
2. Monitoring the Ritter reaction on zeolite H-ZSM-5. It is shown how the nature and the structure of key intermediate - N-alkylnitrilium cation in the reaction of interaction between olefins (alcohols) and alkynitriles to form N-alkylamides has been established [3].

## OP-III-6

3. Mechanism of *n*-butene-1 isomerization into *iso*-butene on zeolite H-FERR. We demonstrate that monitoring the selective  $^{13}\text{C}$ -label redistribution over hydrocarbon skeleton of linear *n*-butene-2, as well as the absence of desirable product of isomerization under conditions of the selective label scrambling in linear *n*-butene-2 favor bimolecular mechanism of isomerization [4].
4. Isomerization of *n*-butane and *n*-pentane on sulfated zirconia. By following the redistribution of the selective  $^{13}\text{C}$  labels in reactants and the reaction products, and the monitoring of the reaction kinetics as well as by the observation of the suppression effect of carbon monoxide on these reactions we show that isomerization of *n*-pentane occurs through two parallel pathways, monomolecular isomerization and conjunct polymerization [5]. Having combined *in situ* NMR and *ex situ* GC-MS it is shown that the scrambling of the selective  $^{13}\text{C}$ -label in *n*-butane occurs monomolecularly, whereas isomerization of *n*-butane seems to proceed via the steps of alkane dimerization, isomerization of the dimer and its cracking into the isomerized product, *iso*-butane (bimolecular mechanism). The nature of deposits deactivating the catalysts has been also established.

### References

- [1] A.G. Stepanov, H. Ernst, D. Freude, Catal. Lett., 54 (1998) 1.
- [2] J. Sommer, A. Sassi, A.G. Stepanov, M.V. Luzgin, H. Ernst, D. Freude, J. Martens, J. Catal., 181 (1999) 265.
- [3] A.G. Stepanov, M.V. Luzgin, Chem. Eur.J., 3 (1997) 47.
- [4] A.G. Stepanov, M.V. Luzgin, H. Ernst, D. Freude, J. Catal., 2002 submitted
- [5] M.V. Luzgin, A.G. Stepanov, V.P. Shmachkova, N.S. Kotsarenko, J. Catal., 203 (2001) 2730.

RADIOISOTOPIC *IN SITU* STUDY OF THE ACTIVE SITES OF SULFIDE  
CoMo CATALYSTS AND THE MECHANISM OF THIOPHENE HDS

РАДИОИЗОТОПНОЕ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ  
СУЛЬФИДНЫХ CoMo КАТАЛИЗАТОРОВ И МЕХАНИЗМА  
ГИДРОБЕССЕРИВАНИЯ ТИОФЕНА

Kogan V.M.

Коган В.М.

Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS  
47, Leninsky prospect, Moscow 117913, Russia  
E.mail: vmk@ioc.ac.ru

Using radioactive isotopes  $^{35}\text{S}$  and  $^{3}\text{H}$  the mechanism of thiophene HDS over hydrotreating catalysts as well as the effects of catalyst composition and the nature of the feed on the number, distribution and functioning of the active sites of these catalysts have been studied. It has been shown that CoMo catalyst activity is conditioned by both active site productivities and the number of vacancies for thiophene adsorption. On the basis of the obtained data, conditions of the formation and functioning of active sites due to the nature of crude have been formulated in general and criteria to evaluate the efficiency of catalyst functioning have been developed.

To determine the selection criteria for developing commercial catalysts and to forecast catalytic properties of newly designed systems, it is necessary to study not only structural but also dynamic properties of the catalysts depending on catalyst composition, reaction conditions and the nature of crude. In view of these demands an application of the radioisotope testing technique developed for the last two decades for HDS catalysts is very informative.

It was shown [1–3] that in the course of the thiophene HDS reaction over a CoMo sulfide catalyst labelled by  $^{35}\text{S}$  some part of sulfur of the catalyst (mobile sulfur, equal to surface SH groups) is replaced by thiophene sulfur. Thus, surface sulfur of the catalyst participates in  $\text{H}_2\text{S}$  formation. The amount of mobile sulfur in sulfide catalysts depends on the composition of the catalyst. Two types of HDS active sites containing mobile sulfur have been found – "rapid" and "slow".

In the course of a systematic radioisotopic testing of wide range of sulfided-( $^{35}\text{S}$ ) CoMo catalysts in the reaction of thiophene HDS the effects of the catalyst composition and reaction temperature on the number, type, distribution and functioning of the active sites have been investigated. A method to estimate the ratio between surface SH groups, coordinatively unsaturated sites (CUS) and functioning vacancies (V) in the catalyst active phase has been put forward.

The effect of the reaction temperature on the functioning of active sites of Mo catalysts reveals itself in Mo-SH bond activation in the whole temperature span 300-400°C. For the CoMo catalysts up to 340-350°C catalytic activity is also determined by the activation of a Me-SH bond, but at higher temperatures - by the amount of molecular hydrogen adsorbed on the catalyst surface.

The role of the molecular hydrogen in the HDS reaction was investigated using  $^3\text{H}$ . It has been found that  $\text{C}_4$  hydrocarbon formation proceeds with the participation of reversibly and dissociatively adsorbed hydrogen and  $\text{H}_2\text{S}$  formation - with the participation of molecular hydrogen and accompanied by a noticeable isotopic effect.

According to the suggested mechanism, a thiophene molecule is adsorbed on the catalyst surface that is characterized by a definite ratio between the numbers of vacancies and SH groups. C-S bond breaking takes place at the expense of dissociatively adsorbed hydrogen. The break-up of a thiophene molecule results in the formation of a new SH group, and the ratio between the numbers of vacancies and SH groups changes in favour of the latter. Hence, the catalyst falls into a so-called "metastable" state which it can escape by forcing out any of the SH groups located on the catalyst surface as the result of its interaction with the gas phase hydrogen. The result of this step is the formation of a new vacancy. So, the ratio of the vacancies to SH groups is crucial for catalyst activity.

The comparison of the data of radioisotopic monitoring of the active sites and the results of pilot plant tests shows the relationship between catalyst activity in the HDS of the crude of various compositions and the density of the vacancies of corresponding type. In particular, if it is necessary to hydrodesulfurize light molecules, then catalysts with the highest activity of the "rapid" sites should be preferred and in this case the catalyst composition would be determined by the highest density of the vacancies related to the "rapid" sites. If heavy oils are subjected to HDS, the catalysts with the most favourable conditions for the sites of the "slow" type would be most efficient, and the number of these sites should be as high as possible.

The approaches described above were applied to select commercial catalysts of optimal composition for HDS of various types of crude. The results of pilot plant tests of ten commercial CoMo catalysts for HDS have confirmed the developed criteria.

#### References

- [1] V.M. Kogan, A. A. Greish and G. V. Isagulyants, *Catalysis Letters* 6 (1990) 157.
- [2] V.M. Kogan, Nguen Thi Dung and V.I. Yakerson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 104 (1995) 303.
- [3] V. M. Kogan, in: "Transition Metal Sulfides. Chemistry and Catalysis" (T. Weber, R. Prins, R. van Santen eds.), *NATO ASI Series*, Kluwer, 1998, Vol. 60, P. 235.

**Steinhoff B., Golov P. and Zaitseva T.M.**

Shimadzu GMBH, Duisburg, Germany  
E-mail: BS@shimadzu.de

Detail information is placed at Shimadzu advertisement.

**ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИЗОТОПНЫХ ДАННЫХ «БЕЗ ВРЕМЕНИ»:  
НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ОБМЕН ДИКИСЛОРОДА С ОКСИДАМИ**

**TREATMENT OF ISOTOPIC DATA “WITHOUT TIME”:  
NONISOTHERMAL EXCHANGE OF DIOXYGEN WITH OXIDES**

**Музыкантов В.С., Кемнитц Е.\*, Садыков В.А. и Лунин В.В.\*\***

**Muzykantov V.S., Kemnitz E.\*, Sadykov V.A., and Lunin V.V.\*\***

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
Просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия  
E-mail: [muzykantov@catalysis.nsk.su](mailto:muzykantov@catalysis.nsk.su)

\*Institut für anorganische Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, Germany

\*\*Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

*Посвящается Памяти Г.К.Борескова — к 95-летию со Дня Рождения*

Kinetic equations of the isotope exchange (“isotopic-kinetic equations”) were transformed into time-independent general relation between the isotope composition variables. This allows to derive from the experimental data (including those obtained in the non-isothermal experiments) parameters of the exchange mechanism characterizing the type of the atoms rearrangement irrespective of the reaction rate variation. Analysis of the results of the dynamic-thermal isotope exchange in systems  $O_2-YBa_2Cu_3O_y$  and  $O_2-Pt/Ce-Zr-O$  by using suggested approach demonstrated that experimental data are excellently described by the theoretical equation derived in the present work.

При бесконечном многообразии мыслимых механизмов реакций в какой-либо химической системе существует ограниченный и строго определенный набор перегруппировок атомов (типов механизмов), порождаемый конечным множеством возможных вариантов фрагментации молекул [1]. Количество вариантов зависит от атомности молекул и числа компонентов. Для двухатомной молекулы  $A_2$  в контакте с другим компонентом (партнером), содержащим те же атомы, возможны три варианта фрагментации в зависимости от вхождения атомов в состав партнера ( $A$ ) или в состав промежуточных частиц  $ZA$  (см. второй столбец таблицы) [2, 3].

Тип $j$	Вариант фрагментации	Реакция изотопного обмена	Параметры	
			$a_1(j)$	$a_2(j)$
1	$A_2 + 2 Z \not\rightarrow 2 ZA$	$X_2 + Y_2 \not\rightarrow 2 XY$	0	0
2	$A_2 + Z + () \not\rightarrow ZA + (A)$	$X_2 + (Y) \not\rightarrow XY + (X)$	0,5	0
3	$A_2 + 2 () \not\rightarrow 2 (A)$	$X_2 + 2 (Y) \not\rightarrow Y_2 + 2 (X)$	1	1

Если атомы  $A$  представлены двумя изотопами ( $X$  и  $Y$ ), то в двухкомпонентной системе  $X_2-(Y)$  три варианта фрагментации молекул  $A_2$  приводят к трем независимым реакциям

## ОР-III-9

изотопного обмена (см. третий столбец таблицы) [2–4]. Перераспределение изотопов в такой системе описывается строгими изотопно-кинетическими уравнениями [2–4]:

$$1) (N/R)(d\alpha/dt) = -a_1 \alpha \quad \text{и} \quad 2) (N/R)(dz/dt) = -z + a_2 \alpha^2, \quad \text{где} \quad a_{1(2)} = \sum \kappa_j a_{1(2)}(j),$$

здесь  $N$  — количество молекул  $A_2$ ,  $\alpha$  — доля изотопа X в  $A_2$ ,  $z = x_2 - \alpha^2$ ,  $x_2$  — доля изотопных молекул  $X_2$ ,  $t$  — время,  $R$  — скорость обмена (молекул в единицу времени),  $a_{1(2)}(j)$  — параметры механизма и  $\kappa_j = R_j/R$  — вклад обмена  $j$ -го типа; при этом  $R = \sum R_j$  и  $\sum \kappa_j = 1$  ( $j = 1, 2, 3$ ).

Принципиальной особенностью изотопно-кинетических уравнений является то, что в число кинетических констант входят (наряду со скоростью обмена  $R$ ) параметры механизма ( $a_1$  и  $a_2$ ), которые принимают строго определенные численные значения для каждого типа механизма (см. таблицу), а в общем случае являются линейными комбинациями этих значений с коэффициентами, равными вкладам типов обмена ( $\kappa_j$ ).

Уравнения (1) и (2) широко используются (с тех пор, как они впервые были получены [4]) при изотопных исследованиях атомно-молекулярных механизмов активации двухатомных (по обмениваемому элементу) молекул —  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  и др. Очевидным условием их применимости является получение данных о зависимости изотопных переменных  $\alpha$  и  $z$  от времени при постоянных значениях  $R$  и  $N$ . Это условие соблюдается при проведении изотермических экспериментов в закрытой химически равновесной (или стационарной) системе.

Указанное условие не всегда удается выполнить, а нередко оно специально нарушается самой постановкой экспериментов. Последнее, в частности, относится к нестационарным импульсным методам, а также к довольно распространенным способам проведения кинетических исследований с программированным изменением температуры (см., например, [5]). В этих случаях нет определенного значения скорости обмена, и отнесение изотопных переменных к определенным моментам времени не может быть использовано для обработки экспериментальных данных.

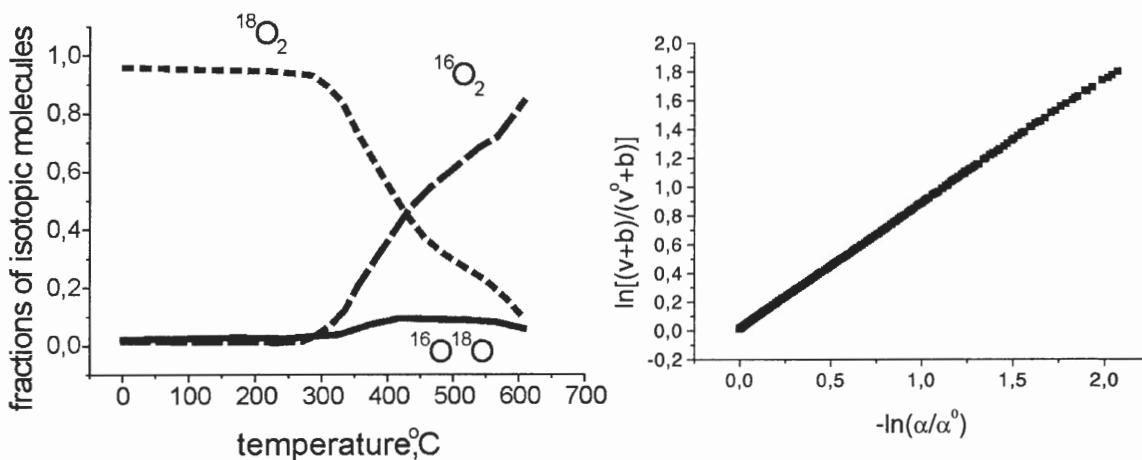
“Потеря” времени и скорости не исключает, однако, возможности определения типов обмена. Если тип обмена в ходе процесса не изменяется, то остаются

постоянными параметры механизма  $a_1$  и  $a_2$ . Деление второго уравнения на первое и последующее интегрирование приводит к соотношению между изотопными переменными состава, которое не содержит времени и неопределляемых величин  $R$  и  $N$ ,

$$3) \ln[(v + b)/(v^0 + b)] = -a \ln(\alpha/\alpha^0), \quad \text{где } a = (2a_1 - 1)/a_1 \quad \text{и} \quad b = a_2/(2a_1 - 1),$$

здесь ради удобства введена новая изотопная переменная:  $v = z/\alpha^2$  ( $\alpha^0$  и  $v^0$  — исходные значения переменных). Это уравнение позволяет из экспериментально найденной зависимости одной изотопной переменной от другой определить параметры механизма и рассчитать вклады типов обмена. Частный вариант этого уравнения был получен и использован ранее в работе [3].

Предложенный метод применен для интерпретации экспериментальных данных при исследовании изотопного обмена дикислорода с оксидами  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  и  $\text{Pt/Ce-Zr-O}$  динамико-термическим методом (описание установки и методики эксперимента можно найти в работе [5]).



На левом рисунке представлены результаты одного из опытов — изменение изотопного состава дикислорода (исходное давление 52 Па) в системе  $\text{O}_2\text{-}\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  при повышении температуры (10 К/мин). Как видно из правого рисунка, эти данные превосходно описываются уравнением 3. Из найденных значений параметров  $a$  и  $b$  определены вклады типов обмена:  $\kappa_1 = 0$ ,  $\kappa_2 = 0,2$  и  $\kappa_3 = 0,8$ .

Связь типов обмена с возможными механизмами процесса (природа стадий и соотношение их скоростей) рассмотрена в работах [2, 3].

## **OP-III-9**

Работа выполнена при поддержке RFBR–INTAS (Grant No 97-03-71046/IR 97-402).

### **Литература**

- [1] V.S. Muzykantov, 2nd Intern. Memorial G.K.Boreskov Conf. “Catalysis on the Eve of the XXI Centure: science and engineering”, Novosibirsk, 1997, Abstracts, part I, p. 123.
- [2] V.S. Muzykantov, Reaction kinetics and catalysis letters, 35 (1987) 437.
- [3] В.С. Музыкантов, В.Н. Зудин, В.А. Рогов, А.А. Шестов, В.А. Лихолобов, Кинетика и катализ, 38 (1997) 581.
- [4] В.С. Музыкантов, В.В. Поповский, Г.К. Боресков, Кинетика и катализ, 5 (1964) 624.
- [5] A.A. Галкин, Г.Н. Мазо, В.В. Лунин, S. Scheurell, E. Kemnitz, Журнал физической химии, 72 (1998) 1618/

**ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ  
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ, ДИНАМИКИ И АКТИВНОСТИ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ**

**APPLICATION OF LOW TEMPERATURE SPECTROSCOPY FOR STUDIES OF  
STRUCTURE, DYNAMICS AND ACTIVITY OF CATALYTIC COMPLEXES**

**Шилина М.И., Смирнов В.В. и Бахарев Р.В.**

**Shilina M.I., Smirnov V.V. and Baharev R.V.**

Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University,  
Lenynskie Gory, Moscow 119899, Russia  
E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

This work demonstrates the possibilities of low temperature spectroscopy (IR, UV-) to study catalyst complexes with reagents, catalytic intermediates, their dynamics and reaction mechanisms in the solid state taking aluminium halide complexes as an example of high active catalysts. Direct observation of catalytic species unstable in solutions becomes possible by solid state studies at low temperatures because of a limited molecular mobility and special features of the solid state. The structure and properties of different aluminum chloride complexes with a number of organic and inorganic compounds (nitroalkanes, benzene, methanol, water, metal halide) were investigated. The dissimilar role of monomer and dimer aluminium chloride complexes with different compounds in catalytic low temperature activation of alkanes was shown.

В работе показаны возможности и преимущества методов криохимического синтеза и низкотемпературной спектроскопии (ИК, УФ) для создания и исследования лабильных каталитических комплексов и промежуточных состояний в реакционноспособных системах. Ограниченнная подвижность молекул в твердой фазе при низких температурах позволяет стабилизировать не устойчивые в других условиях каталитически активные структуры, устранить равновесие между различными ассоциатами и сравнить их каталитическую активность в низкотемпературных процессах. Исследования проведены на примере взаимодействий хлорида алюминия с рядом органических (нитроалканы, спирты, ароматические углеводороды) и неорганических (вода, галогениды переходных металлов) соединений. В сочетании методов низкотемпературной спектроскопии с техникой матричной изоляции и квантово-химическими расчетами зарегистрированы и идентифицированы не известные ранее лабильные комплексы реагентов разного состава; установлены их структуры и определены границы термической стабильности. На примере низкотемпературных процессов конверсии углеводородов показана различная роль комплексов мономеров и димеров галогенидов алюминия в механизме каталитической активации алканов.

**APPLICATION OF NMR MICROIMAGING IN CATALYSIS TO STUDY  
THE INTERPLAY OF MASS TRANSPORT AND CHEMICAL REACTION**

**ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР ТОМОГРАФИИ В КАТАЛИЗЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ МАССОПЕРЕНОСА И ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

**Koptyug I.V., Lysova A.A., Matveev A.V., Sagdeev R.Z. and Parmon V.N.\***

**Коптюг И.В., Лысова А.А., Матвеев А.В., Сагдеев Р.З. и Пармон В.Н.\***

International Tomography Center, Institutskaya St. 3A, Novosibirsk 630090, Russia

E-mail: koptyug@tomo.nsc.ru, matveev@tomo.nsc.ru, lysova@tomo.nsc.ru

\*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

E-mail: parmon@catalysis.nsk.su; fax +7 3832 331399, +7 3832 343056

NMR microimaging is applied to study flow and hydrodynamic dispersion of liquids and gases in various geometries including porous media, mass transport in the course of drying, adsorption and impregnation processes, and to the *in situ* studies of the interplay of mass transport and catalytic reactions in porous media, such as hydrogen peroxide decomposition, catalytic hydrogenation and Belousov-Zhabotinsky chemical oscillator.

Mass transport processes such as molecular diffusion, flow and hydrodynamic dispersion exert a pronounced influence on the progress of many chemical reactions. For decades, NMR spectroscopy is applied successfully to study chemical reactions owing to its ability to distinguish various molecular species in multicomponent and multiphase mixtures. Pulsed field gradient (PFG) NMR is an established technique for studying diffusive displacements of molecules. In recent years this list has been appended with PFG NMR studies of liquid flow and dispersion, including flow in porous media. The combination of these techniques with the ability of NMR microimaging (MRM) to provide spatial resolution of the spectroscopic and transport properties literally promotes the technique into a new dimension. The possibility of performing real time MRM studies of chemical reactions attracts much attention worldwide. Yet, the MRM of catalytic reactions in real time is still in its infancy.

Our efforts have resulted in a very first detection of spatial velocity maps of gases (propane, butane) flowing in various geometries including the transport channels of monolithic catalysts. The results demonstrate the ability of MRM to characterize the non-uniform spatial distribution of shear rates. Furthermore, we have pioneered the PFG NMR studies of gas flow in porous media. Such experiments provide the distribution of axial and transverse gas flow velocities and dispersion coefficients important for modeling and optimization of packed bed reactor performance. We also report the first application of PFG NMR to study the gravity driven flow of fine granular material through a packed bed of larger beads. The experiments yield the distribution of particle velocities and can form a basis for

the implementation of granular flow to enhance heat exchange in catalytic reactors. Other studies of transport in porous media include the real time imaging of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalyst preparation, and drying and adsorption processes.

The MRM studies were then taken to the next stage where mass transport is coupled to a chemical transformation. At present, the only catalytic reaction studied systematically by MRM is the Belousov-Zhabotinsky (BZ) chemical oscillator. The periodic change of the oxidative state of a catalyst (Mn, Ce, etc) alters the nuclear spin relaxation times (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>) of the solvent thereby making the oscillations and propagating waves observable by MRM. The system exhibits a fascinating behavior owing to the inherent coupling of molecular diffusion and the chemical reaction. The MRM studies performed so far have been carried out either in solution or in a gel. We have extended these studies by applying MRM to investigate a BZ reaction in the model or synthetic porous media. It is found that the behavior is changed drastically as compared to the homogeneous media due to the restrictions imposed by the porous space on molecular diffusion.

Despite the availability of a broad range of modern techniques, in many cases little is known about the distribution of reactants, intermediates and products as well as transport processes and phase transitions within a catalytic reactor and/or a catalyst grain under reactive conditions. The non-invasive and non-destructive nature of the MRM technique in combination with the wealth of information provided by NMR spectroscopy makes this tandem a unique tool which can be utilized to address such problems. We report a very first successful application of MRM to an in situ study of a heterogeneous catalytic reaction. The catalytic hydrogenation of  $\alpha$ -methylstyrene (AMS) on a Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet was carried out inside the NMR probe. Large gradients of the liquid phase within the catalyst pellet are shown to exist under conditions of AMS evaporation and its vapor-phase hydrogenation (pellet temperature up to 185 °C). Chemical shift imaging is employed to obtain separate distributions of AMS and the hydrogenation product cumene. The distribution of the liquid phase within Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and composite pellets is also studied in the course of catalytic hydrogen peroxide decomposition.

This work was supported by the grants from the Russian Foundation for Basic Research (02-03-32770, 02-03-06070, 00-15-97450) & Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Integration project # 46). A.A. Lysova gratefully acknowledges a scholarship awarded by the Zamaraev International Charitable Scientific Foundation.

## ОР-III-12

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРЕВРАЩЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРА ВНЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЦИКЛА. ДВА ТИПА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОЦЕССОВ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

## INVESTIGATION OF THE CATALYST TRANSFORMATION MECHANISM WITHOUT CATALYTIC CYCLE. TWO TYPES OF PROCESSES INTERACTION IN CATALYTIC SYSTEMS

Шмидт А.Ф.

Schmidt A.F.

Иркутский государственный университет, химический факультет

ул. К.Маркса, 1, Иркутск 664003, Россия

E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Classification of the types of the processes interaction in catalytic systems is suggested. The possibility of determination of the type of interaction between the catalytic cycle and the rest catalyst transformations is proved.

В подавляющем большинстве случаев исходная форма катализатора (как в гомогенном, так и в гетерогенном катализе) является лишь предшественником истинных каталитически активных частиц. Не менее очевидно и то, что функционирование катализатора всегда сопровождается процессами его дезактивации, а зачастую и саморегенерации. Таким образом, рассматривая любую катализическую систему, можно выделить процессы (в [1] используется термин "подсистемы"), выполняющие в ней принципиально различные функции. Это подсистемы формирования, дезактивации, регенерации катализически активных частиц и основного катализического цикла, использующего эти частицы.

Для классификации вида взаимодействия процессов, протекающих в катализических системах, давно и плодотворно используются понятия положительной и отрицательной обратной связи, заимствованные из кибернетики. Однако, они не характеризуют сам механизм взаимодействия процессов, обуславливающий тот или иной вид обратной связи. Поэтому в докладе предлагается концепция тривиальных и нетривиальных взаимодействий протекающих в катализической системе процессов. Первый тип взаимодействия процессов реализуется, если для двух подсистем А и Б, включающих набор компонентов  $C_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) и описываемых системами уравнений (1) и (2):

$$\frac{dC_i}{dt} = f_i^A(C_1, C_2, \dots, C_n) \quad (1),$$

$$\frac{dC_i}{dt} = f_i^B(C_1, C_2, \dots, C_n) \quad (2),$$

образуемая ими совокупная система будет описываться уравнениями:

$$\frac{dC_i}{dt} = f_i^A(C_1, C_2, \dots, C_n) + f_i^B(C_1, C_2, \dots, C_n) \quad (3)$$

Уравнения (3) состоят только из слагаемых, содержащихся в уравнениях подсистем (1), (2). Признаком возникновения нетривиальных взаимодействий между процессами в А и Б является качественное изменение правых частей дифференциальных уравнений при переходе от подсистем к совокупной системе, а при появлении в ней новых компонентов и увеличение числа дифференциальных уравнений. В этом случае при совместном функционировании систем (1) и (2) в дифференциальных уравнениях компонентов  $C_i$ , представленных в этих системах, появляются новые слагаемые (4), а система дифференциальных уравнений может быть дополнена уравнениями (5) для возникающих в совокупной системе новых веществ  $C_{n+j}$  ( $j = 1, \dots, m$ ).

$$\frac{dC_i}{dt} = f_i^A(C_1, C_2, \dots, C_n) + f_i^B(C_1, C_2, \dots, C_n) + f_i^{AB}(C_1, C_2, \dots, C_{n+m}) \quad (4)$$

$$\frac{dC_{n+j}}{dt} = f_{n+j}^{AB}(C_1, C_2, \dots, C_{n+m}) \quad (5)$$

Понятно, что нахождение надежных критериев обнаружения нетривиальных взаимодействий между подсистемами формирования, дезактивации, регенерации катализатора и основного каталитического цикла в совокупной каталитической системе является чрезвычайно важным для процедуры выдвижения и дискrimинации гипотез механизма.

В докладе обосновывается возможность получения однозначного критерия для определения типа взаимодействия основного каталитического цикла (или циклов) с остальными превращениями катализатора и предлагается формализованная процедура планирования эксперимента для решения этой задачи. Показано, что предлагаемый подход в зависимости от механизма реакции часто позволяет получить важную информацию о степени влияния процессов превращения катализатора на каталитический цикл и наоборот (вид обратной связи), а также выяснить детальный механизм сопряжения этих процессов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант N 02-03-32446а) и программы “Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России” (Грант N УР.05.01.046).

#### Литература

- [1] Хакен Г. «Синергетика», Москва: Мир, 1980.- 404 с.

О РОЛИ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В  
РАДИАЦИОННОСТИМУЛИРОВАННОМ КАТАЛИЗЕ

ABOUT THE ROLE OF STRUCTURAL DEFECTS IN CATALYSIS STIMULATED  
BY RADIATION

Каплан А.М., Кузнецова Н.Н.\*, Лунин В.В.\* и Чекунаев Н.И.

Kaplan A.M., Kuznetsova N.N.\*, Lunin V.V.\* and Chekunaev N.I.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, РАН  
ул. Косыгина, д.4, Москва 117977, Россия

Факс: (095)-137-83-18; E-mail: vadnik@chph.ras.ru

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Химфак МГУ, Ленинские горы, Москва 119899, Россия  
E-mail: knn@kge.msu.ru

Предложены и проанализированы кинетические модели, позволившие объяснить ускорение радиационностимулированных каталитических процессов влиянием структурных микро- и макродефектов, имеющихся в твердых катализаторах.

Показано, что катализирующими агентами твердофазных окислительно-восстановительных реакций с переносом электрона могут служить подвижные микродефекты: вакансии или примесные молекулы, обладающие необходимым сродством к электрону. Роль такого рода катализа демонстрируется проведенным авторами анализом экспериментальных результатов [1] исследования эволюции во времени ( $t$ ) функции распределения  $f(E,t)$  термализованных и захваченных электронными ловушками радиационно-инициированных электронов  $e^-_{tr}$  по ловушкам различной глубины ( $E=2-2,6$  эв) в стеклообразном 9,5 мольном водном растворе LiCl после прекращения воздействия на образец короткого (десяти наносекундного) импульса электронов высокой энергии ( $U=4$  Мэв). Было показано, что удовлетворительное согласие с экспериментальными данными [1] удается получить лишь при использовании предложенной нами модели перемещения электронов в радиационно-инициированном диэлектрике, предусматривающей 3 элементарные стадии: тунNELНЫЙ перенос  $e^-_{tr}$  с захватившей этот электрон малоподвижной ловушкой на подвижный микродефект; сравнительно быстрое диффузионное сближение заряженного микродефекта с акцептором электронов и, наконец, тунNELНЫЙ перенос электрона с указанного дефекта на акцептор. Каждый такой дефект может многократно участвовать в поддержании окислительно-восстановительного процесса.

Данные о повышении скоростей гетерогенных каталитических реакций при воздействиях, приводящих к разрыхлению поверхностных слоев исследуемых катализаторов (см., например, [2]), явились основанием для выдвинутого авторами предположения о повышенной химической активности своеобразных лабильных активных центров (ЛАЦ) - комплексов диссоциированных фрагментов одного из

адсорбированных реагентов со структурными микродефектами катализатора. Привлечение к кинетическому анализу радиационностимулированных химических процессов концепции ЛАЦ позволило успешно объяснить экспериментально установленные ранее [3] основные кинетические особенности регенерации катализаторов процесса Клауса в воздушной среде в пучке ускоренных электронов ( $U=1,2$  Мэв): 1) существенное, по сравнению с традиционной термической регенерацией катализаторов, уменьшение (в 4 раза) эффективной энергии активации десорбции углерода с поверхности закоксованных катализаторов при использовании их радиационно-термической обработки; 2) сильную зависимость скорости регенерации отравленных катализаторов от интенсивности их радиационного облучения. Последний эффект обусловлен зависимостью от интенсивности облучения концентрации подвижных микродефектов типа вакансий и, как следствие этого, концентрации ЛАЦ.

Проведены расчеты повышения скоростей гетерогенных каталитических реакций под влиянием имеющихся в радиационнооблученных катализаторах макродефектов-микротрещин. Известен эффект понижения энергии активации ( $E$ ) элементарных химических реакций, протекающих в твердых телах, подвергнутых растяжению или сдвигу механическими напряжениями  $\sigma$ , на величину  $\Delta E=f \cdot \sigma \cdot \Delta V$  ( $\Delta V$  – объем вакансии,  $f \geq 1$  – коэффициент перенапряжения). Высокие термоупругие механические напряжения ( $\sigma > 200$  МПа) могут возникать в интенсивно облучаемых электронами высоких энергий катализаторах в результате неоднородности локальных разогревов различных слоев таких катализаторов. Вблизи же устьев трещин в облучаемых катализаторах имеются небольшие пространственные области («горячие зоны») с еще более высокими локальными напряжениями  $\sigma_{лок}=f \cdot \sigma$  (с  $f > 10$ ), обуславливающими существенное уменьшение (более, чем на 50 кДж/Моль) энергий активации элементарных реакций каталитического процесса.

#### Литература

- [1] G.V.Baxton, Kemsley. J.Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1975. Vol. 717. P. 568
- [2] V.V.Lunin, Z.Khan. Ashraf. J. Molec.Catalysis. 1984. № 25. P. 317.
- [3] Ю.И.Соловецкий, В.В.Лунин. Химическая промышленность. 1997. №6 (389). С.5

**STUDIES OF THE EXCITED STATES OF ADSORBED MOLECULES BY IR  
SPECTROSCOPY**

**ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ АДСОРБИРОВАННЫХ  
МОЛЕКУЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

**Tsyganenko A.A.**

**Цыганенко А.А.**

Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University, St.Petersburg 198504, Russia  
E-mail: tsyg@photonics.phys.spbu.ru

Overwhelming majority of spectral studies of surface species, including those carried out in the condition of catalytic reaction, deal with the adsorbed species or intermediate products in their ground state. For catalysis, however, the excited states are of a great interest. Three kinds of excitation can be distinguished: vibrational, electronic and “steric” excitations.

The most common are vibrationally excited states, which could be thermally populated and manifest themselves in the appearance of "hot bands" or in temperature dependence of the positions or shapes of IR bands. In recent works laser excitation of OH groups or of adsorbed molecules was used to study energy relaxation or IR-induced desorption processes.

Thermal excitation of electronic states for moderate temperatures is only possible if the energy of electronic excitation is extremely low. As far as we know, spectral studies of this phenomenon were not reported so far. To achieve electronic excitation either irradiation of adsorbed molecules is used to study their photochemical reactions or special experiments with the adsorption of preliminary excited molecules are carried out.

The expression "steric excitation" is used here to denote the states where the molecule forms surface complex with not the most favorable geometry. Spectral and chemical properties of such complexes could be quite different from those exhibited by usually adsorbed molecules, while the excess of energy could be used to overcome activation barriers of catalytic reactions. Such complexes could be excited thermally and exist in thermodynamic equilibrium with usual adsorption.

As a simplest and the best studied example of steric excitation we have to consider CO interaction with alkali cations of zeolites. As it was recently shown [1], this molecule can form with cations in alkali-exchanged zeolites not only C-bonded, but also O-bonded species. The former account for usual high-frequency (HF) band, that moves from 2157 to 2188 cm<sup>-1</sup> for different alkali cations from Cs to Li and reaches 2218 cm<sup>-1</sup> for MgY. The O-bonded CO species manifest themselves in a weak band shifted to lower wavenumbers with respect to the

frequency of CO in the gas (LF band). The higher is the frequency of HF band, the lower occurs the maximum of LF band, that for MgY can be seen at  $2090\text{ cm}^{-1}$ .

The LF band intensity is negligible at 77 K, and for some systems its observation needs heating the sample above 300 K. Spectral studies at variable temperatures have demonstrated that these species are in a temperature-dependent equilibrium with the inter-conversion energy depending on the cation and zeolite lattice type. It could be over  $15\text{ kJ mol}^{-1}$  (MgY), that is comparable with activation energy values for some catalytic reactions.

CO ability to form both C-bonded and O-bonded adducts has been established also for molecules that form H-bond with acidic OH groups of zeolites or silanol groups of silica. For metal oxides O-bonded CO complexes were not observed yet, apparently, because of surface heterogeneity that complicates the spectra.

CO is not unique in its amphipatic behaviour in adsorbed state, the same effect should be typical of more complex molecules with several functional groups or heteroatoms. So, our recent data show that two kinds of thiophene complexes, H-bonded either via sulphur atom or via  $\pi$ -electrons of the ring co-exist on silica surface in thermodynamic equilibrium.

- [1] A.A. Tsyganenko, E. Escalona Platero, C. Otero Arean, E. Garrone and A. Zecchina. *Catalysis Letters*. 1999, 61, No 3-4, 187-192.

ПРИРОДА ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ И НУКЛЕОФИЛЬНОЙ ФОРМ  
АДСОРБИРОВАННОГО НА СЕРЕБРЕ КИСЛОРОДА  
THE NATURE OF ELECTROPHILIC AND NUCLEOPHILIC  
OXYGEN SPECIES ADSORBED ON SILVER

Бухтияров В.И., Каичев В.В., Хавекер М.\*, Кноп-Герике А.\*<sup>†</sup>, Майер Р.В. \*  
и Шлегл Р.\*<sup>†</sup>

Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Hävecker M.\*<sup>†</sup>, Knop-Gericke A.\*<sup>†</sup>, Mayer R.W.\* and  
Schlögl R.\*<sup>†</sup>

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия,

E-mail: VIB@catalysis.nsk.su

\*Институт Фритца-Хабера, Берлин, Германия

Two oxygen species, which are constituents of the active centers for ethylene epoxidation over silver, have been characterized by a number of physical methods sensitive to adsorbate electronic structure such as XPS, UPS, Auger and XANES spectroscopy. One of the species denoted as nucleophilic oxygen due to its activity in total oxidation only exhibits spectroscopic characteristics close to those of bulk Ag<sub>2</sub>O. This allows us to describe this species as atomically adsorbed oxygen in the structure of surface silver (I) oxide. Considerable extent of the covalency in bonding of this oxide-like oxygen with silver surface due to hybridization of O2p levels with Ag4d and Ag5sp orbitals should be also emphasized. Contrary to this only 5sp orbitals of silver hybridize with 2p orbitals of oxygen as the other oxygen species forms. As consequence, this species being also atomic oxygen is characterized by a lower oxygen-silver bonding interaction and lower charge on the oxygen. The latter causes the activity of this electrophilic species in epoxidation.

Согласно принятой в настоящее время концепции, активными центрами, ответственными за протекание реакции парциального окисления этилена на серебряных катализаторах, являются нуклеофильная и электрофильная формы адсорбированного кислорода [1,2]. Несмотря на свою активность в нуклеофильном взаимодействии с C-H связью этилена и последующем его окислении до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, кислород в первом состоянии необходим для создания центров адсорбции этилена. Кислород во втором состоянии участвует в электрофильной атаке π-связи этилена с образованием эпоксидного цикла. В докладе приведены результаты сравнительного спектроскопического исследования нуклеофильной и электрофильной форм адсорбированного кислорода на поверхности серебряной фольги. Были подобраны условия индивидуального формирования исследуемых форм кислорода. Полученные состояния охарактеризованы методами ТПД, РФЭС, УФЭС, XANES и Оже-спектроскопии.

Методами рентгеновского поглощения и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, а также полным изотопным перемешиванием однозначно доказано, что

электрофильное состояние адсорбированного на поверхности серебра кислорода является атомарным. На основании данных фотоэлектронной спектроскопии определен вклад эффектов начального (~0.8 эВ) и конечного состояний (~1.3 эВ) в наблюдаемые значения энергии связи электронов на O 1s уровне адсорбированного кислорода в нуклеофильной (528.4 эВ) и электрофильной (530.5 эВ) формах, что свидетельствует о различном зарядовом состоянии атома кислорода. Использование известной корреляции величины расщепления Оже-линий кислорода с величиной заряда (по Полингу) на атоме кислорода [3] показало существенную разницу (~1 ед. заряда электрона) переноса заряда с металла на атом кислорода при адсорбции в нуклеофильную ( $O^{2-}$ ) и электрофильную ( $O^{1-}$ ) формы. Применение спектроскопии тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей к исследованию адсорбированных моноатомных слоев кислорода дало возможность получить качественно новую информацию о природе активных центров в реакции эпоксидирования этилена. В случае нуклеофильного кислорода наблюдается два пика поглощения (~ 531 и ~ 539 эВ). Спектр электрофильного кислорода содержит один широкий пик в районе 541 эВ. В соответствии с литературными данными [4], наличие сигнала вблизи края (~ 531 эВ) свидетельствует о взаимодействии 4d электронов серебра с 2p электронами кислорода, в то время как сигнал в районе энергий 5-15 эВ за краем поглощения предполагает гибридизацию 2p электронов кислорода с 5sp электронами металла.

Предложена модель электронного строения форм атомарно адсорбированного кислорода, в которой нуклеофильная форма  $O^{2-}$  характеризуется величиной валентного угла связи Ag-O-Ag близкой к  $180^\circ$ , и, соответственно, значительным перекрыванием 4d- и 5sp-орбиталей серебра с 2p-орбиталями кислорода, а электрофильная форма  $O^{1-}$  - только существенным перекрыванием 5sp-орбиталей серебра с 2p-орбиталями кислорода.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант №. 00-15-99335. В.И.Б. также благодарит за финансовую поддержку Фонд содействия отечественной науки, грант для молодых докторов.

#### Литература

- [1] R.A. van Santen and H.P.C.E. Kuipers, Adv. Catal. 35 (1987) 265.
- [2] V.I. Bukhtiyarov, A.I. Boronin, I.P. Prosvirin and V.I. Savchenko, J. Catal. 150 (1994) 268.
- [3] P. Ascarelli and G. Moretti, Surf. Interface Analysis 7 (1985) 8.
- [4] F.M.F. de Groot, M. Grioni, J.C. Fuggle, J. Ghijssen, G.A. Sawatzky and H. Petersen, Phys. Rev. B 40 (1989) 5715.

**OXYGEN SPECIES AND MOLECULAR MECHANISM OF ETHYLENE  
EPOXIDATION ON OXIDIZED DEFECT SILVER SURFACE**

**ФОРМЫ КИСЛОРОДА И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ  
ЭТИЛЕНА НА ОКИСЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА**

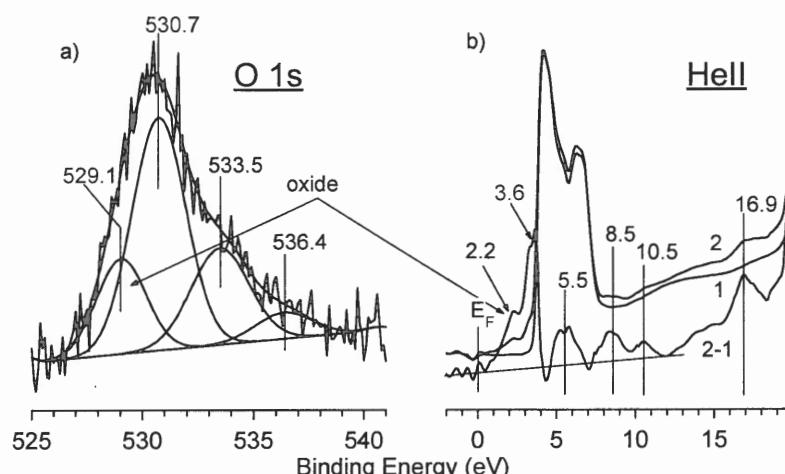
**Avdeev V.I., Boronin A.I. and Zhidomirov G.M.**

**Авдеев В.И., Боронин А.И. и Жидомиров Г.М.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia  
Fax: +7 3832-343056; E-mail: via@catalysis.nsk.su

A new concept of the oxygen species epoxidizing ethylene on silver is presented. The epoxidizing oxygen is formed on the defects of the partially oxidized metal silver surface. As the defect surface is saturated with oxygen, oxygen atoms are stimulated to associate into stable quasimolecular species  $\text{Ag}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{Ag}$ . The latter are similar to metal ozonides and contain electrophilic oxygen atom.

We discuss the experimental XPS, UPS, IR, and Raman spectroscopy providing evidence in favor of stabilization of the quasi-molecular oxygen forms on the reactive silver surface. Fig. 1 shows O1s and UPS spectra taken after the oxygen action at elevated pressure.



**Fig. 1.** O1s (a) and UPS (b) spectra obtained from the electrolytic silver surface after treatment in  $\text{O}_2$  at 1000 Pa and 420 K. Curve 1 is obtained after surface cleaning; curve 2- after oxygen treatment; curve 2-1 is the difference spectrum between curves 2 and 1.

The component with a low value of  $E_b(\text{O}1\text{s}) \sim 529$  eV characterizes the ion type of oxygen bond with silver, that is the nucleophilic state and it belongs to oxide  $\text{Ag}_2\text{O}$ . The components with  $E_b(\text{O}1\text{s}) > 530$  eV correspond to the uncharged oxygen atoms or quasi-molecular species adsorbed on the defect surface.

Analysis of spectra O1s and UPS data shows that the adsorbed oxygen species observed on the defect surface of electrolytic silver is a quasi-molecular one containing three non-equivalent

oxygen atoms. One oxygen atom with  $E_b(O1s) \sim 529$  eV characterizes most probably the localization of oxygen atoms in the subsurface region near the surface structural defect. The peaks with  $E_b(O1s) > 531$  eV characterize the oxygen atoms belonging the quasi-molecular form.

Based on the experimental analysis and calculation results, we present scheme of formation of the active sites (AS) on the silver surface [1, 2, 3]. As oxygen is dissolved into the volume at high temperature ( $T \sim 500$  K) and pressure of the reaction mixture, the surface is reconstructed to give rise to formation of defects as cation vacancy V and intergrain boundaries. Two new types of AS stabilize in the neighborhood of defects. The first type  $AS_V$  includes vacancy V on the surface Ag(111) and the adjoining subsurface oxygen atoms. This site contains oxide oxygen  $O_{ox}$  solely. As the vacancy captures an additional oxygen  $AS_V + O \rightarrow AS_d-O$ , the second site  $AS_d-O$  forms and is associated with the subsurface oxygen atoms  $O_{ss}$  into ozonide type structures such as  $-Ag-O_{ss}-O_{ep}-O_{ss}-Ag-$ , which contains electrophilic oxygen  $O_{ep}$ . Analyzing the theoretical IR spectrum for these two AS, and comparing it with the experimental data, we suggest that the bands at  $600$  and  $1000$   $\text{cm}^{-1}$  are the indicators, showing associative oxygen species to form.

The interaction between ethylene and site  $AS_d-O$  results in a number of stable intermediates  $INT_i$  and transition states  $TS_i$ . According to the calculations there are three intermediates in reaction, which are associated with three transition states, as shown on Fig. 2:

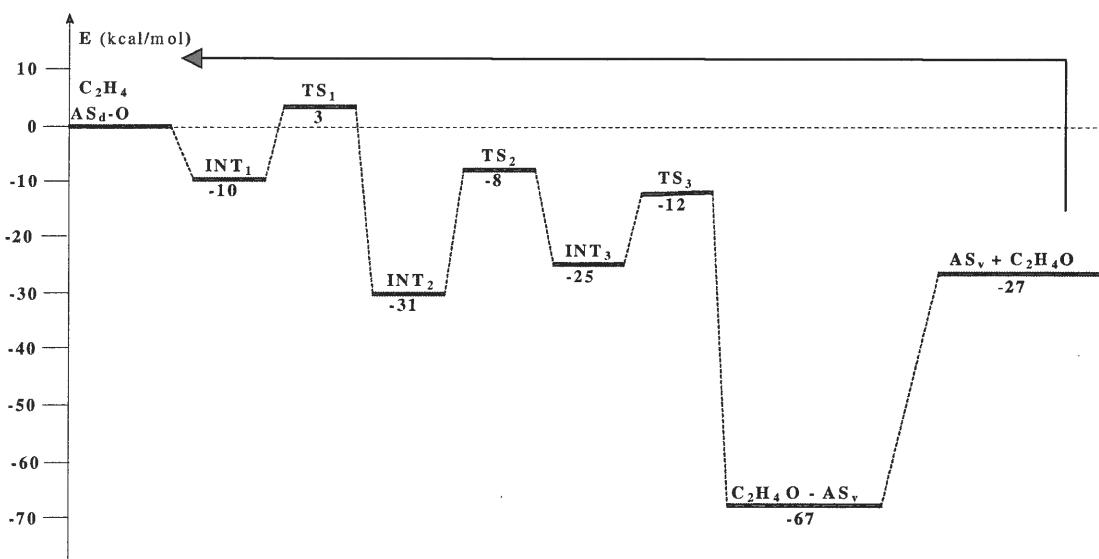


Fig. 2. Energy profiles for the mechanism of quasi-molecular oxygen epoxidation on site  $Ag-O-O-O-Ag$ .

Transition from one intermediate to another is an activated process. The energy of activation is determined from the energies of transition states. Adsorbed ethylene oxide  $C_2H_4O-AS_V$  is the last intermediate on the reaction path. At the final stage, the ethylene oxide desorption restores cation vacancy (site  $AS_V$ ), and the following oxygen adsorption, occurring

## **OP-III-16**

on this site, regenerates electrophilic oxygen. The stages of ethylene oxide desorption and formation of site AS<sub>d</sub>-O are conjugated. As a result, reaction  $2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  is performed with high efficiency and selectivity.

Thus, the essence of the offered new concept of the ethylene epoxidizing oxygen species on silver is reduced to the following. High temperature and pressure of mixture  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2$  increases the concentration of subsurface oxygen. Under these conditions, high mobility of the surface silver atoms inevitably produces many surface defects such as steps, craters, and cationic vacancies. Only nucleophilic oxygen species are formed on the regular surface. The oxygen adsorption on the defect site transforms atomic oxygen species into associated electrophilic oxygen one. The suggested concept of the oxygen species epoxidizing ethylene on silver allows to explain experimental data consistently from common positions.

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (RFBR), grants 99-03-32419a and 00-15-97441.

### References

- [1] A.I. Boronin, V.I. Avdeev, S.V. Koshcheev, K.T. Murzakhmetov, S. F. Ruzankin, G.M. Zhidomirov, *Kinet. Catal.* 40 (1999) 653, (in English).
- [2] V.I. Avdeev, A.I. Boronin, S.V. Koscheev, G.M. Zhidomirov, *J. Mol. Catalysis A: Chem.* 154 (2000) 257.
- [3] V.I. Avdeev, G.M. Zhidomirov, *Surf. Sci.* 492 (2001) 137.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РФЭС И ТПР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИЛЕНА  
И МЕТАНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ МОНОКРИСТАЛЛА Pt (111)**

**XPS AND TPR INVESTIGATION OF ETHYLENE AND METHANE INTERACTION  
WITH Pt(111) SURFACE**

**Пажетнов Е.М., Кощеев С.В. и Боронин А.И.**

**Pazhetnov E.M., Koscheev S.V. and Boronin A. I.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
пр. Ак. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия  
Факс: (3832) 343056; E-mail: boronin@catalysis.nsk.su

Каталитическое разложение углеводородов на алюмоплатиновых катализаторах с образованием плотных углеродных отложений на активном компоненте является побочным процессом ряда промышленных реакций переработки углеводородного сырья. Установление механизмов дезактивации активного компонента углеродными отложениями представляет одну из фундаментальных проблем гетерогенного катализа [1].

В данной работе методами РФЭС и ТПР исследованы процессы взаимодействия метана и этилена с поверхностью монокристалла Pt(111) и формы углеродных отложений на ее поверхности. Результаты сопоставлены с ранее полученными данными по взаимодействию этилена с поверхностью Pt(100) и Pt(110) которые, в отличие от Pt(111), подвержены реконструкции [2, 3].

Было установлено, что:

- 1) Взаимодействие как этилена, так и метана при  $T > 900$  К приводит к графитоподобным отложениям на поверхности Pt(111). Об этом свидетельствуют результаты анализа линий C1s и C-KLL и их сопоставление с эталонными спектрами структурно охарактеризованных углеродных материалов. Однако, анализ тонкой структуры «Оже»-линий и разложение спектра C1s на компоненты показывает, что углеродные отложения, полученные при различных температурах и давлениях реагентов имеют ряд спектральных особенностей, что указывает на их различную структуру.
- 2) Изучение реакционной способности адсорбционных слоев углерода в отношении окисления молекулярным кислородом свидетельствует о различной скорости выгорания адсорбатов, полученных в различных условиях. Это указывает на различную морфологию формирующихся структур. Характерно, что только при взаимодействии метана при атмосферном давлении и  $T > 900$  К возможно формирование адсорбционного слоя, обладающего полной инертностью по отношению к кислороду.

## **OP-III-17**

На основании полученных данных удалось выделить три типа графитоподобных адсорбатов на поверхности Pt(111). Их структура и механизм образования обсуждаются в работе.

### **Литература**

- [1] Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. - Новосибирск, Наука, 1983. - 208 с.
- [2] Shaikhutdinov Sh.K., Boronin A.I., Kvon R.I. Carbon on the Pt(100) Surface: a Scanning Tunneling Microscopy Study. *Surface Sci.* – 1997. - Vol. 382. - p. 187-192.
- [3] Kvon R.I., Boronin A.I. High-Temperature Carbon States at Pt(110) Surface and Their Reactivity Towards H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Catal. Today.* – 1998. - Vol.42.- p. 353-355.

**EXPERIMENTAL STUDY OF NON LINEAR PROCESSES DURING OXIDATIVE REACTIONS OVER PLATINUM GROUP METALS: SPILLOVER AND CHEMICAL WAVES ON THE ATOMIC LEVEL**

**ПРИРОДА КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА НА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ СПИЛЛОВЕРА И ХИМИЧЕСКИХ ВОЛН НА АТОМАРНОМ УРОВНЕ**

**Gorodetskii V.V.**

**Городецкий В.В.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Ak. Lavrentieva 5, Novosibirsk 630090, Russia  
Fax: +7-3832-343056; E-mail: gorodetsk@catalysis.nsk.su

Great interest in self-oscillatory phenomena in catalytic reaction over metal surfaces is for a large part caused by the possibility to perform more effectively the catalytic processes using the unsteady-state operation. The CO and H<sub>2</sub> oxidation on a metal (Pt, Pd) is a non-linear system, in which temporal and spatial organisation become possible [1,2]. In the oscillating regime, the reaction mixture periodically affects the properties of metal surfaces. Mechanisms of these oscillations are connected with the surface reconstruction (Pt(100): hex  $\leftrightarrow$  1×1) or associated with subsurface oxygen formation (Pd(110): O<sub>ads</sub>  $\leftrightarrow$  O<sub>sub</sub>). On the other hand, the metal modifying effect on the active centres properties in the supported metal catalysts is known to be realized by: (i) strong metal support interaction (SMSI); (ii) orientation of metal crystallites surface structure; (iii) defects formation on metal and support; (iv) metal  $\leftrightarrow$  support spillover phenomena. As a rule, the stoichiometric oxide surface (TiO<sub>2</sub>) is supposed to be catalytically inactive, whereas the supported metals (Pt, Pd) present a highly active part of the catalytic system.

In this work, the role of defects (Ti<sup>3+</sup>) in the adsorption centres formation, their stabilization by the palladium particles and then defects participation in H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> reaction have been studied on TiO<sub>2</sub> surface. The adsorption of O<sub>2</sub> and the reaction of molecular O<sub>2</sub><sup>δ-</sup><sub>ads</sub> state as well as an atomic O<sub>ads</sub> state with H<sub>2</sub> have been studied on the defects of Ti<sup>3+</sup>-<sub>o</sub>/TiO<sub>2</sub> and Pd/Ti<sup>3+</sup>-<sub>o</sub>/TiO<sub>2</sub> types with XPS, UPS, TDS, mass-spectrometry and preadsorbed oxygen photodesorption techniques. The mechanism for the surface waves generation in the H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> reaction has been studied on Pd and Pt tips by Field Electron and Field Ion Microscopy.

The thin oxide layer (TiO<sub>x</sub>/Ti, ~ 300 Å) containing defects Ti<sup>3+</sup>-<sub>o</sub> (<sub>o</sub> is an oxygen vacancy), has been found to be characterized by the impurity level in the forbidden region being 0.8 eV below the Fermi level. Two molecular γ- and α- states of the adsorbed oxygen with T<sub>des</sub> ~ 140 and ~ 240 K have been found on such surface by TDS. The room temperature oxygen adsorption on the thin oxide layers has appeared to be accompanied by electron-donor

## OP-III-18

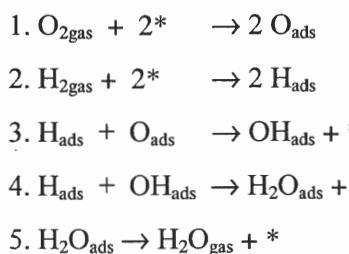
defect ( $Ti^{3+}$ ) oxidation. The deposition of Pd particles with the size  $\sim 20 \text{ \AA}$  on the  $TiO_x$  surface leads to: (i) stabilization of surface defects  $Ti^{3+}$  (SMSI) with respect to oxidation; (ii) increase of the thermal stability of the  $\alpha-O_2^{\delta-ads}$  state up to  $T_{des} \sim 550 \text{ K}$ . The interaction of molecular layer  $\alpha-O_2^{\delta-ads}$  with hydrogen over  $Pd/Ti^{3+}/TiO_2$  surfaces in the temperature interval 150-195 K is characterized by an activation energy being close to zero. This reaction seems to involve the “protonate” hydrogen atoms ( $H^+/TiO_x$ ) as a result of spillover effect: - diffusion of  $H_{ads}$  atoms from Pd particles on a  $TiO_x$  surface. On the clean  $TiO_x$  surface the  $\alpha-O_2^{\delta-ads}$  state appears to be non-reactive due to the absence of the centres required for dissociative hydrogen adsorption.

The results for  $H_2 + O_{ads}$  reaction over Pd (110) single crystal surface has been studied. The contribution of spillover effect ( $H_{ads}/Pd \rightarrow O_{2ads}/Ti^{3+}/TiO_2$ ) to the overall rate of  $H_2$  oxidation has been studied as well. A series of activity sets:  $Ti^{3+}/TiO_2 \ll Pd \sim Pd/Ti^{3+}/TiO_2$  have been determined.

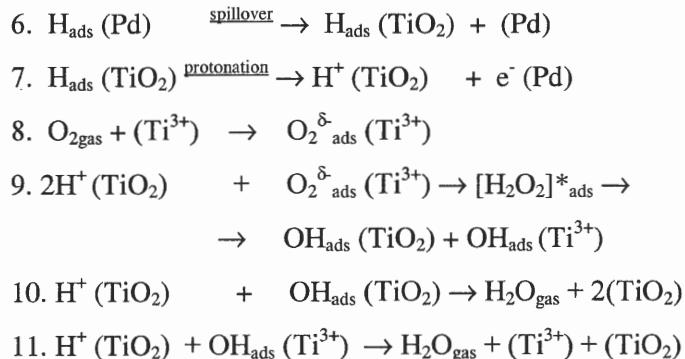
Present experimental work shows that the field electron microscope (FEM) can also serve as an in situ catalytic flow reactor. Palladium tip surface exposes the different nanoplanes with the well-defined crystallographic orientations. Isothermal, non-linear dynamic processes of the  $H_2+O_2$  reaction on Pd and Pt tips have been studied simultaneously with the formation of face-specific adsorption islands and the mobility of reaction/diffusion fronts. The initiating role of Pd {110} nanoplanes has been proved for a generation of local waves on the Pd tip surface. Analysis of Pd surface with a local resolution of  $\sim 20 \text{ \AA}$  has shown the availability of a sharp boundary between the mobile  $H_{ads}$  and  $O_{ads}$  fronts.

### The mechanism of $H_2 + O_2/Pd/Ti^{3+}/TiO_2$ reaction with participation of spillover effect

$H_2$  oxidation on Pd crystallites



Spillover effect in  $H_2$  oxidation on  $Ti^{3+}/TiO_2$



This work is supported in part by RFBR Grant # 02-03-32568 and INTAS Grant # 99-01882

### References

- [1] V. Gorodetskii, J. Lauterbach, H.-H. Rotermund, J.H. Block, G. Ertl, Nature 370 (1994) 276.
- [2] V. Gorodetskii, J.H. Block, W. Drachsel, M. Ehsasi, Appl. Surf. Sci. 67 (1993) 198.

**MECHANISMS OF OSCILLATORY AND AUTOWAVE BEHAVIOR DURING  
CO OXIDATION OVER Pt AND Pd: STATISTICAL LATTICE MODELS**

**МЕХАНИЗМЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО И АВТОВОЛНОВОГО ПОВЕДЕНИЯ  
В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ПЛАТИНЕ И ПАЛЛАДИИ:  
СТАТИСТИЧЕСКИЕ РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЕЛИ**

**Elokhin V.I., Latkin E.I., Matveev A.V. and Gorodetskii V.V.**

**Елохин В.И., Латкин Е.И., Матвеев А.В. и Городецкий В.В.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia  
Fax: (+7-3832) 34 30 56; E-mail: elokhin@catalysis.nsk.su

The complex dynamic behavior in oxidation reaction over platinum metals (bistability, oscillations, surface autowaves, etc.) can be directed by the structure of the detailed reaction mechanism, specifically by the laws of physicochemical processes in the «reaction medium - catalyst» system. The types and properties of mathematical models describing the critical effects are naturally dependent on those physicochemical prerequisites that these models are often based on. The most popular factors used to interpret the critical effects are the following ones: i) phase transformations on the catalyst surface, including the formation and decomposition of surface and subsurface oxides during the reaction, ii) structural transformations of the catalyst surface and its reconstruction as a result of the reaction.

The aim of this contribution is to compare the specific features of the statistical lattice models (based on the Monte-Carlo technique) for imitating the oscillatory and autowave dynamics in the adsorbed layer during carbon monoxide oxidation over Pt(100) and Pd(110) monocrystals differing by the structural properties of catalytic surfaces. It is well-known that Pt(100) undergoes the reversible adsorbate-induced surface structure transformation (Pt(100): *hex*  $\leftrightarrow$  1×1). The lifting of the *hex* reconstruction is accompanied by an increase in the oxygen sticking coefficient from ≈ 0.001 (*hex*) to ≈ 0.3 (1×1) thus inducing a transition from a catalytic inactive state into an active state with high sticking coefficient for oxygen. The competition of the O<sub>2</sub> and CO adsorption in combination with the processes of the surface structure transition *hex*  $\leftrightarrow$  1×1 is a driving force for self-oscillations. Contrary to Pt(100) the surface of Pd(110) monocrystal does not reconstruct in the course of reaction. In this case the oscillatory behavior of the CO + O<sub>2</sub> reaction can be attributed to the periodic formation and decomposition of subsurface oxygen (Pd(110): O<sub>ad</sub>  $\leftrightarrow$  O<sub>ss</sub>). The subsurface oxygen modifies the catalytic properties of the surface, e.g., the heat of CO adsorption on the modified surface is less than that on the initial one. The O<sub>ss</sub> layer blocks the oxygen adsorption simultaneously with the growth of CO<sub>ads</sub> layer and the surface reaction is poisoned (low rate of CO<sub>2</sub>

## OP-III-19

formation). The slow  $\text{CO}_{\text{ads}}$  reaction with  $\text{O}_{\text{ss}}$  removes the subsurface oxygen and  $\text{O}_2$  adsorption is again possible (high rate of  $\text{CO}_2$  formation). The subsurface oxygen layer is formed again and the cycle repeats. In both cases oscillations exist only in the quite narrow range of the reaction parameters.

The model catalyst surface was represented in simulations by the square lattice  $N \times N$ . The states of the cells are determined according to the rules prescribed by the detailed reaction mechanisms used in the cases under study. So-called Monte Carlo step (MCS) consisting from  $N \times N$  elementary actions was used as a time unit. By elementary action it is meant a trial to change a state of the randomly chosen center in such a manner, as it will with the substances taking part in the elementary processes (steps) constitute the detailed reaction mechanism. After each of  $N \times N$  trial to carry out one of the elementary action the inner cycle of  $\text{CO}_{\text{ads}}$  diffusion is arranged. The probability of the particular process  $w_i$  is determined by a ratio between the rate coefficients, therewith the rate coefficients for the adsorption processes are multiplied by the relevant partial pressures. The rate coefficients of the elementary processes were partially taken from the available literature.

In both cases the synchronous oscillations of the reaction rate and surface coverages are exhibited within the range of the suggested model parameters under the conditions very close to the experimental observations [1, 2]. These oscillations are accompanied by the autowave behavior of surface phases and adsorbates coverages. The intensity of  $\text{CO}_2$  formation in the  $\text{CO}_{\text{ads}}$  layer is low, inside oxygen island it is intermediate and the highest intensity of  $\text{CO}_2$  formation is related to a narrow zone between the growing  $\text{O}_{\text{ads}}$  island and surrounding  $\text{CO}_{\text{ads}}$  layer («reaction zone»). The presence of the narrow reaction zone was found experimentally by means of the field ion probe-hole microscopy technique with 5 Å resolution [3]. The boundaries of oscillatory behavior and hysteresis effects have been revealed. The possibility for the appearance of the turbulent patterns, spiral and elliptic waves on the surface in the cases under study has been shown.

The computer and experimental movies will complement the presentation.

This work was supported by RFBR Grant # 02-03-32568 and INTAS Grant # 99-01882.

### References

- [1] E.I. Latkin, V.I. Elokhin, V.V. Gorodetskii. *J. Molec. Catal. A, Chemical*, 166 (2001) 23.
- [2] E.I. Latkin, V.I. Elokhin, A.V. Matveev, V.V. Gorodetskii. *J. Molec. Catal. A, Chemical*, 158 (2000) 161.
- [3] V.V. Gorodetskii, W. Drachsel. *Appl. Catal. A: General*, 188 (1999) 267.

## OXIDATION OF PROPANE OVER NICKEL IN SELF-OSCILLATING MODE

## ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА НА НИКЕЛЕ В РЕЖИМЕ АВТОКОЛЕБАНИЙ

**Gladky A.Yu., Kaichev V.V., Ermolaev V.K.<sup>†</sup>, Bukhtiyarov V.I. and Parmon V.N.**

**Гладкий А.Ю., Каичев В.В., Ермолаев В.К<sup>†</sup>, Бухтияров В.И. и Пармон В.Н.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
 Prospr. Akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk 630090, Russia  
 Fax: 3832-34-30-56; E-mail: gladky@catalysis.nsk.su

Catalytic oxidation of propane on nickel is first shown to occur in a self-oscillating mode. The role of both homogeneous and heterogeneous processes in the overall reaction mechanism is discussed.

Catalytic oxidation of propane with oxygen attracts a considerable attention due to both practical and theoretical importance. In our experiments, this reaction was studied in a temperature range 650-750 °C and at a pressure 1 Pa. It was shown that this reaction can operate in a self-oscillating mode [1]. After an induction period, the oscillations in the reaction rate appeared in the excess of propane and in the presence of nickel as a catalyst. The main products of the reaction were CO and H<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O formed in minor amounts. The addition of H<sub>2</sub>O into the feed was found to increase the oscillating output of hydrogen.

Resistive heating of the catalyst, independent of the gas phase, has shown that the oscillation patterns are strongly influenced by temperatures of both the catalyst and the gas phase. Experiments on direct mass-spectrometric detection of free radicals in this reaction show that the concentration of CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, and HO<sub>2</sub> radicals is constant and does not exceed 10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup>. The chemical conversions during the reaction are concluded to take place only on the surface of nickel, whereas the role of the gas phase is restricted to a thermal synchronization.

The heterogeneous reactions were tested in XPS experiments and in experiments with the isotope <sup>18</sup>O<sub>2</sub>. The experiments showed that the reaction induces the formation of NiO on the nickel surface. Furthermore, despite the reducing atmosphere in the gas phase, the oxide formation was found to be more intense than that in the atmosphere of pure oxygen.

The analysis of the isotopic composition of the products revealed that the reaction proceeds through the atomic species adsorbed on the nickel surface. The involvement of various oxygen species into the oscillation mechanism is discussed.

The reaction was found to be accompanied with the significant oscillations of the catalyst temperature. The experimental aspects of correct measuring the temperature of the active catalyst surface are discussed as well.

Possible models explaining the formation of the self-sustained oscillations are suggested.

This work was sponsored in terms of integral program of SB RAS, grant No. 54. V.I.B. acknowledges also financial support from the Russian Science Support Foundation, grant for talented young researchers.

## References

- [1] A.Yu. Gladky, V.K. Ermolaev, V.N. Parmon. Catalysis Letters, 77 (2001) 103.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-  
ВРЕМЕННЫХ СТРУКТУР В РЕАКЦИИ NO+CO/Pt(100)**

**MATHEMATICAL MODELING OF SPATIAL TEMPORAL PATTERN  
FORMATION IN THE NO+CO/Pt(100) REACTION**

**Куркина Е.С.**

**Kurkina E.S.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
факультет ВМиК, Москва, Россия  
E-mail: kurkina@cs.msu.su

В настоящей работе проводится моделирование пространственно-временных структур в важнейшей реакции экологического катализа NO+CO на грани монокристалла платины. Наряду с практической важностью, реакция NO+CO демонстрирует сложное динамическое поведение. Обнаруженные ранее автоколебания, множественность стационарных состояний и взрывной характер реакции дополнились недавно новыми экспериментальными данными о формировании в ходе реакции различного вида волн на поверхности катализатора [1-3]. С помощью фотоэлектронного эмиссионного микроскопа были подробно исследованы свойства бегущих, спиральных и других волн, выяснены области их существования. Были также найдены сложные нерегулярные волновые структуры.

Нетривиальность экспериментальных данных показывает, что для их хорошего математического описания обычных уравнений идеальной кинетики недостаточно. Показано, что латеральные взаимодействия в слое адсорбата могут быть причиной, отвечающей за сложную динамику системы. Разработана новая макроскопическая модель реакции, представляющая собой систему четырех ОДУ. Модель учитывает латеральные взаимодействия и основывается на кинетической схеме, состоящей из 9 элементарных стадий. Значения предэкспонент и энергий активации элементарных стадий согласуются с литературными данными. Латеральные взаимодействия вводятся с помощью дополнительных энергетических параметров. Параметры взаимодействия подобраны так, чтобы наилучшим образом описать экспериментальные данные. Проведенный бифуркационный анализ показал, что новая модель описывает автоколебания, множественность стационарных состояний, взрывной характер скорости реакции, зависимость периода от внешних параметров и др. на хорошем качественном и количественном уровне [4].

На основе новой точечной модели строится распределенная модель, учитывающая диффузию адсорбированных частиц по поверхности катализатора. В модели найдены и изучены области существования диссипативных структур, бегущих и стоячих волн и волн переключения. В модели также обнаружены и исследованы такие интересные явления

самоорганизации, как локализованные структуры, уединенные бегущие импульсы и пространственно-временной хаос, которые переходят друг в друга при изменении внешних параметров (давлений NO, CO и температуры). Они наблюдаются в так называемой возбудимой среде, которая характеризуется особой конфигурацией главных изоклинов точечной системы в фазовом пространстве. Эволюция локализованных структур, уединенных бегущих волн и фронтов, а также сценарии перехода к хаосу исследуются в рамках автомодельной задачи.

В работе найдены и изучены два сценария перехода к хаосу. Один из них наблюдается в области множественности пространственно-однородных стационаров. В точке бифуркации бегущий импульс сталкивается с неустойчивым стационаром, образуя в фазовом пространстве сепаратрисный контур. После прохождения параметром бифуркационного значения в системе реализуется сложное пространственно-временное поведение, которое можно определить как хаос [5].

Другой сценарий перехода к хаосу имеет место в области существования единственного устойчивого однородного стационара. Автомодельное решение типа уединенного бегущего импульса при некотором значении параметра теряет устойчивость в результате бифуркации Хопфа. Возникает колеблющийся с постоянным периодом и амплитудой бегущий импульс. При уменьшении давления NO это решение испытывает серию бифуркаций удвоения периода, в результате которой появляется хаотически колеблющийся бегущий импульс, представляющий собой локализованную диссипативную структуру. При дальнейшем изменении параметра такая локализованная структура начинает спонтанно делиться, в системе развивается хаотическая динамика. Построена бифуркационная диаграмма, наглядно демонстрирующая сценарий Фейгенбаума перехода к хаосу.

Основная часть результатов моделирования хорошо согласуется с экспериментом. Другую часть можно использовать для целенаправленного поиска.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 00-01-00587)

#### Литература

1. Fink T, Dath J.-P., Basset M.R., Imbihl R., Ertl G. // J. Surf. Sci. 1991. V. 245. P. 96-110.
2. Fink T., Dath J.-P., Imbihl R., Ertl G. // J. Chem. Phys., 1991. V. 95, P.2109-2118.
3. Veser G., Imbihl R. // J. Chem. Phys. V. 100. № 11. P. 8483-8491. 1994.
4. Куркина Е.С., Макеев А.Г. // Сб. «Обратные задачи естествознания». М.: МГУ, 1997. С.52-78.
5. Куркина Е.С., Малых А.В. //ЖВМиМФ, 2001, том 41, № 10, с. 1597-1609.

MATHEMATICAL MODELLING OF “REACTION-DIFFUSION” PROCESSES IN  
ZEOLITE SUPPORTED CATALYSTS

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА  
“РЕАКЦИЯ-ДИФФУЗИЯ” В ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Peskov N.V., Slinko M.M.\* and Jaeger N.I.\*\*

Песков Н.В., Слинько М.М.\* и Ягер Н.И.\*\*

Department of Computational Mathematics & Cybernetics,  
Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia

E-mail: peskov@cs.msu.su

\*Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Kosygina Str. 4, Moscow 117334, Russia

E-mail: slinko@polymer.chph.msk.ru

\*\*Institut für Angewandte und Physikalische Chemie, FB 2, Universität Bremen,

PF 330440, 28334 Bremen, Germany

E-mail: jse@uni-bremen.de

A new model for the description of the complicated oscillatory dynamics during CO oxidation over a zeolite supported Pd catalyst is developed. It considers the microporous structure of a zeolite host, the mutual diffusion of gas phase species, the size of Pd particles and the distance between Pd particles.

One of the most intensely investigated oscillatory systems is the CO oxidation on Pd, which has been studied under UHV conditions over single crystal surfaces [1] and at atmospheric pressure over zeolite supported Pd catalysts [2]. The microporous structure of a zeolite host allows the preparation of various metal dispersions with narrow particle size distributions within the matrix and recently the dependence of the dynamic behaviour of the catalytic CO oxidation upon the size of Pd particles has been reported [2]. It was demonstrated, that for a catalyst with 4 nm Pd particles the activity is higher, the region of oscillations more extended and the amplitudes larger compared to a catalyst loaded with 10 nm Pd particles. A faujasite matrix allows the preparation of metal particles exceeding the size of the supercage by far within the host structure that remain fully accessible to reacting molecules.

To simulate the observed complex dynamic behaviour we propose the new model of reaction and diffusion in a zeolite-supported catalyst. In comparison with previous models the description of diffusion of a gas mixture will take into account the structure of a zeolite. The supercage of a zeolite can be simulated as a spherical cage of about 2 nm diameter connected with neighbouring supercages by windows with a diameter < 1 nm. Due to this complicated structure the diffusion of the gas molecules in a zeolite should be considered as jumping diffusion like in the lattice gas theory. In addition, the model should involve the mutual diffusion of different gas components in the reactant mixture. To satisfy these requirements the Maxwell-Stephan theory can be applied in the form of the following relation between the relative diffusion flows  $n_i = N_i/\Theta_i^*$  of the  $i$ -th component and its relative concentrations  $\theta_i = \Theta_i/\Theta_i^*$ , where  $\Theta_i$  is the average number and  $\Theta_i^*$  is the limit number of  $i$ -th molecules in supercage:

$$\sum_{j \neq i}^n D_{ij}^{-1} (\theta_j \mathbf{n}_i - \theta_i \mathbf{n}_j) + D_{ii}^{-1} \mathbf{n}_i = -\rho \bar{\Gamma}(\theta) \nabla \theta. \quad (1)$$

Here  $D_{ij}$  are the coefficients of the mutual diffusion,  $\rho$  is the number of supercages per unit volume and  $\bar{\Gamma}(\theta)$  is the  $n \times n$  matrix expressing the jump features of the diffusion process [3].

The CO oxidation reaction on the surface of Pd particles will be simulated with a mathematical model developed in ref. [4]. The model is based on the well-known model published by Sales, Turner and Maple [5], which is modified to consider slow processes of bulk Pd oxidation and its reduction as well as the effects of the bulk oxidation upon the catalyst activity:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \Theta_{CO} k_1 (1-x-y) - k_{-1} x - k_3 (1-w)^2 xy - k_5 xz, \\ \dot{y} &= \Theta_{O_2} k_2 (1-x-y)^2 (1-w-z)^2 - k_3 (1-w)^2 xy - k_4 y (1-w-z), \\ \dot{z} &= k_4 y (1-w-z) - k_5 xz, \end{aligned} \quad (2)$$

where  $x, y$  are the surface coverages of CO and O,  $z$  is the concentration of subsurface oxygen, and  $k_i$  are the rate constants. The parameter  $w$  reflects the degree of Pd oxidization and its influence on the reaction rate. The slow evolution of  $w$  can be described by the linear equation:

$$\dot{w} = \Theta_{O_2} k_6 (1-w) - \Theta_{CO} k_{-6} s w, \quad (3)$$

where  $s$  is the ratio of the number of surface atoms to the total number of atoms in the Pd particle. The addition of equation (3) allows the simulation of the observed particle size effect [4].

The new model of CO oxidation reaction in a zeolite catalyst represents a 1D discrete reaction-diffusion model consisting of a chain of  $M$  cubic boxes with the Pd particle located in the centre of each cell. Palladium particle sizes of 10 nm or larger will be used in the simulation since only in this case the transition from regular to complex oscillations could be observed in the experiments. The size of the cube is determined by Pd loading and is equal to the average distance between particles, which is about 50–150 nm. The magnitude of diffusion coefficients of CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> is of the order of 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/s. Therefore the gas molecules in the cube can be considered as well mixed (on the time scale of reaction rate oscillations), and one can consider only the diffusion flows between cubes, which can be computed with equation (1). The boundary conditions at the edges of the chain are of the third type (the elastic conditions). The variations of the gas phase concentrations in each cube due to the reaction are simulated with the model (2).

The results of the simulations represent the dynamic behaviour of a reaction catalysed by a chain of particles in dependence upon the number of particles  $M$  and the average distance between Pd particles.

## References

- [1] M. R. Bassett and R. Imbihl, J. Chem. Phys., 93 (1990) 811.
- [2] M. M. Slin'ko, A. A. Ukharskii, N. V. Peskov and N. I. Jaeger, Cat. Today, 70 (2001) 341.
- [3] R. Krishna, Chem. Phys. Lett., 326 (2000) 477.
- [4] N.V. Peskov, M.M. Slinko and N.I. Jaeger, PCCP to be published.
- [5] B. C. Sales, J. E. Turner and M. B. Maple, Surf. Sci., 114 (1982) 381.

## ОР-III-23

### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА Pt, Rh, ИХ СПЛАВЕ И ГЕТЕРОФАЗНОЙ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ Pt/Rh

### STUDY OF CO OXIDATION OVER Pt, Rh, THEIR ALLOY AND HETEROPHASE BIMETALLIC SURFACE Pt/Rh

Калинкин А.В., Пашис А.В., Бухтияров В.И.

Kalinkin A.V., Pashis A.V. and Bukhtiyarov V.I.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия  
E-mail: profcom@catalysis.nsk.su

The reaction of CO oxidation over thin films of platinum, rhodium, their alloy, and Pt-Rh heterophase surface, which represents platinum particles (10-20 nm) on rhodium films (Pt/Rh), has been investigated at low pressures of the reagents ( $P < 2 \times 10^{-5}$  mbar). It has been shown, that at  $T < 200^\circ\text{C}$  activity in CO oxidation decreases in a row  $\text{Rh} > \text{Pt/Rh} > \text{alloy} > \text{Pt}$ . In high temperature range the reaction rate on the Pt/Rh surface is higher than sum of the rates on individual metals. The reasons of the synergetic effect in this system are discussed.

В последние годы наблюдается быстрое увеличение числа работ, авторы которых изучают поведение биметаллических систем в качестве гетерогенных катализаторов (см. например обзор [1]). Этот факт объясняется обнаружением для ряда систем синергетических эффектов, когда активность биметаллического катализатора превышает, и зачастую весьма значительно, суммарную активность индивидуальных металлов. Вместе с тем, практическое использование синергетических эффектов в реальных каталитических процессах невозможно без установления причин их возникновения. В нашей работе проведено сравнительное исследование реакции окисления CO на чистых поверхностях платины и родия и двух типах биметаллических поверхностей: i) Pt-Rh сплаве – в условиях статистического перемешивания двух металлов на атомарном уровне; ii) Pt/Rh гетерофазной поверхности, сформированной в результате смешения металлов на уровне микрочастиц. Выбор данной системы определялся существованием синергетического эффекта, что было доложено еще в 1986 году в пионерской работе Оха и Карпентера [2]. Однако, механизм его возникновения до сих пор остается предметом дискуссии.

Исследование реакции проводилось на базе фотоэлектронного спектрометра VG ESCA-3, одна из камер которого была использована в качестве дифференциального реактора. Измерение скорости реакции осуществлялось с помощью масс-спектрометра ANAVAC. Образцы катализаторов представляли сплошные пленки металлов, нанесенные вакуумным напылением на инертную подложку. Для приготовления гетерофазной поверхности использовалась методика, опубликованная ранее [3]. Все исследованные образцы имели одинаковую геометрическую поверхность и были охарактеризованы методом РФЭС, а гетерофазная поверхность дополнительно методом СТМ [3]. Было показано, что все поверхности являются атомарно чистыми,

поверхность сплава содержала 56 ат.% платины и 44 ат.% родия, в то время как гетерофазная поверхность представляла собой поликристаллическую пленку родия, покрытую частицами платины размером 10–20 нм.

Активности приготовленных поверхностей в реакции окисления CO при соотношении реагентов близкому к единице, представленные в виде температурных зависимостей парциального давления  $\text{CO}_2$ , измеренного масс-спектрометрически, сравниваются на рис.1. Видно, что активность родия значительно выше платины. Например, разница в температурах зажигания реакции составила 80°C. Активность сплава, занимая промежуточное положение, при низких температурах ближе к активности родия, а при высоких – к активности платины. Отмеченные особенности могут быть объяснены различием в скоростях адсорбции кислорода на поверхностях родия ( $S_0 \sim 1$ ) и платины ( $S_0 \sim 0.2$ ).

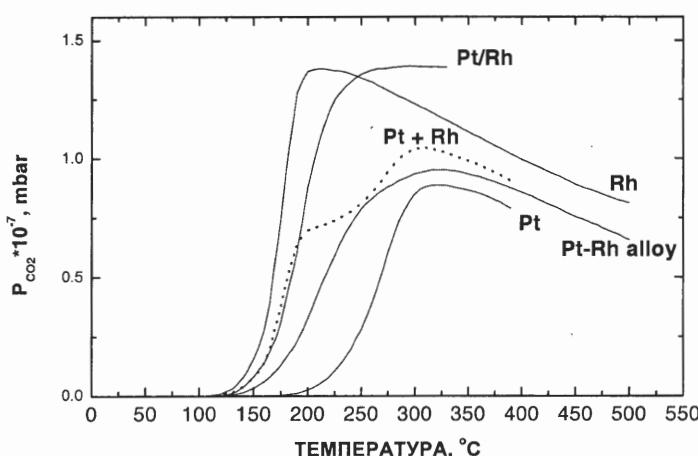


Рис. 1. Температурные зависимости скорости образования  $\text{CO}_2$  при  $P_{\text{CO}}=P_{\text{O}_2}=10^{-6}$  мбар на Pt, Rh, Pt-Rh сплаве, Pt-Rh гетерофазной поверхности и расчетная зависимость для гетерофазной поверхности (см.текст)

Сравнение экспериментальной зависимости скорости реакции на гетерофазной поверхности с теоретической зависимостью (пунктирная кривая), рассчитанной в предположении независимого поведения участков Pt и Rh с учетом доли поверхности, занятой каждым металлом, позволяет выделить две температурные области. При  $T < 200^\circ\text{C}$  эти зависимости совпадают, а при более высоких температурах активность гетерофазной поверхности значительно выше суммарной активности двух металлов, т.е. наблюдается синергетический эффект. Полученный результат может быть объяснен особенностями строения адсорбционного слоя в ходе реакции при  $T > 200^\circ\text{C}$ : поверхность частиц платины покрыта слоем  $\text{CO}_{\text{адс}}$ , родия –  $\text{O}_{\text{адс}}$ . Повышенная активность гетерофазной поверхности обеспечивается тогда за счет взаимодействия  $\text{CO}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$  по границам двух металлов.

В.И.Б. благодарит за финансовую поддержку Фонд содействия отечественной науки, грант для молодых докторов.

- [1] C.T.Campbell, “Bimetallic Model Catalysts” in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Eds. G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp, VCH Germany, 2, 814 (1997).
- [2] S.H.Oh, J.E.Carpenter: *J.Catal.*, **98**, 178 (1986).
- [3] A.V.Kalinkin, A.V.Pashis, R.I.Kvon: *React.Kinet.Catal.Lett.*, **72**, 163 (2001).

**COMPARATIVE XPS STUDIES OF  $\text{Al}_2\text{O}_3$  AND  $\text{CeO}_2$  SULFATION IN  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2+\text{O}_2$ ,  
 $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$  AND  $\text{SO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$**

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТАЦИИ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$  В  $\text{SO}_2$ ,  
 $\text{SO}_2+\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$  МЕТОДОМ РФС**

**Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Pashis A.V., Sorokin A.V., Noskov A.S.,  
Bukhtiyorov V.I., Kharas K.C.\* and Rodkin M.A.\***

**Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Пашис А.В., Сорокин А.М., Носков А.С.,  
Бухтияров В.И., Харас К.С.\* и Родкин М.А.\***

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia

E-mail: smirnov@catalysis.nsk.su

\*Delphi Automotive Systems, Tulsa, OK 74158-0970, USA

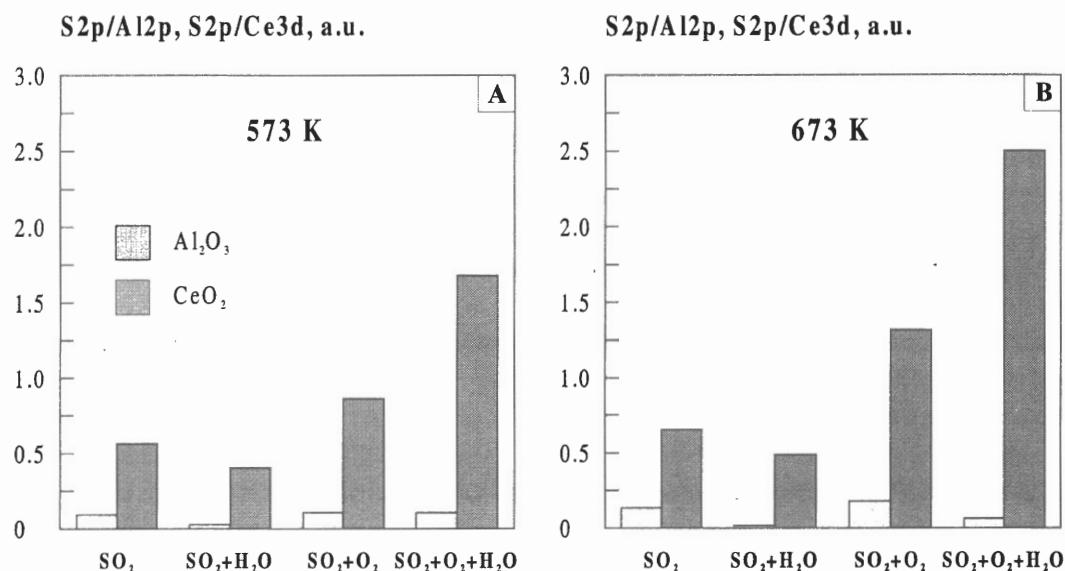
Interaction of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films with  $\text{SO}_2$  as well as with  $\text{SO}_2+\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$  mixtures was studied by XPS at total pressures of 2-8 Torr in the temperature interval of 300-673 K. Sulfate species were identified for both oxides when reactions proceeded at  $T > 473$  K. In any conditions,  $\text{CeO}_2$  was found to be sulfated more readily than  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The sulfation of  $\text{CeO}_2$  was accompanied by reduction of Ce(IV) into Ce(III).

Sulfur dioxide is one of the pollutants released to the atmosphere as a result of fuel combustion in automobile engines and in other practically important processes. Although  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  are key components of three-way catalysts used for purification of automotive exhaust gases, the details of the mechanism of  $\text{SO}_2$  interaction with both oxides are still under discussion. In the present work, the interaction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  with  $\text{SO}_2$  as well as with  $\text{SO}_2+\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$  mixtures was studied by XPS at total pressures of 2-8 Torr and temperature range of 300-673 K in order to get information about surface sulfate formation on these oxides.

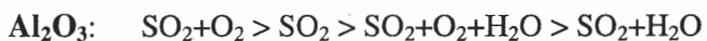
Samples of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  were prepared as thin films supported on a tantalum foil. A thin film of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was deposited on a clean surface of the Ta foil via evaporation of metallic aluminum in the atmosphere of oxygen. A thin film of  $\text{CeO}_2$  was obtained through layer-by-layer evaporation of metallic cerium over the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film with subsequent oxidation of each layer in  $\text{O}_2$ . The treatments in  $\text{SO}_2$  as well as in  $\text{SO}_2+\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{SO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$  mixtures were performed at 300, 373, 473, 573 and 673 K for 20 min at each temperature with partial pressures being equal to 2 Torr for  $\text{SO}_2$  and  $\text{O}_2$  and 4 Torr for  $\text{H}_2\text{O}$ . *Ex-situ* XPS spectra were recorded using a VG ESCA 3 spectrometer with  $\text{Al K}\alpha$  X-ray irradiation.

The S2p core-level spectra monitored after the reaction with  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$  reveal similar behavior for both oxides. When the reaction temperature is below than 473 K, the  $\text{S}2\text{p}_{3/2}$  feature appears with BE of 167.5-167.8 eV that corresponds to sulfite species. The interaction at higher temperature ( $> 473$  K) gives rise to the  $\text{S}2\text{p}_{3/2}$  feature at 169.2 eV testifying the formation of sulfate-like species. When  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{CeO}_2$  interacts with the

$\text{SO}_2+\text{O}_2$  and  $\text{SO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$  mixtures, the main sulfur-containing product is the sulfate-like species throughout the temperature interval of 300-673 K.



Diagrams above compare the amounts of the sulfates produced during the reactions of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  with four different  $\text{SO}_2$ -containing mixtures at 573 (A) and 673 K (B). The diagrams are plotted taking into account atomic sensitivity factors of S2p, Al2p and Ce3d lines, in order to have a possibility to compare quantitatively the abilities of two oxides towards sulfation. It is seen that in every case the sulfate yield is much higher for the  $\text{CeO}_2$  than for the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sulfating abilities of different  $\text{SO}_2$ -containing mixtures vary for the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  in the following orders:



For  $\text{CeO}_2$ , the amount of the sulfate species increases with reaction temperature for all  $\text{SO}_2$ -containing mixtures. In the case of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the extent of sulfation becomes stronger with temperature only when  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reacts with  $\text{SO}_2$  or  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ .

Analysis of the Ce3d region shows that  $\text{CeO}_2$  is reduced during the reaction with  $\text{SO}_2$ , and the extent of the reduction increases with temperature. Oxygen added to  $\text{SO}_2$  enhances significantly the extent of reduction when temperature is 573 K or above, coincidentally with the formation of the sulfate species. The reduction of ceria proceeds even more effectively in the triple mixture of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ .

The mechanism of sulfate-like species formation on  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surfaces and effects of oxygen and water vapor on the sulfating process are discussed.

V.I.B. acknowledges financial support from the Russian Science Support Foundation, grant for talented young researchers.

THEORETICAL MODEL OF TRANSITION METAL CATALYSIS:  
METHODOLOGY AND APPLICATIONS

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИЗА ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ:  
МЕТОДОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Tokmachev A.M., Tchougreeff A.L. and Misurkin I.A.

Токмачев А.М., Чугреев А.Л. и Мисуркин И.А.

Karpov Institute of Physical Chemistry  
10, Vorontsovo pole, Moscow, 105064, Russia  
Fax: +7-(095)-9752450; E-mail: andrei@cc.nifhi.ac.ru

Theoretical model for consideration of catalytic complexes formed by transition metal catalysts is formulated, elaborated, implemented, and applied to a series of catalytic processes with special attention to reactions of oxygenation.

Transition metal compounds are well known catalysts of numerous processes including change of the electronic state of the reactants in the course of reaction. Despite the importance of these processes the detailed understanding of the mechanisms, prediction of catalytic activity, and, therefore, theoretically motivated design of such catalysts are now quite problematic. Standard quantum chemical methods based on the mean field approximation do not prove a proper basis for such considerations since they totally ignore electron correlations which are of particular importance for both the reactants and the d-shell of transition metal atom. The methods allowing for proper account of electron correlation can not be used for the systems of real size due to enormous computational costs.

To overcome these difficulties we propose the special hybrid scheme [1, 2] based on divide- and-conquer methodology, where different parts of the whole system are treated by methods of different accuracy and different costs. We divide system on "reactive" part including d-shell and some catalytically "active" electronic variables of ligands and relatively inert rest (environment). The reactive part is treated with maximal accuracy (within given basis set) by full configuration interaction method while the environment is calculated in the framework of the self consistent field approximation. The interface between two subsystems is sequentially derived using effective electronic Hamiltonian technique. The method proposed is implemented in the computational package CATALYST. It should be mentioned that this approach allows also the consideration of solid-state catalysts in the framework of the cluster approach and due to construction the size of cluster can be taken quite large.

The method has obvious applications. We considered some characteristic examples. The first one is the isomerisation process of norbornadiene to quadricyclane on the transition

metal porphyrins. The “active” electronic variables here are molecular orbitals of  $b_1$  and  $b_2$  symmetry intersecting in the course of isomerisation. It allowed to account for the difference in catalytic activity of Co-tetraphenylporphyrin and Mn-phtalocyanin. Next we studied the states of the atomic and molecular oxygen (singlet, triplet, charged) on different homogeneous (transition metal porphyrins) and heterogeneous (transition metal oxides) catalysts as a function of some geometry parameters characterizing coordination and the corresponding spin maps are constructed. The “active” electronic variables here are atomic (molecular) orbitals occupied by unpaired electron. The influence of details of the electronic structure of transition metal catalysts on the reaction of oxygenation of hydrocarbons is analyzed. The specific role of substituents (defects) in transition metal catalysts is elucidated. The states of nitrogen oxides adsorbed on transition metal catalysts are also characterized and discussed.

One of us (A.M.T.) acknowledges financial support from the Haldor Topsoe A/S.

- [1] A.M. Tokmachev, A.L. Tchougrjeff, I.A. Misurkin, Russ. J. Phys. Chem., 74 (2000) 58.
- [2] A.M. Tokmachev, A.L. Tchougrjeff, I.A. Misurkin, Int. J. Quantum Chem., 84 (2001) 39.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СИСТЕМ  $V_2O_5/TiO_2$

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES ON THE CATALYTIC  
ACTIVITY OF  $V_2O_5/TiO_2$  SYSTEM

**Боровков В.Ю., Жидомиров Г.М.\* и Лапина О.В.\***

**Borovkov V.Yu., Zhidomirov G.M.\* and Lapina O.B.\***

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект,  
47, Москва 117913, Россия,

Факс (095) 135-53-28; E-mail: borovkov@ioc.ac.ru

\*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Model and real vanadia-titania catalysts were studied using physico-chemical techniques ( $^{51}V$ -NMR, TEM, DRIFT, XPS), kinetic measurements and quantum-chemical calculations. It is shown that selective NO reduction with ammonia over all catalysts proceed on mononuclear vanadyl sites and the rate determining step is ammonia dissociation with formation of V-O-NH<sub>2</sub> groups. The higher activity of real catalysts is explained by the existence of mixed subsurface V-Ti oxide phase containing highly mobile oxygen atoms capable to reoxidize V<sup>4+</sup> cations formed upon NH<sub>3</sub> dissociation.

Ванадий-титановые катализаторы обладают высокой активностью в селективном восстановлении оксидов азота аммиаком. Несмотря на то, что их физико-химическому исследованию современными методами посвящено значительное количество публикаций, до сих пор в литературе отсутствует единое мнение о структуре активных центров катализаторов и природе активных промежуточных продуктов реакции.

Нами предпринята попытка прояснить этот вопрос. С этой целью было проведено комплексное исследование модельных и реальных ванадий-титановых катализаторов с использованием различных физико-химических методов ( $^{51}V$ -ЯМР в самых современных его модификациях, электронная микроскопия высокого разрешения, Фурье ИКС диффузного отражения, РФЭС и др.), кинетических измерений и квантово-химических расчетов.

Модельные катализаторы готовили прививкой VOC<sub>13</sub> к поверхности анатаза, приготовленного гидролизом TiCl<sub>4</sub> либо по сульфатной технологии. Реальные катализаторы получали сушкой в распылительной сушилке суспензии TiO<sub>2</sub> и раствора оксалата ванадия с последующей термообработкой порошков в токе воздуха. Избыток V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в образцах удаляли отмыкой водным раствором HNO<sub>3</sub>.

Согласно данным РФЭС в модельных катализаторах ванадий находится только на поверхности носителя в состоянии V<sup>5+</sup>. В спектрах  $^{51}V$ -ЯМР таких катализаторов при вращении образцов под магическим углом с частотой 35 кГц удается наблюдать от 6 до 9 неэквивалентных ванадиевых центров. Наиболее сильно связанные с носителем ванадиевые центры, характеризующиеся наибольшей величиной изотропного химического

сдвига  $\delta_{\text{iso}} = -610 \text{ -- } -660 \text{ мд.}$ , взаимодействуют с аммиаком при комнатной температуре. Взаимодействие же слабо связанных центров, для которых  $\delta_{\text{iso}} = -515 \text{ -- } -530 \text{ мд.}$ , с  $\text{NH}_3$  наблюдается только при повышенных температурах. В ходе протекания реакции восстановления  $\text{NO}$  аммиаком сильно связанные центры за счет гидроксилирования переходят в слабосвязанные.

Образование на поверхности модельных катализаторов нескольких типов ванадильных структур, проявляющих льюисовские кислотные свойства, подтверждено также методом ИКС ДО по влиянию адсорбции  $\text{NH}_3$  на спектр обертона валентных колебаний  $\text{V=O}$  связей. Аммиак сильно взаимодействует с ванадильными группами, возмущение связей  $\text{V=O}$  полностью исчезает только после удаления адсорбированного  $\text{NH}_3$  откачкой при  $400^\circ\text{C}$ . При этом часть нанесенного  $\text{V}^{5+}$  восстанавливается до состояния  $\text{V}^{4+}$ , способного образовывать динитрозильные комплексы с адсорбированным  $\text{NO}$ . Прочно адсорбированный на льюисовских кислотных центрах  $\text{NH}_3$  при  $300^\circ\text{C}$  в отсутствии кислорода участвует в восстановлении  $\text{NO}$ .

Теплоты хемосорбции  $\text{NH}_3$  на кластерах, моделирующих адсорбционные ванадиевые центры поверхности  $\text{V}_2\text{O}_5$  и катализаторов  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$ , рассчитаны с использованием теории функционала плотности. Показано, что носитель сравнительно слабо влияет на кислотность  $\text{V-OH}$  групп, способных протонировать  $\text{NH}_3$ , но заметно влияет на льюисовскую кислотность ванадиевых центров. Диссоциативная адсорбция  $\text{NH}_3$  с образованием  $\text{V-O-NH}_2$  групп и восстановлением ванадия до  $\text{V}^{4+}$  на моноядерных ванадиевых центрах  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$  на  $\sim 30$  ккал/моль более выгодна, чем на биядерных. На основе сопоставления рассчитанных и экспериментально измеренных величин констант скоростей реакции восстановления  $\text{NO}$  аммиаком сделано заключение, что этот процесс протекает именно на моноядерных ванадильных центрах и его лимитирующей стадией является диссоциация молекул  $\text{NH}_3$ .

В реальных катализаторах ванадий находится как на поверхности, так и в объеме. На поверхности образуется когерентная межфазная граница между  $\text{TiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , структурное устройство которой детально исследовано методом электронной микроскопии. Атомы  $\text{V}$ , принадлежащие этой границе, обладают экстремально высокой константой квадрупольного взаимодействия ( $14\text{--}16 \text{ МГц}$ ), компоненты же тензора химического сдвига близки к величинам, характерным для  $\text{V}_2\text{O}_5$ . По данным РФЭС в таких образцах ванадий распределен в приповерхностном слое толщиной не менее 4 нм, который представляет собой смешанную  $\text{V-Ti}$  оксидную фазу, не содержащую  $\text{V=O}$  групп. Атомы кислорода в этой оксидной фазе обладают высокой подвижностью и способны реокислять поверхностные ионы  $\text{V}^{4+}$ , образующиеся в ходе восстановления  $\text{NO}$  аммиаком. Именно этим явлением объяснена значительно большая (в 5 раз) активность реальных катализаторов по сравнению с модельными.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS, грант - OPEN -97-10059.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ И  
ЛАБОРАТОРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

MODERN POSSIBILITIES OF FTIR AND UV-Vis SPECTROSCOPY FOR A  
RESEARCH OF INDUSTRIAL AND LABORATORY CATALYSTS

Штайхофф Б. и Паукштис Е.А.\*

Steinhoff B. and Paukshtis E.A.\*

Shimadzu GMBH, Duisburg, Germany

\*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: vera@catalysis.nsk.su

The experience of three-years use of spectrometers Shimadzu FTIR-8300 and UV-Vis-4501 for research and characterization of catalysts is represented.

The obtained experience demonstrates high efficiency and reliability of both spectrometers. The construction of apparatus allows easily measurement of transmittance and reflectance spectra with the help of standard attachments. The transfer of a measurement mode (from a transmittance to a reflectance) takes no more than 2-3 minutes (time on an entry of a new base line). This feature of spectrometers allows to carry out parallel experiments on each spectrometer.

The obtained results can be divided in two groups. First group includes results of catalyst characterization. The second group includes data of a research of mechanisms of catalytic reactions.

**Catalysts characterization.** For three years we have studied a surface properties of several hundreds of different oxide catalysts: alumina, oxides of other metals, synthetic and natural zeolites, heteropolyacids, fiberglass catalysts.

**Research on mechanisms of catalytic reactions (ex situ and in situ).** Very interesting data with the use of the attachment of a diffuse reflection (Shimadzu DRS-8000) were obtained during selective oxidation of methane and benzene (to methanol and phenol correspondingly) by N<sub>2</sub>O. The other examples of catalytic reaction mechanisms studies are presented too.

Thus, the universality and reliability of Shimadzu spectrometers allow to carry out practically all-possible researches of laboratory and industrial catalysts. The costs of purchase of the indicated spectrometers completely were paid back less than for 3 years of work.

В докладе представлен опыт трехлетнего использования спектрометров Shimadzu FTIR-8300 и UV-Vis-4501 для исследования и охарактеризовани катализаторов.

Полученный опыт демонстрирует высокую производительность и надежность обоих спектрометров. Конструкция приборов позволяет легко проводить измерения спектров отражения и спектров пропускания с помощью стандартных приставок. Перевод режима съемки из пропускания в отражение занимает не более 2-3 минут (время на запись новой базовой линии). Эта особенность приборов позволяет на каждом спектрометре проводить параллельно несколько экспериментов.

Полученные результаты могут быть разбиты на две группы. В первую группу входят данные по охарактерированию катализаторов. Во вторую группу – результаты исследования механизмов каталитических реакций.

**Охарактеризование катализаторов.** За три года было проведено охарактеризование свойств поверхности нескольких сот разных оксидных

катализаторов: чистых оксидов алюминия, оксидов алюминия с нанесенными металлами, оксидов других металлов, синтетических и природных цеолитов, силикаалюмофосфатов, гетерополисоединений. В качестве зондовых молекул использованы оксид углерода, диазот, аммиак, пиридин, дейтерохлороформ.

Особое место в этих исследованиях заняло охарактеризование катализаторов на основе стеклотканей. Было показано, что в стекловолокнах после выщелачивания содержится большое количество гидроксильных групп. На основании анализа деформационных колебаний молекулярной воды, а также обертонной области ( $4200\text{-}6000\text{ см}^{-1}$ ) для образцов стеклотканей подвергнувшихся различным термопаровым обработкам удалось показать, что до температуры  $500^{\circ}\text{C}$  вода и гидроксильные группы в волокнах находятся в равновесии с газовой фазой. При более высоких температурах часть объема стекловолокон дегидратируется необратимо, но равновесие с газовой фазой частично сохраняется.

**Исследование механизмов каталитических реакций (данные *ex situ*).** В данный раздел включены результаты исследования катализаторов прошедших каталитические испытания. В качестве примера приводятся результаты изучения дезактивированных в процессе алкилирования изобутана бутиленом сульфатированных оксидов циркония. Для дезактивированных образцов были изучены ИКС и УФ-Вид спектры, проведен спектральный анализ продуктов экстракции с поверхности катализаторов.

Для стекловолокнистых катализаторов было обнаружено, что при адсорбции смеси  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$  в объеме стекловолокон образуются нитраты и азотная кислота. Азотная кислота легко окисляет пропан при низких температурах.

Очень эффективные данные удалось получить для реакции селективного окисления закисью азота метана до метанола и бензола до фенола с использованием приставки диффузного отражения Shimadzu DRS-8000.

#### **Исследование механизмов каталитических реакций (данные *in situ*).**

Данные исследования проведены совместно со многими другими подразделениями Института катализа. Здесь демонстрируются только некоторые из них.

Изучение механизма сорбции  $\text{CO}_2$  на селективных композитных адсорбентах, приготовленных на базе  $\text{KHCO}_3$ . Для этих исследований была изготовлена специальная проточная высокотемпературная кювета с газовым зазором около 0.2 мм.

Изучение восстановления ацетона водородом на никелевых катализаторах в температурном интервале  $25\text{-}250^{\circ}\text{C}$  в статической ИК кювете.

Исследование поверхностных соединений и их превращения в окислении метанола на платине, нанесенной на оксиды алюминия и кремния.

Таким образом, универсальность и надежность спектрометров фирмы Shimadzu позволяет эффективно проводить практически все возможные исследования лабораторных и промышленных катализаторов. Затраты на приобретение указанных спектрометров полностью окупились менее чем за 3 года работы.

## ОР-III-28

# ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ-ПОДЛОЖКА И ОКСИД-ОКСИД В ЯВЛЕНИЯХ ПРОМОТИРОВАНИЯ И СИНЕРГИЗМА В КАТАЛИЗЕ

## ELECTRONIC INTERACTIONS IN METALL-SUPPORT AND COMPOSITE OXIDE CATALYSTS IN THE PROMOTION AND SYNERGETIC PHENOMENA

Крылова И.В.

Krylova I.V.

Химический факультет, Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

Ленинские горы д.1 стр.3, ГСП –2, Москва 119992, Россия  
Факс: 932-88-46; E-mail: krylova@kge.msu.ru

A brief review of the present state of the art in the investigation of interactions metal-support and oxide-oxide in the promotion and synergistic effects in supported and composite oxides catalysts is presented. The phenomena of electron density shift and other properties of these systems are considered on the basis of data of conventional methods (IR, ESR, XPS-spectroscopy, TPD, TPR). Because of the lack of the results of direct measurement of electronic properties of catalysts the method of low-temperature exoemission of electrons (20-4000 °C) and ions for studying promotion (ZnS·Ag, ZnS·Cu) and synergistic (CuO·CeO<sub>2</sub> composite oxides) effects have been used by the author. Catalytic activity correlates with the sum of emitted negative charges of all investigated catalysts. The model of electronic transitions in the CuO·CeO<sub>2</sub> catalysts is proposed.

Влияние на катализическую активность процессов электронного переноса между активной фазой и подложкой обсуждалось Швабом и соавт. в 50-х гг. XX столетия. После активных исследований в этом направлении (Хауффе, Волькенштейн и др.) в 60-х-70-х гг. ввиду отсутствия соответствий между катализической активностью (КА) и электронными свойствами катализаторов работы в этом направлении были прекращены. В настоящее время исследования электронных свойств катализаторов практически отсутствуют.

Автором предложен новый экзоэмиссионный (ЭЭ) метод исследований электронных явлений в катализе, в том числе эффектов промотирования и синергизма. Установлена прямая связь между КА и числом эмитированных зарядов в реакции окисления CO на катализаторах - шпинелях и перовскитах. Имеется прямая связь между КА при разложении метанола и ЭЭ для образцов ZnS, промотированных Ag и Cu ( $10^{-7}$ - $10^{-1}$  г/г). Обнаружены явления синергизма в явлениях ЭЭ и катализа в реакции окисления CO на сложных Cu-Ce-O –оксидах. Найдены корреляции между КА и ЭЭ для образцов с разным содержанием Cu. Для объяснения найденных закономерностей использована модель электронных переходов при контакте полупроводников n- и p-типа проводимости. Предложенный механизм разделения зарядов на границе оксидов подтверждается обнаруженным явлением электрического пробоя в вакуумном промежутке катализатор – детектор ЭЭ.

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ И КАТАЛИЧЕСКОГО  
ПОВЕДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ  
ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДОВ**

**RELATION BETWEEN CHARGE STATE AND CATALYTIC BEHAVIOUR OF  
COPPER NANOPARTICLES IN CHLOROHYDROCARBON CONVERSIONS**

**Смирнов В.В., Ростовщикова Т.Н., Кожевин В.М., Явсин Д.А.\* и Гуревич С.А.\*  
Smirnov V.V., Rostovshchikova T.N., Kozhevin V.M.\* , Yavsin D.A.\* and Gurevich S.A.\***

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия

Fax: (7-095)9328846; E-mail:smirnov@kinet.chem.msu.ru

Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

A new method of laser electrodispersion based on laser ablation of metal target with subsequent cascade fission of liquid metal droplets was used for controllable fabrication of supported Cu granules ( $d \approx 5$  nm). These nanoparticles possess extremely high catalytic activity ( $>10^4$  product mol/Cu atom·h) in chloroolefin isomerization and tetrachloromethane addition to olefins, which can not be attributed to only small granule sizes and can be explained by specific charge state of the granulated structure appearing due to electron tunneling between neighboring granules in densely packed agglomerates. To examine this idea the solvents with different dielectric permittivity were used as a medium for chlorohydrocarbon reactions and the charge state of granulated nanostructure was analyzed by using Monte-Carlo model. The reaction mechanism determined by the presence of charged granules is discussed.

Наночастицы меди, нанесенные на кремний с использованием метода лазерной электродисперсии, в котором капли металла определенного размера ( $(d \approx 5\text{nm})$ ) формируются в плазме лазерного факела, обладают чрезвычайно высокой каталитической активностью в изомеризации хлоролефинов и присоединении четыреххлористого углерода к олефинам. Для пленок с островками гранул значение активности превышало  $10^4$  моль продукта/атом Си·ч, что может быть связано с появлением при повышении плотности упаковки частиц эффективных в катализе заряженных агрегатов. Каталитическая способность таких пленок оказалась чувствительной к росту полярности в ряду растворителей  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Использование метода Монте-Карло для расчета распределения электростатического потенциала частиц с учетом кулоновского взаимодействия гранул показало, что вероятность взаимозаряжения частиц за счет процессов транспорта электронов между близко расположенными агрегатами резко возрастает при повышении температуры до 400К и росте диэлектрической проницаемости среды выше 5. Результаты модельного расчета согласуются с экспериментальными данными в предположении высокой эффективности заряженных частиц в ключевой стадии катализа, включающей перенос электрона с металлической гранулы на молекулу хлоруглеводорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 01-02-17827, 02-03-32609).

GENESIS AND CATALYTIC PERFORMANCE OF HIGHLY DISPERSED NOBLE METAL CATALYSTS SUPPORTED ON MODIFIED CARBON

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

**Stakheev A.Yu., Telegina N.S., Baeva G.N., Astakhov A.A., Kapustin G.I. and Kustov L.M.**

**Стакеев А.Ю., Телегина Н.С., Баева Г.Н., Астахов А.А., Капустин Г.И. и Кустов Л.М.**

Zelinsky Institute of Organic Chemistry, 119991, Leninsky Pr. 47, Moscow, Russia  
E-mail: st@ioc.ac.ru

### INTRODUCTION

Carbon-supported catalysts are widely used in a number of chemical and petrochemical processes. One of the principal advantages of high surface area carbon support is their unique chemical inertness. Unlike conventional  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , or  $\text{TiO}_2$  supports, carbon based catalyst can be used in acidic or basic environment without destruction of the support material. New generation of graphite-like materials (e.g. Sibunit) expands further the application of carbon supports.

However, the chemical inertness of the carbon supports makes it difficult to prepare highly dispersed metal-supported catalysts, since it is difficult to achieve molecular-like distribution of the metal precursor on the catalyst surface. Molecular-like distribution of the metal precursor is conventionally attained by introduction of the precursor by ion exchange. However, the ion-exchange capacity of graphitized carbon supports is usually rather low.

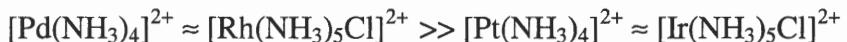
Therefore the principal goals of this research were the following:

1. Development of the method for increasing ion-exchange capacity of carbon support;
2. Systematic study of the adsorption of noble metal complex cations on the modified carbon support;
3. Exploring the process of the formation of metal phase in the course of the catalyst reduction;
4. Evaluation of the catalytic performance of the catalysts thus prepared in the model reaction of benzene hydrogenation.

### RESULTS AND DISCUSSION

It was found that gentle oxidation of carbon surface by  $\text{HNO}_3$  or  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  treatment allowed us to enhance significantly the surface concentration of carboxylic group on the carbon surface, thus increasing the ion exchange capacity of the support.

Ion-exchange of Pt, Pd, Rh, and Ir ammine complexes with surface carboxylic group was studied. Ion-exchange capacity of *pre-oxidized* carbon was found to be a function of the stability constant of the corresponding ammine complex and varied in the range 0.58–0.060 mmol/g. Affinity of the noble metal complex toward adsorption on pre-oxidized carbon decreases in the sequence:



Reduction of the Pd/C and Pt/C catalysts was studied by TPR and XPS. It was found that the reduction of ion-exchanged samples requires higher temperature compared to impregnated samples. Thus, the reduction of ion-exchanged Pd/C and Pt/C catalysts proceed at 150–200 and 300–400°C, respectively. Despite to relatively high reduction temperature, metal particles remain highly dispersed. The reduction of the supported metal is accompanied by intensive reduction and elimination of surface oxygen-containing groups (carboxylic, carbonyl, etc.), presumably, by a spillover of atomic hydrogen activated on the reduced metal clusters.

The resulted Pd/C demonstrated high activity in benzene hydrogenation. However, the activity was found to depend strongly on the reduction temperature. Overheating of the catalyst above 350–400°C results in a decrease in the activity by a factor of 3–4. It is found that the observed decrease in the catalytic activity appears not to be a result of the metal sintering and the decrease in the metal surface area.

Detailed XPS study of the catalyst reduction indicated that the overheating of the catalyst leads to the dramatic change of the electronic state of the supported metal cluster. Suppression of the catalytic activity appears to be caused by a pronounced decrease in the local density of *d*-state at the Fermi level of the metal particles. Since the structure of *d*-band is the crucial factor determining the reactivity of metal surface, this rearrangement of the electron density results in the pronounced decrease in the catalytic activity. The change in the electronic structure of the metal cluster can be resulted from the chemical interaction between metal and support (formation of non-stoichiometric  $\text{Pd}_x\text{C}_y$ ) or a change of the electron donor-acceptor properties of the support surface caused by elimination of carboxylic groups (see above).

This work was supported by the INTAS, grant 99 1044.

## OP-III-31

### TPR AND XPS STUDIES OF ALUMINA-SUPPORTED MOLYBDENUM CARBIDE CATALYSTS FOR METHANE REFORMING

#### TPR И XPS ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ НА ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА В РЕАКЦИИ РЕФОРМИНГА МЕТАНА

Katsuhiko Oshikawa, Masatoshi Nagai and Shinzo Omi

Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering,  
Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan  
Fax: +81-42-3887060; E-mail: mnagai@cc.tuat.ac.jp

The activities of carbided 11.6 wt%  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts were studied for methane reforming. The 973 K-nitriding/973 K-carbiding (N9C9) procedure produced the catalyst with the highest activity for methane decomposition based on turnover frequency. The amount of  $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$  on the catalyst surface as determined by TPR showed a linear relationship with the activity. XPS analysis revealed that  $\text{Mo}^{\delta+}$  ( $\delta = 0$  and 3) showed a linear relationship with turnover frequency for methane reforming.

Recent studies have shown that molybdenum carbide catalysts have high activity towards methane reforming. However, there is no study about relationship between the activity of the catalyst and the surface molybdenum carbide species and the Mo oxidation state. For determination of the surface molybdenum carbide species, temperature-programmed reduction in hydrogen is an effective method of analysis. XPS has been used to contrast the differences in oxidation states of molybdenum before and after reaction. In this study, we focus on the transformation of molybdenum carbide species for supported catalysts during the methane reforming reaction using molybdena-alumina catalysts. XPS is used to determine the relationship between the Mo oxidation states and the activities of the catalysts for methane reforming.

The molybdena-alumina catalysts with various molybdenum loadings were prepared by impregnation of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with aqueous solutions of ammonium heptamolybdate. A 0.2 g of the sample was prepared in the temperature-programmed reaction in a stream of 20%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  after nitriding or directly carbiding in the  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  mixture. The pretreated catalysts were used without exposure to air for the activity measurement, CO adsorption, and temperature-programmed reaction in methane and in hydrogen. The reaction experiments were carried out in situ in a flow-system reactor at 973 K with a flow rate of  $\text{CH}_4$  at  $0.9 \text{ l h}^{-1}$ . The products were detected by a quadrupole mass spectrometer connected online. XPS measurements were made using a Shimadzu ESCA3200 spectrometer. No argon etching was procured to obtain the oxidation state distribution of the surface of the catalysts.

The activity of 11.6 wt%  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts carbided or nitrided/carbided by various methods was studied. The N9C11 showed the highest activity on a TOF basis at the initial stage of the methane reforming reaction at 973 K with  $0.79 \text{ s}^{-1}$ . The reaction rate declined rapidly within the first two hours of the reaction. At steady state, the activity of N9C11

lowered slightly to  $0.74\text{ s}^{-1}$ , while the activity of the N9C9 catalyst doubled to  $0.68\text{ s}^{-1}$  and the C9 catalyst retained the same activity at  $0.61\text{ s}^{-1}$ . The increase in the activity for the N9C9 catalyst suggests a change in the catalytic species (from  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  to  $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ ), as was observed for bulk molybdenum carbides [5]. The TPR experiments were carried out to determine the carbide species on the surface of the 11.6 wt % Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. For the N9C11 pretreatment, the catalyst surface was predominantly  $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ , as indicated by the peak at 1077 K. For the 973 K-carbided catalysts, the largest desorption peak was from the decomposition of pyrolytic carbon followed by the peak at 872 K, attributed to the decomposition of  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ . For the N9C9 catalyst, the amount of  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ ,  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ , and  $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$  increased as the reaction proceeded. Most notably, the amount of  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  increased from 5 to  $56\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$ , while  $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$  was formed indicating an increase change in the molybdenum carbide species on the surface. The increase in TOF is also related to this transformation, as the activity approaches the value for  $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$  at steady state. For the C9 catalyst, a significant increase was observed for the amount of graphitic carbon after reaction. The active molybdenum carbide species for this catalyst was the same, unlike the N9C9 catalyst, which changes drastically during the reaction. The TOF increased as the amount of  $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$  on the catalyst surface increased, indicating the importance of this type of molybdenum carbide for methane conversion.  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  exhibited methane decomposition activity but the increase in activity was more gradual compared to  $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ .

XPS analysis of the 11.6 wt% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revealed that the distribution of Mo oxidation state varied with different pretreatment methods. The N9C11 catalyst exhibited relatively even the distributions of Mo<sup>2+</sup>, Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>5+</sup>, and Mo<sup>6+</sup>, with little concentration of Mo<sup>3+</sup> and Mo<sup>0</sup>. In contrast, the N9C9 catalyst was dominantly Mo<sup>4+</sup> and Mo<sup>5+</sup>, with little formation of Mo<sup>2+</sup>. The amount of Mo<sup>3+</sup> was the largest while the amount of Mo<sup>6+</sup> was smallest among the three carbide species. A relationship could not be found with the distribution of a single oxidation state, but the sum of Mo<sup>0</sup>, Mo<sup>2+</sup>, and Mo<sup>3+</sup> was correlated with the TOF. The considering that the increase in  $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$  is related to increased activity, the sum of Mo<sup>0</sup> to Mo<sup>3+</sup> probably represents the oxidation states of Mo<sub>2</sub>C and  $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ . For the alumina-supported molybdenum carbide catalysts, molybdenum atoms on the surface catalyst contained various molybdenum valences due to an interaction between molybdenum atoms of molybdenum carbides and alumina. As a result, the molybdenum atoms could not be fully reduced to Mo<sup>0</sup>, compared to the unsupported  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  and  $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ . [4].

## References

- [1] S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi and M. Ichikawa, J. Catal., 181 (1999) 175.
- [2] F. Solymosi, A. Erdöhelyi and A. Szöke, Catal. Lett., 32 (1995) 43.
- [3] D. Wang, J. H. Lunsford and M. P. Rosynek, J. Catal., 169 (1997) 347.
- [4] K. Oshikawa, M. Nagai and S. Omi, J. Phys. Chem B, 105 (2001) 9124

ФОРМЫ СОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА  
И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РЕАКЦИЮ ОКИСЛЕНИЯ СО НА Pd И Та

STATES OF SORBED HYDROGEN AND ITS INFLUENCE ON CO OXIDATION  
OVER Pd AND Ta

Михаленко И.И. и Ягодовский В.Д.

Mikhailenko I.I. and Yagodovskii V.D.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия  
Тел: (095)952-0745; E-mail: imikhailenko@mx.pfu.edu.ru

The forms of sorbed hydrogen on Pd membrane and thin films has been analyzed by measurement of work function, thermodesorption and electroconductivity. Different charge of adsorbed hydrogen with different bond energy were obtained. The effect of hydrogen introduction on kinetics of oxygen adsorption and its reaction with CO on Pd has been studied. Sorption of hydrogen on Ta thin foil was investigated also.

Формы сорбированного водорода на фольге и пленках Pd сплошного и гранулированного строения были изучены фотоэлектрическим, кондуктометрическим и термодесорбционным методами. Одновременно с измерением скорости переноса водорода через мембрану регистрировали изменение плотности фототока и работы выхода электрона  $\phi$  выходной поверхности Pd-мембранны. По изменению  $\phi$  установлено количественное соотношение между формами  $H^{+\delta}$  и  $H^{-\delta}$  и показано, что лимитирующей стадией переноса водорода является рекомбинационная десорбция  $H^{-\delta}$ . Образование различно поляризованных форм водорода зависит от температуры (исследованный интервал 373-600К) и давления водорода (0,5-10 мм рт.ст.). Три формы водорода с энергиями связи 33, 84 и 117 кДж/моль характерны для палладия в виде пленок, причем количество слабосвязанной формы увеличивается с ростом давления  $H_2$  и снижением температуры насыщении Pd водородом.

Масс-спектрометрическим методом изучена реакция  $CO + O_2$  и реакция  $CO + O_{\text{адс.}}$  на палладии, не содержащем и содержащем сорбированный водород и продукты пиролиза этилена. Было определено также влияние водорода и этилена на скорость адсорбции кислорода. Сорбированный водород влияет на характеристики адсорбции  $O_2$  и реакции  $CO + O_{\text{адс.}}$  – энергии активации сорбции кислорода и реакций увеличиваются. Этот эффект объяснен изменением механизмов адсорбции кислорода и его взаимодействия с газообразным монооксидом углерода. Особенностью кинетики этой реакции является

### ОР-III-32

наличие индукционного периода и слабая зависимость скорости реакции от температуры, однако в присутствии сорбированного водорода этого не наблюдается.

Анализ температурных зависимостей скорости окисления CO проведен с использованием 4-х стадийного механизма, из которого следует, что энергия активации реакции определяется энергией связи CO с поверхностью.

Значительный интерес представляет система tantal-водород. В работе получены характеристики сорбции и десорбции водорода с Та фольги толщиной 2 мкм. Установлено, что энергии активации термодесорбции водорода с фольги Та составляют 60 и 146 кДж/моль и увеличиваются в 2 раза в присутствии хемосорбированного CO.

В присутствии хемосорбированных CO и кислорода на поверхности Та сорбция H<sub>2</sub> резко уменьшается, но возможна регенерация поверхности после специальной восстановительной термообработки (ТО). Наибольшее снижение сорбционной способности наблюдается после хемосорбции кислорода.

	1 Ta	2 CO/Ta	3 TO в H <sub>2</sub>	4 O <sub>2</sub> / Ta	5 TO в H <sub>2</sub>	6 TGO в H <sub>2</sub>
K×10 <sup>-18</sup>	2,4	0.6	1,8	0.2	0,6	1,9

В таблице приведены значения константы скорости сорбции водорода (молекул/мин.) при температуре 643 К на исходной поверхности (1), после хемосорбции CO и O<sub>2</sub> (2,4) и после термообработок в водороде. Наибольшее снижение сорбции водорода Та-геттера наблюдается после обработки в кислороде, причем обычная восстановительная термообработка (5) не приводит к регенерации поверхности. Специальная термообработка в H<sub>2</sub> с резким изменением температуры образца (термоградиентная обработка ТГО) практически восстанавливает первоначальную сорбционную способность tantalа. После такой обработки энергия активации сорбции водорода уменьшается в два раза. Следовательно, в условиях температурного скачка происходит эффективная регенерация дезактивированной поверхности tantalа.

НОВЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ АММИАКА  
НА КАТАЛИЗАТОРАХ (Cs+Ru)/C

THE NEW MECHANISM OF AMMONIA FORMATION  
ON (Cs+Ru)/C CATALYSTS

**Трухан С.Н., Иванов В.П., Кочубей Д.И., Цырульников П.Г.,  
Добрынкин Н.М. и Носков А.С.**

**Trukhan S.N., Ivanov V.P., Kochubey D.I., Tsyrul'nikov P.G.,  
Dobrynkin N.M. and Noskov A.S.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия  
E-mail: \*trukhan@catalysis.nsk.su

The new mechanism of ammonia formation is found on (Cs+Ru)/C catalysts. Reaction proceeds at temperatures 550–800 K through interaction of adsorbed nitrogen with hydrogen diffusing from the volume of cesium-ruthenium particles.

Возросший в последнее время интерес к проблеме синтеза аммиака из азота и водорода на рутениевых катализаторах связан, прежде всего, с тем, что рутениевые катализаторы могут быть гораздо более эффективны, по сравнению с обычно используемыми катализаторами на основе железа [1,2]. Однако, несмотря на увеличение числа работ, посвященных процессу синтеза аммиака на рутении, пока имеется только самое общее представление о механизме этой реакции. Нами был обнаружен новый механизм образования аммиака при температурах 550–800 K в результате взаимодействия хемосорбированного азота с растворенным водородом.

Исследования проводили в термодесорбционной вакуумной установке (остаточное давление  $10^{-5}$  Па), оборудованной монопольным масс-спектрометром MX-7304. Экспериментальная установка подробно описана в [3]. В работе было проведено исследование двух типов образцов, имеющих один и тот же состав (4% - Ru, 13,6% - Cs, 82,4% - C), но приготовленных по различным методикам. Одни из образцов обладали высокой активностью в реакции синтеза аммиака, активность других была существенно меньшей.

ТД-спектры водорода и аммиака для активного и неактивного катализаторов приведены на рис. 1 и 2. Десорбции аммиака с неактивного катализатора обнаружено не было.

В ТД-спектре водорода активного катализатора наблюдается два состояния: одно с  $T_{\max} = 760$  К и низкотемпературным "хвостом" до 600 К, другое проявляется, начиная с температуры 900 К. Количество водорода, десорбирующегося с неактивного катализатора в области температур до 900 К, примерно на порядок меньше. Из литературных данных хорошо известно, что хемосорбированный на рутении водород десорбируется при гораздо более низких температурах: напр. с Ru(11-21) до 400 К [4]. Поэтому логично предположить, что наблюдаемые нами состояния водорода обусловлены его выделением из приповерхностной области и из объема цезий-рутениевых частиц. В пользу данного утверждения также говорит обнаруженное совсем недавно образование при повышенных давлениях гидрида  $Cs_{3-\delta}RuH_{7-\delta}$  [5].

Как видно из рис. 2, десорбция аммиака с активного катализатора наблюдается примерно в том же температурном диапазоне, что и водорода (можно различить два состояния с  $T_{\max} = 625$  и 750 К). Ранее десорбцию  $NH_3$  с поверхности чистого рутения наблюдали лишь при температурах ниже 350 К, при более высоких температурах происходит разложение  $NH_3$  с десорбцией водорода до 500 К, а затем азота при 600-900 К [6]. Промотирование поверхности рутения цезием, как известно, еще более ослабляет энергию связи аммиака с рутением [7]. В связи с этим, наблюданную нами десорбцию аммиака при столь высоких температурах, можно объяснить только взаимодействием адсорбированного на поверхности азота с диффундирующими из объема водородом:

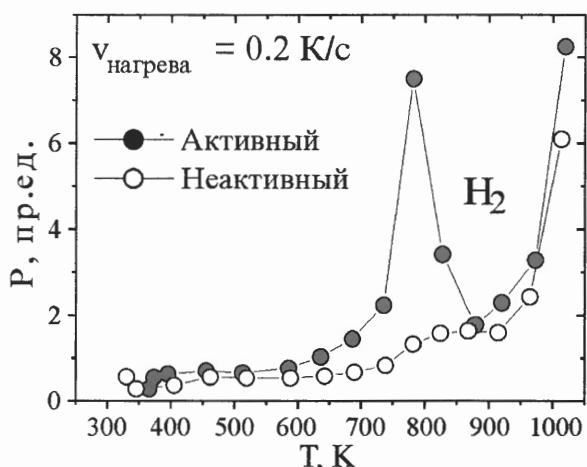
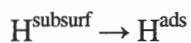


Рис. 1. Термодесорбционные спектры водорода для активного и неактивного катализаторов  $Cs+Ru/C$

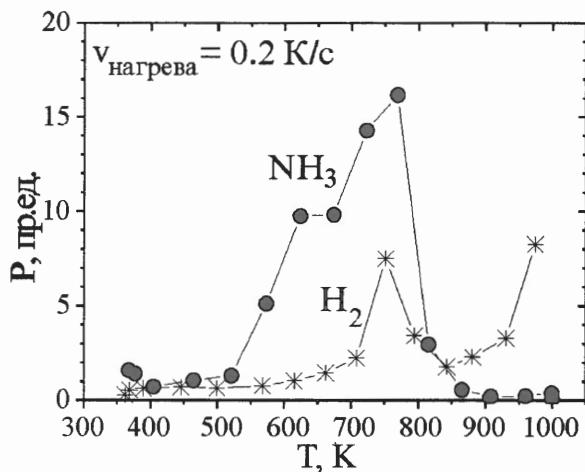


Рис. 2. Термодесорбционные спектры аммиака и водорода для активного катализатора  $Cs+Ru/C$

## ОР-III-33

Обнаруженный нами новый механизм может играть существенную роль в реакции синтеза аммиака, при высоких давлениях, по крайней мере, на катализаторе (Cs+Ru)/C. Кроме того, необходимо учитывать влияние растворенного в приповерхностной области водорода на структурные и электронные свойства поверхности, от которых зависят кинетические параметры остальных стадий.

### Литература

- [1] S. Dahl, P.A. Taylor, E. Tomqvist, I. Chorkendorff, J.Catal., V.178, №.2, P.679-686, (1998).
- [2] U.S.Patent 4,163,775 (1979); U.S.Patent 4,568,532 (1984); U.S.Patent 4,479,925 (1984).
- [3] С.Н. Трухан, В.П. Иванов, Б.С. Бальжинимаев, Кинетика и катализ, V.38, №.4, P.617-625, (1997).
- [4] C.Y. Fan, K. Jacobi, Surf.Sci., V.482-485, Pt.1, P.21-25, (2001).
- [5] W. Bronger , T. Sommer , G. Auffermann , P. Muller, J.Alloys and Compounds, V.330–332, P.536–542, (2002).
- [6] H. Dietrich, K. Jcaobi, G. Ertl, Surf.Sci., V.377-379, P.308-312, (1997).
- [7] H. Shi, K. Jacobi, G. Ertl, J.Chem.Phys., V.102, №.3, P.1432-1439, (1995).

SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES FORMATION MECHANISM:  
THERMODYNAMIC CONSIDERATION AND PHASE DIAGRAM APPROACH

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ  
ДИАГРАММЫ

Kuznetsov V.L., Usoltseva A.N. and Bonard J.-M.\*

Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Бонард Ж.-М.\*

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk 630090, Russia

E-mail: kuznet@catalysis.nsk.su; E-mail: ann@catalysis.nsk.su

\*Institut de Physique Expérimentale, EPFL, CH1015 Lausanne, Switzerland

Carbon deposition from metal-carbon mixtures is a key step for many important processes, namely, catalyst deactivation, carbon filament and nanotubes formation. For any type of carbon deposits their formation occurs via the common steps including metal-carbon particles formation and carbon nucleation. An understanding of the formation mechanisms of the carbon deposit is very crucial for the development of controlled production of pure nanocarbon materials. Here we perform a thermodynamic analysis of the carbon nucleation on metal surfaces to estimate the influence of reaction parameters on the nucleation step, which is a crucial stage for the formation of different carbon deposits. We consider the change in the Gibbs free energy using the simplest model of carbon deposit nucleation, where a flat round carbon nucleus with radius  $r$  and height  $h$  is bonded to the metal surface through its edges. In this case the variation in Gibbs free energy may be written as [1]:

$$\Delta G = -\frac{\pi r^2 h}{V_M} \cdot RT \ln \frac{x}{x_0} + \pi r^2 (\sigma_{nucleus-gas} + \sigma_{nucleus-surface} - \sigma_{surface-gas}) + 2\pi r \cdot \frac{\Delta H_{M-C} - \Delta H_{C-C}}{2 N_A \cdot r_{C-C}} + 2\pi r \cdot \frac{Q}{4.5h} \quad (1)$$

In this equation the first term presents the free energy change when graphitic carbon precipitates from the metal-carbon solution and  $V_M$  is the molar volume of graphite,  $T$  is the reaction temperature,  $x/x_0$  is the carbon saturation coefficient of the metal-carbon solution. The second term is the free energy change caused by the interaction of the carbon nucleus with the catalyst surface, where  $\sigma_i$  is the corresponding specific surface energies. The third term estimates the energy of chemical bonding between a border atom of the nucleus and the metal surface, and  $\Delta H$  are the enthalpies of formation of M-C and C-C bonds,  $r_{C-C}$  is the distance between two neighbouring carbon atoms in the zigzag edge of a graphite sheet. The fourth term reflects the strain energy due to the bending of the graphitic layer of the nucleus during its bonding with the metal surface, where  $Q$  is a constant of continuum elasticity formalism.

Following the above considerations we obtain a functional dependence between the critical radius ( $r_{crit}$ ) of the carbon nucleus and reaction parameters such as reaction temperature, carbon supersaturation degree, and parameters which characterize the metal catalyst (metal-carbon bond strength, work of adhesion):

### OP-III-34

$$r_{crit} = \left( \frac{\Delta H_{M-C} - \Delta H_{C-C}}{2N_A \cdot r_{C-C}} + \frac{Q}{4.5h} \right) \cdot \left[ \frac{RT \cdot h}{V_M} \ln \frac{x}{x_0} + (W_{ad} - 2\sigma_{graphite}) \right]^{-1} \quad (2).$$

Fig. 1A presents the  $r_{crit}$  as a function of reaction temperature for pure Ni and Fe catalysts along with minimum values of observed nanotubes radii extracted from literature. We also analyzed [2] the dependence between  $r_{crit}$  and other thermodynamic parameters from equation (2). This analysis allow us to formulate the requirement for the optimal conditions of single-wall nanotubes (SWNT) growth: a) an increase of the temperature leads to the formation of smaller nuclei and to the formation of SWNTs, b) SWNT growth occurs preferentially with the participation of liquid metal particles; c) for SWNT synthesis on the solid catalyst particles the high degree of supersaturation of metal particles by carbon is required; d) the use of metals characterised by a higher metal-carbon energy bond yields nanotubes with smaller diameters. Figure 1B illustrates our conclusions. The optimal conditions required for SWNT growth correspond to line a'-b'-c'-d'. In this case carbon nucleation on the liquid catalyst particles begins after reaction temperature decrease below the point b'. These conditions can be realised with using of arc discharge and laser ablation techniques. For SWNT growth in the case of isothermal decomposition of hydrocarbon or CO on the surface of solid metal particles (line a''-b''-c'') high degree of supersaturation by carbon is necessary.

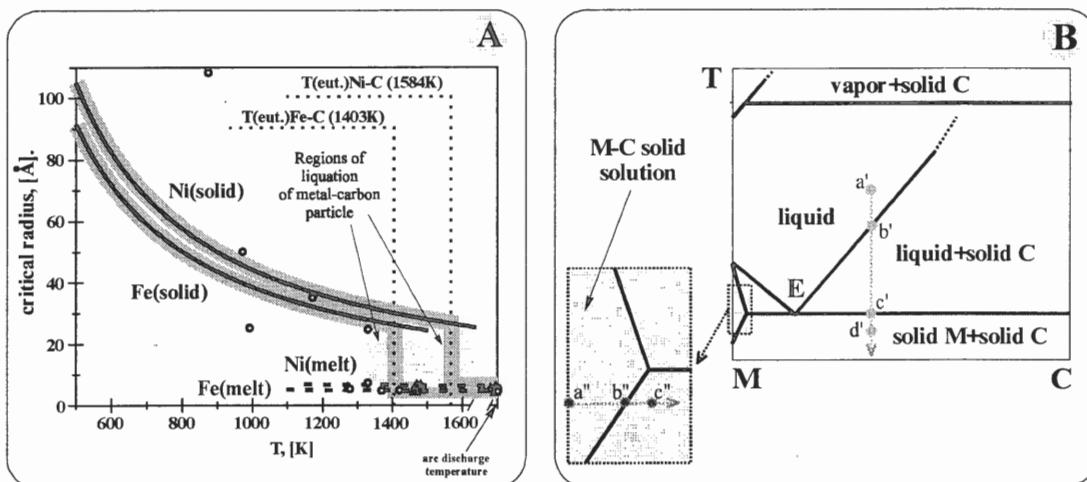


Figure 1. A) Dependence of  $r_{crit}$  on the reaction temperature for Ni and Fe catalysts, along with values extracted from the literature for Ni and Fe catalysts, marked by circles and triangles, respectively; B) schematic metal-carbon phase diagram (for transition metals such as Fe, Ni, Co, Mn).

This work was supported by INTAS grants 01-237, YSF 2001/2-109, SCOPES No. 7SUPJ062400, CRDF REC 008.

- [1] V. L. Kuznetsov, A. N. Usoltseva, A. L. Chuvalin, E. D. Obraztsova, J-M. Bonard, Phys. Rev.B. 64 (2001) 23, 5401-5408.
- [2] V.L. Kuznetsov, A.N. Usoltseva, A.L. Chuvalin, E.D. Obraztsova, J-M. Bonard, 2001 MRS Fall Meeting, v. 707, Symposium Z (2002).

**ВОЗДЕЙСТВИЕ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ  
СЕРЕБРЯНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

**INFLUENCE OF REACTION MIXTURE ON THE STATE OF SILVER CATALYST  
SURFACE IN THE ETHYLENE GLYCOL OXIDATION**

Князев А.С., Боронин А.И.\*, Водянкина О.В.\*\* и Курина Л.Н.\*\*

Knyazev A.S., Boronin A.I.\*, Vodyankina O.V.\*\* and Kurina L.N.\*\*

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 3, Томск 634021, Россия  
Факс: (3822) 258457

\*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, 5, Новосибирск  
630090, Россия

\*\*Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск 634050, Россия  
Факс: (3822)426195; E-mail: vodyankina\_o@mail.ru

The surface state of the massive polycrystal Ag catalyst before and after action of oxygen-content reaction mixture has been investigated in dependence on both temperature and treatment time. Existence of a several forms of oxygen and carbon which are stable in the examined temperature interval has been shown. Comparison of the catalyst activity and states of oxygen and carbon-content surface compounds has been carried out.

Глиоксаль - простейший диальдегид, получают в основном окислением этиленгликоля на серебряных катализаторах в диапазоне температур 500–650°C в адиабатическом режиме. Широкий спектр образующихся побочных веществ (CO<sub>2</sub>, CO, HCOH, HOOC-COOH, HOCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O и др.) говорит о сложности процесса. Детализацию механизма также осложняет интенсивное образование углеродсодержащих соединений на поверхности катализатора [1].

В данной работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовано состояние кислорода и углерода на поверхности массивного серебряного катализатора синтеза глиоксала. Полученные результаты сопоставлены с данными по селективности Ag катализатора в процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль в зависимости от температуры реакции.

Установлено, что окисление этиленгликоля на серебре протекает только на кислородсодержащих центрах поверхности [2]. Однако, количественный анализ данных РФЭС указывает на весьма высокое содержание не только кислорода, но и углерода на поверхности серебра. Так, атомное соотношение Ag/O/C для исходного катализатора равно 1,0/1,6/2,0, а для серебра, обработанного реакционной средой и показывающего хорошую активность и селективность, данное соотношение составляет 1,0/0,8/4,0. Спектры C1s свидетельствуют о сильной структурной и химической неоднородности углерода, часть которого находится в виде элементарных форм, а часть

## **ОР-III-35**

углерода связана непосредственно с кислородом. Эти данные позволяют сделать предположение об активной роли углерода в формировании или стабилизации активного центра превращения этиленгликоль в глиоксаль.

Разложение спектров O1s и C1s на компоненты позволило установить, что на поверхности катализатора содержатся 4 формы кислорода и 3 формы углерода. Состояние кислородных и углеродных форм существенно изменяется после обработки катализатора реакционной смесью. Изменение температуры в диапазоне 400-650°C, а также времени обработки, 0,5–4,0 ч., незначительно влияет на соотношение форм кислорода и углерода. Это свидетельствует об универсальности активных центров, формирующихся на поверхности серебра в условиях каталитического процесса; а их стабильность, скорее всего, связана со значительным содержанием углерода, способного закрепить на поверхности активную структуру  $\text{Ag}_x\text{O}_y\text{C}_z$ , тем самым повышая время жизни и активность катализатора.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой научной программы «Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. УНИВЕРСИТЕТЫ РОССИИ» (грант № 015.05.01.008).

- [1] Vodyankina O.V., Kurina L.N., Boronin A.I., Salanov A.N. // Stud. Surf. Sci. Catal. - 2000. - V.130B. - P.1775 – 1781.
- [2] Воронова Г.А., Водянкина О.В., Курина Л.Н. и др. // ЖФХ. 2001. Т.75. №1. С.75-78.

**IN SITU CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES OF BULK AND SUPPORTED  $\text{MoO}_2(\text{H}_x)_{\text{ac}}$  ON  $\text{TiO}_2$  FOR THE ISOMERIZATION OF LIGHT ALKANES**

**ИССЛЕДОВАНИЕ *IN SITU* И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАССИВНОГО И НАНЕСЕННОГО НА  $\text{TiO}_2$   $\text{MoO}_2(\text{H}_x)_{\text{ac}}$  В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ**

**Katrib A., Benadda A. and Maire G.**

LMSPC-UMR 7515 du CNRS-ECPM. University Louis Pasteur-25,  
rue Becquerel-67087 Strasbourg-France  
Fax: +33-3-90 27 27 61; E-mail: katrib@chimie.u-strasbg.fr

In situ XPS measurements of the reduction by hydrogen of an equivalent 5 layers of  $\text{MoO}_3$  deposited on  $\text{TiO}_2$  in function of time and temperature enabled to identify the presence of  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  and  $\text{MoO}_2$ . Most of the deposited  $\text{MoO}_3$  is reduced to  $\text{MoO}_2$  at 673 K. The  $\text{MoO}_2$  has been identified on the basis of the Mo (3d) binding energies as well as the presence of a density of states at the Fermi level characteristic of the metallic properties of this phase. A catalytically active  $\text{MO}_2(\text{H}_x)_{\text{ac}}$ .phase is formed on the sample surface as a result of hydrogen bonding to surface oxygen atoms. The presence of the Brönsted Mo-OH acidic groups beside the metallic function inherits the bifunctional catalytic character of  $\text{MO}_2(\text{H}_x)_{\text{ac}}$ . in similar way to the Pt deposited on acidic alumina catalysts.

Catalytic reactions were studied for nH, 2MP, 3MP and n-pentane at temperatures  $\leq 673$  K. A selectivity of more than 90% in isomerization products was obtained at reaction temperatures  $\leq 600$  K.

Isomerization of light alkanes has taken importance in recent years in order to increase the gasoline octane number and to obtain clean fuels. Supported platinum on chlorinated alumina or zeolites catalysts are widely used in oil industry for the isomerization of light naphta. The catalytic action of these system has been interpreted in terms of a bifunctional mechanism, in which the dehydrogenation/hydrogenation take place on the metallic platinum particles, while the isomerization of the olefin occurs on the acidic function in terms of the carbenium ion mechanism [1].

The possible replacement of platinum based catalysts for the isomerization of alkanes becomes an urgent need due to certain economic and scientific problems associated with the use of these systems [2-4]. In this respect, transition metals such as W and Mo carbides [2] or oxycarbides [5] were proposed.

Research work on Mo and W based catalysts enabled us to identify molybdenum and tungsten dioxides as the responsible species for the isomerization reactions of alkanes [6-10]. The catalytic activities of these dioxide systems is interpreted in terms of a bifunctional mechanism in similar way to Pt deposited on chlorinated alumina. The

## **OP-III-36**

dehydrogenation/hydrogenation processes take place on the delocalized  $\pi$  electrons of the Mo or W atoms placed along the C-axis of the deformed rutile structure of  $\text{MO}_2$  (M= Mo, W) and observed as a density of states at the Fermi level in XPS-UPS. The acidic function required for the isomerization of the produced olefin is assured by the Brönsted M-OH acidic functions formed on the dioxide surface as a result of hydrogen atoms bonding to the surface oxygens, thus forming a bifunctional  $\text{MoO}_2(\text{H}_x)_{\text{ac}}$ . active phase in which  $(\text{H}_x)_{\text{ac}}$ . designates the surface acidic groups. The presence of these Brönsted acidic functions is based on ammonia adsorption [11], isomerization reactions of olefins at relatively low temperatures as well as the dehydration of isopropanol.

A relatively high selectivity of more than 90% is obtained at the reaction temperatures between 500-600 K for n-hexane, 2-methyl and 3-methyl pentanes reactants using supported  $\text{MoO}_2(\text{H}_x)_{\text{ac}}$ .on  $\text{TiO}_2$ . This catalytic phase is active at 400 K for the isomerization of hexenes with 100% in selectivity of isomerization products. These results clearly demonstrate that the dehydrogenation process is the limiting step for the catalytic conversion of hexanes and the effect of the acidic function for the isomerization of olefins at relatively low reaction temperatures. The activation energy of n-hexane has been determined at 117 kJ/mol, typical of a bifunctional mechanism. It is important to note that the stability of this catalytic phase has been tested under the experimental conditions for several hours without any observed change in neither the activity nor the selectivity.

Similar catalytic results were obtained for the isomerization of n-pentane with a conversion of 30% and a selectivity of 90% to isopentane was obtained at 600 K reaction temperature.

In situ characterization by XPS-UPS and the catalytic properties will be presented.

### **References**

- [1] F. Gault, Adv. Catal., 30 (1980) 1.
- [2] RB. Levy and M. Boudart, Science., 181 (1973) 547.
- [3] F.H. Ribeiro, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, J. Baumgartner and E. Iglesia, J. Catal., 130 (1991) 86.
- [4] A. Katrib, F. Hemming, P. Wehrer, L. Hilaire and G. Maire, Topics in Catal., 1 (1994) 5.
- [5] P. Delporte, C. Pham-Huu and M.J. Ledoux, Appl. Catal. A., 149 (1997) 151.
- [6] A. Katrib, P. Leflaive, L. Hilaire and G. Maire, Catal. Lett, 38 (1996) 95.
- [7] A. Katrib, V. Logie, N. Saurel, P. Wehrer, L. Hilaire and G. Maire, Surf. Sci, 377-379 (1997) 754.
- [8] A. Katrib, V. Logie, M. Peter, P. Wehrer, L. Hilaire and G. Maire, J. Chim. Phys, 94 (1997) 754.
- [9] A. Katrib, L. Urfels and G. Maire, Stud. Surf. Sci. Catal, 130 (2000) 2363.
- [10] A. Katrib, D. Mey and G. Maire, Catal, Today, 65 (2001) 179.
- [11] T. Matsuda, Y. Hirata, S. Suga, H. Sakagami and N. Takahashi, Appl. Catal, 193 (2000) 185.

**MEMORIAL  
VLADIMIR M. GRYAZNOV  
SESSION**

**“CATALYTIC REACTIONS IN  
MEMBRANE REACTORS”**





**Академик Владимир Михайлович Грязнов  
(17.07.1922 – 19.05.2001)**

**Academician Vladimir M. Gryaznov**

Владимир Михайлович Грязнов — выдающийся ученый в области физической химии и катализа, доктор химических наук, профессор, академик Российской Академии наук, почетный член Международной Академии наук высшей школы.

Научные исследования В.М. Грязнова в области гетерогенного катализа имеют как общетеоретическое, так и практическое значение. Им выяснен механизм формирования активных центров металлических катализаторов при термообработке, установлена последовательность стадий каталитического перераспределения водорода в циклоалкенах, открыто явление сопряжения реакций на избирательно проницаемых мембранах. В.М. Грязнов создал новое направление в гетерогенном катализе — мембранный катализ, и разработал целый ряд высокоэффективных мембранных катализаторов и конструкций каталитических мембранных реакторов.

В.М. Грязнов — талантливый организатор науки. Им была организована кафедра физической и коллоидной химии Университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы (ныне Российской университет дружбы народов), лаборатория катализа на мембранах в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, которую он возглавлял до последнего дня жизни. Под его руководством подготовлено несколько сот химиков и защищено около 40 кандидатских и докторских диссертаций в области физической химии.

В.М. Грязнов автор более 600 научных публикаций, в том числе монографии: “Катализ благородными металлами. Динамические особенности” и более 70 авторских свидетельств и патентов.

За заслуги перед отечественной наукой, педагогическую, научно-организационную и общественную деятельность академик В.М. Грязнов награжден Орденом Ленина, Орденом Октябрьской революции, медалью “За оборону Москвы”, ему присвоено звание Заслуженного деятеля науки и техники РФ. За успехи в создании материалов для мембран в 1995 г. он в составе авторского коллектива получил премию Правительства РФ в области науки и техники. В 1998 г. Президиум РАН присудил В.М. Грязнову премию им. А.А. Баландина за лучшую работу в области катализа.

Владимир Михайлович был принципиальным ученым, скромным и внимательным к людям человеком, его отличала огромная работоспособность и самодисциплина. Он был полон идеями и творческими планами, воплощать которые предстоит его ученикам и последователям.

## НАУЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ АКАДЕМИКА В.М. ГРЯЗНОВА

## SCIENTIFIC ACTIVITY OF ACADEMICIAN V.M. GRYAZNOV

Ягодовский В. Д.

Yagodovskii V. D.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

Tel.: (095) 952-074; E-mail: jserov@sci.pfu.edu.ru

V.M. Gryaznov has established the mechanism of hydrogen disproportionation in cyclogexene. He has observed the catalytic activity of two-dimensional metallic vapour, and has discovered membrane catalysis, which is the special form of conjugated reactions.

Профессор В.М. Грязнов (1922-2001) родился в г. Москве, окончил Химический факультет МГУ им. Ломоносова, работал в МГУ, в Российском Университете дружбы народов, в Институте нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева. В 1990 г. был избран действительным членом Российской Академии наук.

Его научная деятельность началась в 1942 г. под руководством А.В. Фроста. С 1952 г. после кончины А.В. Фроста Владимир Михайлович возглавляет различные коллектизы сотрудников, аспирантов и студентов.

Основные научные достижения В.М. Грязнова:

1. Установлен механизм реакции необратимого катализа Н.Д. Зелинского. Показано, что перераспределение водорода в циклогексене ( и циклогексадиене ) на Pd и Pt протекает в виде последовательно-параллельного процесса, состоящего из независимых реакций дегидрирования и гидрирования.

2. Обнаружена каталитическая активность двумерного пара металла, который находится в равновесии с кристаллом (Диплом на открытие 1984 г., приоритет от 1961 г.). Отжиг и закалка от температуры Таммана (1/3 от температуры плавления металла) позволили регулировать каталитическую активность палладия и его сплавов в реакциях превращения углеводородов.

3. Мембранный катализ: сопряжение реакций, протекающих по разные стороны от поверхности мембраны из палладия и его сплавов или серебра и его сплавов за счет переноса водорода или кислорода. Обнаружены улучшенные характеристики таких реакций (Диплом на открытие 1971 г., приоритет от 1964 г.) Созданы сложные композитные мембранные, пригодные для использования в промышленных процессах, в том числе и для реакций, представляющих интерес для экологии. Эти работы получили мировое признание и широкое развитие в других странах.

В.М. Грязнов награжден многими правительственныеими и академическими наградами.

**MEMBRANE REACTORS IN INTEGRATED MEMBRANE OPERATIONS**

**МЕМБРАННЫЕ РЕАКТОРЫ В ИНТЕГРИРОВАННЫХ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ**

**Drioli E., Giorno L., Curcio E. and Barbieri G.**

Research Institute on Membrane Technology - ITM-CNR (former IRMERC-CNR)

Via P. Bucci, Cubo 17/C, c/o University of Calabria, 87030 Rende (CS), Italy

E-mail: e.drioli@irmerc.cs.cnr.it

Membrane reactors have attracted considerable attention in the recent years for their potentialities in realizing innovative chemical transformations well consistent with the process intensification strategy and miniaturization opportunities.

From the first, Academician Gryaznov worked in this area suggesting the use of palladium for controlled H<sub>2</sub> supply or removal in various hydrogenation or dehydrogenation reactions, to the new high temperature ion-conducting membranes for syngas production, to the biocatalytic membranes for stereospecific reactions and separations, significant scientific and industrial progresses have been made.

Membrane reactors are today under investigation in a large variety of chemical transformations, in fine chemistry, biotechnology, basic chemical processes, etc. The design of integrated membrane operations based on membrane molecular separations and catalytic membrane reactors for reducing energy consumption and environmental impact, increasing productivity and products quality is an important opportunity in product and process engineering.

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ  
РЕАКТОРЕ С ТВЕРДЫМ КИСЛОРОДПРОВОДЯЩИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ**

**OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE IN A SOLID OXIDE FUEL CELL  
REACTOR**

**Собянин В.А.**

**Sobyanin V.A.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск, Россия  
E-mail: sobyanin@catalysis.nsk.su

Анализ текущей литературы показывает, что газофазный электрокатализ с применением твердых кислородпроводящих электролитов (ТКЭ) является быстро развивающейся областью науки, родившейся на стыке катализа и электрохимии. Особый интерес в этой области представляют исследования окислительной конверсии метана в синтез-газ и C<sub>2</sub>-углеводороды в электрохимическом реакторе (электрохимической ячейке) с ТКЭ. На Рис. 1 приведена схема и принцип работы такого реактора. На электрод-катализатор (анод) подается поток метана, не содержащий кислород. Кислород в зону реакции подается в виде ионов O<sup>2-</sup>, образующихся на воздушном электроде (катоде) при пропускании электрического тока через реактор: 0,5O<sub>2</sub> + 2e → O<sup>2-</sup>. Эти ионы затем переносятся через ТКЭ к электроду-катализатору, где они разряжаются, образуя O<sub>2</sub>, либо окисляют метан:



Очевидно, что электрохимический способ конверсии метана в синтез-газ и C<sub>2</sub>-углеводороды в электрохимическом реакторе с ТКЭ обладает рядом возможностей, которые нельзя реализовать при осуществлении этих реакций обычным катализитическим путем. Так, при электрохимической конверсии метана можно получать не только синтез-газ и C<sub>2</sub>-углеводороды, но и электроэнергию, т.е. реактор может работать в режиме топливного элемента; уменьшается вероятность взрыва реакционной смеси, поскольку метан и воздух разделены электролитом, а количество кислорода, подаваемого через электролит в зону реакции, контролируется током, протекающим через реактор; при использовании в качестве окислителя воздуха не возникает проблем, связанных с отделением продуктов реакции от азота, т.к. отделение кислорода от других компонентов воздуха осуществляется уже на стадии его подачи в зону реакции.

## KN-2

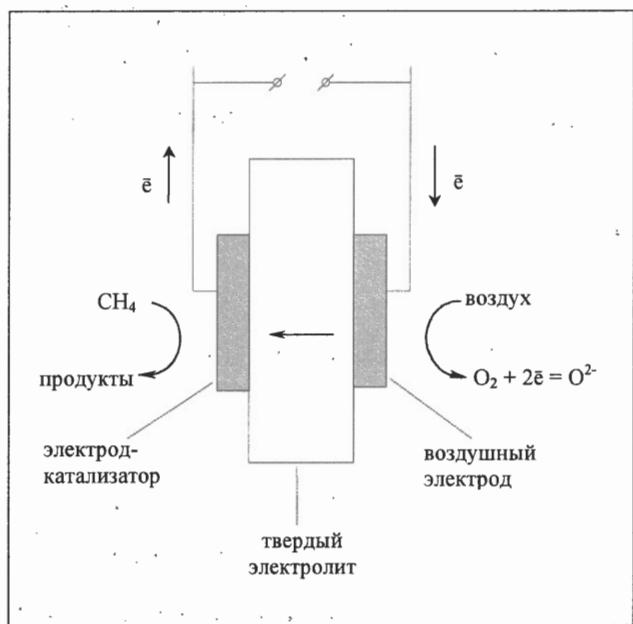


Рис. 1. Схема и принцип работы реактора с твердым кислородпроводящим электролитом

В настоящем докладе на основании собственных и литературных данных будут рассмотрены основные закономерности и механизм протекания реакций окислительной конверсии метана в синтез-газ и C<sub>2</sub>-углеводороды в электрохимическом реакторе с твердым кислородпроводящим электролитом.

**MEMBRANE REACTORS FOR METHANE REFORMING WITH CARBON DIOXIDE**

**МЕМБРАННЫЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ РЕФОРМИНГА МЕТАНА С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА**

**Basile A., Paturzo L. and Calabò G.**

Research Institute on Membranes and Modelling of Chemical Reactors, IRMERC-CNR, c/o University of Calabria, via P. Bucci, cubo 17/C, I-87030 Rende (CS) Italy

Tel.: (+39) 0984 492011; Fax: (+39) 0984 402103

E-mail: basile@irmerc.cs.cnr.it

The reaction of dry reforming of methane to produce syngas was carried out at first in a traditional reactor, and subsequently in a membrane one. A dense Pd-Ag tubular membrane has been used for this purpose. Both reactors have been compared in terms of experimental results regarding methane and carbon dioxide conversions, and carbon monoxide and hydrogen selectivities. A comparison with literature data is also presented.

Natural gas production increased in recent years so, in the future, it will be used both as energetic vector and as valuable raw material for several industrial productions, including synthesis gas manufacturing and its exploitation (*e.g.* ammonia/urea production and methanol synthesis). After purging hydrogen from carbon monoxide, it shows potential applications for example in fuel cells.

A useful approach for syngas production is the dry reforming of methane, which is an endothermic reaction producing a gaseous mixture with a low H<sub>2</sub>/CO molar ratio:



This reaction became more interesting in the last years: different kinds of catalyst were used, such as Ni, Ru, Rh, Pd, and Pt based ones. [1-6].

One important limitation for making the dry reforming of methane reaction a commercially viable reaction is due to its thermodynamic constraints, which limit reactants conversion.

A membrane reactor is able to overcome the thermodynamic limitations giving the possibility to achieve either higher conversions than a traditional process at a fixed temperature, or the same conversions but at lower temperature.

In the present work, an experimental plant has been set to perform the reaction of dry reforming of methane to produce syngas. This reaction was carried out at first in a traditional reactor, and subsequently in a membrane one. A dense Pd-Ag tubular membrane has been used for this purpose. Both reactors have been compared in terms of experimental results

## OP-M-1

regarding methane and carbon dioxide conversions, and carbon monoxide and hydrogen selectivities. A comparison with literature data is also presented.

More in details, this work focuses on the effect of a dense tubular Pd-Ag membrane packed with a conventional Ni-based catalyst on the reaction performance.

The main variables of investigation are the temperature and the time, since the greatest problem is the carbon deposition, which negatively influences both the reactants conversion and the products selectivity of the reaction during the time.

### References

- [1] J.-S. Chang, S.-E. Park, H. Chon, Applied Catalysis A: General, 145 (1996) 111-124
- [2] S. Wang, G.Q. Lu, Applied Catalysis A: General, 169 (1998) 271-280
- [3] T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, K. Takehira, Applied Catalysis A: General, 183 (1999) 273-285
- [4] K. Tomishige, Y.-G. Chen, K. Fujimoto, J. of Catalysis, 181 (1999) 91-103
- [5] J.R. Rostrup-Nielsen, J.-H. Bak Hansen, J. of Catalysis, 144 (1993) 38-49
- [6] J.R. Rostrup-Nielsen, Natural Gas Conversion II, Elsevier Science, (1994) 25-41

**РАЗРАБОТКА ЭНЕРГО И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ  
ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕЗ-ГАЗА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРАХ**

**DEVELOPMENT OF ENERGY SAVING AND COST-EFFECTIVE  
TECHNOLOGY FOR SYNGAS PRODUCTION  
IN CATALYTIC MEMBRANE REACTORS**

**Белоусов В.В. и Шютце М.**

**Belousov V.V. and Schütze M.**

Отдел материалов, Научно-исследовательский институт стали и  
Факультет материаловедения Московского Государственного Университета, Москва, Россия,  
\*Отделение высокотемпературных материалов,  
Институт им. Карла Виннекера фирмы DECHEMA, Франкфурт-на-Майне, Германия  
Tel.: +7 (095) 4857-070, 4846-492; E-mail: belousov@niistali.ru

Светлой памяти академика В.М. Грязнова посвящается

High-plasticity ceramic membranes have been developed with liquid channel grain boundary structure; the membranes feature high oxygen permeability and selectivity. The mechanism of liquid channel grain boundary structure formation in oxide ceramics has been investigated. The membranes transport characteristics have been measured. The potentials of application of such membranes for syngas production have been analysed.

Синтез-газ производят по энергоемкой технологии паровой конверсии метана при 900 °C, что требует дорогих жаростойких материалов для конверторов и больших расходов метана как топлива. Bredesen и Sogge [1] показали, что применение каталитических мембранных реакторов для производства синтез-газа позволит существенно уменьшить затраты энергии и невосполнимого углеводородного сырья. Каталитический мембранный реактор содержит либо каталитическую мембрану, либо мембрану в сочетании с порошковым катализатором. Применение в реакторах электрохимических мембран со смешанной кислородионной и электронной проводимостью открывает перспективы принципиального улучшения технологии переработки в синтез-газ метана и других углеводородных газов. Поэтому цель данной работы состоит в разработке таких мембран и реакторов для производства синтез-газа.

Получены пластичные керамические мембранные с жидкоканальной зернограничной структурой [2-5], обладающие высокой проницаемостью и селективностью по кислороду. Измерены транспортные характеристики мембран. Так кислородионная и электронная проводимости составляют  $\sim 1\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  и  $\sim 10^2\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , соответственно. Эффективный коэффициент диффузии  $\sim 10^{-6}\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ . Проницаемость кислорода более  $1\text{ см}^3/\text{см}^2\cdot\text{мин}$ .

Работа выполняется в рамках совместного Российско-Германского проекта RUS 01/220, финансируемого BMBF / DLR.

- [1] Bredesen R., Sogge J. A technical and economic assessment of membrane reactors for hydrogen and syngas production, Cetraro, Italy, May 1-4, 1996.
- [2] Белоусов В.В. Электрохимия, 31 (1995) 1343.
- [3] Belousov V.V. J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996) 1703.
- [4] Белоусов В.В. Успехи химии, 67 (1998) 631.
- [5] Belousov V.V. J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 1342.

## OP-M-3

### СЛОЖНЫЕ ФОСФАТЫ ЦИРКОНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ КАТИОНАМИ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ НОВЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

### COMPLEX ZIRCONIUM PHOSPHATES WITH VARIOUS CATIONS AS THE NEW MESOPOROUS MEMBRANE CATALYST PRECURSORS

Грязнов В.М.<sup>†</sup>, Гульянова С.Г.<sup>†</sup>, Ермилова М.М., Орехова Н.В., Орлова А.И.\* и  
Петьев В.И.\*

Gryaznov V.M.<sup>†</sup>, Gul'yanova S.G.<sup>†</sup>, Ermilova M.M., Orekhova N.V., Orlova A.I.\* and  
Pet'kov V.I.\*

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS  
29, Leninsky prosp., 117912, Moscow, Russia  
Fax: (+7-095) 230 22 24; E-mail: ermilova@ips.ac.ru

\*Lobachevskii Nizhegorodskii State University,  
23, prospekt Gagarina, 603950, Nizhnii Novgorod, Russia  
Fax: (+7 8312) 65 85 92; E-mail: oai@uic.nnov.ru

Crystal complex zirconium phosphates  $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Na}_{1+y}\text{Fe}_y\text{Zr}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$  were synthesized and their structure was investigated by XRD, IR- and EPR- spectroscopy. The crystal structure of phosphates is shown to be of type NASICON with Cu-cations, replacing Na-ions in cavities of crystal structure, and Fe –ions – both in cavities and in lattice skeleton. Catalytic activity of phosphates was tested in relation of methane or aliphatic  $\text{C}_3 - \text{C}_4$  alcohols transformations in oxygen. The influence of replacing ions on the catalysts activity and selectivity was studied. The quantitative formaldehyde yield was achieved during methane oxidation at the presence of hydrogen, diffused through the Pd membrane. The mechanism of catalytic reactions on the complex zirconium phosphates and promising perspectives of their use as mesoporous membrane catalysts combining selective permeable structure and catalytic activity are discussed.

Кристаллические фосфаты, образующие большое семейство кристаллографически родственных соединений со структурой  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [1], представляют собой анионный каркас  $[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ , состоящий из  $\text{ZrO}_6$  – октаэдров и  $\text{PO}_4$  – тетраэдров, объединенных кислородными вершинами. Отрицательный заряд каркаса компенсируют катионы натрия. Частичное замещение катионов циркония в октаэдрах на катионы другой степени окисления приводит к изменению заряда каркаса, компенсация которого осуществляется за счет разнообразных вариантов заселения полостей каркаса катионами различных металлов. Трехмерная система каналов переменной ширины, пронизывающих структуру, обеспечивает возможность перемещения катионов. Целенаправленное изменение атомного состава каркаса и внекаркасных полостей позволяет создавать в процессе синтеза структуры с регулируемыми свойствами.

## ОР-М-3

В настоящей работе были синтезированы два типа сложных фосфатов циркония  $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , где  $x = 0 \div 0,4$ , и  $\text{Na}_{1+y}\text{Fe}_y\text{Zr}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ , где  $y = 0,4 \div 1,8$ , в виде поликристаллических порошков по методике, описанной в [2]. Исследование полученных соединений методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и ЭПР показало, что они относятся к классу ортофосфатов со структурой типа NASICON. Катионы меди расположены в полостях каркаса, а катионы железа кроме вхождения в позиции каркаса одновременно участвуют и в заселении полостей.

Катализитические свойства сложных фосфатов циркония были исследованы в превращениях метана и  $\text{C}_3 - \text{C}_4$ -алифатических спиртов. Фосфаты  $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_{1+y}\text{Fe}_y\text{Zr}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$  ведут дегидратацию и дегидрирование спиртов, причем селективность процесса зависит от вида спирта, а также типа и концентрации замещающего иона-компенсатора. Основными продуктами парциального окисления метана на катализаторе  $\text{Na}_{1+y}\text{Fe}_y\text{Zr}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$  были формальдегид и оксиды углерода. Количественные выходы формальдегида и высокая селективность его образования достигаются при окислении метана в присутствии водорода, диффундирующего через палладийсодержащую мембрану. Этот эффект связан с участием атомов водорода, вводимых на поверхность катализатора, в образовании форм адсорбированного кислорода, ответственных за превращение метана в формальдегид.

Обсуждается механизм катализитического действия сложных фосфатов циркония и перспективы использования их в качестве мезопористых мембранных катализаторов, сочетающих избирательно проницаемую структуру с катализической активностью.

### Литература

- [1] Петьков В.И., Орлова А.И., Егорькова О.В. *Журн. структур. химии*. 1996. Т.37. №6. С.1104.
- [2] Петьков В.И., Орлова А.И., Дорохова Г.И., Федотова Я.В. *Кристаллография*. 2000. Т.45. №1. С.36.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РФФИ "Ведущие научные школы", грант № 00-15-97423.

КОМПОЗИТНЫЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ И  
МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ПОРИСТОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОМ И  
КЕРАМИЧЕСКОМ НОСИТЕЛЕ

COMPOSITE HYDROGEN-PENETRABLE MEMBRANES AND MEMBRANE  
CATALYSTS OVER POROUS METAL AND CERAMIC SUPPORT

Серов Ю.М. и Грязнов В.М.<sup>†</sup>

Serov Yu.M. and Gryaznov V.M.<sup>†</sup>

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: jserov@sci.pfu.edu.ru

Важным условием позволяющим увеличить производительность водородопроницаемых мембран и мембранных катализаторов на основе палладиевых сплавов является снижение толщины водородопроницаемого слоя. Разработанные в РУДН способы получения композитных мембран и мембранных катализаторов методом магнетронного распыления палладиевых сплавов на пористые металлические и керамические носители позволили получить системы с проницаемой только для водорода пленкой толщиной 3-5 мкм. Лимитирующей стадией переноса водорода у таких систем становится не диффузия водорода в объеме палладия, а процессы протекающие на его поверхности, что приводит к значительному возрастанию потока водорода через мембрану. На поверхности сплавов, способных растворять водород, существуют две адсорбированные формы, одна из которых ( $H_I$ ) связана только с одним атомом металла, а другая ( $H_{II}$ ) с несколькими. Соотношение между этими формами определяется способом подачи водорода через мембрану. В то же время направление реакций ряда процессов гидрогенизации зависит от преимущественной концентрации на поверхности той или иной формы адсорбированного водорода. Так, при гидрогенизации монооксида углерода водородом, диффундирующими через мембранный катализатор, вследствие увеличения на поверхности последнего водорода в форме ( $H_{II}$ ), резко снижается скорость реакции диспропорционирования CO и образования  $CO_2$  по сравнению подачей к поверхности катализатора смеси реагентов, а при гидрогенизации диоксида углерода такой способ подачи водорода позволяет практически полностью подавить реакцию образования монооксида углерода. Предполагается, что, в реакциях гидрогенизации оксидов углерода, образование углеводородов идет через стадию образования активного углерода, однако селективность процесса, вероятно, зависит от соотношения концентраций  $H_{II} : H_I$  на поверхности. Быстрое протекание процессов адсорбции, растворения в объеме палладиевых сплавов и десорбции водорода из них обогащает поверхность водородом в форме  $H_I$ , а подача водорода диффузией через мембрану увеличивает концентрацию водорода в форме  $H_{II}$ , в результате чего селективность по олефинам возрастает в 5-10 раз.

**ADVERTISEMENT**

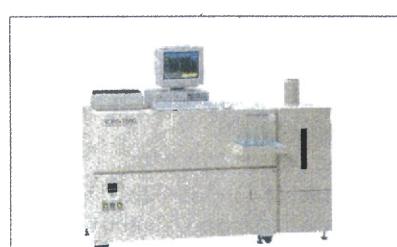
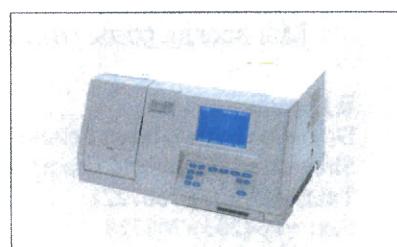
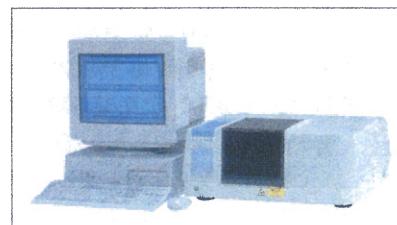
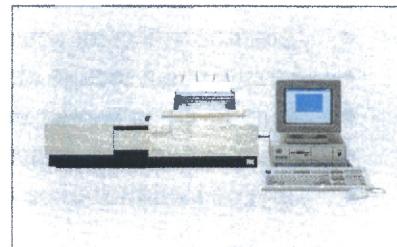


**Фирма SHIMADZU – признанный мировой лидер, входящий в пятерку ведущих производителей аналитического и медицинского оборудования.**

SHIMADZU основана в 1875 году. На протяжении всей своей истории фирма разрабатывает и производит приборы и оборудование высшей категории качества и научности. В 1909 году SHIMADZU выпустила первую рентгеновскую установку. В 1934 – первый спектрограф, позже – электронный микроскоп, эмиссионный спектрометр, газовый хроматограф и множество других приборов.

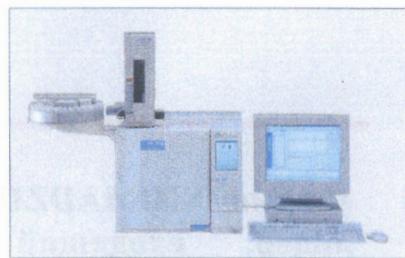
**SHIMADZU поставляет в страны Европы и СНГ следующее аналитическое оборудование:**

- Спектрофотометры в УФ-видимом диапазоне, инфракрасные спектрофотометры с преобразованиями Фурье, атомно-абсорбционные спектрофотометры, спектрофотометры с индуктивно-связанной плазмой, спектрофлуориметры, тонкослойные сканеры, клинические лабораторные спектрометры, оптические эмиссионные спектрометры
- Газовые хроматографы, жидкостные хроматографы высокого разрешения, хроматомасс-спектрометры, жидкостные хроматомасс-спектрометры, анализаторы общего органического углерода и азота
- Дифференциальные термоаналитические системы, дифференциальные сканирующие калориметрические системы, термогравиметрические системы, термомеханические аналитические системы
- Рентгеновские дифрактометры, сканирующие электронные микроскопы, газовые анализаторы высокой точности, лазерные анализаторы размера частиц, электронные весы различных классов точности
- Универсальные испытательные установки
- Установки для испытаний на сжатие и разрыв, измерители твердости и микротвердости

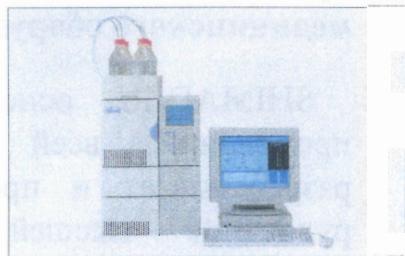


## **SHIMADZU производит и поставляет медицинские системы и оборудование:**

- Установки магнитно-резонансного изображения
- Рентгеновские томографы
- Диагностическая рентгеновская аппаратура
- Антиографические системы
- Ядерно-физическяя медицинская аппаратура
- Ультразвуковые диагностические приборы
- Другое медицинское оборудование



**SHIMADZU** – крупная мировая корпорация, в которой работают около 7000 человек.



**SHIMADZU** имеет научно-исследовательские центры, заводы, сервисно-маркетинговые отделения и бюро во всех частях света. Европейское отделение фирмы находится в Германии (г. Дуйсбург).

**SHIMADZU** быстро разворачивает сеть представительств на территории России и стран СНГ.

Мы всегда рады ответить на любые Ваши вопросы:

### **В Германии**

Dr.Pavlo Golov (Павел Голов)  
Shimadzu Deutschland GmbH  
Tel.: +49-(203)-7687221  
Fax: +49-(203)-768728  
E-mail: [golov@shimadzu.de](mailto:golov@shimadzu.de)

### **В Москве**

Игорь Харитонов  
Гостиница "Славянская"  
Бизнес-центр, офис 716  
Тел.: (095)-941-8290/8108/8116  
Факс: (095)-941-8109  
E-mail: [shimadzu@mosbusiness.ru](mailto:shimadzu@mosbusiness.ru)

### **В Санкт-Петербурге**

Елена Иванова  
Бизнес-центр Марииинский  
Офис 615  
Тел.: (812)-320-8691  
Факс: (812)-325-7261  
E-mail: [shimspo@hotmail.ru](mailto:shimspo@hotmail.ru)

### **В Екатеринбурге**

Владимир Мягких  
Бизнес-центр Агропромстрой  
Офис 333  
Тел.: (3432)-22-62-90  
Факс: (3432)-64-17-34

### **В Новосибирске**

Андрей Рябиков (Медицина)  
Бизнес-центр "Отель центр России"  
Тел.: (3832) -27-63-54  
Факс: (3832)-23-37-35  
E-mail: [shimsnv@shimadzu.nov.net](mailto:shimsnv@shimadzu.nov.net)

### **Во Владивостоке**

Марина Папина  
Бизнес-центр  
Тел. (4232)-266-651  
Факс: (4232)-268-628  
E-mail: [shimsvo@yahoo.com](mailto:shimsvo@yahoo.com)

Дмитрий Арендарский (Аналитика)  
Институт катализа СО РАН  
Тел.: (3832)-39-73-04  
Факс: (3832)-34-30-56  
E-mail: [dimar@catalysis.nsk.su](mailto:dimar@catalysis.nsk.su)



# Novel Alumina-Based Carrier Materials with Tailored Crystallinity and Surface Acidity



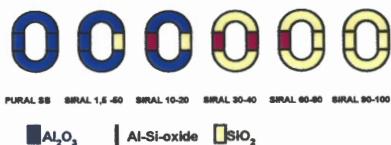
**SASOL**  
reaching new frontiers

Sasol Germany GmbH,  
Anckermannplatz 1, D-20537 Hamburg, tel.: +49 63684-1245, fax: -3626 Email: [inorganic@de.sasol.com](mailto:inorganic@de.sasol.com)

## ACIDIC

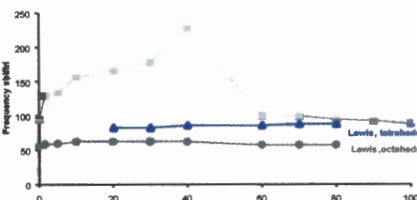
### SIRAL® - Silica Doped Aluminas

#### Available Range of SIRAL and Surface Acidity

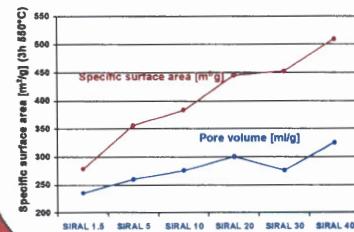


Silica-aluminas are available with different contents of  $\text{SiO}_2$  reaching from 1% up to 100%. A maximum of Brønstedt acidity is found at an amount of 40%, whereas Lewis acidity remains constant over the whole range.<sup>[1]</sup>

The figure illustrates the maximum of surface acidity at a silica content of about 40%. At this silica content the highest concentration of Brønstedt centers (alumina-silica mixed oxide) is located on the surface.



#### Influence of Silica Content on the Physical Properties

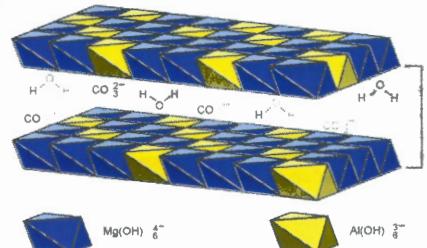


Doping with silica does not only influence the chemical properties like surface acidity, but also physical properties like specific surface area and pore volume. The figure shows the surface area and the pore volume from SIRAL 1.5 to SIRAL 40. The specific surface area increases continuously the more silica is added to the alumina, whereas the pore volume is only slightly increasing. Calcination of these materials leads to the corresponding oxides that are available under the trade mark SIRALOX.

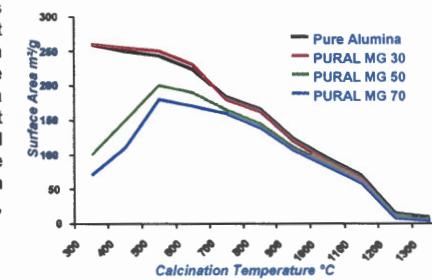
## NEUTRAL

### PURAL® MG - Magnesia Doped Aluminas

#### Structure and Properties of Hydrotalcite



BASICITY is adjustable by increasing the Mg/Al ratio and/or incorporating anions other than OH<sup>-</sup>. As shown in the figure on the left, hydrotalcites have a double-layered metal hydroxide structure consisting of magnesium and aluminum hydroxide octahedrons interconnected via the edges. Additional interstitial anions between the layers compensate the charge of the crystal and determine the size of the interlayer distance (basal spacing).

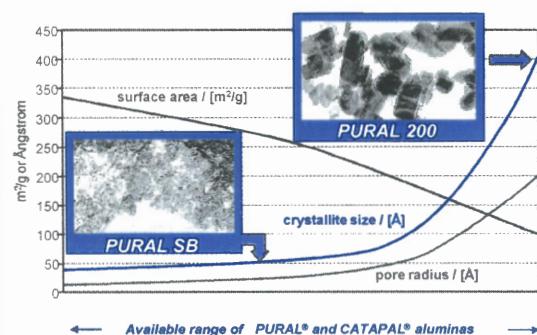


Sasol's PURAL MG magnesia doped aluminas can be synthesized over a wide range, starting at 1,0% up to a 100% MgO material. The figure on the right shows the calcination behavior of some typical PURAL MG materials. Up to a magnesia content of 30% the thermal behavior does not differ from the pure alumina. The differing thermal behavior of PURAL MG 50 and 70 is due to the hydrotalcite structure that differs significantly from the boehmite. Compared to alumina hydrates, hydrotalcites are even more alkaline by nature.

## BASIC

# PURAL® - Boehmite Aluminas

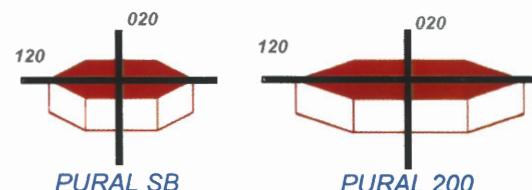
## Crystallite Size, Surface Area and Pore Volume



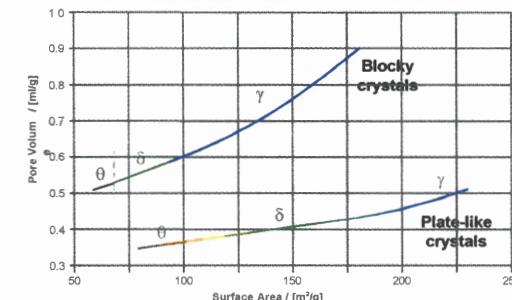
PURAL boehmite aluminas are tunable in crystallite size. The available sizes reach from 45 to 400 Å and even crystals as large as 1000 Å have already been synthesized. The crystal size has a strong influence on surface area and pore size as shown in the figure. For the smallest crystallites the surface area can reach 350 m<sup>2</sup>/g but the resulting pore radius of the material is very low. The bigger the crystallites the bigger the pores: for PURAL 200 the crystals have a size of 400 Å and the pore radius reaches almost 200 Å, but therefore the surface area decreases to 100 m<sup>2</sup>/g.

## Crystal Shape and Morphology

Apart from the crystallite size the crystal shape can be tailored as well. The figure below shows the normal hexagonal morphology of a PURAL SB crystal. By growing the crystals in the 120 direction, even larger, plate-like crystals can be obtained (PURAL 200). In addition, by manipulating crystal growth in other directions needle-like or even blocky crystals can be grown. The crystal morphology has a strong influence on the physical properties of the resulting material. Aluminas consisting of blocky crystals do not only show a larger pore volume, but also a very sharp pore size distribution. Other properties like dispersibility and temperature behavior are strongly influenced by crystal size and shape, too.

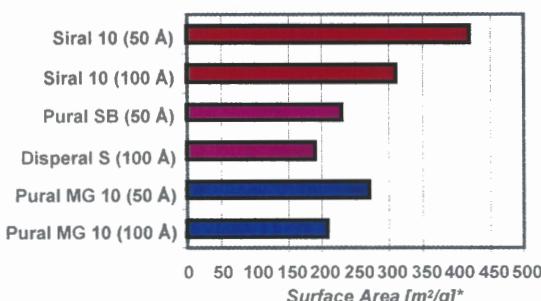


## Influence of Crystal Shape on Phase Transition and Surface Area after Calcination



Calcination of materials with different crystal morphologies (whether block or plate character) leads to activated aluminas as shown in the figure above. Modification of the crystallite shape from plate-like to blocky and subsequent calcination leads to materials with a high pore volume without changes in surface area. The phase transition between the different phases of activated alumina is influenced by the crystal morphology, too. Materials consisting of blocky crystals need higher temperatures to undergo phase transition, resulting in a lower surface area for the same crystal phase. The two curves shown in the figure represent the range of materials that can be tailored.

## Surface Area of Materials with Different Acidity and Crystalline Sizes



## Applications in Heterogenous Catalysts as Derived from the Literature

### SIRAL

Acidic Carrier Materials  
Mild Hydrocracking  
Isomerization

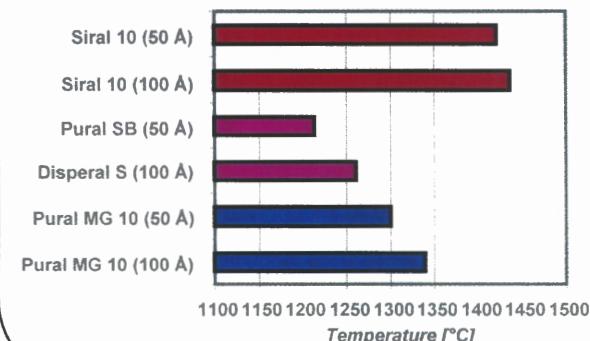
### PURAL

Neutral Carrier Materials  
Oil Refining  
Hydrodesulfurization  
Hydrodenitrogenation  
Exhaust Gas Clean-Up  
Washcoat

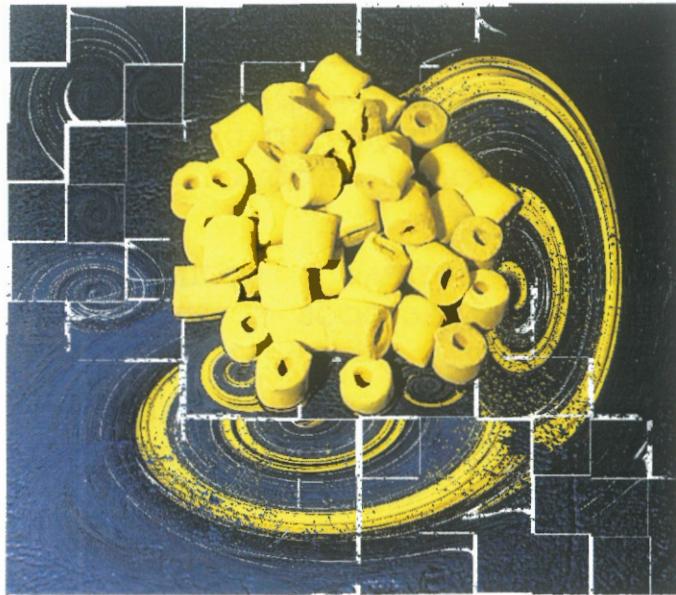
### PURAL MG

Basic Carrier Materials  
Polymer Additives

## Phase Transition Temperature to $\alpha$ -Alumina of Materials with Different Acidity and Crystalline Sizes



[1] W. Daniell, U. Schubert, R. Glöckler, A. Meyer, K. Noweck, H. Knözinger, *Appl. Catal.*, 2000, A196, 247-260.



## СОВРЕМЕННЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И СЕРЫ

ЗАО “Метхимпром” - эксклюзивный торговый представитель ЗАО “Уралтехногенмет” и ЗАО “Щелковский катализаторный завод” - предлагает широкий набор катализаторов для производства серной кислоты и серы.

ЗАО “Уралтехногенмет” производит ванадиевые катализаторы в течение многих лет, начиная с 1942 года. Предприятие является преемником производства ванадиевых катализаторов на Кировоградском медеплавильном комбинате.

ЗАО “Щелковский катализаторный завод” специализирован на выпуске силикагелевого катализатора ИКА-1-6, который предлагается в качестве аналога известного катализатора ИК-1-6, а также на производстве катализаторов на основе активированного оксида алюминия для обессеривания природного газа в процессах Клауса и Сульфрен. Катализаторы сероочистки успешно эксплуатируются на ООО “Оренбурггазпром”.

ЗАО “Уралтехногенмет” и ЗАО “Щелковский катализаторный завод” выпускают широкий ассортимент серонасыщенных ванадиевых катализаторов (Приложение № 1), обеспечивают потребителям сервис при эксплуатации катализаторов, производят прием и переработку отработанных катализаторов.

В перечень выпускаемой нашими предприятиями продукции входят также селективный адсорбент хлора, сорбент-осушитель, хемосорбент-поглотитель и катализаторы для сжигания углеводородного топлива.

Применение наших высоко- и низкотемпературных катализаторов марок СВД(КД), СВНТ, СВД(К-Д,К) (цезийсодержащий катализатор), ИКА-1-6 различных геометрических форм: цилиндрическая гранула, ребристая гранула, трубка (кольцо), ребристая трубка позволяют полностью и оптимально скомплектовать любую контактную установку.

Высокие технологические показатели процессов и производственная ценность катализаторов определяется совокупностью эксплуатационных свойств:

повышенной кATALитической активностью, механической прочностью, стабильностью, невысоким гидравлическим сопротивлением, пониженной чувствительностью к катализитическим ядам, продолжительным сроком службы.

Многочисленные отзывы от предприятий-потребителей - ГАК "Титан", Украина, ОАО "Аммофос", г. Череповец, ОАО "Уфанефтехим", ОАО "Ясиновский КХЗ", Украина, АООТ "Минудобрения," г. Белореченск", ОАО "Криворожский коксохимический комбинат", Украина, ОАО "Авдеевский коксохимический комбинат", Украина и других - подтверждают эксплуатационную надежность катализаторов.

Рабочие свойства катализаторов оптимизированы для различных условий эксплуатации и не уступают зарубежным образцам (Приложение 2). Катализаторы марок СВД и соответствующие зарубежные аналоги идентичны по химическому составу, термостабильности. По активности катализаторы марок СВД(К-Д,К), СВНТ, ИКА-1-6 превосходят известные катализаторы зарубежных производителей. Прочностные показатели диатомитовых катализаторов выше зарубежных аналогов.

По оценке потребителей катализаторы марок СВД без резкого снижения степени конверсии могут надежно работать:

- в условиях 1-го слоя - не менее 5 лет;
- в нижних слоях - 8-10 лет.

Высокую продолжительность срока службы катализаторов обеспечивает многократный цикл их использования с сохранением высокой степени очистки газов, что гарантирует благополучную экологическую ситуацию на промплощадке и прилегающей территории.

Устойчивое сохранение активности, высокая механическая прочность и хорошее сопротивление истиранию позволяют использовать катализаторы повторно после многократных просеиваний. Применение высокоэффективных катализаторов, низкая температура зажигания и широкий диапазон температур эксплуатации существенно увеличивают степень очистки от диоксида серы, сложных по составу отходящих газов предприятий цветной металлургии.

Правильный подбор марок наших катализаторов обеспечивает при стандартной загрузке высокую конечную степень конверсии: для систем с одинарным контактированием - 98,5-99,5 %; при двойном контактировании - 99,6-99,9 %, что уменьшает выбросы оксида серы в окружающую среду и увеличивает производительность сернокислотных установок.

Гибкие цены на катализаторы наших предприятий, которые ниже цены конкурентов, отсрочки по платежам создают дополнительную рыночную привлекательность выпускаемой продукции.

**ЗАО “Уралтехногенмет” и ЗАО “Щелковский катализаторный завод”** имеют центры технического обслуживания, укомплектованные квалифицированными научными и инженерными кадрами. На обоих заводах применяются новейшие технологии и системы статического контроля процесса производства, проводится постоянное переоснащение оборудования, что гарантирует высокое качество продукции.

**ЗАО “Уралтехногенмет”, ЗАО “Щелковский катализаторный завод”** оказывают полный пакет инжиниринговых услуг, включающих практическую помощь в комплектации катализаторами любых установок производства серной кислоты и серы, изучение технического состояния заводов, устранение неисправностей установок, консалтинговые услуги.

Кроме того, мы принимаем на утилизацию отработанные катализаторы, тем самым полностью снимаем экологические проблемы, связанные с их складированием и захоронением у предприятий-потребителей.

**Мы гарантируем надежную работу поставляемых нами катализаторов.**

Председатель Совета директоров  
В.Г. Кутищев

#### Контактные телефоны и адреса:

**ЗАО “Метхимпром”,**  
проспект Мира, 13  
129090, г. Москва  
Тел/факс: (095) 974-75-84, 974-75-41  
E-mail: mchi@tlms.ru

**ЗАО “Уралтехногенмет”**  
ул. Энгельса, 19  
624140, г. Кировград Свердловской обл.  
Тел/факс: (34357) 4-09-60, 4-04-92  
E-mail: utm@utm.ru

**ЗАО “Щелковский катализаторный завод”**  
ул. Заводская, 2  
141100, г. Щелково Московской обл.  
Тел/факс: (095) 745-05-52, 745-05-53  
E-mail: catalyst@flex.ru



## Приложение 1

### ВАНАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Наименование показателя	СВД (КД)	СВНТ	СВД (К-Д,К)	ИКА-1-6
Температура активации, °C	380	360	330	340
Максимальная температура, °C: - эксплуатации - кратковременно	420-640 650	390-620 640	360-620 650	380-620 650
Конверсия, %  - при 420°C - при 485°C	не норм. 83-85	35-45 83-85	50-55 85	52-55 84
Механическая прочность, МПа, не менее	1,0	1,0	1,0	0,8

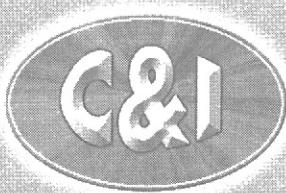
### АЛЮМООКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Наименование показателя	Процесс Клауса	Процесс Сульфрен
Внешний вид	сферический	гранула
Диаметр, мм	2,8-8,0	2,0-5,0
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,65-0,75	0,65-0,90
Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	8,0	7,0
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г, не менее	250	300
Механическая прочность при раздавливании, Мпа, не менее	6,0	6,0
Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г, не менее	0,5	0,5
Константа скорости реакции Клауса, 10 <sup>-4</sup> моль (г/сек ат), не менее	26,0	не нормируется
Константа скорости реакции гидролиза сероуглерода, 10 <sup>-4</sup> моль (г/сек ат), не менее	2,0	не нормируется

Приложение № 2

**Сравнительная характеристика сернокислотных катализаторов  
ЗАО «Уралтехногенмет», ЗАО «Щелковский катализаторный завод» и зарубежных производителей**

Тип катализатора	ИКА-1-6	СВД(К-Д, К)	Зарубежный аналог	Оценка, резюме
1	2	3	4	5
Характеристики активного компонента и носителя	Активный комплекс: Пентаоксид ванадия, промотированный сульфатами щелочных металлов Носитель: силикагель	Активный комплекс: Пентаоксид ванадия с добавками ряда промоторов, включая калий, натрий, цезий. Носитель: природный диатомит		По виду носителя и активному компоненту катализаторы соответствующих марок СВД и зарубежного аналога идентичны
Химический состав массовая доля, %				Катализаторы аналогичны по химическому составу
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,5-8,0	не <8,0	5,0	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16,0-28,0	15,64	12,3	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5±0,5	1,44	1,35	
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	6,42	8,00	
Активность, % При t 420 <sup>0</sup> С	52,0-55,0	50,0-55,0	47,0	Катализаторы марок СВД, ИКА-1-6 имеют повышенную активность в сравнении с аналогичными катализаторами зарубежных производителей
При t 485 <sup>0</sup> С	84,0	85,0	82,5	
Температура активации, <sup>0</sup> С	340	330	330	
Рабочая температура, <sup>0</sup> С	380-620	360-620	370-450	
Максимальная температура кратковременная, <sup>0</sup> С	650	650	650	СВД(К-Д, К) с более высоким рабочим диапазоном
Механическая прочность, (Мпа)	не < 0,8	не < 1,0	0,7	СВД(К-Д, К) выше, чем у зарубежных аналогов
Устойчивость к катализитическим ядам, возгонам цветной металлургии	При рекомендательной совместной загрузке с диатомитовыми катализаторами в жестких условиях 1-го слоя (контактные яды, туман серной кислоты, влага, повышенное содержание возгонов металлов) не обладают высокой адсорбционной способностью, поэтому снижение активности не наблюдается	В жестких условиях 1-го слоя (контактные яды, туман серной кислоты, влага, повышенное содержание возгонов металлов) не обладают высокой адсорбционной способностью, поэтому снижение активности не наблюдается	Достоверных данных нет	



CATALYSIS  
IN INDUSTRY

# КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Научно-технический журнал

Основан в 2001 г. Выходит 6 раз в год (каждые два месяца)

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ:** теоретические основы промышленного катализа; кинетика и динамика реакций промышленного катализа; технология приготовления катализаторов, носителей, сорбентов для различных отраслей промышленности; вопросы эксплуатации катализаторов в различных отраслях промышленности, в том числе химической, нефтехимической, биохимической, нефтеперерабатывающей, фармацевтической, пищевой, машиностроении, металлургии и др.; совмещенные каталитические процессы, промышленные реакторы; математическое моделирование всех стадий каталитического процесса; вычислительная аэрогидродинамика аппаратуры в промышленном катализе; дезактивация, регенерация, пассивация, выгрузка катализаторов; загрузка, пуск, восстановление катализаторов; утилизация, рециклинг отработанных катализаторов; вопросы хранения и транспортировки катализаторов; методики и аппаратурное оснащение для испытания, контроля качества, физико-химических исследований катализаторов; оборудование для производства катализаторов; вопросы качества сырья и сырьевой базы для производства катализаторов; катализ и охрана окружающей среды; ферменты как катализаторы биохимических процессов; катализ и новый тип конструкционных материалов; вопросы экономики и бизнеса в промышленном катализе; история и перспективы промышленного катализа

## РАЗДЕЛЫ В ЖУРНАЛЕ

- Общие вопросы катализа
- Катализ в химической и нефтехимической промышленности
- Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности
- Инженерные проблемы. Эксплуатация и производство
- Катализ и охрана окружающей среды
- Производство катализаторов
- Отечественные катализаторы. Производители
- Производственный опыт (реклама)
- Биокатализ
- Информационные сообщения. В мире катализа
- Хроника

Каждая статья содержит аннотацию на русском и английском языках и информацию о месте работы авторов

**УЧРЕДИТЕЛЬ-ИЗДАТЕЛЬ:** ЗАО «Калвис»  
**СОИЗДАТЕЛИ:** ООО «Алвиго-М», АО «ГИАП»

**РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ**

**Кальнер В.Д.** — председатель

**Пармон В.Н.** — главный редактор

**ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОГО СОВЕТА**

Быстрова В.С., Довганюк В.Ф., Рубинчик А.Ф.,  
Чеснокова Р.В. — зам. председателя (шеф-редактор)

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

Артемов А.В., Буянов Р.А., Голосман Е.З., Горбунов А.И., Данилова Л.Г.,  
Калюжный С.В., Крылов О.В. (зам. главного редактора), Кустов Л.М.,  
Листов В.В., Лунин В.В., Нефедов Б.К. (зам. главного редактора),  
Носков А.С. (зам. главного редактора), Розовский А.Я., Сафонов М.С.,  
Сергеев С.П., Слинько М.Г. (зам. главного редактора), Сульман Э.М.,  
Терещенко Г.Ф., Ходаков Ю.С., Черных С.П. (зам. главного редактора),  
Чесноков Б.Б. (зам. главного редактора)

**РЕДАКЦИЯ**

Ведущие редакторы

**Кудинова А.А., Соснина О.В.**

Ответственный за рекламную деятельность и распространение

**Романушкина Л.Ф.**

*Адресован научным работникам, исследователям, технологам,  
проектировщикам, производителям и потребителям катализаторов  
в различных отраслях промышленности, а также преподавателям вузов,  
студентам и аспирантам соответствующих специальностей*

Подписка осуществляется агентствами «Роспечать» (индекс 80677)  
и АПР (объединенный каталог АПР, т. 1, индекс 40958),  
а также непосредственно в редакции

**АДРЕС РЕДАКЦИИ:**

119991, ГСП-1, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, д. 4,  
МИСиС, издательство «Калвис»

**Тел./факс:** (095) 955-00-29, 230-45-35, 916-66-16

**E-mail:** ctls@online.ru

**Volume 1**  
**CONTENT**

<b>PLENARY LECTURES .....</b>	<b>5</b>
<b>PL-1 Bell A.T.</b> APPLICATIONS OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY FOR THE IDENTIFICATION OF REACTION PATHWAYS OF CATALYZED PROCESSES .....	7
<b>PL-2 Gekhman A.E.</b> CATALYSIS OF OXIDATION WITH HYDROPEROXIDES: MOLECULAR PATHWAYS .....	8
<b>PL-3 Kuznetsov B.N.</b> MODERN VIEWS ON MECHANISM OF CATALYST ACTION IN CONVERSIONS OF PLANT POLYMERS.....	9
<b>PL-4 Panov G.I.</b> NEW OXIDATION REACTIONS IN ORGANIC SYNTHESIS .....	11
<b>PL-7 Sadykov V.A., Lunin V.V., and J. R. H. Ross</b> MECHANISM OF NITROGEN OXIDES SELECTIVE REDUCTION BY HYDROCARBONS IN THE EXCESS OF OXYGEN: INTERMEDIATES, THEIR REACTIVITY AND ROUTES OF TRANSFORMATION .....	13
<b>PL-8 Temkin O.N. and Bruk L.G.</b> PALLADIUM(II,I,0) COMPLEXES IN CATALYTIC OXIDATIVE CARBOXYLATION REACTIONS .....	15
<b>PL-9 Monakov Yu.B.</b> ORGANIC COMPOUND OF NONTRANSITION METAL AND ION-COORDINATED DIENES POLYMERIZATION .....	17
<b>PL-10 Rozovskii A.Ya.</b> MECHANISM AND KINETICS OF C <sub>1</sub> -MOLECULES TRANSFORMATIONS OVER Cu-BASED CATALYSTS .....	19
<b>PL-11 Schulz H.</b> THE MECHANISM OF FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS .....	20
<b>KEYNOTE LECTURES .....</b>	<b>23</b>
<b>KN-1 Kazansky V.B.</b> SOLVATION OF PROTONS AS A MAIN FACTOR WHICH DETERMINES THE STRENGTH OF SUPERACIDS. THE ROLE OF SOLVATION IN THE ACID CATALYZED TRANSFORMATIONS OF OLEFINS.....	25

<b>KN-3 <u>Lapidus A.L., Dergachev A.A. and Minachev Kh.M.</u><sup>†</sup></b> THE MECHANISM OF THE CATALYTIC ACTION OF PENTASIL TYPE ZEOLITES IN THE TRANSFORMATION OF LOW-MOLECULAR WEIGHT HYDROCARBONS .....	27
<b>KN-4 Moiseev I.I.</b> REACTIONS OF ALCOHOLS .....	29
<b>KN-5 Likhobolov V.A.</b> APPLYING A MIXTURE OF O <sub>2</sub> AND H <sub>2</sub> GASES FOR OXIDATION OF HYDROCARBONS .....	30
<b>KN-6 Shilov A.E. and Karasevich E.I.</b> MECHANISMS OF ALKANES OXIDATION IN ENZYMATIC AND BIOMIMETIC SYSTEMS .....	31
<b>KEYNOTE SECTIONAL LECTURES</b>	
<b>SECTION I “REDUCTIVE-OXIDATIVE HETEROGENEOUS CATALYSIS”</b>	
<b>KS-I-1 Tomishko M.M. and Putilov A.V.</b> ELECTROPHYSICAL PHENOMENA AT THE PHASE INTERFACE “GAS - SOLID CATALYST” AND THEIR ROLE IN THE MECHANISM OF CATALYTIC PROCESS .....	33
<b>KS-I-2 Murzin D.Yu., Mäki-Arvela P. and Salmi T.</b> MECHANISMS OF ASYMMETRIC HETEROGENEOUS CATALYSIS .....	34
<b>KS-I-3 Sinev M.Yu.</b> OXIDATIVE COUPLING OF METHANE: TWENTY YEARS AFTER .....	35
<b>SECTION II “ACID-BASE HETEROGENEOUS AND HOMOGENEOUS CATALYSIS”</b>	
<b>KS-II-1 Vargaftik M.N.</b> SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES OF NANOCLUSTERS OF THE VIII GROUP METALS .....	37
<b>KS-II-2 Kustov L.M.</b> SOLID SUPERACIDS AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES IN HYDROCARBON PROCESSING AND REACTIONS OF ORGANIC SYNTHESIS.....	38
<b>KS-II-3 Mirodatos C., Odier E., Rebeillau M., Vanveen A. and Schuurman Y.</b> MECHANISTIC INVESTIGATION FOR NEW CATALYTIC CONCEPTS. CASE STUDY : NON STEADY-STATE PRODUCTION OF HYDROGEN FROM NATURAL GAS AND TRANSIENT INVESTIGATIONS ON OXYGEN CONDUCTING CATALYTIC MEMBRANES .....	39

### **SECTION III "METHODS OF INVESTIGATION OF THE MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS"**

#### **KS-III-1 Bukhtiyorov V.I.**

STUDY OF THE NATURE OF ADSORBED SPECIES AS A BRIDGE BETWEEN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS. CONSIDERATION OF THE PRESSURE AND MATERIAL GAP PROBLEMS ..... 40

#### **KS-III-2 Slinko M.M.**

SELF-SUSTAINED OSCILLATIONS AS THE METHOD TO REVEAL THE MECHANISM OF HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS ..... 42

#### **KS-III-3 Joyner R.W., Stockenhuber M. and Tkachenko O.P.**

NANOCLUSTERS - WHERE NEXT? ..... 44

### **ORAL PRESENTATIONS ..... 45**

#### **SECTION I "REDUCTIVE-OXIDATIVE HETEROGENEOUS CATALYSIS"**

#### **OP-I-1 OstrovskiiV.E.**

"PARADOX OF HETEROGENEOUS CATALYSIS": PARADOX OR REGULARITY? ..... 47

#### **OP-I-2 Kochubey D.I., Rogov V.A. and Babenko V.P.**

COBALT EFFECT ON THE ACTIVITY OF THE HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TYPE OBTAINED VIA EXFOLIATION ..... 49

#### **OP-I-3 Labaki M., Lamonier J.-F., Siffert S., Zhilinskaya E.A. and Aboukans A.**

TOTAL OXIDATION OF PROPENE AND TOLUENE ON CU / YTTRIUM DOPED ZIRCONIA ..... 51

#### **OP-I-4 Courcot D., Pruvost-Bonnaillie C., Salamé P. and Aboukaïs A.**

POTENTIAL OF SUPPORTED COPPER AND POTASSIUM OXIDE CATALYSTS IN THE COMBUSTION OF CARBON PARTICULATE ..... 53

#### **OP-I-5 Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Haber J. и Stoch J.**

THE MECHANISM OF PRODUCTS FORMATION IN n-PENTANE PARTIAL OXIDATION ON VPO CATALYSTS ..... 55

#### **OP-I-6 Syurakshin A.V., Kolesnikova A.M., Krylov O.V. and Savchenko V.I.**

THE INFLUENCE OF STRUCTURE AND COMPOSITION ON ACTIVITY OF MOLYBDATE SYSTEMS UNDER PARTIAL OLEFIN OXIDATION ..... 57

**OP-I-7** Kemnitz E., Sadykov V.A.\*, Kuznetsova T.G.\*, Simakov A.V.\*,  
Sazonova N.N.\* , Bulgakov N.N.\* , Burgina E.B.\* , Moroz E.M.\* ,  
Zaikovskii V.I.\* , Paukshtis E.A.\* , Ivanov V.P.\* , Trukhan S.N.\* ,  
Lunin V.V.\*\* and Aboukais A.

FLUORINE MODIFICATION OF LANTHANUM MANGANITE: EFFECT ON  
OXYGEN MOBILITY AND CATALYTIC ACTIVITY IN PARTIAL OXIDATION..... 59

**OP-I-8** Slavinskaya E.M., Veniaminov S.A., Ivanova A.S., Polukhina I.A.  
and Noskov A.S.

STUDIES OF THE MECHANISM OF AMMONIA OXIDATION INTO NITROUS  
OXIDE OVER Mn-Bi-O/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST ..... 60

**OP-I-9** Burdeinaya T.N., Tretyakov V.F. and V.A.Matyshak

INTERMEDIATE COMPLEXES AND REACTION MECHANISM OF NO<sub>x</sub>  
SELECTIVE REDUCTION IN THE PRESENCE OF EXCESS OXYGEN OVER  
COMMERCIAL OXIDE CATALYSTS AND THEIR MECHANICAL MIXTURE ..... 62

**OP-I-10** Konin G.A., Il'ichev A.N., Matyshak V.A. and Korchak V.N.

ROLE OF SURFACE NITRATES IN THE MECHANISM OF NO<sub>x</sub> SCR BY  
HYDROCARBONS ..... 64

**OP-I-11** Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., and Moulijn J.A.

ELUCIDATION OF THE SURPRISING ROLE OF NO ON N<sub>2</sub>O CONVERSIONS  
OVER Fe-BASED CATALYSTS: MECHANISTIC AND KINETIC ASPECTS ..... 66

**OP-I-12** Shelimov B.N., Subbotina I.R., Che M. and Coluccia S.

KINETICS AND MECHANISM OF PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF  
NITRIC OXIDES BY CARBON MONOXIDE ..... 68

**OP-I-13** Lisachenko A.A., Chikhachev K.S., Zakharov M.N., Basov L.L.,  
Shelimov B.N., Subbotina I.R., Che M. and Coluccia S.

PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF NITRIC OXIDE BY CARBON  
MONOXIDE AT LOW PRESSURES ON SILICA-SUPPORTED MOLYBDENUM  
OXIDE CATALYSTS: MASS-SPECTROSCOPIC AND TDS STUDY ..... 69

**OP-I-14** Simagina V.I., Stoyanova I.V., Likholobov V.A., Bergeret G.,  
Gimenez M.T. and Renouprez A.

HYDROGENOLYSIS OF ORGANOHALOGEN COMPOUNDS OVER  
BIMETALLIC SUPPORTED CATALYSTS ..... 71

**OP-I-15** Navalikhina M.D. and Krylov O.V.

PECULIARITIES OF THE MECHANISM OF ACTION OF NICKEL CATALYSTS  
OF HYDROGENATION MODIFIED BY HETEROPOLYCOMPOUNDS ..... 72

**OP-I-16** Molchanov V.V., Goidin V.V. and Buyanov R.A.

TWO MECHANISM OF CATALYTIC HYDROGENATION OF UNSATURATED  
HYDROCARBONS ON MAGNESIUM INTERMETALIDE HYDRIDES ..... 74

<b>OP-I-17</b> <u>Vasilieva N.A.</u> and <u>Buyanov R.A.</u>	
MECHANISM OF HYDROCARBON PYROLYSIS OF NONBRANCHED RADICAL-CHAIN REACTIONS INVOLVING HETEROGENEOUS CATALYSTS .....	76
<b>OP-I-18</b> <u>Tikhonova L.</u> , <u>Lyubchik S.</u> , <u>Fonseca I.</u> , <u>Beguin F.</u> and <u>Honcharik V.</u>	
CATALYTIC SUPPORTS ON THE BASE OF ANTHRACITE .....	78
<b>OP-I-19</b> <u>Startsev A.N.</u>	
CONCERTED MECHANISMS IN HETEROGENEOUS CATALYSIS BY METAL SULFIDES .....	80
<b>OP-I-20</b> <u>Hensen E.J.M.</u> , <u>de Beer V.H.J.</u> , <u>van Veen J.A.R.</u> and <u>van Santen R.A.</u>	
UNDERSTANDING THE REACTIVITY OF TRANSITION METAL SULFIDES FOR HYDROTREATING APPLICATIONS .....	82
<b>OP-I-21</b> <u>Kuznetsova N.I.</u> , <u>Kuznetsova L.I.</u> , <u>Kirillova N.V.</u> , <u>Ancel J.-E.</u> and <u>Likholobov V.A.</u>	
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OXIDATION OF CYCLIC ALKENES IN THE PRESENCE OF BICOMPONENT Pt CONTAINING CATALYSTS.....	84
<b>OP-I-22</b> <u>Ivanov A.A.</u> , <u>Chernyavskii V.S.</u> , <u>Grossb M.J.</u> , <u>Kharitonov A.S.</u> , <u>Uriarteb A.K.</u> and <u>Panov G.I.</u>	
KINETICS OF BENZENE TO PHENOL OXIDATION ON FeZSM-5 CATALYST .....	85
<b>OP-I-23</b> <u>Dobrynkin N.M.</u> , <u>Pestunova O.P.</u> , <u>Batygina M.V.</u> , <u>Noskov A.S.</u> and <u>Parmon V.N.</u>	
THE STUDY OF ANILINE AND PHENOL LIQUIDE PHASE OXIDATION IN THE PRESENCE OF SOLID CATALYSTS .....	87
<b>OP-I-24</b> <u>Ismagilov Z.R.</u>	
THE HETEROGENEOUS-HOMOGENEOUS RADICAL MECHANISM OF OXIDATION OF ALCOHOLES AND AMINES OVER SOLID CATALYSTS .....	89
<b>OP-I-25</b> <u>Voronova G.A.</u> , <u>Vodyankina O.V.</u> and <u>Kurina L.N.</u>	
THE FUNCTION OF ACID Ag SURFACE SPECIES IN THE ETHYLENE GLYCOL OXIDATION .....	90
<b>OP-I-26</b> <u>Kholdeeva O.A.</u> , <u>Trukhan N.N.</u> , <u>Romannikov V.N.</u> , <u>Paukshtis E.A.</u> , <u>Shmakov A.N.</u> , <u>Bukhiyarov V.I.</u> and <u>Vanina M.P.</u>	
A MECHANISTIC STUDY OF CATALYTIC ACTION OF MESOPOROUS TITANIUM-SILICATES IN 2,3,6-TRIMETHYLPHENOL OXIDATION WITH H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	92
<b>OP-I-27</b> <u>Karski S.</u> , <u>Paryjczak T.</u> and <u>Witońska I.</u>	
SELECTIVE OXIDATION OF GLUCOSE TO GLUCONIC ACID OVER Pd-Bi CATALYSTS .....	94

<b>OP-I-28</b> <u>Lin G.I., Kipnis M.A., Zavalishin I.N., Yashina O.V., Grafova G.M. and Rozovskii A.Ya.</u>	
KINETICS AND MECHANISM OF METHANOL STEAM REFORMING OVER A COPPER-BASED CATALYST.....	96
<b>OP-I-29</b> <u>Galvita V.V., Frumin A.V., Belyaev V.D., Semin G.L. and Sobyanin V.A.</u>	
ETHANOL DECOMPOSITION OVER METAL-BASED CATALYSTS IN STEAM PRESENCE .....	98
<b>OP-I-30</b> <u>Kravtsov A.V. and Novikov.A.A.</u>	
DYNAMIC OF MECHANISM OF CARBON MONOXIDE HYDROGENATION REACTION IN METHANOL SYNTHESIS.....	100
<b>OP-I-31</b> <u>Chernavskii P.A., Pankina G.V., Lermontov A.S. and Lunin V.V.</u>	
COBALT PARTICLES SIZE DISTRIBUTIONS IN THE FISCHER-TROPSCH CATALYSIS .....	102
<b>OP-I-32</b> <u>Itkulova Sh.S. and Zakumbaeva G.D.</u>	
MECHANISM OF CARBON DIOXIDE REFORMING OF METHANE OVER BIMETALLIC Co-CONTAINING SUPPORTED CATALYSTS.....	104
<b>OP-I-33</b> <u>Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Durandina Ya.V. and Tishkova L.A.</u>	
INFLUENCE OF METALL NATURE ON CO <sub>2</sub> AND H <sub>2</sub> INTERACTION IN THE PRESENCE OF METAL – CARBON FIBER SUPPORT CATALYSTS.....	106
<b>OP-I-34</b> <u>Jozwiak W.K., Szubiakiewicz E., Goralski J., Klonkowski A. and Paryjczak T.</u>	
PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITY OF THE Co/SiO <sub>2</sub> CATALYSTS IN CARBON DIOXIDE METHANATION .....	108
<b>OP-I-35</b> <u>Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Krylov O.V. and Korchak V.N.</u>	
STUDY OF THE MECHANISM OF METHANE DRY REFORMING.....	110
<b>OP-I-36</b> <u>Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Koscheev V.S. and Sobyanin V.A.</u>	
MECHANISM OF SELECTIVE CO OXIDATION OVER PLATINUM CATALYST IN HYDROGEN –RICH GAS STREAM.....	113
 <b>SECTION II “ACID-BASE HETEROGENEOUS AND HOMOGENEOUS CATALYSIS”</b>	
<b>OP-II-1</b> <u>Golodov V.A.</u>	
SYNERGISTIC PHENOMENA IN CATALYSIS: INTERNAL AND EXTERNAL CAUSES .....	115
<b>OP-II-2</b> <u>Petrov L.V. and Soljanikov V.M</u>	
ACID CATALYSIS OF FREE RADICALS REACTIONS OF OXIDATION BY OXYGEN .....	116

<b>OP-II-3</b> <b>Varlamov V.T.</b> MOLECULAR-RADICAL CATALYSIS OF THE CHAIN REACTION BETWEEN QUINONEIMINE AND HYDROQYINONE UNDER THE INFLUENCE OF AROMATIC AMINES .....	118
<b>OP-II-4</b> <b>Levanov A.V., Kuskov I.V., Zosimov A.V., Antipenko E.E. and Lunin V.V.</b> ACID CATALYSIS IN THE REACTION OF OZONE WITH CHLORIDE-ION .....	120
<b>OP-II-5</b> <b>Ehwald H., Bartoszek M. and Lieske H.</b> n-OCTANE DEHYDROCYCLISATION ON Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> CATALYSTS ELUCIDATED BY D-TRACER EXPERIMENTS.....	122
<b>OP-II-6</b> <b>Chernyak M.Yu. and Tarabanko V.E.</b> ABOUT THE MECHANISM OF ACID-CATALYZED TRANSFORMATION OF CARBOHYDRATES INTO 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL .....	124
<b>OP-II-7</b> <b>Lamberov A.A., Romanova R.G. and Shmelev I.G.</b> THE INVESTIGATION OF MECHANISM OF DEHYDRATATION OF α-PHENYLETHANOL ON THE SURFACE OF ALUMINUM OXIDE .....	126
<b>OP-II-8</b> <b>Gorbunov A.I. and Gorshkov A.S.</b> MECHANISM OF HETEROGENEOUS CATALYTIC DIRECT SYNTHESIS REACTIONS OF ORGANOSILICON MONOMERS – ORGANOCHLOR- AND ALKOXYSILANES.....	129
<b>OP-II-9</b> <b>Ippolitov E.G., Artemov A.V. and Tripolskaya T.A.</b> HYDROGEN PEROXIDE SYNTHESIS FROM ELEMENTS .....	130
<b>OP-II-10</b> <b>Tsarev V.N., Bondarev O.G., Gavrilov K.N., Davankov V.A., Shiryaev A.A., Kadilnikov N.E., Zheglov S.V., Safronov A.S., Benetskiy E.B. and Kudinov V.V.</b> NEW CHIRAL P,N-BIDENTATE PHOSPHITES IN ASYMMETRIC CATALYSIS .....	132
<b>OP-II-11</b> <b>Yatsimirsky V.K. and Boldyreva O.Yu</b> PECULIARITIES OF CATALYTIC OXIDATION PROCESSES IN GAS PHASE FOR SMALL MOLECULES AT PRESENCE OF IMMOBILIZED PLATINUM AND PALLADIUM COMPLEXES WITH LIGANDS OF DIFFERENT CHEMICAL NATURE.....	134
<b>OP-II-12</b> <b>Karasik A.A., Naumov R.N., Balueva A.S., Kuznetsov R.M., Sinyashin O.G., Belov G.P., Novikova H.V., Cherkasov V.K. and Hey-Hawkins E.</b> NOVEL HYBRID LIGANDS WITH A 1,5-DIAZA-3,7-DIPHOSHACYCLOOCTANE RING .....	136

<b>OP-II-13 Dzhemilev U.M.</b>	METAL COMPLEX CATALYSIS IN ORGANIC AND ORGANOMETALLIC SYNTHESIS – NEW ACHIEVEMENTS .....	138
<b>OP-II-14 Kamalov G.L., Chikhichin D.G., Levchenko O.A. and Kotseruba V.A.</b>	HYDROGEN PEROXIDE, DIBENZYL ETHER AND ITS HYDROPEROXIDE ACTIVATION BY POLYNUCLEAR COMPLEXES OF 3d METALS .....	139
<b>OP-II-15 Belykh L.B., Goremyka T.V. and Schmidt F.K.</b>	FORMATION AND THE ACTIVITY NATURE OF THE NANOSCALE CATALYSTS BASED ON PALLADIUM PHOSPHINE COMPLEXES.....	141
<b>OP-II-16 Chepaikin E.G., Bezruchenko A.P. and Leshcheva A.A.</b>	REACTION MECHANISM OF CATALYTIC SYSTEMS BASED ON RHODIUM COMPLEXES AND COCATALYSTS IN OXIDATIVE FUNCTIONALISATION OF METHANE .....	143
<b>OP-II-17 Kokorin A.I., Alonso-Vante N., Kulak A.I. and Meissner D.</b>	REDOX PROPERTIES OF POLYMER FILMS CONTAINING HETEROPOLYACIDS OF THE 12-th ROW .....	145
<b>OP-II-18 Skvortsov N.K., Reznikov A.N. and de Vekki D.A.</b>	THE MODERN CONCEPT OF THE MECHANISM OF HYDROSILYLATION REACTION.....	147
<b>OP-II-19 Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Parfenova L.V., Rusakov S.V., Yuldashbaev A.T., and Dzhemilev U.M.</b>	MECHANISM OF CATALYTIC OLEFIN CYCLOALUMINATION WITH THE Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> AS A CATALYST .....	149
<b>OP-II-20 Bulgakov R.G., Kuleshov S.P., Zuzlov A.N., Vafin R.R., Rusakov S.V. and Mulagaliev I.R.</b>	LUMINESCENT MONITORING OF LANTHANIDE CATALYSTS OF DIENE POLYMERIZATION .....	151
<b>OP-II-21 Ivanchev S.S.</b>	ETHYLENE POLYMERIZATION CATALYSIS USING BIS-IMINE AND BIS(IMINO)PYRIDINE DERIVATIVES .....	153
<b>OP-II-22 Zakharov I.I. and Zakharov V.A.</b>	A DFT QUANTUM CHEMICAL STUDY OF ION PAIRS FORMATION FOR THE CATALYST Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> /MAO IN OLEFIN POLYMERIZATION .....	154
<b>OP-II-23 Nedorezova P.M., Savinov D.V., Veksler E.N., Aladyshev A.M., Tsvetkova V.I. and Lemenovskii D.A.</b>	THE PARTICULARITIES OF ISOSPECIFIC POLYPROPYLENE SYNTHESIS IN BULK WITH <i>ansa</i> -METALLOCENES TO BE A MIXTURE OF <i>rac</i> - AND <i>meso</i> - ISOMERS .....	156

<b>OP-II-24</b>	<b><u>Novokshonova L.A., Kovaleva N.Yu., Meshkova I.N., Ushakova T.M., Krasheninnikov V.G., Ladygina T.A., Leipunskii I.O., Zhigach A.N and M.L. Kuskov</u></b>	
HETEROGENIZATION OF METALLOCENE CATALYSTS .....	158	
<b>OP-II-25</b>	<b><u>Saraev V.V., Kraikivskii P.B., Matveev D.A., Zelinskii S.N., Tkach V.S. and Shmidt F.K.</u></b>	
THE CATIONIC MONOVALENT NICKEL COMPLEXES ARE AN ACTIVE PARTICLES FOR LOW MOLECULAR WEIGHT OLEFINE OLIGOMERIZATION ....	160	
<b>OP-II-26</b>	<b><u>Yakhvarov D.G., Budnikova Yu.H and. Sinyashin O.G.</u></b>	
ORGANONICKEL $\sigma$ -COMPLEXES -KEY INTERMEDIATES OF CATALYTIC CYCLES .....	162	
<b>OP-II-27</b>	<b><u>Tsodikov M.V., Kugel V.Ya., Yandieva F.A., Kochubey D.I., Kriventsov V.V., Gehman A.E., Moiseev I.I. and Navio J.A.</u></b>	
CO <sub>2</sub> CONVERSIONS CATALYZED BY HYDROGEN-ACCUMULATED SYSTEMS .....	164	
<b>OP-II-28</b>	<b><u>Sulman E., Matveeva V., Sulman M., Semagina N., Bronstein L. and Valetsky P.</u></b>	
THE MECHANISM OF SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE ALCOHOLS ON HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS PALLADIUM-CONTAINING CATALYSTS .....	166	
<b>OP-II-29</b>	<b><u>Frolov V.M., Khar'kova E.M., Rozantseva L.E. and Bondarenko G.N.</u></b>	
ACTIVITY SYNERGISM OF MIXED OLIGOALLENE COMPLEXES OF PALLADIUM AND NON-NOBLE VIII GROUP METALS IN HYDROGENATION OF DIENES INTO ALKENES .....	168	
<b>OP-II-30</b>	<b><u>Lambert A., Derouane E.G. and Kozhevnikov I.V.</u></b>	
KINETICS OF ONE-STAGE WACKER-TYPE OXIDATION OF C <sub>2</sub> – C <sub>4</sub> OLEFINS CATALYSED BY AN AQUEOUS PdCl <sub>2</sub> – HETEROPOLY ANION SYSTEM .....	170	
<b>OP-II-31</b>	<b><u>Beck I.E., Konevets D.A., Golovin A.V., Fedotov M.A., Likhholobov V.A.</u></b>	
PROTON-INDUCED $\sigma$ -Pd-C BOND HETEROLYSIS AS A KEY STEP OF 1,2-ADDITION PRODUCTS FORMATION IN PALLADIUM(II)/NITRATE CATALYZED $\alpha$ -OLEFINS OXIDATION IN ACETIC ACID .....	171	
<b>OP-II-32</b>	<b><u>Soloveichik G.L. and Patel B.P.</u></b>	
ROLE OF LEAD CO-CATALYST IN PALLADIUM CATALYZED DIRECT OXIDATIVE CARBONYLATION OF PHENOL.....	173	
<b>OP-II-33</b>	<b><u>Bryliakov K.P. and Talsi E.P.</u></b>	
THE INTERMEDIATES OF VANADIUM(V) CATALYZED ASYMMETRIC OXIDATIONS .....	174	

<b>OP-II-34 <u>Evstigneeva E.M.</u> and Flid V.R.</b>	
THE MECHANISM OF NON-TRADITIONAL ALLYLATION OF NORBORNADIENE CATALYSED BY NICKEL AND PALLADIUM COMPLEXES ..	176
<b>OP-II-35 <u>Dmitriev D.V.</u>, Sibiryakova E.U., Manelic O.S. and V.R. Flid</b>	
STEREOSELECTIVE CATALYTIC SYNTHESIS WITH NORBORNADIENE PARTICIPATION. PECULIARITIES OF THE MECHANISM OF THE REACTION .....	178
<b>OP-II-36 <u>Bespalova N.B.</u> and Shuvalova O.V.</b>	
THE STUDY OF THE ROUTES FOR THE FORMATION AND ACTION IN HOMOGENEOUS SILICON -CONTAINING CATALYTIC SYSTEMS FOR THE OLEFIN METATHESIS REACTION.....	180
 <b>SECTION III “METHODS OF INVESTIGATION OF THE MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS”</b>	
<b>OP-III-1 <u>Matyshak V.A.</u></b>	
THE POSSIBILITIES OF INFRARED SPECTROSCOPY IN SITU TO STUDY THE HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTION MECHANISM .....	182
<b>OP-III-2 <u>Bluhm H.</u>, Hävecker M., <u>Knop-Gericke A.</u>, <u>Bukhtiyarov V.I.</u>, Ogletree D.F., Salmeron M. and Schlögl R.</b>	
IN SITU PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY INVESTIGATION OF THE METHANOL OXIDATION OVER COPPER .....	184
<b>OP-III-3 <u>Prosvirin I.P.</u>, Sorokin A.M. and <u>Bukhtiyarov V.I.</u></b>	
IN-SITU STUDY OF SELECTIVE OXIDATION OF METHANOL TO FORMALDEHYDE OVER COPPER .....	186
<b>OP-III-4 <u>Hävecker M.</u>, <u>Knop-Gericke A.</u>, Mayer R.W., Fait M., Bluhm H., and Schlögl R.</b>	
IN SITU CHARACTERISATION OF VANADIUM-PHOSPHORUS-OXIDE (VPO) CATALYSTS FOR N-BUTANE OXIDATION BY APPLYING X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY .....	188
<b>OP-III-5 <u>Ivanova I.I.</u>, Pomakhina E.B., Rebrov A.I., Wang W., Hunger M. and Weitkamp J.</b>	
MECHANISM OF ANILINE METHYLATION ON ZEOLITE CATALYSTS STUDIED BY IN SITU MAS NMR .....	190
<b>OP-III-6 <u>Stepanov A.G.</u>, Luzgin M.V., Ernst H. and Freude D.</b>	
IN SITU SOLID STATE NMR STUDY OF THE MECHANISMS OF HYDROCARBON CONVERSION ON SOLID ACID CATALYSTS.....	192
<b>OP-III-7 <u>Kogan V.M.</u></b>	
RADIOISOTOPIC <i>IN SITU</i> STUDY OF THE ACTIVE SITES OF SULFIDE CoMo CATALYSTS AND THE MECHANISM OF THIOPHENE HDS .....	194

<b>OP-III-8 <u>Steinhoff B., Golov P. and Zaitseva T.M.</u></b> ANALYTICAL EQUIPMENT OF SHIMADZU .....	196
<b>OP-III-9 <u>Muzykantov V.S., Kemnitz E., Sadykov V.A. and Lunin V.V.</u></b> TREATMENT OF ISOTOPIC DATA“WITHOUT TIME”: NONISOTHERMAL EXCHANGE OF DIOXYGEN WITH OXIDES .....	197
<b>OP-III-10 <u>Shilina M.I., Smirnov V.V. and Baharev R.V.</u></b> APPLICATION OF LOW TEMPERATURE SPECTROSCOPY FOR STUDIES OF STRUCTURE, DYNAMICS AND ACTIVITY OF CATALYTIC COMPLEXES .....	201
<b>OP-III-11 <u>Koptyug I.V., Lysova A.A., Matveev A.V., Sagdeev R.Z. and Parmon V.N.</u></b> APPLICATION OF NMR MICROIMAGING IN CATALYSIS TO STUDY THE INTERPLAY OF MASS TRANSPORT AND CHEMICAL REACTION .....	202
<b>OP-III-12 <u>Schmidt A.F.</u></b> INVESTIGATION OF THE CATALYST TRANSFORMATION MECHANISM WITHOUT CATALYTIC CYCLE. TWO TYPES OF PROCESSES INTERACTION IN CATALYTIC SYSTEMS .....	204
<b>OP-III-13 <u>Kaplan A.M., Kuznetsova N.N., Lunin V.V. and Chekunaev N.I.</u></b> ABOUT THE ROLE OF STRUCTURAL DEFECTS IN CATALYSIS STIMULATED BY RADIATION.....	206
<b>OP-III-14 <u>Tsyganenko A.A.</u></b> STUDIES OF THE EXCITED STATES OF ADSORBED MOLECULES BY IR SPECTROSCOPY .....	208
<b>OP-III-15 <u>Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V, Hävecker M., Knop-Gericke A., Mayer R.W. and Schlögl R.</u></b> THE NATURE OF ELECTROPHILIC AND NUCLEOPHILIC OXYGEN SPECIES ADSORBED ON SILVER .....	210
<b>OP-III-16 <u>Avdeev V.I., Boronin A.I. and Zhidomirov G.M.</u></b> OXYGEN SPECIES AND MOLECULAR MECHANISM OF ETHYLENE EPOXIDATION ON OXIDIZED DEFECT SILVER SURFACE.....	212
<b>OP-III-17 <u>Pazhetnov E.M., Koscheev S.V. and Boronin A.I.</u></b> XPS AND TPR INVESTIGATION OF ETHYLENE AND METHANE INTERACTION WITH Pt(111) SURFACE.....	215
<b>OP-III-18 <u>Gorodetskii V.V.</u></b> EXPERIMENTAL STUDY OF NON LINEAR PROCESSES DURING OXIDATIVE REACTIONS OVER PLATINUM GROUP METALS: SPILLOVER AND CHEMICAL WAVES ON THE ATOMIC LEVEL.....	217

<b>OP-III-19</b> <u>Elokhin V.I.</u> , Latkin E.I., Matveev A.V. and Gorodetskii V.V. MECHANISMS OF OSCILLATORY AND AUTOWAVE BEHAVIOR DURING CO OXIDATION OVER Pt AND Pd: STATISTICAL LATTICE MODELS .....	219
<b>OP-III-20</b> <u>Gladky A.Yu.</u> , Kaichev V.V., Ermolaev V.K. <sup>†</sup> , Bukhtiyarov V.I. and Parmon V.N. OXIDATION OF PROPANE OVER NICKEL IN SELF-OSCILLATING MODE.....	221
<b>OP-III-21</b> <u>Kurkina E.S.</u> MATHEMATICAL MODELING OF SPATIAL TEMPORAL PATTERN FORMATION IN THE NO+CO/Pt(100) REACTION .....	222
<b>OP-III-22</b> <u>Peskov N.V.</u> , Slinko M.M. and Jaeger N.I. MATHEMATICAL MODELLING OF “REACTION-DIFFUSION” PROCESSES IN ZEOLITE SUPPORTED CATALYSTS .....	224
<b>OP-III-23</b> <u>Kalinkin A.V.</u> , Pashis A.V. and Bukhtiyarov V.I. STUDY OF CO OXIDATION OVER Pt, Rh, THEIR ALLOY AND HETEROPHASE BIMETALLIC SURFACE Pt/Rh .....	226
<b>OP-III-24</b> <u>Smirnov M.Yu.</u> , Kalinkin A.V., Pashis A.V., Sorokin A.V., Noskov A.S., Bukhtiyarov V.I., Kharas K.C. and Rodkin M.A. COMPARATIVE XPS STUDIES OF Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AND CeO <sub>2</sub> SULFATION IN SO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O AND SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O .....	228
<b>OP-III-25</b> <u>Tokmachev A.M.</u> , <u>Tchougreeff A.L.</u> and Misurkin I.A. THEORETICAL MODEL OF TRANSITION METAL CATALYSIS: METHODOLOGY AND APPLICATION .....	230
<b>OP-III-26</b> <u>Borovkov V.Yu.</u> , Zhidomirov G.M. and Lapina O.B. THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> SYSTEM .....	232
<b>OP-III-27</b> <u>Steinhoff B.</u> and <u>Paukshtis E.A.</u> MODERN POSSIBILITIES OF FTIR AND UV-Vis SPECTROSCOPY FOR A RESEARCH OF INDUSTRIAL AND LABORATORY CATALYSTS .....	234
<b>OP-III-28</b> <u>Krylova I.V.</u> ELECNRONIC INTERACTIONS IN METALL-SUPPORT AND COMPOSITE OXIDE CATALYSTS IN THE PROMOTION AND SYNERGETIC PHENOMENA .....	236
<b>OP-III-29</b> <u>Smirnov V.V.</u> , Rostovshchikova T.N., Kozhevnik V.M., Yavsin D.A. and Gurevich S.A. RELATION BETWEEN CHARGE STATE AND CATALYTIC BEHAVIOUR OF COPPER NANOPARTICLES IN CHLOROHYDROCARBON CONVERSIONS .....	337

<b>OP-III-30</b> <u>Stakheev A.Yu., Telegina N.S., Baeva G.N., Astakhov A.A., Kapustin G.I. and Kustov L.M.</u>	
GENESIS AND CATALYTIC PERFORMANCE OF HIGHLY DISPERSED NOBLE METAL CATALYSTS SUPPORTED ON MODIFIED CARBON .....	238
<b>OP-III-31</b> <u>Katsuhiko Oshikawa, Masatoshi Nagai and Shinzo Omi</u>	
TPR AND XPS STUDIES OF ALUMINA-SUPPORTED MOLYBDENUM CARBIDE CATALYSTS FOR METHANE REFORMING .....	240
<b>OP-III-32</b> <u>Mikhalenko I.I. and Yagodovskii V.D.</u>	
STATES OF SORBED HYDROGEN AND ITS INFLUENCE ON CO OXIDATION OVER Pd AND Ta .....	242
<b>OP-III-33</b> <u>Trukhan S.N., Ivanov V.P., Kochubey D.I., Tsyrul'nikov P.G., Dobrynkin N.M. and Noskov A.S.</u>	
THE NEW MECHANISM OF AMMONIA FORMATION ON (Cs+Ru)/C CATALYSTS .....	244
<b>OP-III-34</b> <u>Kuznetsov V.L., Usoltseva A.N. and Bonard J.-M.</u>	
SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES FORMATION MECHANISM: THERMODYNAMIC CONSIDERATION AND PHASE DIAGRAM APPROACH.....	247
<b>OP-III-35</b> <u>Knyazev A.S., Boronin A.I.*, Vodyankina O.V.** and Kurina L.N.</u>	
INFLUENCE OF REACTION MIXTURE ON THE STATE OF SILVER CATALYST SURFACE IN THE ETHYLELNE GLYCOL OXIDATION .....	249
<b>OP-III-36</b> <u>Katrib A., Benadda A. and Maire G.</u>	
IN SITU CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES OF BULK AND SUPPORTED MoO <sub>2</sub> (Hx)ac ON TiO <sub>2</sub> FOR THE ISOMERIZATION OF LIGHT ALKANES .....	251
 <b>MEMORIAL V.M. GRYAZNOV SESSION</b>	
<b>“CATALYTIC REACTIONS IN MEMBRANE REACTORS”</b> .....	253
Academician Vladimir M. Gryaznov .....	255
<b>PL-5</b> <u>Yagodovskii V. D.</u>	
SCIENTIFIC ACTIVITY OF ACADEMICIAN V. M. GRYAZNOV .....	257
<b>PL-6</b> <u>Drioli E., Giorno L., Curcio E., Barbieri G.</u>	
MEMBRANE REACTORS IN INTEGRATED MEMBRANE OPERATIONS .....	258
<b>KN-2</b> <u>Sobyanin V.A.</u>	
OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE IN A SOLID OXIDE FUEL CELL REACTOR .....	259

<b>OP-M-1</b> <u>Basile A., Paturzo L. and Calabò G.</u>	
MEMBRANE REACTORS FOR METHANE REFORMING WITH CARBON DIOXIDE .....	261
<b>OP-M-2</b> <u>Belousov V.V. and Schütze M.</u>	
DEVELOPMENT OF ENERGY SAVING AND COST-EFFECTIVE TECHNOLOGY FOR SYNGAS PRODUCTION IN CATALYTIC MEMBRANE REACTORS .....	263
<b>OP-M-3</b> <u>Gryaznov V.M.<sup>†</sup>, Gul'yanova S.G.<sup>†</sup>, Ermilova M.M., Orekhova N.V., Orlova A.I. and Pet'kov V.I.</u>	
COMPLEX ZIRCONIUM PHOSPHATES WITH VARIOUS CATIONS AS THE NEW MESOPOROUS MEMBRANE CATALYST PRECURSORS.....	264
<b>OP-M-4</b> <u>Serov Y.M. and Gryaznov V.M.<sup>†</sup></u>	
COMPOSITE HYDROGEN-PENETRABLE MEMBRANES AND MEMBRANE CATALYSTS OVER POROUS METAL AND CERAMIC SUPPORT .....	266
<b>ADVERTISEMENT</b> .....	267
<b>Content</b> .....	269

**VI РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
"МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ"  
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)**

**VI Conference  
“MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS”**

**ABSTRACTS  
Volume 1**

Editor: Professor Valentin N. Parmon

The most of abstract are printed as presented in camera-ready texts and all responsibilities we address to the authors. Some abstracts underwent a correction of misprints and rather mild editing procedure.

Compilers:	Lyudmila Ya. Startseva Irene E. Beck Elena L. Mikhailenko
Computer processing of text:	Yulia V. Klimova
Cover design:	Nina F. Poteryaeva

Подписано в печать 14.08.2002

Формат 60x84/8

---

Печ. л. 37,0

Заказ 131

Тираж 450

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела  
Института катализа СО РАН  
Просп. Академика Лаврентьева, 5,  
Новосибирск, 630090