

Промежуточные соединения и механизмы гетерогенных каталитических реакций.

Реакции с участием водорода и монооксидов углерода и азота

О.В.Крылов, В.А.Матышак

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

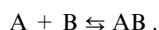
Рассмотрена структура промежуточных поверхностных соединений в гетерогенно-каталитических реакциях с участием H_2 , CO и NO . Проведена градация степени доказанности роли тех или иных структур в катализе. Приведены схемы механизма реакций, предложенные на основе информации о поверхностных комплексах. Библиография – 248 ссылок.

Оглавление

I. Введение	66
II. Гидрирование углеводородов	66
III. Разложение аммиака	68
IV. Конверсия водяного газа	68
V. Синтез и разложение метанола	70
VI. Синтез углеводородов из монооксида углерода и водорода	73
VII. Гидрирование диоксида углерода	79
VIII. Карбонилирование и гидроформилирование	80
IX. Восстановление NO_x с помощью CO	82
X. Восстановление NO_x с помощью других восстановителей	85
XI. Заключение	88

I. Введение

Ранее нами были рассмотрены промежуточные соединения, обнаруженные посредством спектральных измерений *in situ* в простейших гетерогенно-каталитических реакциях углеводородов.¹ Здесь рассматриваются несколько более сложные реакции с участием H_2 , CO или NO . Исходными реагентами в них, как правило, являются два вещества, а катализаторами служат металлы или оксиды переходных металлов. Гидрирование олефинов и дегидрирование парафинов относят к реакциям типа



В прямом направлении может осуществляться активация как олефина (A), так и водорода (B), поэтому надо рассматривать возможные промежуточные комплексы как углеводородов, так и водорода.

Как и в первом нашем обзоре¹, мы будем выделять три степени доказанности существования промежуточных веществ: низкая степень (Н) — по спектральным данным,

полученным до или после катализа; средняя степень (С) — по спектральным данным *in situ*, но без кинетических измерений; высшая степень (В) — по спектральным данным *in situ*, сопоставлением кинетики гетерогенно-каталитической реакции с кинетикой изменения концентрации поверхностных соединений.

В реакциях с участием H_2 , CO и NO наблюдаемые спектры имеют, как правило, большую интенсивность, чем в реакциях углеводородов. Это объясняется большими коэффициентами экстинкции связей $C-O$, $O-H$ и $N-H$. Соответственно и достоверность результатов во многих случаях оказывается более высокой.

II. Гидрирование углеводородов

В первом нашем обзоре¹, посвященном простейшим реакциям углеводородов, спиртов и кислот, мы уже обсуждали вопрос о промежуточных комплексах, образующихся при изомеризации олефинов на ZnO .^{2,3} Те же авторы⁴⁻⁶ изучили кинетическими методами и методами ИК-спектроскопии механизм гидрирования C_2H_4 на ZnO . По их данным, существует два типа адсорбции H_2 на ZnO : 1) быстрая обратимая, с образованием связей $Zn-H$ (1710 см^{-1}) и $O-H$ (3510 см^{-1}) и 2) медленная необратимая, с диффузией водорода в объем катализатора. Адсорбция первого типа реализуется в условиях гидрирования C_2H_4 при 300°C . После адсорбции C_2H_4 полоса $Zn-H$ в ИК-спектрах остается, а полоса $O-H$ исчезает. Отсюда был сделан вывод об адсорбции водорода в виде π -комплекса (полосы поглощения (п.п.) при 1438 , 1451 и 1600 см^{-1}) на атомах кислорода; теплота адсорбции составляет около $58\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В условиях гидрирования C_2H_4

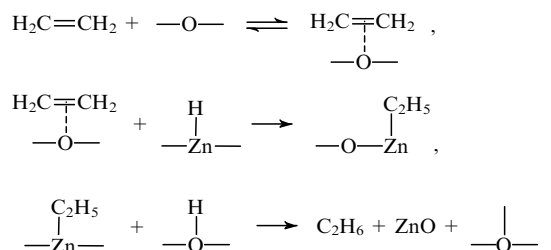
О.В.Крылов. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории комплексных гетерогенных катализаторов ИХФ РАН.

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

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

Дата поступления 4 апреля 1994 г.

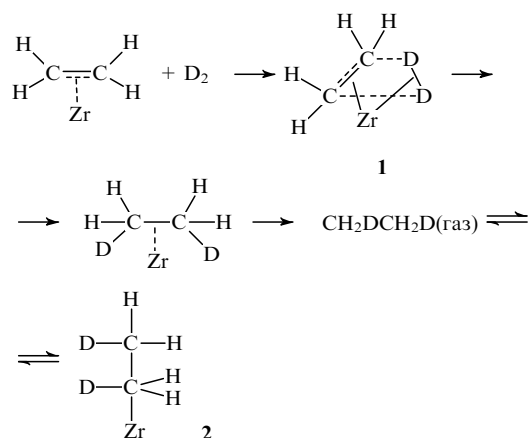
в проточном реакторе в ИК-спектрах появляется новая полоса, приписываемая π -комплексу. Начальная скорость исчезновения полос поглощения C_2H_5 при замене C_2H_4 на C_2D_4 близка к стационарной скорости гидрирования; стадия, отвечающая за этот процесс, может быть лимитирующей. Предполагаемый механизм реакции можно представить в виде



Адсорбированный водород может мигрировать по кислородным центрам поверхности к адсорбированному C_2H_4 .

Механизм гидрирования C_2H_4 , предложенный в работах ⁴⁻⁶, был подтвержден впоследствии в работах ^{7,8}. Однако продуктами дейтерирования C_3H_6 , C_4H_8 и C_4H_6 были только дейтерированные углеводороды $C_3H_6D_2$, $C_4H_8D_2$ и $C_4H_6D_2$. Это означает, что водород участвует в реакции в молекулярной, а не в атомарной форме, как и при гидрировании этилена, что объясняется более слабой хемосорбцией C_2H_4 на ZnO по сравнению с C_3H_6 , C_4H_6 и C_4H_8 . Следовательно, C_3H_6 и C_4H_8 адсорбируются в виде π -аллильных комплексов.

ИК-спектры водорода, адсорбированного на ZrO_2 при 0–100°C, также свидетельствуют о гетеролитической диссоциации H_2 с образованием групп $Zr-H$ и $O-H$ (см.⁹). Однако связанный таким образом водород не реагирует с этиленом из газовой фазы, а замещается им: наблюдается уменьшение интенсивности полосы $Zr-H$, появляются полосы поглощения $\pi-C_2H_4$ (1446 cm^{-1}) и «прочно связанного» комплекса C_2H_4 (1338 cm^{-1}). Однако гидрирование C_2H_4 идет даже при –100°C, когда никакая гетеролитическая диссоциация H_2 невозможна. При этом адсорбированный этилен взаимодействует с D_2 из газовой фазы по механизму

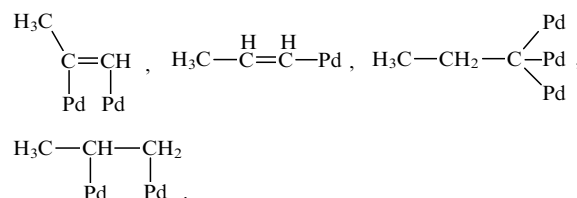


В этой реакции комплекс **1** является промежуточным, а комплекс **2** — побочным.

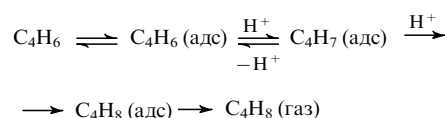
На чистых металлических поверхностях $Pd(111)$ и $Pd-Cu(111)$ в спектрах EELS (electron energy loss spectroscopy) адсорбированного этилена наблюдались $\pi-C_2H_4$ и этилиден $=CH-CH_3$, а при адсорбции C_2H_2 — $\pi-C_2H_2$ и этилидин $\equiv C-CH_3$ (см.¹⁰). При высоких температурах (200°C) образуются и более дегидрированные промежуточные соединения состава $Pd-C_xH_y$, где $x > y$. Был сделан вывод о протекании реакции гидрирования через образование этих комплексов.

ИК-спектроскопическое исследование ¹¹ взаимодействия C_2H_4 с Rh/SiO_2 и VO_x-Rh/SiO_2 также свидетельствует об образовании этилиденных групп $=CH-CH_3$. В присутствии водорода они гидрируются в алкильные группы и далее в CH_4 и C_2H_6 .

Анализ ИК-спектров, полученных после гидрирования пропилена на Pd/ZrO_2 ,¹² свидетельствует об образовании поверхностных соединений

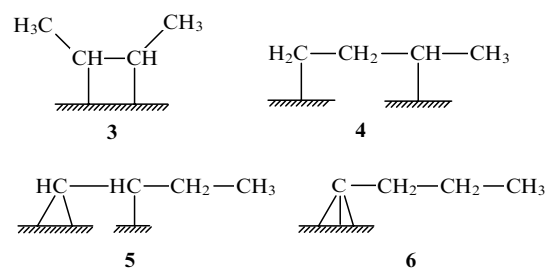


Гидрирование бутадиена на $Pt(100)$, изучавшееся методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) и Оже-спектроскопии, протекает, по мнению авторов,¹³ через промежуточное образование C_4H_7 .



Его превращение в бутен является лимитирующей стадией, которая характеризуется энергией активации 39 кДж·моль⁻¹. Это доказывается и тем, что скорость H/D -обмена на порядок больше скорости гидрирования C_4H_6 .

В ИК-спектрах бутенов, адсорбированных на Ni/SiO_2 ¹⁴ и Co/SiO_2 ,¹⁵ были найдены полосы поглощения, свидетельствующие об образовании металlobутановых



и π -аллильных комплексов. Аллильные комплексы, вероятно, являются предшественниками металlobутанов **3–5**. Комплекс **3** слабо связан с поверхностью и легко гидрируется в бутан. Комплексы **4** и **5** связаны прочно и гидрируются, возможно, через промежуточное образование комплекса **6**. Образование бутана наблюдается при 20–100°C, выше 90°C наряду с гидрированием происходит разрыв связи $C-C$.

В табл. 1 приведены данные о промежуточных соединениях, участвующих в гидрировании углеводородов.

Гидрирование олефинов на ZnO было изучено с использованием спектральных и кинетических исследований *in situ*, что позволило доказать участие в реакции π -аллильных комплексов C_3H_6 и C_4H_8 и π -комплексов C_2H_4 , а также взаимодействие атомов H с C_2H_4 и молекул H_2 с C_3H_6 и C_4H_8 . Однако кинетические параметры, найденные спектральными методами и путем анализа газообразных продуктов, не были сопоставлены между собой.^{4–8}

Нам не известны достоверные данные о промежуточных соединениях, участвующих в дегидрировании парафинов.

В работе ¹⁶ были получены ИК-спектры адсорбированных комплексов этилбензола и стирола на железоксидных катализаторах после дегидрирования этилбензола в стирол.

Таблица 1. Промежуточные соединения в гидрировании олефинов

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Гидрирование этилена на ZnO	$\text{Zn}-\text{H}$	В	4–6
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ O	В	4–6
Гидрирование этилена на ZrO ₂	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Zr	С	9
Гидрирование C ₃ H ₆ , C ₄ H ₆ , C ₄ H ₈ на ZnO	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHR} \\ \\ \text{Zn} \end{array}$	С	7, 8
	$\text{H}-\text{H}$ O	С	7, 8
Гидрирование этилена на металлах	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{M} \\ \searrow \text{M} \\ \text{M} \end{array}$	Н	10, 11
Гидрирование пропилена на Pd/ZrO ₂	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2$ M M	Н	12
	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}$ M M	Н	12
	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{M}$	Н	12
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{M} \\ \searrow \text{M} \\ \text{M} \end{array}$	Н	12
Гидрирование C ₄ H ₆ на Pt(110)	C ₄ H ₇ (адс)	Н	13
Гидрирование бутенов на Co/SiO ₂ и Ni/SiO ₂	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3$ //////	Н	14, 15

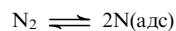
В обычных условиях на непротитированном Fe₂O₃ связь адсорбированного стирола с поверхностью (не в условиях реакции) осуществляется через ароматическое кольцо, при этом винильная группа претерпевает лишь незначительное искажение. Однако в условиях реакции дегидрирования взаимодействие с поверхностью осуществляется через винильную группу.¹⁶

III. Разложение аммиака

Синтез аммиака протекает при высоком давлении. Спектральные исследования в таких условиях затруднены, поэтому для изучения механизма синтеза аммиака часто используют обратную реакцию разложения NH₃.

Разложение NH₃ на поликристаллическом вольфраме было изучено методом Оже-спектроскопии,¹⁷ а на W(100),¹⁸ Ru(001) и Ru(111)¹⁹ — методом рентгенофотополостной спектроскопии (РФЭС). При 800°C поверхность вольфрама, по Оже-спектроскопическим данным, полученным *in situ*, покрывается атомами азота; частицы NH_x на поверхности

отсутствуют. Количество адсорбированных атомов N значительно больше того, которое отвечает равновесной адсорбции



в отсутствие NH₃ и H₂ в тех же условиях. Одновременное изучение кинетики разложения NH₃ и десорбции N₂ по Оже-спектрам показало, что с ростом покрытия поверхности азотом (θ_N) скорость разложения NH₃ уменьшается, а скорость десорбции N₂ растет, и в стационарных условиях они становятся одинаковыми. Водород из газовой фазы не влияет на адсорбцию N₂ и скорость реакции.

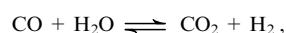
Полученные результаты показывают, что реакция протекает по механизму «динамического равновесия» между двумя последовательными лимитирующими стадиями: 1) образование на поверхности катализатора слоя из атомов N в результате разложения молекулы NH₃ и 2) десорбция атомов N с образованием молекулы N₂. Азот не находится в равновесии с NH₃ и H₂, как в известном механизме Темкина–Пыжева синтеза NH₃ на железе,²⁰ и именно поэтому водород не влияет на скорость поглощения азота и скорость суммарной реакции. При высоком давлении азот проникает в объем катализатора и образует нитрид.

Разложение аммиака на Fe-, W- и Re-катализаторах было изучено также методом электронного проектора в условиях термодесорбции.²¹ Были обнаружены атомы водорода и азота, адсорбированные в условиях реакции. На железе наблюдалась активированная адсорбция N₂, а на рении и вольфраме происходила неактивированная адсорбция азота в двух различных формах, одна из которых участвует, а другая не участвует в реакции разложения.

Таким образом, спектроскопическим методом достоверно доказано, что промежуточными соединениями в разложении NH₃ являются адсорбированные атомы азота. Очевидно, атомы азота выступают как промежуточные комплексы и при синтезе аммиака.

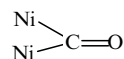
IV. Конверсия водяного газа

Реакции с участием CO удобно изучать спектральными методами, потому что коэффициенты экстинкции колебаний C≡O велики. Взаимодействие CO с водяным паром («конверсия водяного газа»)



как и обратная реакция («обратная конверсия водяного газа») — это одна из простейших реакций с участием CO. Для ее объяснения были предложены как диссоциативные, так и ассоциативные механизмы.

Чисто диссоциативный механизм был предложен на основании ИК-спектрального исследования этой реакции на Ni/(La₂O₃–MgO–Al₂O₃).²² Полоса колебаний мостиковой CO-группы



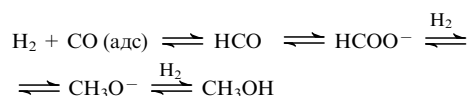
сдвигается после адсорбции воды с 1960 до 1930 см^{–1}, а линейная форма Ni–C≡O при этом исчезает. Был сделан вывод, что адсорбция H₂O ослабляет связь C=O в мостиковой CO-группе (вероятно, за счет сдвига электронной плотности от H₂O к Ni) и способствует ее диссоциации и диспропорционированию с образованием CO₂. На Ni-поверхности были также обнаружены группы CO₃^{2–} и CH₃, которые не участвуют в конверсии CO. Предположен следующий механизм реакции:

карбонатных комплексов **8** можно оценить степенью Н, а формиатных комплексов **7** — степенью С. Однако наиболее вероятным представляется ассоциативный механизм реакции, причем промежуточным комплексом здесь является не просто формиат, а его ассоциативный комплекс с H_2O или H_2 . Обнаружение разных формиатных комплексов, разлагающихся с различными энергиями активации, свидетельствует о возможности миграции HCOO^- от одних центров к другим.

V. Синтез и разложение метанола

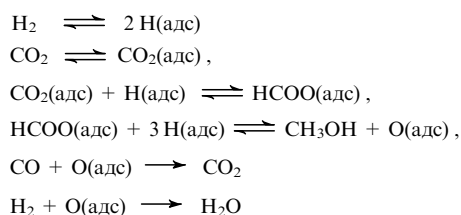
Метанол синтезируют при высоком давлении из смеси $\text{CO} + \text{H}_2$. Согласно представлениям Розовского,³² в действительности, гидрированию подвергается CO_2 , а не CO . Диоксид углерода образуется на первой стадии конверсии водяного газа, рассмотренной в предыдущем разделе. Механизму синтеза метанола из $\text{CO} + \text{H}_2$ и $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ посвящен ряд работ.^{33–47} Кроме того, изучалась обратная реакция разложения CH_3OH , поскольку она протекает при низком давлении, и ее легче исследовать.

Основным катализатором синтеза метанола является система $\text{Cu}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, с использованием этого катализатора и его компонентов проведено наибольшее число спектральных исследований. ИК-спектроскопическим методом на поверхности катализатора были обнаружены формиаты,^{29, 33–46} карбонаты,^{33, 37–39, 41, 43} метоксигруппы,^{29, 34, 35, 44, 47} формильные группы HCO ,^{34, 36, 40, 43, 46} а также адсорбированные формы CO и CO_2 . В работе⁴⁷ был найден адсорбированный CH_2O . Ряд авторов формально предлагает следующую последовательность превращений для этих соединений:



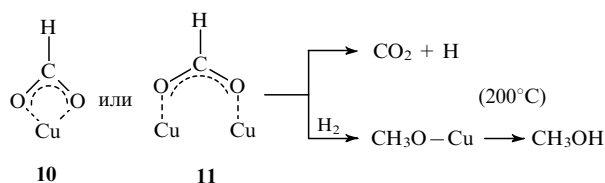
Подобная же последовательность реакций принята в работе⁴⁸ для синтеза метанола из CO_2 и H_2 на $\text{Cu}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, где рассматривались ИК-спектры поверхностных соединений после реакции.

Подробное исследование кинетики и механизма синтеза CH_3OH на $\text{Cu}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁴⁹ позволило предложить следующую схему:

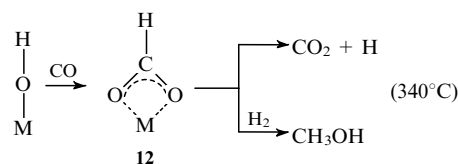


Важное значение имеет вопрос о локализации этих комплексов. Использование наряду с ИК-спектроскопическими методами методов температурно-программированной десорбции (ТПД) и химических ловушек позволило установить три вида адсорбированных формиатов:

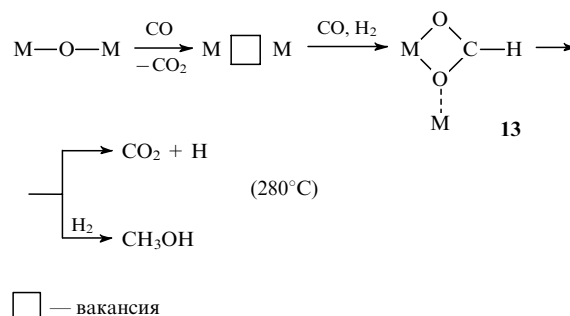
1) формиаты, адсорбированные на Cu



2) формиаты, адсорбированные на атомах Zn и Al (с участием OH -групп)



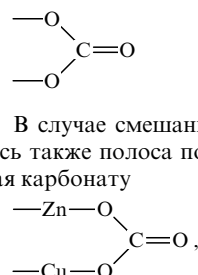
3) формиаты, образованные после частичного восстановления поверхности оксидом углерода (по-видимому, вблизи границы Cu и ZnO)



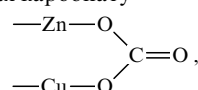
В ряде работ обнаружена пропорциональность скорости реакции CO с H_2 (или CO_2 с H_2) или количества образующегося формиата содержанию меди в катализаторе или поверхности собственно меди.^{35, 39, 40, 42} На этом основании был сделан вывод, что реакция протекает именно на меди. Существует и предположение об образовании HCOO^- вблизи границы раздела $\text{Cu}-\text{ZnO}$.^{41, 47} Гидрирование HCOO^- в CH_3O (и далее в CH_3OH) рассматривается в качестве лимитирующей стадии синтеза CH_3OH из CO и H_2 (см.³⁹) или из CO_2 и H_2 (см.⁴⁰).

Однако есть и другое мнение,^{38, 46, 47} согласно которому формиат представляет собой не промежуточный, а побочный продукт процессов синтеза и разложения метанола. При исследовании синтеза CH_3OH из CO и H_2 или CO_2 и H_2 удалось снять ИК-спектры в условиях высокого давления.^{38, 48} При $200-220^\circ\text{C}$ и на Cu , и на ZnO были обнаружены как карбонатные, так и формиатные комплексы. Оказалось, что формиатные комплексы **10–13** устойчивы в условиях реакции и при дальнейшем нагревании разлагаются с выделением CO (а не CO_2 , как говорилось выше). Таким образом, адсорбированный CO не является источником получения CH_3OH . Карбонатные же комплексы образуются непосредственно после адсорбции CO_2 и при гидрировании превращаются в метанол. Отсюда был сделан вывод об образовании CH_3OH из CO_2 , а не из CO , что согласуется с представлениями Розовского.³²

Роль карбонатов в синтезе метанола рассматривалась на основании ИК-спектральных исследований.^{37, 41, 44} На ZnO образуется слабо связанный бикарбонат HCO_3^- и прочно связанный карбонат CO_3^{2-} , а на Cu — бидентатный карбонат



В случае смешанных $\text{Cu}-\text{ZnO}$ -катализаторов наблюдалась также полоса поглощения при 1615 см^{-1} , приписываемая карбонату



находящемуся на границе раздела фаз, который может быть активным комплексом при синтезе метанола.⁴¹ При гидри-

ровании этого карбоната образуется формиат. Образование CO_3^{2-} при адсорбции CO_2 связано с переходом $\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^+$. Обнаружено также, что при адсорбции смеси $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ образуется в восемь раз больше карбонатов, чем при адсорбции только CO_2 ,³⁷ т.е. водород не только способствует адсорбции CO_2 (ассоциативный механизм), но и восстанавливает центр, необходимый для последующей адсорбции CO_2 .

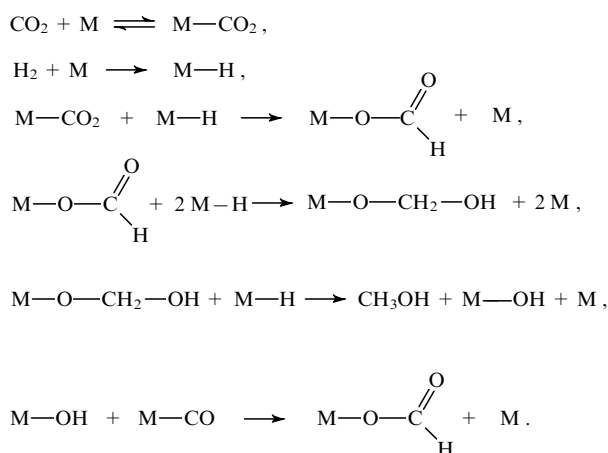
Адсорбция H_2 на ZnO при низких температурах приводит к образованию связей $\text{Zn}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{H}$, но при высоких температурах они не образуются.⁴⁶ В смешанном катализаторе происходит миграция (спилловер) водорода с Cu на ZnO и обратно, этот водород и участвует в гидрировании карбонатных групп.⁴²

Природу синергизма, наблюдающегося при синтезе метанола на катализаторе $\text{Cu}-\text{ZnO}-\text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{V}$), изучали методом Раман-спектроскопии *in situ*.⁴⁵ На поверхности катализатора были обнаружены группы $\text{Cu}-\text{H}$, $\text{Cu}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Cu}-\text{CO}$ и $\text{Cu}-\text{CHO}$. Механизм реакции приведен на схеме 1.

Добавка N_2O , судя по Раман-спектрам, содействует адсорбции CO .

Одновременное использование методов ИК-спектроскопии *in situ* и кинетического отклика позволило показать, что образование метанола из смесей $\text{CO} + \text{H}_2$ и $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ происходит по разным механизмам.³⁶ В первом случае из $\text{M}-\text{CO}$ и $\text{M}-\text{H}$ образуется поверхностный формил, и это взаимодействие является лимитирующей стадией, о чем свидетельствует появление в ИК-спектре полосы поглощения HCO сразу вслед за прохождением импульса через смесь $\text{H}_2 + \text{CO}$. В смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ образуются карбонаты и формиаты

Лимитирующей стадией в этом случае, по-видимому, является диссоциативная адсорбция H_2 на ZnO и Cu и

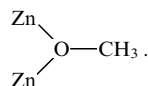


миграция водорода от ZnO к Cu . Однако эта диссоциация протекает быстрее, чем синтез CH_3OH из CO и H_2 . Кроме того, CO_2 ингибирует диспропорционирование CO на CO_2 и

С таким образом предотвращает отравление катализатора.

Было показано,²⁹ что разложение поверхностных формиатов, очень медленное в отсутствие газовой фазы, сильно ускоряется, если в газовой фазе появляется CH_3OH , т.е. оно протекает по ассоциативному механизму.

Механизм разложения CH_3OH на катализаторе $\text{Cu}-\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ изучали также методами ЯМР ^{13}C и ^1H *in situ*.⁵⁰ Метанол адсорбируется на Al_2O_3 в виде $\text{Al}-\text{OCH}_3$, а на ZnO в виде



дальнейшем нагревании до 250°C выделяется CO_2 . В условиях синтеза CH_3OH многие промежуточные вещества адсорбируются на ZnO и Al_2O_3 , но для участия в синтезе необходима их миграция на Cu . Опыты по адсорбции CH_2O указывают также на его возможное участие в реакции, например, за счет диспропорционирования на CH_3O^- и HCOO^- , хотя в процессе синтеза CH_2O на поверхности не адсорбируется. Диоксид углерода легко адсорбируется на $\text{Cu}-\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, образуя карбонат, в то время как CO адсорбируется в значительно меньшей степени. В процессе окисления монооксид углерода также превращается в карбонат. Это говорит в пользу участия в синтезе метанола CO_2 , а не CO .

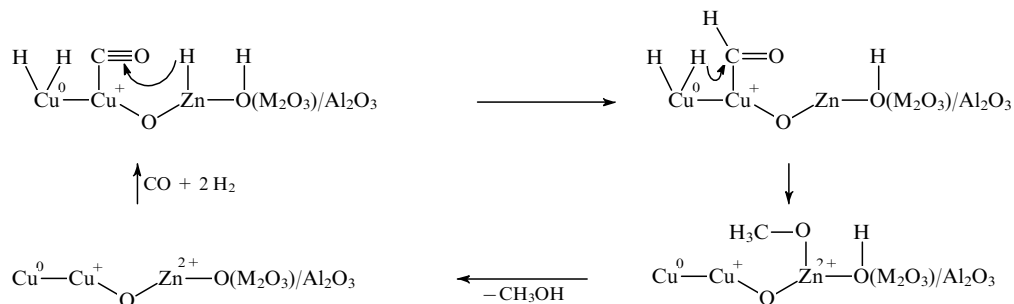
В работе⁵¹ при изучении разложения CH_3OH на $\text{Cu}-\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ методом ЯМР среди адсорбированных соединений был обнаружен метоксил.

Отметим работу⁵², где методами РФЭС, ДМЭ и температурно-программируемой реакции (ТПР) изучали взаимодействие CH_3OH с $\text{Cu}-\text{ZnO}$. Метанол восстанавливает ZnO и удаляет адсорбированный кислород с медных центров. Образующийся на чистой меди формиат разлагается на CH_2O и H_2 . На $\text{Cu}-\text{ZnO}$ также обнаружено разложение HCOO^- на $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ при 380°C и разложение CH_3O^- на CH_2O и H_2 при 280°C . При разложении HCOO^- на ZnO образуется смесь $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$.

Одновременно с изучением механизма синтеза CH_3OH на катализаторе $\text{Cu}-\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ было исследовано образование соединений на отдельных его компонентах. Оказалось, что медь способна катализировать все стадии. Тем не менее в условиях синтеза CH_3OH многие промежуточно образующиеся соединения находятся на носителях (ZnO и Al_2O_3), что указывает на важную роль синергизма и спилловера в этом процессе.

Спектральными методами были изучены и другие катализаторы. Например, ИК-спектроскопия *in situ* была использована для исследования синтеза CH_3OH на $\text{K}-\text{Cr}-\text{Zn}-\text{O}$ -катализаторе.⁵³ После реакции на поверхности были обнаружены фрагменты CH_3O^- и HCOO^- . В присутствии калия значительно возрастает отношение $\text{HCOO}^-:\text{CH}_3\text{O}^-$. При низкой температуре на калийсодержащих катализаторах

Схема 1

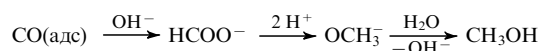


образуется метилформиат HCOOCH_3 , очевидно, в результате взаимодействия нестабильного HCOO^- с метаном. Метилформиат в дальнейшем может быть использован для синтеза высших спиртов.

При разложении CH_3OH на Cr_2O_3 были обнаружены¹⁷ группы HCOO^- и CH_3O^- . Адсорбированные формиатные группы устойчивы в вакууме, но в присутствии паров $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ углерод ^{13}C легко переходит в поверхностные группы HCOO^- и далее в продукты реакции. В то же время по ИК-спектроскопическим данным концентрация формиата остается постоянной. Это доказывает, что разложение CH_3OH протекает по ассоциативному механизму через «десорбцию за счет адсорбции» (по терминологии авто-ров¹⁷).

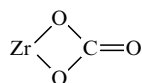
Синтез CH_3OH из CO и H_2 на ZrO_2 был изучен методами ИК-спектроскопии и ТПД.^{54, 55} Он ускоряется под действием воды, однако атомы ^{18}O воды H_2^{18}O не входят в CH_3OH . Предлагается следующая последовательность превращений:

Таким образом, вода необходима для десорбции метанола. Похожая последовательность реакций была предло-



жена на основании ИК-спектроскопических исследований и в работе⁵⁶, однако в качестве первой стадии после адсорбции CO предполагалось образование бидентатного карбоната.

При взаимодействии H_2 с адсорбированным CO на оксидах MgO , CaO , La_2O_3 , ThO_2 , ZrO_2 при 200–300°C образуется

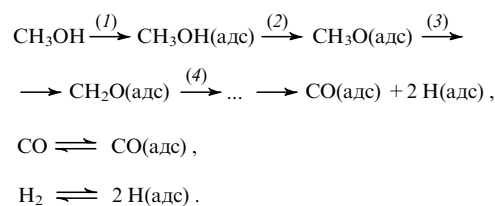


формиат (с участием атома кислорода оксида).⁵⁷ Сопоставление ИК- и ТПД-спектров позволило предположить, что появлению HCOO^- предшествует промежуточное образование формила HCO^- . Главным продуктом реакции на La_2O_3 и ZrO_2 был CH_3OH , а на MgO — CH_2O .

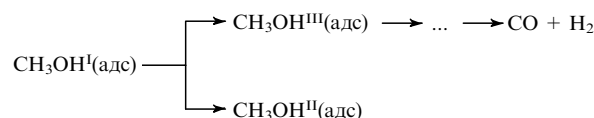
На Pd или Rh , нанесенных на SiO_2 , Al_2O_3 или ZrO_2 , промотированных LiCl , NaCl или KCl , после напуска смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ при 180°C ИК-спектроскопически был обнаружен формиат.^{58, 59} Было найдено, что чем больше концентрация адсорбированного HCOO^- , тем выше скорость синтеза CH_3OH . На непрототированных образцах никаких полос поглощения в ИК-спектрах не наблюдалось. Скорость образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на $\text{Rh}-\text{Na}-\text{Al}_2\text{O}_3$ была приблизительно пропорциональна интенсивности полос CH_3COO^- . На основании этих данных было высказано предположение, что активные центры содержат окисленные соединения, стабилизирующие ацетаты и формиаты.⁵⁸

При изучении механизма реакций образования CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 240–280°C на платиновых катализаторах, полученных из кластеров $\text{Pt}_9(\text{CO})_{18} \cdot 2\text{NEt}_4$, нанесенных на MgO , ZrO_2 и Al_2O_3 , были обнаружены фрагменты CO_3^{2-} , CO_3^- , CH_3O^- , стабилизированные на носителе.⁶⁰ Они образуются, по-видимому, в результате взаимодействия $\text{Pt}-\text{CO}$ с OH -группами (или группами O^{2-}) носителя. Их гидрирование приводит к спиртам.

Разложение CH_3OH на CO и H_2 , протекающее на Fe -, Ni -или Pd -фольге, изучали методом релаксационной спектроскопии молекулярных пучков.⁶¹ Процесс удалось разделить на несколько стадий и определить кинетические параметры каждой из них.



Реальность существования некоторых из этих стадий была подтверждена методом РФЭС. На Ni самой медленной является третья стадия, ее энергия активации составляет 104 кДж·моль⁻¹. На Pd десорбция CH_3OH не наблюдается, потому что скорость его превращения в последующие продукты велика. В этом случае медленной стадией является десорбция CO . На Fe адсорбированный CH_3OH может превращаться в CO и H_2 через промежуточные продукты, но может и переходить в другую, нереакционноспособную форму $\text{CH}_3\text{OH}^{\text{II}}$.



Активность Fe определяется вероятностью протекания реакции по каждому из двух маршрутов. По энергии активации (E_a) исследованные металлы располагаются в ряд $\text{Ni} \gg \text{Pd} > \text{Fe}$, т.е. наибольшие значения E_a наблюдаются тогда, когда промежуточные вещества появляются на более поздних стадиях реакции.

Разложение алкоксигрупп на $\text{Fe}(100)$, согласно данным РФЭС и ТПР, происходит по трем направлениям: 1) с образованием $\text{CO} + \text{H}_2$; 2) с образованием CH_3OH ; 3) с полным расщеплением связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{O}$. Последнее направление обнаружено также в работе⁶².

Сводка данных о промежуточных соединениях, участвующих в синтезе и разложении CH_3OH , приведена в табл. 2.

Заканчивая этот раздел, отметим, что несмотря на большое число работ, в которых для изучения синтеза и разложения CH_3OH применяли спектральные методы, сведения о спектрокинетических исследованиях практически отсутствуют, если не считать нескольких попыток.^{36, 38, 48, 61} Обнаружение на поверхности катализатора групп HCOO^- , CO_3^{2-} , CH_3O^- и HCO часто рассматривалось как доказательство их участия в реакции в качестве промежуточных соединений. Однако прямых кинетических подтверждений этого вывода практически нет. Вероятнее всего группы HCOO^- участвуют не в реакциях синтеза или разложения CH_3OH , а в соответствующей конверсии водяного газа. Более правдоподобно участие в синтезе CH_3OH промежуточных карбонатов. Кроме того, комплексы $\text{M}-\text{CO}_3$ образуются сразу на нескольких фазах сложного катализатора, и поэтому необходимо выяснить, какие из них участвуют в основной реакции, а какие являются тупиковым продуктом или резервуаром для первых. Явление спилловера, по-видимому, играет очень важную роль в механизме реакции. Во многих случаях установлено протекание реакции по ассоциативному механизму.

Таблица 2. Промежуточные соединения в синтезе и разложении метанола

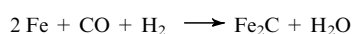
Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Синтез и разложение CH ₃ OH на Cu–ZnO/Al ₂ O ₃	HCOO^- , $\text{Cu}-\text{O}-\text{CH}$ $\text{Cu}-\text{O}-\text{CH}$	C	21, 29, 33–37, 39, 40, 41, 45, 50, 52
	$\text{CH}_3\text{O}-\text{Cu}$, $\text{Zn}-\text{O}-\text{CH}_3$ $\text{Zn}-\text{O}-\text{CH}_3$	C	29, 34, 35, 46, 47, 50, 51
	HCO	H	34, 36, 40, 43, 46
	CH ₂ O	H	47, 50
	Cu–CO, Cu–H, Cu–HCOO	C	36
	$\text{Cu}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$, $\text{Cu}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$	C	37, 38, 41, 44
	$\text{Zn}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ $\text{Zn}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$		
Синтез CH ₃ OH на Cu–ZnO–M ₂ O ₃	Cu–H, Cu–CO, Cu–OH, Cu–HCO	C	43
Разложение CH ₃ OH на K–Cr–Zn–O	CH ₃ O [–] , HCOO [–]	H	53
Разложение CH ₃ OH на Cr ₂ O ₃	CH ₃ O [–] , HCOO [–]	H	17
Синтез CH ₃ OH на ZrO ₂	$\text{Zr}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$, HCOO^- , CH ₃ O [–]	H	54–56
Синтез CH ₃ OH на MgO, CaO, SrO, La ₂ O ₃ , ThO ₂ , ZrO ₂	HCOO [–]	H	57
Синтез CH ₃ OH на Pd/SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	HCOO [–]	C	58, 59
Синтез CH ₃ OH и C ₂ H ₅ OH на Pt/MgO, Al ₂ O ₃ и ZrO ₂	CO ₂ ^{2–} , CO ₃ ^{2–} , CH ₃ O [–]	H	60
Разложение CH ₃ OH на Fe, Ni, Pd	CO(адс), H(адс), CH ₃ O(адс), CH ₂ O(адс)	H	61, 62

VI. Синтез углеводородов из монооксида углерода и водорода

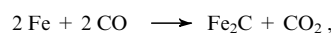
Гидрирование СО до углеводородов, или синтез Фишера–Тропша, протекает на металлах. Наиболее распространены железные катализаторы. Однако они были изучены в основном с точки зрения их структурных фазовых превращений в условиях реакции. Меньшее число исследований посвящено поверхностным адсорбированным формам.

Для изучения состояния углерода на поверхности железа применяли методы РФЭС,^{63–65} рамановской^{66, 67} и ИК-спектроскопии,⁶⁸ а также кинетический и изотопный методы отклика.^{63, 69–71} Были обнаружены три основные формы углерода: графит (который по всем данным не активен в синтезе Фишера–Тропша), карбидный углерод (участвующий в синтезе метана и высших парафинов) и частично гидрированный углерод CH_x (который может гидрироваться далее с образованием CH₄ и C_nH_m). Имеются также сведения^{64, 69} об образовании аморфного, достаточно рыхлого углерода, который также гидрируется водородом. Согласно данным⁷¹, реальным промежуточным веществом в синтезе Фишера–Тропша является частица СН. Методом «перехвата» промежуточных веществ пиридином показано, что такими промежуточными частицами могут быть и алкилы. Найдены также поверхностные формиаты, карбонаты и карбоксилаты, которые, вероятно, образуются из СО₂, появляющегося в результате диспропорционирования СО.⁷²

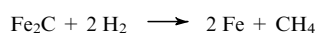
Существуют два противоположных механизма гидрирования монооксида углерода: диссоциативный и ассоциативный.^{73, 74} Согласно первому из них, в присутствии СО происходит карбидизация металла (или образование других форм углерода при диссоциации СО),



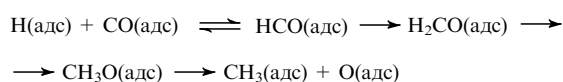
и



после чего при взаимодействии с водородом образуются углеводороды.

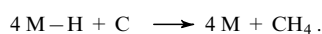
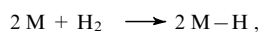
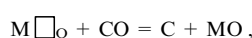
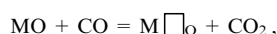


Согласно ассоциативному механизму, СО и H₂ из газовой фазы реагируют с атомами металла, образуя комплексы, например,⁷⁵



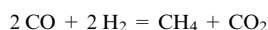
Группа CH₃ может гидрироваться до метана или присоединять СН₂-группу, образуя углеводороды C₂ и высшие гомологи.

По нашим данным,⁷⁴ на железных катализаторах реакция протекает с участием оксидов и карбидов. Можно представить себе следующий механизм реакции на границе металла и оксида:

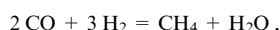


$\square_{\text{O}}$ — кислородная вакансия на поверхности катализатора.

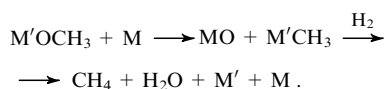
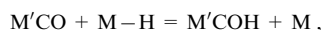
Здесь гидрирование монооксида углерода протекает преимущественно по диссоциативному механизму.



Другое направление гидрирования CO,



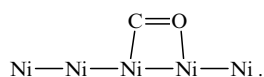
вероятно, осуществляется по ассоциативному механизму, когда при избытке H_2 и недостатке CO образуются комплексы HCO



Можно предположить, что активация H_2 и CO происходит на разных активных центрах — M и M'.

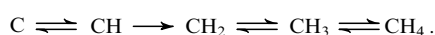
Никель, в отличие от железа, в основном катализирует образование из CO и H_2 метана. На поверхности Ni методами ИКС,^{76–86} РФЭС⁸⁷ и Оже-спектроскопии⁸⁸ были обнаружены различные формы углерода — карбидные и гидрированные.

В эмиссионных ИК-спектрах при взаимодействии CO + H_2 на 10% Ni/Al₂O₃ наблюдались полосы, отвечающие линейным и мостиковым группам CO; HCO-группы обнаружены не были.⁸² Полагают,⁷⁹ что сдвиг полосы CO в ИК-спектрах, снятых на Ni/SiO₂ и Ni/Al₂O₃, можно объяснить образованием ассоциативного комплекса HCHO. Пред-адсорбция H_2 на Ni(111) приводит к сдвигу полос адсорбированных линейных карбониллов Ni—C≡O в положении, отвечающие мостиковым C=O-группам.⁸³ По-видимому, это объясняется образованием поверхностного карбонилгидрида, в котором энергия связи C—O понижена и диссоциация карбонила на карбид и оксид облегчена. Возможным предшественником диссоциированных форм может быть «лежащий» карбонил



Такой форме приписывают полосу 2050 см⁻¹ в ИК-спектре CO, адсорбированного на Ni/SiO₂.⁸⁶

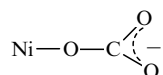
Активный углерод существует на поверхности Ni в достаточно узкой температурной области от 200 до 450°C. Выше 450°C он быстро превращается в неактивный графит, а ниже 200°C диссоциация CO не происходит.^{76,77} Методами РФЭС *in situ*⁸⁷ и ИКС «поглощение-отражение»⁸¹ была установлена последовательность превращений углерода при его гидрировании на пластине Ni



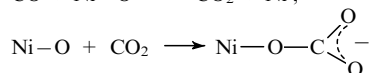
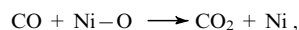
В основном поверхность Ni в условиях реакции покрыта группами CH (Ni—CH), и их гидрирование, по-видимому, является лимитирующей стадией.^{81,87} При низких температурах наблюдаются также мостиковые группы Ni—CH₂—Ni, но они удаляются с поверхности еще до достижения температуры метанирования. Полагают,⁸² что в разных условиях реакцию может лимитировать либо скорость образования частиц CH_x, либо скорость их гидрирования.

Есть данные,⁸⁸ согласно которым скорость метанирования на Ni(100) увеличивается с ростом концентрации углерода на поверхности, а выход высших углеводородов — с ростом концентрации кислорода. После обработки смесью H_2 + CO поверхности Ni на ней появляются также окисленные формы HCOO⁻ и CH₃O⁻,^{76,77} однако они гидрируются

менее активно, чем поверхностный углерод. Появление карбоната



связано, по-видимому, с протеканием реакции диспропорционирования CO.⁸¹



Гидрирование CO до углеводородов на кобальтовой пленке также включает диссоциацию CO и протекает, по-видимому, через образование карбидов.⁸⁹

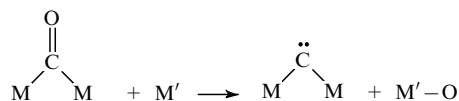
Кобальт в большей степени способствует диссоциативной адсорбции CO, чем никель.⁹⁰ Этим можно объяснить тот факт, что на Ni образуется преимущественно метан, а на Co — метан и высшие углеводороды. Однако, если Co нанести на металлическое золото, скорость реакции гидрирования возрастает, изменяется характер адсорбции CO, и процесс протекает через образование комплексов HCHO (или другие «ассоциативные» комплексы) без диссоциации CO.

На Co/SiO₂ и Co/Al₂O₃ в условиях гидрирования CO при 200–250°C ИК-спектроскопически были обнаружены⁹¹ карбонильные группы, а также углеводороды, формиаты и карбонаты. Изменение интенсивности полос во времени показывает, что это — продукты реакции, накапливающиеся на носителе.

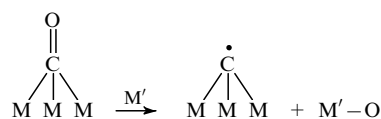
Согласно данным⁹², на Ni, Ru и Fe гидрирование CO идет преимущественно через разрыв связи C—O в монооксиде углерода, а на Rh и Mo — через разрыв этой связи в комплексе HCHO.

Было изучено также поведение в этой реакции биметаллических катализаторов, например, Ni—Fe и Co—Fe.⁷⁴ Активность последнего катализатора определяется наличием в нем кобальта, а селективность образования олефинов — присутствием железа. Очевидно, более активный компонент участвует в активации H_2 , а менее активный в активации CO. Есть предположение, основанное на данных ИКС, что CO легче активируется на границе между окисленной и восстановленной фазами.⁹³

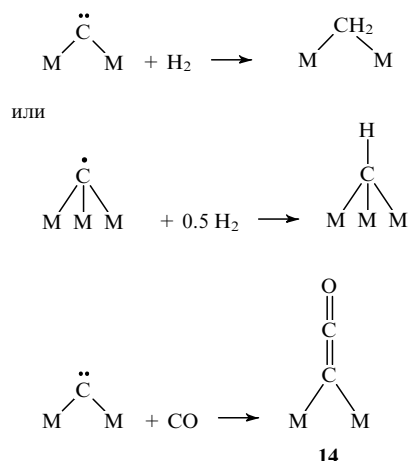
Согласно ИК-спектроскопическим данным,⁹⁴ наиболее устойчивой формой CO на Fe или Co является мостиковый CO ($\nu_{\text{CO}} = 1800-1900 \text{ см}^{-1}$), сохраняющийся до достижения температуры реакции. Его диссоциация сопровождается образованием карбида и оксида:



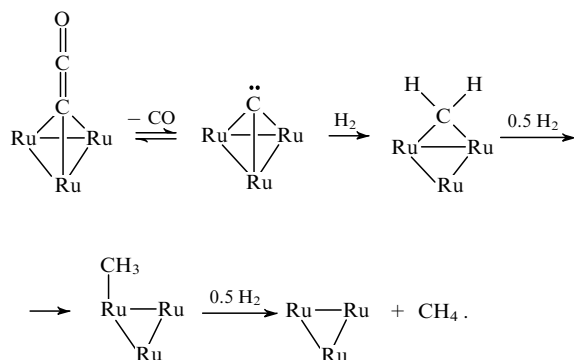
или



Далее поверхностные карбиды могут подвергаться гидрированию или карбонилированию.



Были изучены превращения кетенового комплекса рутения **14**, нанесенного на SiO_2 , в условиях гидрирования CO при 200–300°C (см.⁹¹).



Реакция протекает по диссоциативному механизму; ассоциативный механизм, включающий, например, гидрирование кетена, не обнаружен.

Отметим, что диссоциация связи $\text{C}=\text{C}$ кетена $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, добавленного к смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ при гидрировании CO в углеводороды, была обнаружена методом меченых атомов более 30 лет назад.⁹⁵ Радиоактивность углеводородов оказалась пропорциональной содержанию в них углерода. На основании этих данных был сделан вывод, что частицы CH_2 участвуют в инициировании цепи.

Интересно также явление перехода диссоциативной формы адсорбции CO в молекулярную при карбидировании поверхности V(110).⁹⁶ При адсорбции CO на VC, как показывает анализ спектров EELS, возникает связь $\text{C}-\text{C}$, и это может быть начальным этапом дальнейшего синтеза углеводородов.

На металлах платиновой группы (Ru, Rh, Pd) наряду с углеводородами образуются кислородсодержащие соединения. Это объясняется энергетической затрудненностью диссоциации на них CO.⁹⁷ В случае металлов платиновой группы, в отличие от железа, энергия образования связей $\text{M}-\text{Si}$ и $\text{M}-\text{O}$ представляет собой величину того же порядка, что и энергия диссоциации CO. В ряде работ механизм реакции Фишера–Тропша был исследован с применением комплекса физических методов. Наиболее подробно были изучены рутениевые^{97–119} и родиевые катализаторы.^{102, 120–134}

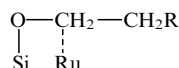
По данным ИК-спектроскопии на $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ присутствуют линейные и мостиковые формы CO и дикарбонил $\text{Ru}(\text{CO})_2$.^{97, 102, 104, 105, 108, 116} В условиях катализа гидрируются в основном линейные группы CO, дикарбонильные в гидрировании не участвуют. Наблюдалось также диспропорционирование CO по реакции Будуара.^{109, 123} Гидрирование

CO происходит, по-видимому, через промежуточную диссоциацию линейной формы $\text{Ru}-\text{CO}$.^{97, 109} Энергия активации диссоциации CO в отсутствие H_2 значительно больше, чем в его присутствии. Промотирующее действие H_2 объясняется образованием H_2O , $\text{O}(\text{адс})$ и $\text{H}(\text{адс})$, которые предотвращают рекомбинацию C с O и сдвигают равновесие в сторону диссоциации CO.¹¹⁵ Другим возможным объяснением уменьшения энергии активации диссоциации CO в присутствии H_2 является образование комплекса HCO .^{99, 117}

Методами ИКС^{97, 111, 114} и ЯМР^{97, 108, 109} в сочетании с кинетическими и изотопными методами отклика обнаружено, что углерод адсорбируется на поверхности рутения в двух формах — C_α и C_β . Первая форма — это адсорбированные атомы C, которые быстро гидрируются в CH_4 (на поверхности в стационарном состоянии их остается немного). Скорость образования метана прямо пропорциональна концентрации поверхностной формы C_α . Форма C_β — это группы CH , которые накапливаются на поверхности и не оказывают существенного влияния на выход CH_4 . Они гидрируются значительно медленнее, чем C_α . На поверхности рутения обнаружены также CO-группы, но практически нет $\text{H}(\text{адс})$, так как он быстро удаляется в виде H_2O .⁹⁸

Дальнейшее исследование адсорбционных форм углерода методом ЯМР показало наличие на Ru уже четырех форм: C_α (атомы углерода) и $\text{C}_{\beta 1}$, $\text{C}_{\beta 2}$ и $\text{C}_{\beta 3}$ (различные алкильные группы).^{99, 101, 108} Форма $\text{C}_{\beta 1}$ является возможным промежуточным соединением в образовании продуктов C_2 . Форма $\text{C}_{\beta 2}$ служит, по-видимому, источником формирования длинных углеводородных цепей, которые в основном остаются на поверхности, а $\text{C}_{\beta 3}$ — источником разветвленных продуктов. Интенсивность наблюдающихся в ИК-спектрах *in situ* полос CH_2 -групп не коррелирует со скоростью реакции; их появление, очевидно, обусловлено накоплением на поверхности продуктов реакции.^{106, 107} В условиях синтеза при высоком давлении накапливающиеся на поверхности Ru углеводороды одновременно связываются и с носителем.¹¹²

На поверхности нанесенных рутениевых катализато-



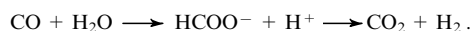
ров^{114, 117} присутствуют также кислородсодержащие соединения HCO и HCOO^- . На $\text{Ru}(001)$, промотированном калием, образуются карбонат и формиат

Конверсия водяного газа под влиянием щелочной

$$\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C},$$

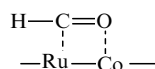

добавки также протекает через промежуточное образование формиата

Формиат, в свою очередь, гидрируется до CH_4 и CH_3OH .



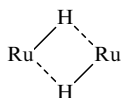
В отсутствие калия образуется только метан.

Согласно расчетам⁹⁴, энергия активации гидрирования HCO меньше энергии активации диссоциации HCO . Следовательно, HCO может гидрироваться в $\text{H}_2\text{CO}(\text{адс})$, $\text{CH}_3\text{O}(\text{адс})$ и далее в спирты и углеводороды. По данным^{117, 134}, интенсивность полосы HCO (1584 см^{-1}) коррелирует со скоростью синтеза оксигенатов. На катализаторах $\text{Ru}-\text{Co}/\text{SiO}_2$ эта полоса поглощения соответствует комплексу



Спектрально исследовано превращение НСО в группы $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}_m\text{H}_n\text{C}=\text{O}$, связанные с Ru и Co.

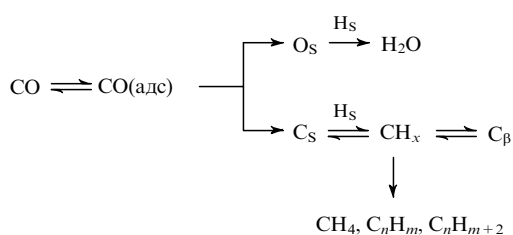
Роль карбидов в гидрировании CO изучена методами ИКС и EXAFS на примере комплексов $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{CH}_3)]^-$, нанесенных на MgO , ZnO , La_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 .^{118, 119} Если карбидный комплекс Ru участвует в синтезе оксигенатов, то на обычном карбонильном комплексе Ru образуются углеводороды и CH_4 . По данным^{118, 119}, центральный карбидный атом в кластере структурирует промежуточный комплекс, способный обратимо присоединять по 8–11 молекул CO на каждый кластер. При этом кластер постоянно расширяется или сжимается. Наличие большого количества адсорбированных молекул CO в мостиковой форме (Ru_2CO) предотвращает диссоциацию CO и способствует синтезу оксигенатов CH_3OH , CH_3OCH_3 и CH_2O . Расширенные структуры Ru_6C более активны, чем сжатые, поскольку они облегчают диссоциативную адсорбцию H_2 .



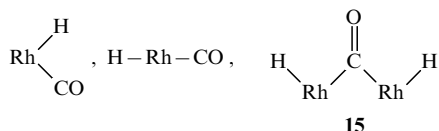
Изотопный обмен H/D на карбидном кластере $\text{Ru}_6\text{C}/\text{MO}$ протекает в 3000 раз быстрее, чем стационарный синтез оксигенатов.

Низкая активность родия в процессе диссоциации CO способствует его высокой активности в синтезе высших углеводородов (реакция Фишера–Тропша) и кислородсодержащих соединений. Форма Rh^0 играет важную роль в синтезе углеводородов, а Rh^+ — в синтезе спиртов.¹³² По-видимому, пары $\text{Rh}^0\text{--Rh}^+$ в таких катализаторах, как Rh/ZnO , Rh/TiO_2 способны обеспечивать как диссоциацию монооксида углерода, так и внедрение CO в растущую цепь.^{132, 133}

Анализ ИК-^{102, 121, 127} и ЯМР-спектров¹²⁴ продуктов, адсорбированных на нанесенных Rh-катализаторах, также свидетельствует об образовании различных карбонильных групп, а также C_α - и C_β -форм углерода. Предлагается следующая схема превращений:²⁰⁶

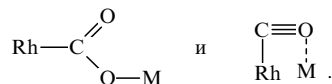


(индексом S обозначены поверхностные атомы), согласно которой форма C_β не участвует в гидрировании CO. Присутствие H_2 облегчает адсорбцию CO на Rh благодаря формированию комплекса типа CH_2O . При метанировании CO на $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдалось образование карбонилгидридов.¹²³

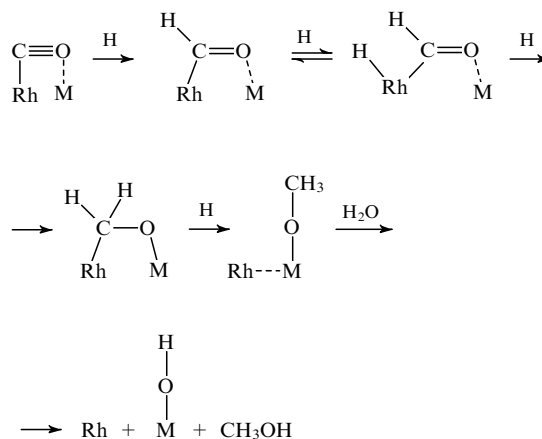


Образование комплекса **15** и синтез углеводородов происходят ниже температуры протекания реакции Будуара, т.е. диссоциация CO при этом не наблюдается. Методами ИКС^{127–130} и ЯМР¹²⁴ на поверхности родия обнаружены кислородсодержащие группы OSCH_3 , OS_2H_5 , HCOO , HCO , CH_3CO , CH_3COO , CO_3 . Формиат образуется в основном на носителе, в условиях катализа он довольно стабилен и не может быть промежуточным соединением, в то время как HCOO^- , адсорбированный на металлическом Rh, способен

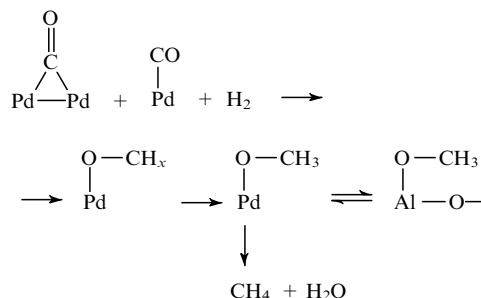
выступать в этой роли.^{120, 127} То же относится к карбонатам и ацетатам, которые также адсорбируются в основном на носителе.¹²⁸ По-видимому, активные центры образования оксигенатов находятся на границе Rh–носитель.¹²² На Rh- и Mo-катализаторах, нанесенных на ZrO_2 , обнаружены¹³⁰ два адсорбционных комплекса CO, возникающие на границе металл–носитель



Их диссоциация облегчается в присутствии водорода благодаря образованию промежуточного комплекса Rh--CHO , который далее предположительно превращается в $\text{Rh}=\text{CH}_2$ и метан. Метанол получается в результате последовательного превращения



Палладий по своим свойствам напоминает Ru и Rh.^{102, 135–140} В работе¹³¹ приводится схема метанирования CO на Pd с участием полностью диссоциированных форм C(адс), H(адс), O(адс). Максимальное заполнение поверхности Pd/TiO_2 линейными карбонилами составляет 1%, а мостиковыми — 0.1%. При гидрировании CO на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обнаружены карбонильные группы, а также группы CH_3O , HCOO и HCO , стабилизированные в основном на носителе.¹³⁷ Наблюдался спилlover этих частиц между палладием и Al_2O_3 . Источником образования CH_4 , по мнению авторов работы¹³⁷, являются группы $\text{CH}_3\text{--O--Pd}$.



Согласно данным¹³⁸, ключевым промежуточным соединением в процессе гидрирования CO на Pd--MgO--SiO_2 является формил HCO. Это было доказано методом химического перехвата диметилсульфатом. Здесь же был обнаружен поверхностный формиат. Его гидрирование является лимитирующей стадией.¹⁴⁰

При изучении процесса гидрирования CO на Pt/TiO_2 с помощью ИК-спектроскопии не обнаружено корреляции между его каталитической активностью и концентрацией

Таблица 3. Промежуточные соединения в реакциях гидрирования CO до углеводородов

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Гидрирование CO на Fe	Карбиды FeC_x	H	64–71
	$\text{Fe}-\text{CH}_x$	H	71
	Fe_5C_2 , $\text{Fe}-\text{O}$, $\begin{array}{c} \text{Fe} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe} \end{array}$	C	74
Метанирование CO на Ni (монометаллическом и нанесенном)	NiC_x , C(адс)	H	76–78
	$\begin{array}{c} \text{Ni} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ni}-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ni} \end{array}$	H	81, 87
	$\text{Ni}-\text{CO}$, $\begin{array}{c} \text{Ni} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ni} \end{array}$	C	79, 82
	$\begin{array}{c} \text{CO} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{Ni} \cdots \text{Ni} \end{array}$	H	79, 86
Гидрирование CO на Co (монометаллическом и нанесенном)	C(адс), O(адс)	H	89
	$\begin{array}{c} \text{Co} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co} \end{array}$, $\text{Co}-\text{CO}$	H	74, 91
Гидрирование CO на Ru/SiO ₂ и Ru/Al ₂ O ₃	$\begin{array}{c} \text{Ru} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ru}-\text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ru} \end{array}$	C	94
	$\begin{array}{c} \text{Ru} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$, $\text{Ru}-\text{CO}$, $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ru} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$	C	98, 102, 104, 105, 108, 116
	C(адс), CH(адс)	C	97–99, 101, 108, 109, 111, 114
Гидрирование CO на Ru(001)	HCOO^- , CO_3^{2-}	H	113
Гидрирование CO на кластере $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{CH}_3)]^-$, нанесенном на MgO, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ и др.	$\begin{array}{c} \text{Ru} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ru} \end{array}$	C	118, 119
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ru} \cdots \text{Ru} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$		
Гидрирование CO на Rh/SiO ₂	$\text{Rh}-\text{CO}$, $\begin{array}{c} \text{Rh} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Rh} \end{array}$, $\text{Rh}-\text{C}$	H	106, 121, 123, 124
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{Rh}-\text{C}-\text{Rh}-\text{H} \end{array}$	C	123
	HCOO^- , OCH_3 , OC_2H_5 , CH_3COO^- , HCO	H	120, 122, 124, 127, 128

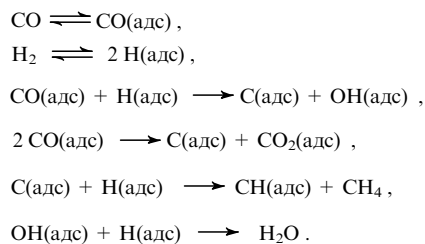
Таблица 3 (окончание)

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Гидрирование CO на Pd/SiO ₂ и Pd/Al ₂ O ₃	Pd—CO, Pd—OCH ₃ , $\begin{array}{c} \text{Pd} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Pd} \end{array}$	C	136
	Pd—C, Pd—O, Pd—H, Pd—OH	H	102, 135–139
	HCO	H	138
Метанирование CO на Ir/SiO ₂ и Ir/Al ₂ O ₃	C(адс), OH(адс), CH(адс), O(адс), CO(адс)	H	77, 141
Гидрирование CO на Pt/TiO ₂	Pt—CO	H	142
Гидрирование CO на Pt/Al ₂ O ₃	Al—OCH ₃ , Pt—H	C	143
Гидрирование CO на Sm ₂ O ₃	HCOO [–] , CO ₃ ^{2–} , CH ₃ O	H	146
Гидрирование CO на ZrO ₂	HCOO [–] , CH ₃ O [–] , [•] CH ₃ , :CH ₂	C	144, 145

СО-групп на поверхности.¹⁴¹ Сделан вывод, что только незначительная часть поверхностного СО участвует в гидрировании. Активными центрами служат, по-видимому, ступеньки или кинки (узлы) на платиновых кристаллитах, которые не проявляются в спектрах.

При гидрировании СО на Pt/Al₂O₃ было обнаружено образование CH₃O, который быстро гидрируется в метан.¹⁴² Основная часть CH₃O адсорбируется на носителе, а частицы H(адс) в результате спилловера перемещаются от Pt к Al₂O₃ и гидрируют CH₃O.

На нанесенном иридии, согласно данным ИКС *in situ*,⁷⁶ реакция протекает по схеме

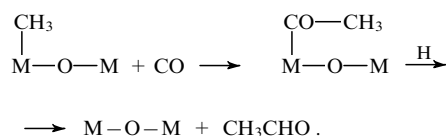


Вклад диспропорционирования СО в суммарное превращение невелик (в продуктах обнаруживается только 0.8% СО₂ при конверсии СО 60%). Скорость гидрирования адсорбированного углерода значительно выше, чем СО, однако адсорбированный углерод образуется не в результате прямой диссоциации СО, а через взаимодействие СО с адсорбированным водородом (возможно, через НСО) по ассоциативному механизму.

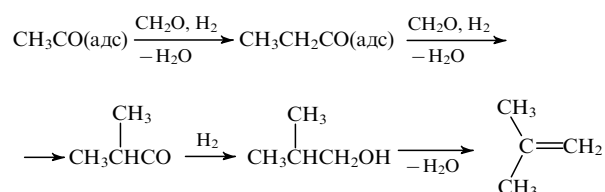
Аналогичный диссоциативный механизм предложен и для гидрирования СО на кластерах Ir₄(СО)₁₂, нанесенных на α-Al₂O₃.¹⁴³ ИК-Спектроскопически обнаружено образование карбидных, карбонильных и оксидных поверхностных соединений при проведении реакции при 250–300°С. Лимитирующей стадией является гидрирование карбониллов. Предполагается также образование в условиях реакции карбидо-карбонильных кластеров Ir_xC(СО)_y, но непосредственно их не наблюдали.

Гидрирование СО на ZrO₂ может приводить к селективному синтезу изобутилена. Методами ЯМР и ИКС *in situ* при 300–400°С на поверхности были обнаружены группы НСОО и CH₃O.^{144, 145} Использование метода кинетического пере-

хвата специальными акцепторами позволило доказать также участие в реакции частиц CH₃ и CH₂. Внедрение СО-группы в связь М—CH₃ приводит к образованию новой связи С—С



Синтез изобутилена может происходить и по механизму альдольной конденсации¹⁴⁵



При гидрировании СО на Sm₂O₃ методом ИК-спектроскопии *in situ* при 200–400°С на поверхности катализатора были обнаружены группы НСОО, СО₃ и CH₃O.¹⁴⁶ Это позволило предположить протекание цепочки превращений, которая при температуре ниже 300°С ведет к образованию метанола, а выше 300°С — углеводородов.

В табл. 3 приведена сводка данных о промежуточных соединениях, участвующих в гидрировании СО до углеводов (синтез Фишера–Тропша и метанирование).

Несмотря на большое число публикаций, посвященных изучению механизма гидрирования СО спектральными и кинетическими методами, среди них почти нет истинных спектрокINETических исследований. Лучшими являются работы^{97, 98, 104, 108, 109}, в которых доказано протекание гидрирования СО на рутениевых катализаторах через диссоциативные формы углерода C_α. Но и эти выводы основаны на анализе спектров ЯМР, а последние в силу экспериментальных трудностей нельзя получить непосредственно в условиях реакции. Весьма правдоподобно существование промежуточного соединения НСО, но прямых спектрокINETических доказательств этого также нет. Наблюдаемые в условиях катализа группы НСОО, CH₃O и др. стабилизированы в

большинстве случаев на носителе, а не на активной фазе катализатора.

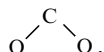
Большая часть результатов указывает на диссоциативный характер механизма гидрирования CO , однако не исключены и ассоциативные механизмы.

VII. Гидрирование диоксида углерода

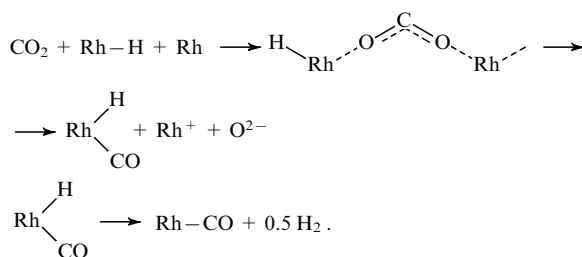
Мы уже рассматривали процесс гидрирования CO_2 как обратный процессу конверсии водяного пара (см. раздел IV), а также в связи с описанием синтеза метанола на цинк-медных катализаторах (см. раздел V). Здесь мы приведем некоторые данные по метанированию CO_2 на металлических катализаторах.

Метанирование CO_2 на $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ было изучено методом ИКС.^{147–151} Анализ ИК-спектров диффузного рассеяния позволил обнаружить на $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ группы HCOO , а на $\text{Rh}/\text{Lu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ — группы HCOO и CH_3O .¹⁴⁷ В первом случае энергия активации образования CH_4 составляет 67, а во втором 96 кДж·моль⁻¹. При подаче CO_2 на катализатор происходит его диссоциация на CO и $\text{O}(\text{адс})$, а после подачи H_2 образуются формиаты. Прекращение подачи CO на $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ вызывает уменьшение интенсивности полос CO в ИК-спектрах до нуля, при этом интенсивность полос HCOO также падает, но не до нулевого значения. На $\text{Rh}/\text{Lu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ концентрация групп CO уменьшается быстро, а HCOO — медленно. На этом основании авторы делают вывод, что формиаты участвуют не в синтезе метана, а в конверсии водяного газа: HCOO разлагается с образованием CO , который и гидрируется до CH_4 .

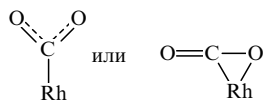
Методами ИКС и EELS в реакции $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ на $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обнаружены поверхностные группы CO , HCOO и HCO_3 (см.^{148–151}). На катализаторе без носителя группы HCOO не образуются, а на катализаторе с носителем они появляются, главным образом, благодаря спилловеру водорода от Rh к носителю. Диссоциация CO_2 на Rh облегчается в присутствии H_2 благодаря наличию изогнутой структуры



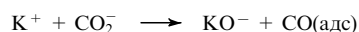
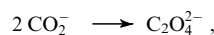
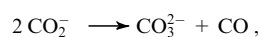
в которой электрон переходит от адсорбированного H_2 через Rh на π -орбиталь CO_2 .



Образующаяся в результате гидрирования $\text{Rh}-\text{CO}$ формиатная группа путем спилловера перемещается на Al_2O_3 и там стабилизируется. На катализаторе $\text{K}-\text{Rh}/\text{SiO}_2$ наблюдается полоса аниона CO_2^- , связанного с калием; затем эта группа гидрируется до HCOO^- .¹⁵¹ В отсутствие K или Rh формиат не образуется. На массивном Rh методом EELS при адсорбции CO_2 обнаружена слабо связанная молекулярная форма



В присутствии калия протекают следующие реакции:¹⁵²

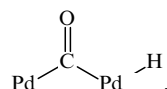


На $\text{Rh}-\text{Mo}/\text{ZrO}_2$ при гидрировании CO_2 возникают линейные и мостиковые карбонильные формы, карбонат и формиат (на ZrO_2).¹⁵³

Методом ИКС диффузного рассеяния^{154, 155} на Ru/TiO_2 в условиях гидрирования CO_2 обнаружены $\text{CO}(\text{адс})$ и HCOO^- . Стационарная концентрация $\text{CO}(\text{адс})$ коррелирует со скоростью образования CH_4 . Методом отклика показано, что при удалении H_2 из газовой смеси концентрация HCOO^- быстро уменьшается; к сожалению, количественного сопоставления концентраций HCOO^- и H_2 авторы^{154, 155} не проводили. Образующийся формиат (или даже HCOOH) может разлагаться на $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ (т.е. может протекать реакция, обратная конверсии водяного газа) или гидрироваться в несколько стадий до $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Гидрирование CO происходит лишь на небольшом количестве центров Ru , поэтому прямое спектрокинетическое наблюдение образования CH_4 затруднено.

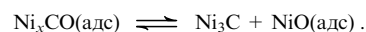
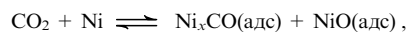
На $\text{Ru}-\text{RuO}_x/\text{TiO}_2$ методом ИКС обнаружено образование после адсорбции CO_2 ряда карбонильных, а после экспозиции в смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ — комплексов RuO_x-CO и $\text{H}-\text{Ru}-\text{CO}$.¹⁵⁶ При этом атомы H или O , адсорбированные на Ru , облегчают диссоциацию связи $\text{C}-\text{O}$. Отмечена значительно более низкая температура метанирования CO_2 по сравнению с CO . Это объясняют¹⁵⁴ высокой реакционной способностью карбонильных в момент диссоциации CO_2 (а возможно, и образованием свободных радикалов CO^*), которые далее превращаются в активный углерод и метан. При высокой температуре механизм гидрирования CO может включать образование CO_2 по реакции Будуара и его последующую диссоциацию.

Изучение гидрирования CO_2 на Pd , нанесенном на SiO_2 , MgO , TiO_2 и Al_2O_3 ,¹⁴⁹ показало, что взаимодействие CO_2 с Pd облегчается в присутствии H_2 ; при этом образуется комплекс



На железной фольге продуктом гидрирования CO_2 является только CH_4 , процесс идет с высокой селективностью.¹⁵⁷ Если же на поверхности присутствует оксид, то образуется некоторое количество CO по реакции, обратной конверсии водяного газа. Высокую селективность объясняют тем, что поверхность быстро покрывается слоем углерода и далее реакция идет на активных центрах Fe и FeC_x .

По данным магнитных исследований¹⁵⁸ карбид Ni_3C получается при гидрировании CO_2 на Ni по схеме

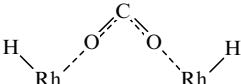
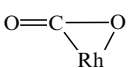
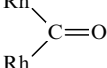
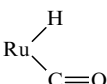
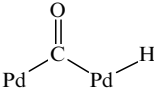


Далее карбид гидрируется до CH_4 . Метанирование CO_2 на Ni протекает легче, чем метанирование CO .

Формиаты, обнаруженные методом ИКС при гидрировании CO_2 на перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$, по-видимому, являются промежуточными соединениями в равновесной реакции конверсии водяного газа (и обратной реакции). Что касается гидрирования CO_2 до углеводородов, то оно происходит через диссоциированные формы CO_2 и H_2 .¹⁵⁹

В табл. 4 приведены некоторые данные о предполагаемых промежуточных соединениях, участвующих в гидрировании CO_2 до метана.

Таблица 4. Промежуточные соединения в гидрировании CO₂

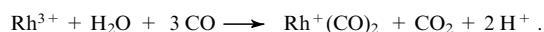
Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылка
Гидрирование CO ₂ на Rh/Al ₂ O ₃	CO(адс)	C	147–151
		H	148–150
		H	148–150
	Rh–HCOO	H	148–150
	CH ₃ O [–] ,	H	147
Гидрирование CO ₂ на металлическом Rh		H	152
		H	
Гидрирование CO ₂ на Rh–Mo/ZrO ₂	Rh–CO, HCOO [–] , CO ₃ ^{2–} , 	H	153
Гидрирование CO ₂ на Ru/TiO ₂	CO(адс), HCOO [–] , RuO _x –CO, 	C	154–156
Гидрирование CO ₂ на Pd, нанесенном на SiO ₂ , MgO, TiO ₂ , Al ₂ O ₃		H	149
Гидрирование CO ₂ на Fe-фольге	C(адс)	H	157
Гидрирование CO ₂ на Ni	Ni ₃ C	H	158
Гидрирование CO ₂ на шпинелях	C(адс)	H	159

При исследовании механизма гидрирования CO₂ были предприняты отдельные попытки применения спектроскопических методов,^{154, 155} однако они не привели к однозначным результатам, по-видимому, из-за малой чувствительности метода. Был сделан единственный вывод о том, что адсорбированный карбонил является вероятным промежуточным веществом в реакции гидрирования, а формиат — в реакции, обратной конверсии водяного газа, т.е. в процессе восстановления CO₂ до CO.

VIII. Карбонилирование и гидроформилирование

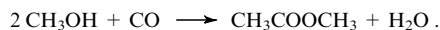
Механизм карбонилирования на гетерогенных катализаторах, содержащих родий и иридий, подобен механизму гомогенного карбонилирования. При гомогенном карбонилировании на карбонильных комплексах Rh, Ru, Ir, и Co были обнаружены промежуточные соединения, включающие карбонилгидриды, а в некоторых случаях — частицы CH₃OH и CH₃ в виде лигандов, связанных с атомом металла.¹⁶⁰ В качестве гетерогенных катализаторов применяют в основном цеолиты, которые можно рассматривать как твердые квазигомогенные системы.

ИК-спектры *in situ* были получены в условиях карбонилирования метанола на родийсодержащих цеолитах при 150–200°C.¹⁶¹ На RhNaX протекает конверсия CO под действием водяного пара.

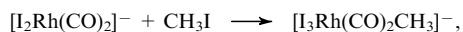


При взаимодействии CO с CH₃OH появляются полосы, отвечающие CH₃COOCH₃, (CH₃)₂O, H₂O, CH₃O[–] и, возможно, адсорбированной CH₃COOH.

На IrNaY и RhNaY в присутствии CH₃I была изучена реакция¹⁶²



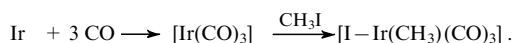
Найдено, что на RhNaY вначале образуется активная частица [I₂Rh(CO)₂][–]. Лимитирующей стадией реакции является окислительное присоединение CH₃I



после чего происходит быстрая перегруппировка [I₃Rh(CO)₂CH₃][–] в ацетильное производное родия [I₃Rh(CO)(COCH₃)][–], сопровождающаяся выделением метилацетата (при метанолизе) или уксусной кислоты (при гидролизе). Скорость реакции на родиевых катализаторах описывается уравнением $v = k P_{\text{CH}_3\text{OH}}^1 P_{\text{CO}}^0 P_{\text{CH}_3\text{I}}^0$, в то время как при гомогенном карбонилировании уравнение скорости имеет вид $v = k P_{\text{CO}}^0 P_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 P_{\text{CH}_3\text{I}}^1$. На катализаторе IrNaY скорость реакции описывается уравнением

$$v = k \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{1 + k' P_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

Лимитирующей стадией реакции является адсорбция CH_3OH . Далее под действием CH_3OH метильная группа в $\text{I}-\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)(\text{CO})_2$ переходит к алкоксикарбонильной группе, образуя ацетат. Механизм реакции можно описать схемой

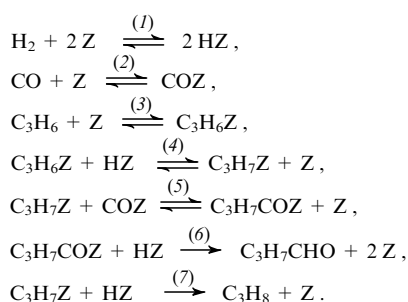


Гидроформилирование, или оксосинтез, т.е. реакция олефинов с CO и H_2 , в результате которой образуются альдегиды, также протекает на гомогенных и гетерогенных катализаторах. Изучение гидроформилирования C_2H_4 на Rh/SiO_2 методом ИК-спектроскопии *in situ* показало наличие разных форм адсорбированного CO . При внедрении в адсорбированный этилен линейной формы адсорбированного CO образуется ацильная группа $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$. Внедрение CO протекает легче, чем синтез углеводородов из CO и H_2 (см. ^{163–165}). По мнению авторов, ¹⁶⁵ основанному на рассмотрении особенностей кинетики реакции, ацил не является главным промежуточным соединением.

По ИК-спектроскопическим данным *in situ*, ¹⁶⁶ группа CO в комплексе $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{SiO}_2$, принадлежащая терминальному Rh (1805 см^{-1}), труднее внедряется в связь $\text{Rh}-\text{C}$, чем дикарбонильная группа и линейная форма CO на кристаллитах Rh . Низкую активность этой группы приписывают отсутствию по соседству с этим атомом родия родиевых центров, необходимых для адсорбции C_nH_{n+1} , C_2H_4 и H_2 . В стационарном состоянии родий находится в окисленной форме Rh^+ , и лимитирующей стадией является гидрирование $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$.

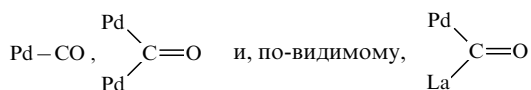
В условиях гидрокарбонилирования C_2H_4 на RhY найдены два карбонильных комплекса родия — $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ и $\text{Rh}(\text{CO})_2$. ¹⁶⁷ При разложении первого комплекса несколько молекул CO превращается в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$. Второй комплекс становится активным после длительного выдерживания в смеси $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$. Вероятным промежуточным веществом в гидроформилировании этилена является $\text{HRh}(\text{CO})_x$.

Гидроформилирование пропилена на Rh/SiO_2 и Pd/SiO_2 , согласно данным ¹⁶⁸, протекает по схеме



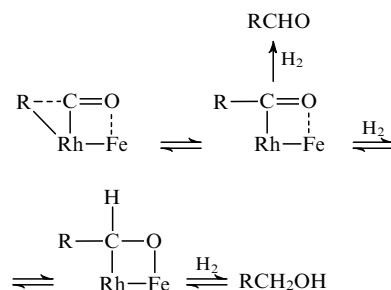
где Z — активный центр поверхности. Конкуренция стадий (5) и (7) определяет селективность реакции. На палладии лимитирующей является стадия (5), а на родии — стадия (6). Энергия активации гидроформилирования на Rh/SiO_2 составляет $57 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а на Pd/SiO_2 — $69 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, т.е. энергия активации стадии (6) меньше, чем стадии (5).

В условиях гидроформилирования пропилена и гексена-1 на Pd/SiO_2 и $\text{Pd}-\text{La}/\text{SiO}_2$ при 250°C и 10 атм на поверхности обнаружены мостиковые и линейные карбонилы



Монооксид углерода, адсорбированный на La и Pd , не участвует во внедрении по связи $\text{Pd}-\text{C}_3\text{H}_7$. ¹⁶⁹ Методом ТПД обнаружен спилlover водорода между Pd и SiO_2 . Глубина спилловера коррелирует с выходом продуктов реакции. ¹⁶⁹

Было изучено также гидроформилирование C_2H_4 и C_3H_6 на кластерах RhFe_2 , PtFe_2 и PdFe/SiO_2 . ¹⁷⁰ Обнаружены формы CO , координированные как с Rh , Pt или Pd , так и с Fe . Возможный механизм реакции имеет вид



Сводка данных о промежуточных соединениях, участвующих в реакциях карбонилирования и гидроформилирования, приведена в табл. 5.

Таким образом, в реакциях карбонилирования и гидроформилирования на основании ИК-спектроскопических данных установлены определенные последовательности превращений, справедливость которых подтверждена, в основном, их сопоставлением с аналогичными гомогенными реакциями. Некоторые стадии процесса могут протекать по ассоциативным механизмам с участием водорода. Указывается, что промежуточными соединениями в этих реакциях являются адсорбированный монооксид углерода, алкильная и ацильная группы. Спектрокинетические исследования не проводились.

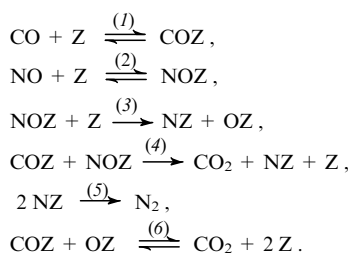
Таблица 5. Промежуточные соединения в реакциях карбонилирования и гидроформилирования

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Карбонилирование метанола на RhY	$\text{Rh}^+(\text{CO})_2$, CH_3O^- , $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{адс})$	C	161
Карбонилирование метанола на RhY	$[\text{I}_2\text{Rh}(\text{CO})_2]^-$, $[\text{I}_3\text{Rh}(\text{CO})_2\text{CH}_3]^-$, $[\text{I}_3\text{Rh}(\text{CO})(\text{COCH}_3)]^-$	C	162
Карбонилирование метанола на IrY	$[\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2]^-$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2]$	C	162
Гидроформилирование C_2H_4 на Rh/SiO_2	$\text{CO}(\text{адс})$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^-$	H	163–165, 167
Гидроформилирование C_2H_4 на RhY	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$	H	166
Гидроформилирование C_3H_6 и $1-\text{C}_6\text{H}_{12}$ на Pd/SiO_2	$\text{Pd}-\text{CO}$	C	168, 169
	$\begin{array}{c} \text{Pd} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{Pd} \end{array}$	C	169
Гидроформилирование C_2H_4 и C_3H_6 на $\text{Rh}-\text{Fe}/\text{SiO}_2$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{Rh}-\text{Fe} \end{array}$	H	170

IX. Восстановление NO_x с помощью CO

Взаимодействие NO_x с CO широко изучалось спектральными методами, что объясняется высокой интенсивностью полос поглощения групп C—O и N—O в ИК-спектрах. Эта реакция имеет большую практическую важность в связи с проблемой очистки выхлопных газов автомобилей от CO и NO_x . Реакция может протекать в двух направлениях: с образованием N_2 и CO_2 или N_2O и CO_2 . На металлах чаще преобладает первое направление, на оксидах — второе.

На платиновой фольге реакция $\text{NO} + \text{CO}$ была изучена методом ИК-спектроскопии на поглощение — отражение.¹⁷¹ Установлено, что ниже 150°C поверхность покрыта CO, энергия активации десорбции составляет $14.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Выше 150°C энергия активации определяется диссоциацией NO и равна $36 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Реакция протекает по диссоциативному механизму¹⁷¹



Скорость удаления CO (вычисленная по ИК-спектрам) определяется кинетикой стадии (4).

На Rh(100) реакция NO_x с CO была изучена методами ДМЭ, Оже-спектроскопии и ТПД.¹⁷² Был предложен диссоциативный механизм, аналогичный описанному в работе¹⁷¹. В работе¹⁷³ реакцию взаимодействия CO и NO изучали на поверхности Rh(331). Характер изменения полосы поглощения при 520 см^{-1} , приписываемой адсорбированному кислороду, доказывает, что атомы кислорода, образующиеся в результате диссоциации молекул NO, сразу же удаляются с поверхности, взаимодействуя с молекулой CO. Атом кислорода, образующийся в результате диссоциации на поверхности молекулы NO, менее активно взаимодействует с адсорбированной молекулой CO, нежели атомы кислорода из диссоциативно адсорбированного O_2 .

Кислород, появляющийся на поверхности при разложении NO_2 в условиях реакции NO_2 с CO, аналогичен по своим свойствам кислороду, получаемому при разложении O_2 . Действительно, на платине в условиях этой реакции при температурах ниже 430°C образуются NO и CO_2 .¹⁷⁴ Скорость образования CO_2 на порядок выше скорости взаимодействия CO с NO и практически равна скорости реакции CO с O_2 .

Объектом наибольшего числа исследований была реакция NO с CO на металлах платиновой группы, нанесенных на SiO_2 , Al_2O_3 и другие носители.^{175–194} Общим результатом этих работ является обнаружение на поверхности изоцианатных групп NCO. Например, при взаимодействии смеси $\text{CO} + \text{NO}$ с Pt, Rh и Ir, нанесенными на TiO_2 , MgO , Al_2O_3 и SiO_2 , в ИК-спектре наблюдались полосы с частотами от 2180 до 2318 см^{-1} , приписываемые колебаниям NCO на поверхности как металла, так и носителя.¹⁷⁵ Изоцианатные группы образуются в результате взаимодействия адсорбированных атомов азота и молекул CO



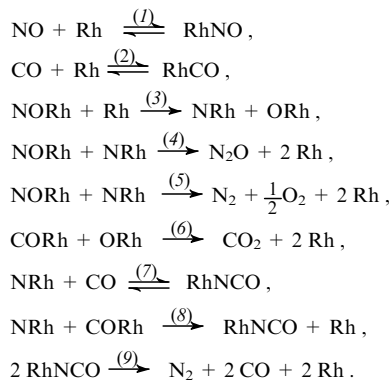
Следует отметить, что цианиды, адсорбированные на платине или палладии, поглощают в этом же спектральном интервале ($1980 - 2200 \text{ см}^{-1}$).^{181–183} Подробные спектральные исследования с применением изотопов азота, кислорода и углерода показали, что на поверхности платиновых метал-

лов могут существовать две разновидности комплексов: изоцианатные $\text{Rh} - \text{NCO}$ (2172 см^{-1}) и цианатные $\text{Rh} - \text{OCN}$ (2225 см^{-1}). Процесс миграции NCO с металла на носитель является очень быстрым. Движущей силой его служит образование более прочной связи с центрами Льюиса на носителе.

На бинарном катализаторе Pt—Rh/ SiO_2 обнаружено несколько форм адсорбированного CO, в том числе мостиковые (1875 см^{-1}). Группы NCO адсорбируются на Rh, в то время как на Pt они не наблюдались.¹⁷⁷

ИК-Спектрокинетическое *in situ* исследование реакции $\text{CO} + \text{NO}$ на Pt— WO_3/SiO_2 при 280°C показало, что наиболее медленной стадией является диссоциация NO. Группы CO на Pt быстро замещаются группами NO, и в дальнейшем именно полосы поглощения групп NO преобладают в ИК-спектрах *in situ*. Полосы, отвечающие CO-группам, наблюдались также на WO_x ; группы NCO, NO_3 или NO_2 возникали только в условиях эксперимента, причем они, по мнению авторов,¹⁷⁷ принадлежат не промежуточным, а побочным продуктам реакции, поскольку накапливаются в условиях торможения реакции монооксидом углерода. Активные центры располагаются на границе Pt и WO_3 .

Из платиновых металлов лучше всех изучен наиболее активный металл — родий.^{178–184} Согласно данным^{178, 179}, на Rh/ SiO_2 реакция NO_x с CO протекает по схеме



Полосы поглощения NCO на Rh (2170 см^{-1}) возникают во время катализа; они наиболее интенсивны при проведении реакции при 230°C . Однако не доказано, что появлением именно этих групп определяется скорость каталитической реакции. Покрытие Rh группами NCO мало по сравнению с покрытием группами NO (1685 см^{-1}) и атомами N (1610 см^{-1}). Высокая концентрация NCO наблюдается на SiO_2 (2300 и 1960 см^{-1}); CO-группы появляются на носителе в результате миграции с металла. В условиях реакции эти группы стабильны и, по-видимому, не участвуют в катализе. При подаче смеси $\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CO}$ на Rh/ SiO_2 наблюдаются также полосы, отвечающие группам NH и NH_2 .¹⁸⁰ Энергия активации восстановления NO в присутствии H_2 значительно понижается (с 34 до $23 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). На восстановленном катализаторе образуется промежуточное вещество — мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Она получается, возможно, в результате реакции



На окисленном катализаторе образуется HCNO.

При проведении реакции NO_x с CO на Rh/ Al_2O_3 комплексы $\text{Rh} - \text{NCO}$ не обнаружены, но найдены группы $\text{Rh}(\text{CO})(\text{NO})$, которые, по мнению авторов,¹⁸⁶ ответственны за восстановление NO. Образование дикарбониллов препятствует протеканию реакции. Однако в работе¹⁸¹ наблюдалось образование $\text{Rh}(\text{CO})_2$, тогда как группы $\text{Rh}(\text{CO})(\text{NO})$ не были обнаружены. Зарегистрированы также группы $\text{Rh} - \text{NO}^-$, $\text{Rh} - \text{NO}$, $\text{Rh} - \text{NO}^+$, $\text{Rh} - \text{CO}$, Rh_2CO , $\text{Rh} - \text{CN}$ и большое количество NCO-групп, адсорбированных главным

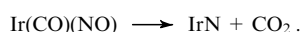
образом на Al_2O_3 . Полагают, что NO диссоциирует на восстановленном Rh и легко окисляет катализатор. Группы NCO , вероятно, образуются на границе Rh –носитель (но не на Rh^+).

Показано также,¹⁸² что стабильность NCO возрастает в присутствии O_2 , а потому изоцианат может быть промежуточным соединением в каталитической реакции $\text{NO} + \text{CO} + \text{O}_2$.

Реакция $\text{NO} + \text{CO} + \text{O}_2$ была изучена на Pt/SiO_2 .¹⁸⁶ При малых заполнениях поверхности группами CO реакция $\text{CO} + \text{O}_2$ протекает значительно эффективнее, чем реакция $\text{CO} + \text{NO}$. Предполагается ее диссоциативный механизм, причем лимитирующей стадией является диссоциация хемосорбированного NO .

На катализаторе Ru/ZnO обнаружены формы $\text{NO} - \text{Ru}^{2+}$ и $\text{NO}_2 - \text{ZnO}$.¹⁸⁸ Монооксид углерода, адсорбированный на Ru , реагирует с NO после диссоциации последнего, образуя NCO и CO_3 . В результате спилловера частицы NCO и CO_3 перемещаются с металла на носитель; там они остаются стабильными даже при температуре выше температуры катализа.¹⁸⁸

На Ir -катализаторах, нанесенных на SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 или MgO , в условиях катализа наблюдалось образование групп NCO и их миграция на носитель.¹⁸⁵ Диссоциация NO , по мнению авторов, протекает на восстановленных иридиевых центрах по схеме

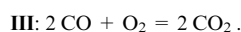
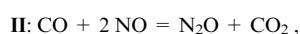
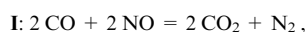
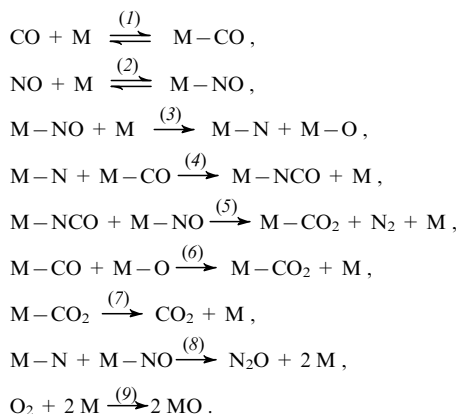


Параллельно с NCO возникают группы NNO , которые являются промежуточными соединениями при образовании N_2O .



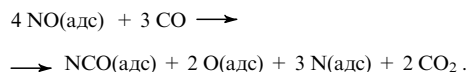
На окисленной поверхности Ir взаимодействия между NO и CO не наблюдалось.

Единственным систематическим спектроскопическим исследованием взаимодействия CO и NO на нанесенных металлах платиновой группы является, по-видимому, цикл работ^{189–194}. В этих работах одновременно измеряли скорость превращения поверхностных соединений ($\text{CO}(\text{адс})$, CO_2^- и NCO) и скорость образования продуктов реакции (N_2 , N_2O и CO_2). В результате удалось установить последовательность стадий взаимодействия CO с NO

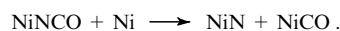


Оказалось, что эта последовательность одинакова для всех применявшихся в работах^{189–194} катализаторов.

Реакция $\text{NO} + \text{CO}$ была изучена на катализаторе Ni/SiO_2 методами ИК-спектроскопии и микровесовым.¹⁹⁵ Адсорбированный NO (главным образом в виде $\text{Ni}(\text{NO})_2$) реагирует с CO , давая $\text{NiNCO} + \text{CO}_2$. Стехиометрия реакции соответствует уравнению



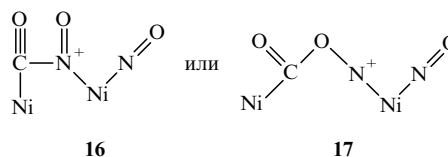
Слабо адсорбированный CO появляется также в результате взаимодействия



В отсутствие CO протекает процесс

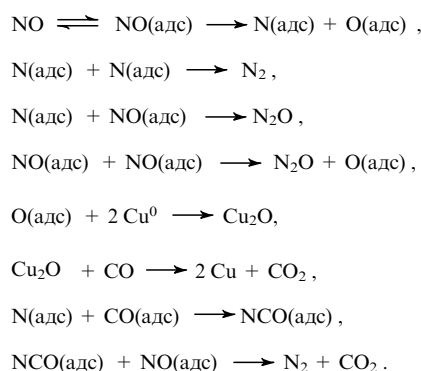


Через 10 мин после начала реакции устанавливается корреляция между разложением NO и образованием NCO . Авторы¹⁹⁵ считают, что возможно формирование ассоциативных промежуточных комплексов



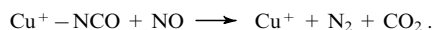
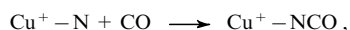
Образование NCO в реакции поверхностного нитрида NiN (после диссоциации NO) с CO не наблюдалось.

Ту же реакцию $\text{NO} + \text{CO}$ изучали на восстановленном медном катализаторе $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ методами ИКС и ТПД *in situ*.¹⁹⁶ Продукты CO_2 и N_2 образуются в одной элементарной стадии. Обнаружена адсорбция CO -групп на Cu^0 - и Cu^+ -центрах. Воздействие NO на восстановленную поверхность приводит к реокислению Cu и в дальнейшем к образованию NCO , вероятно, на носителе. Принят следующий механизм реакции:



Последняя стадия является лимитирующей. Авторы¹⁹⁶ считают также вероятным спилловер частиц N от меди к носителю и их взаимодействие с CO на носителе.

В ИК-спектрах, полученных в условиях реакции на катализаторе $\text{Cu}-\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, наблюдались полосы поглощения, отвечающие комплексам $\text{Cu}^{2+}-\text{NCO}$, Cu^+-NCO , Cu^+-NO , $\text{Cr}^{2+}-\text{NO}$, $\text{Cu}^{2+}-\text{CO}$, $\text{Cu}^{2+}-\text{NO}$, Cu^+-CO , а также полосы поглощения карбонатов, карбоксилатов, нитритов, нитратов.^{197, 198} Группа NCO образуется в результате реакции $\text{NO} + \text{CO}$, а также при последовательной подаче на катализатор сначала NO , а затем CO . Однако вряд ли весь NCO участвует в катализе. Возможны его образование и распад на меди

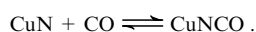
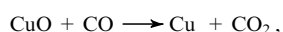
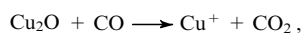
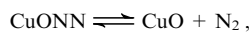
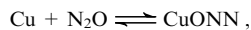
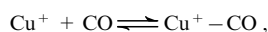
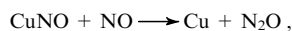
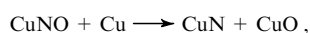
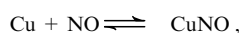


Группы NCO получают также в реакции $\text{CO} + \text{NO}$ на оксидных катализаторах, например на Cr_2O_3 ¹⁹⁹ и LaMO_3 , где $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$.²⁰⁰

Изучено взаимодействие CO и NO на CuO , нанесенном на Al_2O_3 .^{201, 202} При адсорбции CO на $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в спектрах наблюдаются полосы карбонатно-карбоксилатных комплексов ($1200\text{--}1650\text{ см}^{-1}$), адсорбированного CO_2 ($2350, 2370\text{ см}^{-1}$) и CO , связанного с восстановленными ионами меди, $\text{Cu}^+ - \text{CO}$ (2130 см^{-1}). Адсорбция NO приводит к нитратно-нитритным структурам ($1200\text{--}1660\text{ см}^{-1}$) и комплексам NO , связанным с ионами Cu^{2+} (1880 см^{-1}). Возможно также образование комплексов $\text{Cu}^+ - \text{NO}$ ($1740\text{--}1780\text{ см}^{-1}$). При адсорбции смеси $\text{CO} + \text{NO}$ в спектрах наблюдались полосы при 2130 ($\text{Cu}^+ - \text{CO}$), 1880 ($\text{Cu}^{2+} - \text{NO}$) и 1780 см^{-1} ($\text{Cu}^+ - \text{NO}$), а также полосы $2270, 2240, 2140\text{ см}^{-1}$, которые были приписаны колебаниям в изоцианатном комплексе. Роль последнего в реакции не обсуждалась. На основании спектральных данных была предложена схема взаимодействия CO с NO , в которой комплекс $\text{Cu}^+ - \text{NO}$ является промежуточным.

Одновременное измерение спектров диффузного отражения в ИК-области и скорости реакции на $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволило количественно доказать, что поверхностный карбонил $\text{Cu}^+ - \text{CO}$ является промежуточным комплексом при взаимодействии CO и NO .^{203, 204}

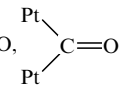
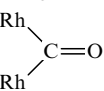
Работ, в которых проводилось бы одновременное измерение скорости превращения поверхностных соединений и скорости реакции на медных катализаторах, немного. В частности, такое исследование проведено на CuO/SiO_2 .^{205, 206} Сопоставление спектральных и кинетических данных позволило предложить схему, в которой промежуточным соединением в образовании азота является адсорбированная форма NO . В условиях реакции наблюдаются слабые полосы поглощения изоцианатного комплекса. Это свидетельствует о возможности диссоциативной адсорбции NO .



Предполагалось существование на поверхности центров разного типа: Cu , Cu^+ и Cu^{2+} . Диссоциация и образование изоцианатного комплекса происходит на восстановленных центрах.

Аналогичное исследование было проведено и на $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.²⁰⁷ Активность катализатора измеряли в безградиентном реакторе, проводя одновременно спектральные исследования. Обнаружена корреляция между скоростью образования CO_2 и интенсивностью полосы поглощения при 1735 см^{-1} , соответствующей колебаниям NO , адсорбированного в виде динитрозила.

Таблица 6. Промежуточные соединения в реакции $\text{NO} + \text{CO}$

Катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Pt-фольга	$\text{CO(адс)}, \text{NO(адс)}$	B	171
Rh(100)	$\text{CO(адс)}, \text{NO(адс)}$	B	172
Pt, Rh, Ir на $\text{TiO}_2, \text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	$\text{M}-\text{NCO}$, носитель $-\text{NCO}$	C	173
Pt-Rh/ SiO_2	$\text{Rh}-\text{NCO}$, 	C	177
Pt- WO_3/SiO_2	$\text{Pt}-\text{CO}$, $\text{Pt}-\text{NO}$, WO_x-CO , NCO	H	176
Rh/ SiO_2	$\text{Rh}-\text{NCO}$, SiO_2-OCN , $\text{Rh}-\text{NO}$, $\text{Rh}-\text{CO}$	C	178–180
Rh/ Al_2O_3	 $\text{Rh}-(\text{CO})_2$, $\text{Rh}-\text{NO}^+$, $\text{Rh}-\text{NO}$, $\text{Rh}-\text{NO}^-$, $\text{Rh}-\text{CO}$, $\text{Rh}-\text{CN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{OCN}$, 	H	186
Pt/ SiO_2	NO(адс)	H	186
Ru/ ZnO	$\text{Ru}^{2+}-\text{NO}$, $\text{ZnO}-\text{NO}$, $\text{Ru}-\text{CO}$, $\text{Ru}^{2+}-\text{CO}$, NCO , CO_3	H	188
Ir на $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$	 , $\text{Ir}-\text{NCO}$	C	185
Pt, Pd, Rh, Ru на Al_2O_3	$\text{M}-\text{NCO}$, $\text{M}-\text{CO}$, $\text{M}-\text{CO}_2^-$	B	190–194
Ni/ SiO_2	$\text{Ni}-(\text{NO})_2$, $\text{Ni}-\text{CO}$, $\text{Ni}-\text{NO}_2$	C	195
Cu/ Al_2O_3	$\text{Cu}^+ - \text{CO}$, $\text{Cu}^0 - \text{CO}$, NCO	H	196
Cu-Cr-O/ Al_2O_3	$\text{Cu}^{2+}-\text{NCO}$, Cu^+-NCO , Cu^+-NO , $\text{Cr}^{2+}-\text{NO}$, $\text{Cu}^{2+}-\text{CO}$, Cu^+-CO ,	H	197, 198
$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{LaMO}_3$	NCO	H	199, 200
CuO/ Al_2O_3	Cu^+-NO	H	202, 203
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	$\text{Cr}-(\text{NO})_2$	C	205
CuO/ Al_2O_3	Cu^+-CO	B	206, 207
Au-ZSM-5	$\text{Au}^+ - \text{CO}$, $\text{Au}^+ - \text{NO}$, $\text{Au}^+ - (\text{NO})_2$, $\text{Au}^+ - \text{NO}_2$	C	208

На катализаторе Au–ZSM-5 при 70°C было изучено взаимодействие NO и CO с образованием N₂O и CO₂.²⁰⁸ В условиях реакции наблюдались полосы Au⁺–CO, Au⁺–NO, Au⁺–(NO)₂ и Au⁺–NO₂.

Следует отметить, что работы, в которых измерение скорости реакции сопровождалось одновременным измерением скорости превращения поверхностных комплексов, выгодно отличались от остальных.

На MgO с помощью эмиссионной ИК-спектроскопии и метода отклика была изучена реакция N₂O + CO.²⁰⁹ Обнаружено образование промежуточного формиатного комплекса, который далее превращался по реакции



На катализаторах окисления-восстановления взаимодействие N₂O + CO осуществляется по-другому — путем чередования процессов окисления и восстановления.

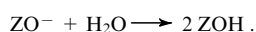
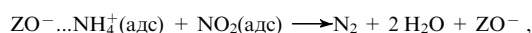
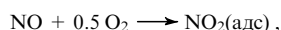
В табл. 6 указаны промежуточные соединения, наблюдавшиеся при изучении реакции CO + NO на разных катализаторах. Комплексы типа **16** или **17**, которые лишь предполагались, но реально не наблюдались, в таблице не приведены.

Завершая настоящий раздел, отметим, что в работах по исследованию ИК-спектральными методами *in situ* реакции CO + NO рассматривалось большое число поверхностных частиц, однако прямых кинетических подтверждений их участия в катализе немного. В разных работах предполагался как диссоциативный механизм (с распадом молекул CO и NO), так и ассоциативный механизм (через образование промежуточных частиц NCO, NNO, M(CO)(NO)). Чаще всего дискутировался вопрос об участии в катализе изоцианатной частицы NCO, которая может быть адсорбирована как на металле, так и на носителе. Наиболее распространено представление, согласно которому NCO, адсорбированный на носителе, не участвует в катализе, а адсорбированный на металле — участвует. Скорость его превращения на металле достаточно велика, и после реакции он, как правило, не обнаруживается. Существуют предположения и об образовании более сложных ассоциативных комплексов типа **16** и **17**.

X. Восстановление NO_x с помощью других восстановителей

Восстановление NO_x с помощью других восстановителей интенсивно изучается в последнее время в связи с проблемой очистки отходящих газов промышленности и транспорта, содержащих кислород, от примесей оксидов азота. Для очистки промышленных газов и газов электростанций в качестве восстановителя чаще всего используют аммиак, а в качестве катализатора — систему V₂O₅–TiO₂.

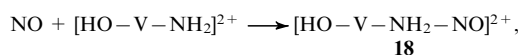
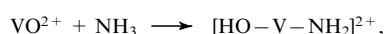
На чистом V₂O₅ механизм реакции восстановления NO_x был впервые изучен в работе²¹⁰. Анализ ИК-спектров, снятых при комнатной температуре, показал, что NO в отсутствие кислорода не адсорбируется на V₂O₅, но адсорбируется в его присутствии в виде NO₂(адс). При напуске аммиака появляется NH₄(адс). На основании этих данных был предложен следующий механизм реакции:



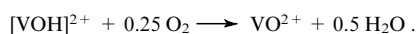
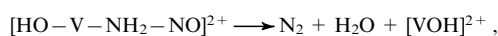
На TiO₂ с помощью ИКС были найдены следующие формы адсорбированного NO_x: NO на ионах Ti⁴⁺ (центры Льюиса), N₂O на Ti³⁺ (за счет восстановления NO), NO₃ на

Ti³⁺ (за счет окисления NO).²¹¹ При адсорбции NO₂ образуются нитраты, а при адсорбции NH₃ — координационно-связанный аммиак (на центрах Льюиса Ti⁴⁺), устойчивый до 300°C. Аммиак вытесняет NO с поверхности, но реакция между ними не происходит.

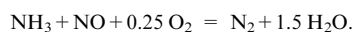
В другой работе тех же авторов²¹² реакция между NO_x и NH₃ была изучена на системе V₂O₅–TiO₂. При адсорбции NO поверхность быстро покрывается нитрозилами и медленно — NO₃ и NO₂. В результате адсорбции NH₃ на центрах V–OH образуется NH₄⁺ и координационно-связанный аммиак. При 250°C интенсивность полос координационно-связанного NH₃ в ИК-спектрах уменьшается, а полосы NH₄⁺ исчезают, но зато возникают полосы NH₂-группы. При нагревании поверхности, покрытой аммиаком, в атмосфере NO происходят реакции



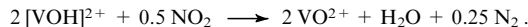
18



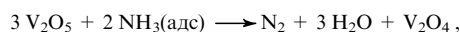
Суммарная реакция



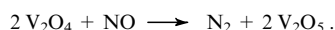
Таким образом, реакция NO_x с NH₃ протекает на V₂O₅ через разложение ассоциативного комплекса **18**. В стадии реокисления вместо O₂ могут принимать участие NO или NO₂.



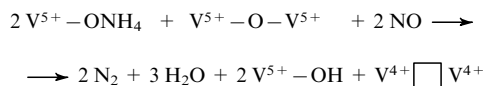
Из данных²¹³, полученных методами Фурье-ИК-спектроскопии и электропроводности, следует аналогичный вывод: NH₃ восстанавливает V⁵⁺ по реакции



а NO реокисляет V⁴⁺ до V⁵⁺,

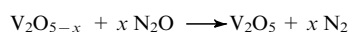
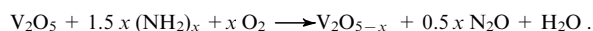
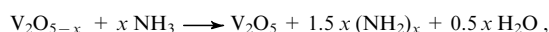


При 200°C наблюдалось образование промежуточного комплекса V⁵⁺–ONH₄



Изучение реакции с помощью Оже-спектров и ТПД показало,²¹⁴ что NH₃ адсорбируется на TiO₂ и V₂O₅, а NO — только на TiO₂.

Аммиак восстанавливает V₂O₅; в результате этой реакции образуется N₂O. В присутствии N₂O, NO и O₂ поверхность V₂O₅ реокисляется, при этом выделяется N₂. Молекулы NO и NH₃, адсорбированные на TiO₂, не реагируют между собой, но реагируют на V₂O₅–TiO₂. Реакция протекает, по-видимому, на межфазной границе Ti–V. Из возможных промежуточных соединений на V₂O₅ адсорбируются NH₂-группы.



Взаимодействие NO с NH₃ изучали также на металлических катализаторах. На Pt(111) при низких температурах в ИК-спектрах наблюдается полоса 1280 см⁻¹, приписываемая ассоциативному комплексу NH₃NO (см.²¹⁵). При нагревании до 350°C он вновь распадается на NH₃ + NO. Наблюдались также полосы поглощения адсорбированных NO и NH₃. Реакция NH₃ + NO начинается только при температуре выше 400°C, когда NH₃ диссоциирует на NH₂ и H.

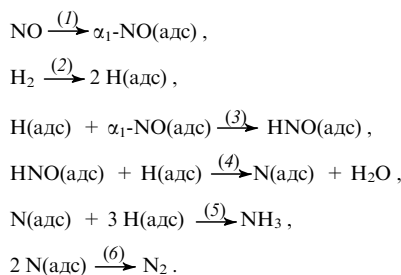
При проведении реакции NO + NH₃ на цеолите FeY в ИК-спектрах появлялись полосы, отвечающие NH₃(адс) и NH₄⁺.²¹⁶ Предполагается также участие в катализе частиц HNO и N₂O.

Ряд работ посвящен механизму восстановления NO водородом на металлах, в том числе на гранях монокристаллов Pd,²¹⁷ Rh²¹⁸ и Ru.²¹⁹

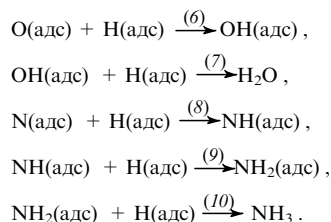
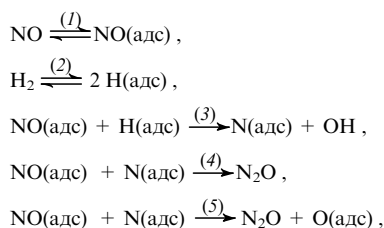
Анализ спектров EELS, полученных при проведении реакции NO + H₂ на Pt(111) в стационарных условиях (100–350°C, давление 10⁻⁹–10⁻⁸ мм рт. ст.) показал,²²⁰ что при избытке NO главным продуктом реакции является N₂, а при избытке H₂ — NH₃ (в температурном интервале 20–200°C) или N₂ (при более высоких температурах). В обеих реакциях участвует один и тот же предшественник. Обнаруженный комплекс NH₃NO (широкая полоса при 1280 см⁻¹) ингибирует реакцию; при нагревании он разлагается на NH₃ и NO. При низких температурах поверхность Pt покрыта линейными и мостиковыми NO-группами, однако в реакции NO участвует, по-видимому, в диссоциированной форме.

В тех же условиях (10⁻⁹–10⁻⁸ мм рт. ст.) реакция NO + H₂ на Pt(111) была изучена методами EELS и термосорбции.^{221, 222} При низкотемпературной адсорбции NO зафиксированы две формы линейного и две формы мостикового NO — на плоскости (111) и на дефектах (атомных ступеньках). α-Форма NO десорбируется при температуре около 100°C, а β-форма диссоциирует при нагревании до 200–250°C с образованием N₂. На поверхности обнаружены также группы HNO, N, NH, NH₂ и NH₃. Предполагают, что восстановление происходит по следующему механизму:

Реакцию NO + H₂ изучали также на нанесенных металли-



ческих катализаторах. Для реакции на Rh/SiO₂ предложен²²³ механизм, согласно которому на первой стадии происходит адсорбция NO и диссоциация H₂. Азот образуется не за счет рекомбинации адсорбированных атомов N, а за счет взаимодействия N(адс) с NO. На других центрах такое взаимодействие приводит к образованию N₂O.



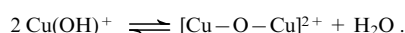
Методами ИК-спектроскопии и РФЭС в условиях реакции NO с H₂ при 100°C на катализаторе Rh–Sn/SiO₂ были найдены комплексы Rh–NO, Rh–N=O···Sn, а также Rh–O–Sn. При их взаимодействии с водородом образуются N₂, N₂O и H₂O.²²⁴

Изучение реакции NO с H₂ на Au/SiO₂ и Au/MgO с помощью фурье-ИК-спектроскопии *in situ*²²⁵ позволило обнаружить широкую полосу в области 2400–2700 см⁻¹, которая не была идентифицирована. Полагают, что реакция включает промежуточную диссоциацию NO и протекает с участием адсорбированного атомарного азота.

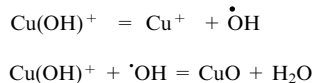
За исключением работы²²³, все перечисленные выше работы не являются спектрокинетическими, и поэтому предложенные в них механизмы носят гипотетический характер. По-видимому, в механизме реакции восстановления NO сочетаются диссоциативные и ассоциативные стадии: молекула NO вступает (как целое) во взаимодействие с NH₃ или H₂. Формирование комплекса NO·NH₃ облегчает образование связей N–N и диссоциацию молекулы NO.

Открытие в последние годы реакции селективного восстановления NO_x до азота, идущей с участием углеводородов, содержащихся в «бедных» смесях (т.е. в смесях с избытком кислорода),²²⁶ характерных для выхлопов дизельных двигателей, на цеолитном катализаторе Cu–ZSM-5 вызвало к жизни целую серию работ,^{227–231} посвященных механизму этой реакции и механизму разложения NO_x на цеолитах.

Состояние меди в цеолитах изучалось методами ЭПР (в том числе в условиях реакции^{227–229}), РФЭС, Оже-²³⁰ и ИК-спектроскопии.²³¹ Все авторы отмечают, что в цеолите имеется двухвалентная и одновалентная медь, но в условиях реакции преобладает Cu⁺. Согласно данным^{227, 231}, на Cu–ZSM-5 протекает реакция



Однако образование таких парных кластеров меди вызывает сомнение, так как ионы H⁺ в цеолите H–ZSM-5 расположены достаточно далеко друг от друга, чтобы вблизи этих центров мог удерживаться парный кластер. Предложен механизм автовосстановления Cu²⁺ с образованием свободно-радикальных центров²²⁹



По этой схеме вода окисляет центры Cu⁺. Известно,²³² что вода является каталитическим ядом в реакции NO с углеводородами в присутствии кислорода. Отсюда следует, что активными центрами в условиях катализа являются центры Cu⁺.

Разложение NO на Cu–ZSM-5 происходит при тех же температурах, что и его восстановление углеводородами. Поэтому в ряде работ^{227–229, 232–234} изучали процесс разложения NO спектральными методами. Практически во всех случаях отмечено образование динитрозильных комплексов Cu⁺(NO)₂. Предполагается следующая последовательность

ный метод *in situ* и кинетический метод отклика с анализом газовой фазы.^{242, 243} В ИК-спектрах в условиях катализа обнаружены полосы поглощения адсорбированных на поверхности частиц NO₂, NO₃, NCO и CH₃NO₂. По мнению авторов,²⁴² реакция протекает следующим образом



Катализатор Ga–ZSM-5 оказался весьма селективным в процессах взаимодействия NO с метаном и этаном.^{242–244} Его уникальные свойства объясняют тем, что метан диссоциативно адсорбируется на Ga–ZSM-5 в отличие от Cu–ZSM-5. Это доказывают, в частности, опыты по изотопному обмену между CH₄ и CD₄ на Ga–ZSM-5.

Восстановление NO_x углеводородами в присутствии O₂ изучалось и на других катализаторах. Так, в частности, реакция C₃H₆ + NO + O₂ протекает на Rh/Al₂O₃.²⁴⁷ Согласно полученным данным, в избытке O₂ образуются NO₂[–] и NO₃[–], которые затем взаимодействуют с C₃H₆, давая радикал [•]C₃H₅ и HNO_x. Слабо адсорбированный радикал [•]C₃H₅ быстро окисляется нитратами и нитритами до CO₂.

При изучении восстановления NO углеводородами на различных цеолитах, а также на модифицированном ZrO₂ и сложных оксидах, нанесенных на γ-Al₂O₃, были спектрально обнаружены частицы R–NO_x, NO_x, NCO, нитраты и нитриты.²⁴⁸

Отметим, что восстановление NO_x углеводородами стали изучать лишь 2–3 года назад. Несмотря на это уже появилось немало работ, в которых спектрально были найдены различные поверхностные формы, хотя спектроскопических работ известно немного. Наиболее достоверно установлено существование промежуточных адсорбированных форм NO, менее достоверно — комплексов с участием NO и углеводородов. Обнаруженная в ряде работ частица NCO может играть ключевую роль в восстановлении NO как с помощью CO, так и с помощью углеводородов, хотя детальные схемы еще предстоит разработать.

В табл. 7 приведена сводка данных о промежуточных соединениях, участвующих в реакциях восстановления NO аммиаком, водородом и углеводородами.

XI. Заключение

Рассмотренные в настоящем обзоре реакции изучены лучше, чем те, которые обсуждались в нашей первой статье.¹ Это объясняется тем, что коэффициенты экстинкции связей C–O, N–O, O–H и N–H значительно больше коэффициентов экстинкции связей C–H и C–C. Соответственно в реакциях с участием CO и NO (а иногда и водорода) чувствительность спектроскопических измерений выше, а измеряемые характеристические времена элементарных процессов ниже. Однако и в этом случае, как видно из приведенных выше таблиц, степень достоверности подавляющего большинства цитированных работ невелика. Наиболее доказательными нам представляются исследования по каталитическому восстановлению NO оксидом углерода, аммиаком и углеводородами. Эти реакции начали изучать позже других, но именно поэтому для обнаружения поверхностных соединений были применены более чувствительные современные методы.

Во многих случаях наблюдаемые поверхностные соединения (карбонаты, формиаты, NCO) стабилизируются не на активной фазе, а на носителе. Они могут быть тупиковыми, но могут и участвовать в каталитической реакции благодаря миграции (спилловеру) на активную поверхность или к границе раздела фаз.

Обобщающий анализ всех рассмотренных реакций будет дан нами в заключительной третьей статье.

Таблица 7. Промежуточные соединения в реакциях восстановления NO_x

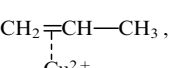
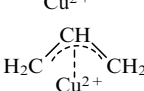
Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
Взаимодействие NO с NH ₃ на V ₂ O ₅	NO ₂ (адс), NH ₄ ⁺	H	210
Взаимодействие NO с NH ₃ на TiO ₂	NO–Ti ⁴⁺ , N ₂ O–Ti ³⁺ , NO ₃ [–] –Ti ³⁺ , NH ₃ –Ti ⁴⁺ ,	H	211
Взаимодействие NO с NH ₃ на V ₂ O ₅ –TiO ₂	V ⁵⁺ ONH ₄ , [HOVNH ₂] ²⁺ , V ⁵⁺ OH, NO, NO ₂ [–] , NO ₃ [–] , NH ₃ –Ti ⁴⁺	H	212, 213
	NH ₃ –V ⁵⁺ , NO–Ti ⁴⁺ , NH ₂ –V	H	214
Взаимодействие NO с NH ₃ на FeY	NH ₃ (адс), NH ₄ ⁺	C	216
Взаимодействие NO с NH ₃ на Pt(111)	NH ₃ (адс), NO(адс), NH ₃ NO, NH ₂	H	215
Реакция NO + H ₂ на Pt(111)	 Pt, NO, HNO, N(адс)	H	220–222
Реакция NO + H ₂ на Rh/SiO ₂	NO(адс), NH ₂ (адс)	C	223
Реакция NO + H ₂ на Au/SiO ₂ , Au/MgO	NO(адс), N(адс)	H	225
Разложение NO на Cu–ZSM-5	O(адс)	C	227
	Cu ⁺ NO, Cu(NO ₂), Cu(NO ₂) [–]	C	228
	(Cu–O–Cu) ²⁺ , CuOH ⁺	H	230, 231
	CuNO, Cu(NO) ₂	C	232
	Cu ⁺ NO ^{δ+} , Cu ⁺ NO ^{2–} , Cu ⁺ (NO) ₂ ^{δ–} , Cu ²⁺ NO ^{δ+}	C	233
	Cu ²⁺ –N=N, Cu ²⁺ –NO, Cu ⁺ –NO, Cu ⁺ (NO), Cu ²⁺ –O–N=O, Cu ²⁺ –NO ₂ , Cu ²⁺ –NO ₃	B	229
C ₃ H ₆ + NO + O ₂ на Cu–ZSM-5	Cu ⁺ NO, Cu ²⁺ (NO)(NO ₂)	C	236
	 CH ₂ =CH–CH ₃ , Cu ²⁺	C	240
	 CH, H ₂ C, CH ₂ , Cu ²⁺		
	NO ₂ (адс), H ₂ C=CH–NO ₂ , CCH ₃ NO ₂ , HCN, CH ₃ CN, –CN, –NCO		238
	Cu ²⁺ (NO) ₂ , Cu ⁺ O(адс)	H	235
	NCO, C _m H _n , C ₃ H _y , NO(адс)	C	239

Таблица 7 (окончание).

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень доказанности	Ссылки
$C_3H_8 + NO + O_2$ на Cu—ZSM-5	$NO_2(адс), C_xH_yO$	H	237
$i-C_4H_8 + NO + O_2$ на Cu—ZSM-5	$C_x, NO(адс)$	H	241
$C_3H_6 + NO + O_2$ на Ce—ZSM-5	$NO_2^-, NO_3^-, CH_3NO_2, NCO$	B	242, 243
$CH_4 + NO + O_2$ на Ga—ZSM-5	$CH_3(адс)$	H	244, 246
$C_3H_6 + NO + O_2$ на Rh— Al_2O_3	$C_3H_5(адс), HNO_x$	H	247
$C_3H_6 + NO + O_2$ на ZrO_2	$R-NO_x, NO_x, NCO, NO_2, NO_3^-$	C	248

Литература

- О.В.Крылов, В.А.Матышак. *Успехи химии*, **63**, 585 (1994)
- R.J.Kokes, A.L.Dent, C.C.Chang, L.T.Dixon. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4429 (1972)
- C.C.Chang, W.C.Conner, R.J.Kokes. *J. Phys. Chem.*, **77**, 1957 (1973)
- R.J.Kokes, A.L.Dent. *Adv. Catal.*, **22**, 1 (1972)
- A.L.Dent, R.J.Kokes. *J. Phys. Chem.*, **73**, 3772; 3781 (1969)
- A.L.Dent, R.J.Kokes. *J. Phys. Chem.*, **74**, 3653 (1970)
- S.Naito, H.Shimizu, E.Hagiwara. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1519; 1529 (1971)
- A.Ueno, T.Yamamoto, T.Onishi, K.Tamaru. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 3040 (1969)
- J.Kondo, K.Domen, K.Maruya, T.Onishi. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2095 (1992)
- N.R.M.Sassen, A.J. den Hartog, F.Jongierius. *Discuss. Faraday Soc.*, **87**, 311 (1989)
- A.Trunchke, H.Knozinger. *Catal. Lett.*, **17**, 295 (1993)
- S.D.Jackson, N.J.Kasey. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **49**, 231 (1993)
- J.Oudart, S.Pinol, J.Berthier. *J. Catal.*, **107**, 434 (1987)
- T.J.Campione, J.G.Ekerdt. *J. Catal.*, **102**, 64 (1988)
- K.G.Anderson, J.G.Ekerdt. *J. Catal.*, **116**, 556 (1989)
- W.P.Addigo, C.A.Estrada, D.W.Goodman, M.P.Rosynek, R.G.Windham. *J. Catal.*, **146**, 407 (1994)
- K.Tamaru. In *Plenary Lectures 7-th Int. Congr. on Catalysis (Tokyo)*, 1980. P.41
- S.Egawa, S.Naito, K.Tamaru. *Surf. Sci.*, **131**, 49 (1983)
- S.Egawa, T.Nishida, S.Naito, K.Tamaru. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, **1**, **80**, 1545 (1982)
- М.И.Темкин, В.Н.Пыжов. *Журн. физ. химии*, **13**, 851 (1939)
- А.Г.Чолич, В.И.Елохин, В.В.Городецкий, Г.С.Яблонский. В кн. *Тр. 5-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*. Наука, Москва, 1990. С.204
- Y.L.Zu, X.O.Xu. *Appl. Catal.*, **25**, 27 (1986)
- S.I.Fujita, M.Utsui, M.Takezawa. *J. Catal.*, **134**, 220 (1992)
- R.Nakkariainen, T.Salmi. *Appl. Catal.*, **A99**, 199 (1993)
- Г.И.Саломатин, В.И.Гельман, В.С.Соболевский, Е.З.Голосман, В.И.Якерсон. В кн. *Тр. 3-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*. Т.2. Новосибирск, 1982. С.222
- В.И.Гельман, В.С.Соболевский, А.А.Турчанинов, Г.И.Саломатин, Е.З.Голосман, В.И.Якерсон. В кн. *Тр. 4-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*. Т.2. Наука, Москва, 1986. С.303
- J.Verdonck, R.A.Schooheyd, P.A.Jacobs. In *Prepr. 7-th Congr. on Catalysis (Tokyo)*, 1980. B-16
- A.Ueno, T.Onishi, K.Tamaru. *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 756 (1970)
- A.Ueno, T.Onishi, K.Tamaru. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3585 (1971)
- T.Shido, Y.Iwasawa. *J. Catal.*, **140**, 575 (1993)
- T.Shido, Y.Iwasawa. *J. Catal.*, **141**, 71 (1993)
- А.Я.Розовский. *Кинетика и катализ*, **30**, 533 (1989)
- A.Kiennemann, H.Idriss, J.P.Hindermann. *Appl. Catal.*, **59**, 165 (1989)
- C.Chauvin, J.Saussey, J.C.Lavalley, H.Idriss, J.P.Hindermann, A.Kiennemann, P.Chauvette, P.Courty. *J. Catal.*, **121**, 56 (1990)
- A.Baiker, M.Kilo, M.Maciejewski, S.Menzi, A.Wokaun. In *Frontiers in Catalysis. (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.B. Elsevier, Amsterdam, 1993. P.1238
- D.Liu, Q.Zhu, J.Li. In *Proc. 9-th Int. Congr. on Catalysis (Calgary, 1988)*. V.2. Chem. Inst. Canada, Ottawa, 1988. P.577
- P.Chauvette, P.Courty, J.Barbier, T.Fortin, J.C.Lavalley, C.Chauvin, A.Kiennemann, H.Idriss, R.P.A.Sneeden, B.Denise. In *Proc. 9-th Int. Congr. on Catalysis (Calgary, 1988)*. V.2. Chem. Inst. Canada, Ottawa, 1988. P.585
- H.Arakawa, K.Sayama. In *Frontiers in Catalysis. (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.C. Elsevier, Amsterdam, 1993. P.2777
- S.G.Neophytides, A.J.Marchi, G.F.Froment. *Appl. Catal.*, **86**, 45 (1992)
- J.Amenomiya, T.Tagawa. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.2. Weinheim, Basel, 1984. P.557
- G.J.Millar, C.H.Rochester, S.Bailey, K.C.Waugh. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2085 (1992)
- Г.И.Саломатин, В.С.Соболевский, В.И.Якерсон. В кн. *Тр. 4-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*. Т.1. Наука, Москва, 1986. С.318
- J.P.Edwards, G.L.Schrader. *J. Catal.*, **94**, 175 (1985)
- Ж.К.Лавалле, Ж.Сосей, Т.Рэ. В кн. *Тр. 6-го Советско-французского семинара по катализу*. Москва, 1983. С.97
- H.Chen, C.Wang, C.Liao, J.Tsai, H.Zhang, K.Tsai. In *Proc. 9-th Int. Congr. on Catalysis (Calgary, 1988)*. V.2. Chem. Inst. Canada, Ottawa, 1988. P.537
- G.J.Millar, C.H.Rochester, S.Bailey, K.C.Waugh. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 1109 (1993)
- A.Kiennemann, J.P.Hindermann. In *Studies in Surface Sciences and Catalysis*. V.35. (Ed. S.Kalyaguine). Elsevier, Amsterdam, 1988. P.181
- H.Arakawa. *Shokubai (Catalyst)*, **35**, 96 (1993)
- G.C.Chinchen, K.Mansfield, M.S.Spencer. *Chem. Tech.*, **20**, 692 (1990)
- N.D.Lazo, D.K.Murray, M.L.Kieck, J.F.Haw. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8552 (1992)
- A.Bendada, G.Chinchen, N.Clayden. *Catal. Today*, **9**, 129 (1991)
- S.S.Fu, G.A.Somorjai. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4542 (1992)
- A.Riva, F.Trifiro, A.Vaccari, G.Busca, L.Mintchev, D.Sanfillippo, W.Manzatti. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **83**, 2133 (1987)
- M.Y.He, J.G.Ekerdt. *J. Catal.*, **87**, 381 (1984)
- N.B.Jackson, J.G.Ekerdt. *J. Catal.*, **101**, 90 (1986)
- T.Onishi, K.Maruya, K.Domen, H.Abe, J.Kondo. In *Proc. 9-th Int. Congr. on Catalysis (Calgary, 1988)*. V.2. Chem. Inst. Canada, Ottawa, 1988. P.507
- H.Hattori, G.W.Wang. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.3. Weinheim, Basel, 1984. P.219
- S.Naito, H.Yoshioka, H.Orita, K.Tamaru. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.2. Weinheim, Basel, 1984. P.207
- J.Rasco, J.Bontovics, F.Solymosi. *J. Catal.*, **146**, 22 (1994)
- M.Ichikawa, K.Shikakura. In *Prepr. 7-th Congr. on Catalysis (Tokyo)*, 1980. B-17
- F.Steinbach, H.J.Spengler, H.J.Bohlmann, J.Hynding. In *Prepr. 7-th Congr. on Catalysis (Tokyo)*, 1980. A5-1
- J.B.Benziger, R.J.Madix. *J. Catal.*, **65**, 31 (1980)
- H.C.Bonzel, H.J.Krebs. *Surf. Sci.*, **91**, 499 (1981)
- P.Dyer, J.H.Hardenberger. *Appl. Surf. Sci.*, **19**, 14 (1985)
- J.B.Benziger, R.J.Madix. *J. Catal.*, **65**, 49 (1980)
- M.Watanabe. *Appl. Catal.*, **38**, 1 (1988)
- H.Watanabe. *Appl. Surf. Sci.*, **28**, 147 (1988)
- J.Dong, H.Wang. *Catal. Lett.*, **14**, 65 (1992)

69. C.J.Wang, J.G.Ekerdt. *J. Catal.*, **80**, 172 (1983)
70. H.Ahlafi, D.Bianchi, C.O.Bennet. *Appl. Catal.*, **66**, 99 (1990)
71. I.M.Tan, C.O.Bennet. *J. Catal.*, **89**, 327 (1984)
72. О.С.Морозова, Т.М.Паршина, М.М.Сахаров. В кн. *Тр. 4-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. Т.1.* Наука, Москва, 1986. С.375
73. А.Я.Розовский. *Кинетика и катализ*, **21**, 97 (1980)
74. О.В.Крылов, О.С.Морозова, Т.И.Хоменко. *Кинетика и катализ*, **35**, 805 (1994)
75. E.Shustorovich, A.T.Bell. *Surf. Sci.*, **249**, 359 (1991)
76. R.D.Srivastava. *Heterogeneous catalysis science*. CRC Press, Boca Raton, FL. 1988
77. J.Waumbach, G.Illing, H.J.Freund. *Chem. Phys. Lett.*, **184**, 239 (1991)
78. H.He, J.Nakamura, K.Tanaka. *Catal. Lett.*, **16**, 407 (1992)
79. I.Udrea, M.Udrea, L.Frunza. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **21**, 261; 265 (1982)
80. B.Jiang, P.Chiang, W.Liu, H.Wang, S.Huang, S.Li. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.3. Weinheim, Basel, 1984. P.197
81. R.E.Hayes, W.J.Thomas, K.E.Hayes. *Appl. Catal.*, **6**, 53 (1983)
82. D.M.Stockwell, J.S.Chung, C.O.Bennett. *J. Catal.*, **112**, 135 (1988)
83. S.Hag, J.G.Love, D.A.King. *Surf. Sci.*, **275**, 170 (1992)
84. R.Zenobi, J.Xu, J.T.Yates. *Surf. Sci.*, **276**, 241 (1992)
85. Fan Chong-Zhang, Tang Xi-Bai. *Cuihua Xuebao*, **11**, 1 (1990)
86. B.Ma, Y.A.Lu, S.F.Liu, G.Li. *Cuihua Xuebao*, **14**, 225, (1993)
87. F.Steinbach, W.Fohl. In *Proc. 9-th Int. Congr. on Catalysis (Calgary, 1988)*. V.2. Chem. Inst. Canada, Ottawa, 1988. P.853
88. R.D.Keley, S.Semanchik. *J. Catal.*, **84**, 248 (1983)
89. O.J.Lahtinen, T.Anraku, G.A.Somorjai. *J. Catal.*, **142**, 206 (1993)
90. A.L.Cabrera, W.H.Garrido, H.G.Volkmann. *Catal. Lett.*, **25**, 115 (1994)
91. C.R.Friedriksen, E.A.Blekkann, D.Shanke, A.Holman. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, 308 (1993)
92. M.Loran, A.Gellman, G.A.Somorjai. *J. Catal.*, **94**, 69 (1985)
93. W.M.Sachtler. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.1. Weinheim, Basel, 1984. P.151
94. F.Z.Xiao, X.X.Guo, A.Fukuoka. *Cuihua Xuebao*, **13**, 269 (1992)
95. G.Blyholder, P.H.Emmett. *J. Phys. Chem.*, **64**, 470 (1960)
96. J.G.Chen, V.D.Weisel, Z.M.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8875 (1993)
97. A.T.Bell. In *Proc. 9-th Int. Congr. on Catalysis (Calgary, 1988)*. V.5. Chem. Inst. Canada, Ottawa, 1988. P.134
98. N.W.Cant, A.T.Bell. *J. Catal.*, **73**, 257 (1982)
99. T.M.Duncan, P.Winslow, A.T.Bell. *J. Catal.*, **93**, 1 (1985)
100. F.J.Berry, L.Lin, C.Wang, R.Tang, S.Zhang, D.Liang. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 2293 (1985)
101. X.Zhou, E.Gulari. *J. Catal.*, **113**, 341 (1987)
102. K.Fujimoto, M.Kamiyama, T.Kunugu. *J. Catal.*, **61**, 7 (1980)
103. D.King. *J. Catal.*, **61**, 77 (1980)
104. C.S.Kellner, A.T.Bell. *J. Catal.*, **71**, 296 (1981)
105. M.McLaughlin McClory, R.D.Gonzalez. *J. Catal.*, **89**, 392 (1984)
106. N.M.Gupta, V.S.Kamble, R.M.Iyer. *J. Catal.*, **137**, 473 (1992)
107. D.Shanke, G.K.Fredriksen, E.A.Blekhan, A.Holman. *Catal. Today*, **9**, 23 (1991)
108. C.H.Yohomizo, A.T.Bell. *J. Catal.*, **119**, 467 (1989)
109. C.Y.Yohomizo, C.Louis, A.T.Bell. *J. Catal.*, **120**, 15 (1989)
110. T.Fukushima, K.Fujimoto, H.Tominaga. *Appl. Catal.*, **14**, 95 (1985)
111. H.Yamazaki, Y.Kobori, S.Naito, T.Onishi, K.Tamaru. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2913 (1981)
112. N.W.McQuire, C.H.Rochester. *J. Catal.*, **141**, 355 (1993)
113. M.D.Weisel, J.L.Robbins, F.M.Hoffmann. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9441 (1993)
114. Y.Kobori, H.Yamazaki, S.Naito, T.Onishi, K.Tamaru. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 1473 (1982)
115. F.M.Hoffmann, J.L.Robbins. In *Proc. 9-th Int. Congr. on Catalysis (Calgary, 1988)*. V.3. Chem. Inst. Canada, Ottawa, 1988. P.1144
116. N.M.Gupta, V.S.Kambell, R.M.Iyer, K.R.Thampi, M.Grattzel. *Catal. Lett.*, **21**, 245 (1993)
117. F.S.Xiao, M.Ichikawa. *Cuihua Xuebao*, **14**, 349 (1993)
118. Y.Izumi, T.Chihara, H.Yamazaki, Y.Iwasawa. *J. Phys. Chem.*, **98**, 594 (1994)
119. Y.Izumi, T.Chihara, H.Yamazaki, Y.Iwasawa. *Shokubai (Catalyst)*, **35**, 70 (1993)
120. F.Solymosi, T.Bansagi, A.Erdohelyi. *J. Catal.*, **72**, 166 (1981)
121. P.Winslow, A.T.Bell. *J. Catal.*, **86**, 158 (1984)
122. H.Orita, S.Naito, K.Tamaru. *J. Catal.*, **90**, 183 (1984)
123. Y.-Q.Chen, Yu.Chen, Y.L.Zhang. *Cuihua Xuebao*, **12**, 419 (1991)
124. J.A.Chudek, M.W.McQuire, C.H.Rochester. *J. Catal.*, **135**, 358 (1992)
125. A.M.Efstathiou, T.Chafik, D.Bianchi, C.O.Bennett. In *Frontiers in Catalysis. (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.B. Elsevier, Amsterdam, 1993. P.1563
126. J.A.Anderson, M.W.McQuire, C.H.Rochester, T.Sweeny. *Catal. Today*, **9**, 23 (1991)
127. J.J.Benitez, R.Alvero, I.Carrisoza, J.D.Odriozola. *Catal. Today*, **9**, 53 (1991)
128. J.Thivolle-Cazat, M.Primet. *Appl. Catal.*, **24**, 163 (1986)
129. D.Demri, J.P.Hindermann, C.Diagne, A.Kiennemann. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 501 (1994)
130. E.Guglielminotti, E.Giamello, F.Pinna, G.Strukul, S.Martinengo, L.Zanderighi. *J. Catal.*, **146**, 422 (1994)
131. F.S.Xiao, A.Fukuoka, M.Ichikawa. *J. Catal.*, **138**, 206 (1992)
132. P.R.Watson, G.A.Somorjai. *J. Catal.*, **71**, 283 (1981)
133. M.Kawai, M.Udo, M.Ichikawa. *J. Phys. Chem.*, **89**, 1654 (1985)
134. G.Van der Lee, V.Ponec. *Catal. Revs.*, **29**, 1654 (1982)
135. M.A.Vannice, S.Y.Wang, S.H.Moon. *J. Catal.*, **71**, 152 (1981)
136. S.Y.Wang, S.H.Moon, M.A.Vannice. *J. Catal.*, **71**, 167 (1981)
137. A.Palazov, G.Kadinov, C.Bonev, D.Shopov. *J. Catal.*, **74**, 44 (1982)
138. J.P.Hindermann, A.Kiennemann, A.Chakar-Alami, R.Kieffer. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.2. Weinheim, Basel, 1984. P.163
139. Y.Kikuzono, S.Kagami, S.Naito, T.Onishi, K.Tamaru. *Faraday Discuss.*, 135 (1982)
140. Y.F.Shen, K.Huang. *Appl. Surf. Sci.*, **59**, 187 (1992)
141. L.Basini, A.Aragno. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 787 (1994)
142. M.A.Vannice, C.C.Twu, S.H.Moon. *J. Catal.*, **79**, 70 (1983)
143. R.L.Flesner, J.L.Falconer. *J. Catal.*, **139**, 421 (1993)
144. M.Y.He, J.G.Ekerdt. *J. Catal.*, **87**, 381 (1984)
145. K.I.Maruya, A.Takasawa, M.Alkawa, T.Haraoka, K.Domen, T.Onishi. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 911 (1994)
146. Y.Sakata, M.Yoshido, T.Fukuta, H.Yamaguchi, H.Imamura, S.Tsuchiya. In *Frontiers in Catalysis. (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.B. Elsevier, Amsterdam, 1993. P.1519
147. J.J.Benitez, R.Alvers, M.J.Capitan, I.Carrisoza, J.A.Odriozola. *Appl. Catal.*, **71**, 219 (1991)
148. F.Solymosi, A.Erdohelyi, M.Kocsis. *J. Catal.*, **65**, 428 (1980)
149. F.Solymosi, A.Erdohelyi, M.Lancz. *J. Catal.*, **95**, 567 (1985)
150. F.Solymosi, M.Paczor. *J. Catal.*, **104**, 312 (1987)
151. F.Solymosi, H.Knozinger. *J. Catal.*, **122**, 166 (1990)
152. F.Solymosi, L.Bugyi. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **83**, 2015 (1987)
153. E.Guglielminotti, E.Giamello, F.Pinna, G.Strukul, S.Martinengo, I.Zanderighi. In *Frontiers in Catalysis. (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.C. Elsevier, Amsterdam, 1993. P.2761
154. J.G.Highfield, M.Prairie, A.Renken. *Catal. Today*, **9**, 396 (1991)
155. M.R.Prairie, A.Renken, J.G.Highfield, K.R.Thampi, M.Gratzel. *J. Catal.*, **129**, 130 (1991)
156. N.M.Gupta, V.S.Kambell, V.B.Kartha, R.M.Jyer, K.R.Thampi, M.Gratzel. *J. Catal.*, **146**, 123 (1994)
157. D.J.Dwyer, G.A.Somorjai. *J. Catal.*, **52**, 291 (1978)
158. J.A.Dalmon, G.A.Martin. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **75**, 1011 (1979)
159. J.L.G.Fierro. In *Properties and applications of perovskite-type oxides*. (Ed. L.G.Tejuca). Marcel Dekker, New York; Basel, 1993. P.255
160. T.W.Dekleva, D.Forster. *Adv. Catal.*, **34**, 81 (1986)
161. T.Yamanis, K.C.Yang. *J. Catal.*, **69**, 49 (1981)
162. P.Gelin, Y.Ben Taarit, C.Naccache. In *Prepr. 7-th Int. Congr. on Catalysis (Tokyo)*, 1980. B-15
163. S.S.C.Chuang, S.I.Pien. *J. Catal.*, **135**, 618 (1992)
164. M.W.Balacos, S.S.C.Chuang, G.Srinivas. *J. Catal.*, **140**, 281 (1993)

165. S.S.C.Chuang, S.I.Pien. *J. Mol. Catal.*, **55**, 12 (1989)
166. G.Srinivas, S.S.C.Chuang. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3024 (1994)
167. M.Takahashi, A.Main, H.Suematsu, S.Shinohara, H.Matsuoka. *J. Catal.*, **117**, 348 (1989)
168. S.Natio, M.Tanimoto. *J. Catal.*, **130**, 106 (1991)
169. Yu.N.Nogin, N.V.Chesnokonov, V.I.Kovalchik. In *Frontiers in Catalysis (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.C. Elsevier, Amsterdam, 1993. P.2031
170. M.Ichikama, A.Fukuoka, T.Kimura. In *Proc. 9-th Int. Congr. on Catalysis (Calgary, 1988)*. V.2. Chem. Inst. Canada, Ottawa, 1988. P.569
171. E.W.Sharf, J.B.Benziger. *J. Catal.*, **136**, 346 (1992)
172. R.E.Hendershot, R.Hansen. *J. Catal.*, **98**, 150 (1986)
173. L.H.Dubois, P.K.Nashma, G.A.Somorjai. *J. Catal.*, **65**, 318 (1980)
174. D.T.Wikham, B.E.Koel. *J. Catal.*, **114**, 207 (1988)
175. J.Rasko, F.Solymosi. *J. Catal.*, **71**, 219 (1981)
176. J.M.D.Tascon, L.G.Tejuca, C.H.Rochester. *J. Catal.*, **95**, 558 (1985)
177. R.F.van Slooten, S.Niewenhuys. *J. Catal.*, **122**, 429 (1990)
178. W.C.Hecker, A.T.Bell. *J. Catal.*, **84**, 200 (1983)
179. W.C.Hecker, A.T.Bell. *J. Catal.*, **85**, 389 (1984)
180. W.C.Hecker, A.T.Bell. *J. Catal.*, **88**, 288 (1984)
181. R.Dictor. *J. Catal.*, **109**, 89 (1988)
182. J.Rasko, L.Volgyen, M.Lancz, F.Solymosi. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.3. Weinheim, Basel, 1984. P.671
183. K.Ashley, M.Lazada, M.G.Samant, H.Seki, M.R.Philpott. *Surf. Sci.*, **219**, L590 (1989)
184. D.K.Paul, M.L.McKee, S.D.Worley, N.W.Hoffman, D.H.Ash, J.Gautney. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4598 (1989)
185. F.Solymosi, J.Rasko. *J. Catal.*, **63**, 217 (1980)
186. G.M.Alikina, A.A.Davydov, I.S.Sazanov, V.V.Popovskii. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **27**, 279 (1985)
187. J.Regalbuto, D.J.Kaul, E.E.Wolf. In *Proc. 8-th Int. Congr. on Catalysis (West Berlin, 1984)*. V.3. Weinheim, Basel, 1984. P.253
188. E.Guglielminotti, F.Boccuzzi. *J. Catal.*, **141**, 486 (1993)
189. P.A.Газаров, В.А.Матышак, М.М.Слинько. В кн. *Кинетика и катализ (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1986. С.3
190. В.А.Матышак, М.М.Слинько, Р.А.Газаров, А.А.Кадушин. *Кинетика и катализ*, **27**, 167 (1986)
191. В.А.Матышак, Р.А.Газаров, В.И.Панчишный, А.А.Кадушин, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **29**, 1123 (1988)
192. В.А.Матышак, Р.А.Газаров, В.И.Панчишный, А.А.Кадушин. *Кинетика и катализ*, **29**, 1130 (1988)
193. В.А.Матышак, Р.А.Газаров, В.И.Панчишный, А.А.Кадушин. *Кинетика и катализ*, **29**, 1382 (1988)
194. В.А.Матышак, М.М.Слинько, Р.А.Газаров. *Кинетика и катализ*, **30**, 155 (1989)
195. В.А.Morrow, W.N.Sont, A.St.Onge. *J. Catal.*, **62**, 304 (1980)
196. R.Hierl, H.P.Urbach, H.Knozinger. In *Frontiers in Catalysis (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.C. Elsevier, Amsterdam, 1993. P.2697
197. В.А.Швец, М.О.Османов, А.А.Тарасов, В.Б.Казанский. В кн. *Тр. 6-й Всесоюз. конф. по окислительному катализу*. Баку, 1988. С.51
198. А.А.Тарасов, М.О.Осанов, В.А.Швец, В.Б.Казанский. *Кинетика и катализ*, **31**, 645 (1990)
199. F.Solymosi, J.Rasko. *J. Catal.*, **65**, 235 (1980)
200. J.M.Tascon, L.G.Tejuca, C.H.Rochester. *J. Catal.*, **95**, 558 (1985)
201. Ю.А.Лохов, З.Мусин, А.А.Давыдов. *Кинетика и катализ*, **20**, 256 (1979)
202. Ю.А.Лохов, З.Мусин, А.А.Давыдов. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*. Наука, Москва, 1978. С.305
203. М.А.Исмаилов, Р.Б.Ахвердиев, В.А.Матышак. *Кинетика и катализ*, **33**, 611 (1992)
204. М.А.Исмаилов, Р.Б.Ахвердиев, В.С.Гаджи-Касумов, Р.Г.Сармурзина, В.И.Панчишный, В.А.Матышак. *Кинетика и катализ*, **34**, 117 (1993)
205. J.W.London, A.T.Bell. *J. Catal.*, **31**, 32 (1973)
206. J.W.London, A.T.Bell. *J. Catal.*, **31**, 96 (1973)
207. S.S.Shiu, D.S.Shihahi, R.G.Squires. In *Proc. 6-th Int. Congr. on Catalysis (London)*, 1976. B-36
208. S.Qiu, R.Onishi, M.Ichikawa. *J. Phys. Chem.*, **98**, 2721 (1994)
209. B.Heri, N.Takezawa. *Catal. Lett.*, **12**, 383 (1992)
210. M.Takagi, T.Kawai, M.Soma, T.Onishi, K.Tamaru. *J. Catal.*, **50**, 446 (1977)
211. G.Ramis, G.Busca, V.Lorenzelli, P.Forzatti. *Appl. Catal.*, **64**, 243 (1990)
212. G.Ramis, G.Busca, F.Bregani, P.Forzatti. *Appl. Catal.*, **64**, 259 (1990)
213. R.B.Biorklund, C.H.H.Odenbrand, J.G.M.Brandin, L.A.H.Anderson, B.Liedberg. *J. Catal.*, **119**, 18 (1989)
214. J.A.Odriozola, H.Heinemann, G.A.Somorjai, J.F.Garcia de la Banda, P.Pereira. *J. Catal.*, **119**, 71 (1989)
215. J.L.Gland, B.A.Sexton. *J. Catal.*, **68**, 286 (1981)
216. M.D.Amiridis, F.Puglisi, J.A.Dumesik. *J. Catal.*, **142**, 571 (1993)
217. A.Obuchi, S.Naito, T.Onishi, K.Tamaru. *Surf. Sci.*, **122**, 235 (1981)
218. A.Obuchi, S.Naito, T.Onishi, K.Tamaru. *Surf. Sci.*, **130**, 29 (1983)
219. T.N.Shida, C.Egawa, S.Naito, K.Tamaru. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1**, **80**, 1567 (1984)
220. J.L.Gland, B.A.Sexton, E.B.Kollin. In *Prepr. 7-th Int. Congr. on Catalysis (Tokyo)*, 1980. A3
221. М.Ю.Смирнов, В.В.Городецкий. В кн. *Тр. 5-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций*. Наука, Москва, 1990. С.203
222. V.V.Gorodetskii, M.Yu.Smirnov. In *Frontiers in Catalysis (Proc. 10-th Int. Congr. on Catalysis, Budapest, 1992)*. V.B. Academiai Kiado, Budapest, 1993. P.1587
223. W.C.Hecker, A.T.Bell. *J. Catal.*, **92**, 247 (1985)
224. X.Tomishiga, K.Asakura, Y.Iwasawa. *Chem. Lett.*, **2**, 235 (1994)
225. J.Y.Lee, J.Shwank. *J. Catal.*, **102**, 207 (1986)
226. M.Iwamoto. In *Proc. Meeting of Catalytic Technology for Removal of NO (Tokyo)*, 1990. P.17
227. J.Valyon, W.K.Hall. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5211 (1993)
228. E.Giamello, D.Murphy, G.Magnacca, C.Morterra, Y.Shioya, T.Nomura, M.Anpo. *J. Catal.*, **136**, 542 (1992)
229. S.Larsen, A.W.Aylor, A.T.Bell, J.A.Reimer. In *Proc. US-Russia Workshop on Environmental Catalysis*. Wilmington, Delaware, 1994. P.21
230. E.S.Shapiro, W.Grunert, R.W.Joyner, G.N.Baeva. *Catal. Lett.*, **24**, 159 (1994)
231. J.Sarkani, J.L.d'Itri, W.M.H.Sachtler. *Catal. Lett.*, **16**, 242 (1992)
232. M.Shelef. *Catal. Lett.*, **15**, 305 (1992)
233. M.Iwamoto, H.Yahiro, K.Mizuno, W.X.Zhang, Y.Mine, H.Furukawa, S.Kagawa. *J. Phys. Chem.*, **96**, 9360 (1992)
234. J.Valyon, W.K.Hall. *J. Phys. Chem.*, **97**, 1204 (1993)
235. R.Burch, P.J.Millingham. *Appl. Catal.*, **B2**, 71 (1993)
236. G.P.Ansell, A.F.Diwall, S.E.Golunski. *Appl. Catal.*, **B2**, 81 (1993)
237. M.Sasaki, H.Hamada, V.Kintaichi, T.Ito. *Catal. Lett.*, **15**, 297 (1992)
238. N.W.Hayes, W.Grunert, G.J.Hutchings, R.W.Joyner, E.S.Shapiro. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 531 (1994)
239. H.Yahiro, Y.Yu-u, H.Takeda, N.Mizuno, M.Iwamoto. *Shokubai (Catalyst)*, **35**, 130 (1993)
240. N.Hayes, R.W.Joyner, E.S.Shapiro. *Appl. Catal.*, in press
241. J.O.Petunchi, G.Sill, W.K.Hall. *Appl. Catal.*, **B3**, 303 (1993)
242. H.Yasuda, T.Miyamoto, C.Yokoyama, M.Misono. *Shokubai (Catalyst)*, **35**, 386 (1993)
243. C.Yokoyama, H.Yasuda, M.Misono. *Shokubai (Catalyst)*, **35**, 122 (1993)
244. T.Tabata, M.Kokitsu. *Catal. Lett.*, **25**, 393 (1994)
245. K.Yogo, M.Ihara, I.Terasaki, E.Kikuchi. *Chem. Lett.*, 229 (1993)
246. K.Yogo, M.Ihara, I.Terasaki, H.Watanabe, E.Kikuchi. *Shokubai (Catalyst)*, **35**, 126 (1993)
247. S.Naito, M.Tanimoto. *Chem. Lett.*, 1935 (1993)
248. V.A.Sadykov, A.Ya.Rozovskii, V.V.Lunin, V.A.Matyshak. In *Proc. US-Russia Workshop on Environmental Catalysis*. Wilmington, Delaware, 1994. P.20

**INTERMEDIATES AND MECHANISMS OF HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS.
HYDROGEN AND CARBON AND NITROGEN MONOXIDES REACTIONS.**

O.V.Krylov, V.A.Matyshak

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938–2156

Structures of the surface intermediates in the heterogeneous catalytic reactions with the participation of H_2 , CO and NO are considered. The extents of the reliability of certain structures' role in catalysis are differentiated. The schemes of reaction mechanisms proposed basing on the information concerning the surface complexes, are present.

Bibliography — 248 references.

Received 4th April 1994