

Спилловер водорода в гетерогенном катализе

В.В.Розанов, О.В.Крылов

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

Рассмотрено явление спилловера водорода (межфазной диффузии адсорбированного водорода), методы его обнаружения и влияющие на него факторы. Показана распространенность спилловера и его роль в различных процессах адсорбции и катализа, особенно в реакциях с участием водорода на многофазных катализаторах. Проанализированы возможные механизмы спилловера.
Библиография — 189 ссылок.

Оглавление

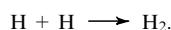
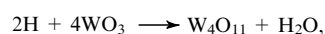
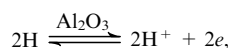
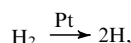
I. Введение	117
II. Методы обнаружения спилловера водорода	118
III. Влияние различных факторов на спилловер водорода	120
IV. Кинетика спилловера водорода	121
V. Механизм спилловера водорода	122
VI. Заключение	126

I. Введение

В гетерогенном катализе спилловером называют транспорт активных частиц, сорбированных или образованных на одной фазе, на другую фазу, которая в данных условиях не сорбирует или не образует эти частицы.^{1–7} Термин «спилловер» (от английского spill over — перетекать) был введен Бударом и сотр.¹ Фаза, генерирующая активные частицы, носит название инициатора (или активатора), а фаза, предоставляющая места для адсорбции активных частиц, — акцептора. Если эти фазы находятся в непосредственном контакте, то спилловер считается первичным, если же они разделены дополнительным инертным носителем — вторичным.

Первые непосредственные доказательства спилловера были получены, по-видимому, в работе Хубиара.² Известно, что WO₃ восстанавливается водородом при температурах выше 200°C с образованием оксида W₄O₁₁ синего цвета. Если же чистый H₂ пропускать над механической смесью 0.5% Pt/Al₂O₃ + WO₃, то изменение цвета происходит уже при комнатной температуре. На механической смеси

Al₂O₃ + WO₃ такого эффекта не наблюдается. Это объясняют тем, что водород диссоциирует на Pt и мигрирует через Al₂O₃ на WO₃ в виде атомов или ионов H⁺.



Измерение количества адсорбированного водорода показало, что смесь Pt/SiO₂ + WO₃ поглощает в несколько раз больше H₂, чем Pt/SiO₂ без WO₃.³ Синее окрашивание оксида вольфрама обусловлено образованием так называемой вольфрамовой бронзы под действием водорода, перешедшего с Pt на WO₃ через SiO₂ (или Al₂O₃).

В гетерогенном катализе нередко наблюдается так называемая структурная чувствительность, т.е. зависимость удельной каталитической активности (в расчете на единицу поверхности или на один активный центр) от размера частиц.⁷ Это приводит к различиям в удельной активности нанесенных и массивных катализаторов. Одной из причин такого различия может быть вовлечение в реакцию изначально неактивной поверхности носителя в результате переноса на нее путем спилловера активных адсорбированных частиц.

Явление спилловера широко распространено в катализе нанесенными металлами и смешанными оксидами. В спилловере могут участвовать атомы не только водорода, но и кислорода, а также частицы N, CO, NCO и некоторые другие. Подавляющая часть опубликованных к настоящему времени статей на эту тему посвящена спилловеру водорода. Начиная с 1983 г., регулярно проводятся международные конференции по спилловеру. Настоящий обзор посвящен работам по спилловеру водорода, выполненным в основном за последние 10–15 лет.

В.В.Розанов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории комплексных гетерогенных катализаторов ИХФ РАН. Телефон (095)939–7449.

Область научных интересов: механизм гетерогенных каталитических реакций, спилловер адсорбированных частиц, методы обнаружения промежуточных соединений.

О.В.Крылов. Доктор химических наук, главный научный сотрудник той же лаборатории. Телефон (095)939–7168.

Область научных интересов: гетерогенный катализ, методы исследования каталитических реакций *in situ*, неравновесные процессы в катализе.

Дата поступления 14 октября 1996 г.

II. Методы обнаружения спилловера водорода

1. Хемосорбция водорода

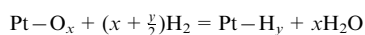
Для обнаружения явления спилловера может быть использован наиболее распространенный метод определения поверхности металла в нанесенных катализаторах по хемосорбции водорода.³ Хемосорбцию H_2 обычно осуществляют при 200–300°C. Анализ обширного экспериментального материала показал, что число атомов металла на поверхности (N_M) обычно соответствует числу адсорбированных на этой поверхности атомов водорода (N_H). В обзоре⁵ имеются таблицы для разных нанесенных металлов (Pt, Pd, Rh, Re, Ru, Ni), из которых видно, что отношение N_H/N_M изменяется в интервале 0.5–2.0. При уменьшении размера частиц металла это отношение в большинстве случаев становится меньше 1, хотя встречаются и противоположные эффекты. Отклонения от единицы обусловлены: 1) растворением водорода в объеме металла, 2) изменением кристаллической сингонии малых частиц, 3) наличием в малых частицах относительно большого числа низкокоординированных атомов, 4) изменением степени окисления металла, 5) явлением спилловера.

Чтобы выяснить причины отклонения отношения N_H/N_M от единицы, данные по адсорбции водорода сопоставляют с результатами, полученными другими методами: по адсорбции CO, по уширению рентгеновских дифрактограмм, методом электронной микроскопии и др. Если все методы, кроме адсорбции H_2 , дают совпадающие результаты, то возможной причиной отклонения может быть перетекание водорода на носитель. Так, значения $N_H/N_M = 5-10$ на катализаторах Pt/ Al_2O_3 и Pd/ Al_2O_3 ⁸ и 75 на катализаторе Pt/C,⁹ найденные методом адсорбции H_2 , объясняли именно спилловением водорода.

Дополнительная хемосорбция водорода на Pt, нанесенной на активированный уголь, при увеличении времени экспозиции катализатора в атмосфере H_2 также связана со спилловением водорода с Pt на уголь.¹⁰

Спилlover может способствовать росту скорости адсорбции водорода. Такое явление было обнаружено, например, при адсорбции H_2 на смеси Co/C с активным углем.¹¹ В то же время количество адсорбированного водорода определяется емкостью акцептора и не зависит от концентрации Co или другого инициатора (Ni, Cu, Fe).

Обнаружению спилловера адсорбционным методом благоприятствуют большое давление H_2 и высокая температура.⁵ Разновидностями адсорбционного метода являются методы измерения не количества, а скорости адсорбции водорода на носителе, и кислородно-водородное титрование:⁵



(вода остается сорбированной на носителе). При наличии спилловера водорода количество адсорбированных атомов кислорода N_O остается постоянным, а N_H/N_O превышает 2.

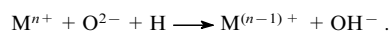
Поверхностный водород можно также титровать олефинами, в результате чего образуются парафины. Показано, что при 100°C гидрирование пентена-1 в пентан адсорбированным на Pt/ SiO_2 водородом в начальный период протекает очень быстро, а затем скорость реакции падает.¹² Предполагается, что на первой стадии гидрирование осуществляется за счет водорода, адсорбированного на Pt, а на второй стадии — за счет спилловерного водорода, адсорбированного на SiO_2 .

Гравиметрическое исследование адсорбции водорода и дейтерия на цеолите HNaY и на Pt/HNaY при комнатной температуре показало, что в последнем случае происходит спилlover водорода с платины на цеолит.¹³ Количество водорода, адсорбированного на платиносодержащем цеолите, более чем на порядок превышает количество H_2 ,

способного адсорбироваться на нанесенной Pt. Как и ожидалось, прирост массы образца при адсорбции дейтерия был ровно вдвое большим, чем при адсорбции протия.

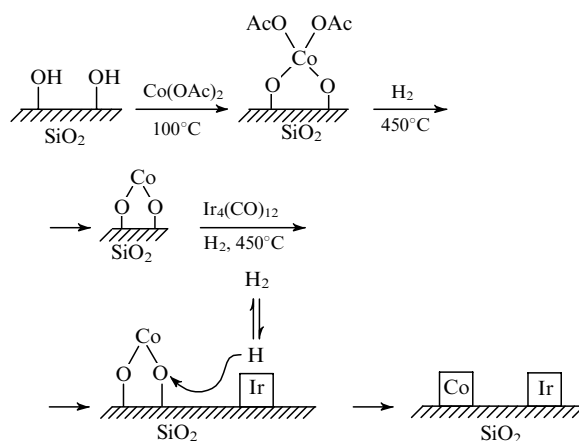
2. Восстановление оксидов

В механической смеси нанесенного или нанесенного металла с восстанавливающимся оксидом (WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , Co_3O_4 , CuO) степень и скорость восстановления могут возрастать благодаря спилловению водорода:⁴⁻⁶



В результате спилловера температура восстановления понижается в некоторых случаях на 200–400°C. Исследования проводили методами гравиметрии, дифференциального термического анализа, температурно-программированного восстановления, микрокалориметрии и др. Металлы (Pt, Pd, Ni и т.д.) являются, таким образом, катализаторами восстановления оксидов. Степень восстановления можно определить по количеству прореагировавшего водорода, а также по изменению некоторых параметров, характеризующих твердое тело. При восстановлении, например, V_2O_5 в V_2O_4 можно измерить интенсивность сигнала ЭПР V^{4+} или площадь полос в спектрах РФА фазы V_2O_4 .

В присутствии карбониллов Ru или Ir восстановление катализатора Co/ SiO_2 ,



полученного из ацетата кобальта, ускоряется за счет спилловера водорода.¹⁴ В результате получается высокодисперсный катализатор, ускоряющий гидрирование CO в оксигенаты.

Источником спилловерного водорода для восстановления MoO_3 может служить также карбид WC, похожий по свойствам на металлы VIII группы.¹⁵

Восстановлению за счет спилловера могут подвергаться и сульфиды. При добавлении Ni или Co к WS_2 образуется $H_{0.05}WS_2$.¹⁶

В работе³ была изучена адсорбция водорода на катализаторе Pt/ WO_3 . Оказалось, что WO_3 восстанавливается благодаря адсорбции и активации водорода на Pt и последующей диффузии его на WO_3 . В то же время на чистом WO_3 адсорбция водорода не наблюдается.

На платине, нанесенной на цеолит CeY, в присутствии адсорбированного перилена происходило восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} , причем перилен служил мостиком для транспорта активного водорода от Pt к цеолиту.¹⁷

Спилlover водорода наблюдался также в системах Pt/ ZrO_2 , Pt/ SiO_2 и Pt/ RuO_2 . В некоторых случаях спилловению способствует присутствие воды, молекулы которой также могут служить мостиками для водорода.

В условиях прогрева MnO_2 , нанесенного на пленку SnO_2 , в атмосфере H_2 при 500°C восстановление не идет. По данным ЭПР,¹⁸ добавление Pd приводит к появлению Mn^{2+} вследствие спилловера водорода и восстановления MnO_2 . Однако количественно оценить эффект спилловера водорода в при-

веденных примерах нелегко не только из-за технических трудностей, но и в силу особенностей топочимического процесса. Спилловер водорода может оказаться необходимым условием восстановления лишь на стадии зародышеобразования, а в процессе роста фазы реакция будет продолжаться за счет водорода, непосредственно взаимодействующего с оксидом. Степень восстановления зависит также от протяженности границы контакта между катализатором-металлом и восстанавливающимся оксидом. Поэтому восстановление оксидов может рассматриваться как подтверждение факта спилловера, но оно не позволяет сделать количественных оценок.

Кажущаяся энергия активации (E_a) восстановления оксидов в условиях спилловера не отличается от E_a при некаталитическом восстановлении. Присутствие металла, по-видимому, способствует увеличению количества реакционноспособного водорода или росту скорости зародышеобразования (предэкспоненциального множителя).⁶

Одним из продуктов восстановления оксидов является вода. По разным данным она либо ускоряет, либо замедляет как спилловер водорода, так и сам процесс восстановления. Это также осложняет использование процесса восстановления оксидов для обнаружения спилловера.

3. Влияние спилловера на катализ

Многофазные катализаторы часто обладают повышенной активностью и селективностью. Это может объясняться тем, что одна из стадий сложного процесса протекает на одной фазе, другая — на другой, а между фазами осуществляется спилловер (иногда с участием третьей фазы).¹⁹ В случае гидрирования нанесенный металл может адсорбировать и активировать водород, носитель — адсорбировать гидрируемое вещество, а сама реакция — протекать на поверхности носителя в результате спилловера водорода.

Например, было найдено,²⁰ что удельная скорость гидрирования бензола в расчете на единицу массы Pd возрастает в 3 раза, если катализатор Pd/Al₂O₃ разбавить чистым Al₂O₃. Диффузия водорода осуществляется на расстояние до 0.5 мм. При —52°C степень заполнения поверхности Al₂O₃ водородом может достигнуть $3 \cdot 10^{-2}$.

При оценке подобных эффектов следует иметь в виду, что они могут объясняться «перехватом» разбавителем кокса, отравляющего катализатор.⁵ Это также своего рода спилловер, но не водорода, а органического вещества. Было показано,²¹ что добавка Pt к системе Ni—Mo/SiO₂—Al₂O₃ обеспечивает значительное снижение температуры удаления кокса после гидрокрекинга тяжелых масел. При добавлении Pt к H—Ga-силикату наблюдалось увеличение скорости ароматизации пропана и резкое уменьшение коксообразования.²² Аналогичное явление отмечено в реакциях алкилирования 1,2,4-триметилбензола и его диспропорционирования в дурол при добавлении Pt к монтмориллониту. Методом ИК-спектроскопии было показано, что при этом кислотные центры Льюиса превращаются в кислотные центры Бренстеда.^{23–25}

Увеличение скорости гидрирования этилена на катализаторе Pt/SiO₂, разбавленном SiO₂ или Al₂O₃, также приписывали спилловеру водорода.²⁶ Использование в качестве разбавителя Al₂O₃ давало больший прирост скорости гидрирования, чем разбавление SiO₂.

По мере разбавления катализатора Pt/C чистым углеродом до соотношения 1 : 50 его активность в реакции гидрирования бензола сначала возрастала, а затем становилась постоянной.²⁷

Катализатор Pt/Al₂O₃, разбавленный Al₂O₃ в соотношениях от 1 : 3 до 1 : 100, испытывали в реакции гидрирования бензола.²⁸ Оказалось, что удельная активность катализатора на 1 г Pt увеличивается по мере увеличения разбавления до 1 : 50. Энергия активации реакции, равная 38.5 кДж·моль^{–1},

не изменялась при разбавлении. Авторы работы²⁸ считали, что лимитирующей стадией является не спилловер, а взаимодействие бензола с атомарным водородом. Скорость гидрирования бензола на катализаторе Pt/Al₂O₃, разбавленном Al₂O₃, была равна сумме скоростей реакций на Pt/Al₂O₃ и на Al₂O₃, но на чистом Al₂O₃ в отсутствие платины реакция не идет.

Изомеризация *n*-пентана в изопентан на каталитических системах Pt/SiO₂ или H-ZSM-5 протекает с низкой скоростью, однако при их смешении получается активный и селективный катализатор изомеризации в присутствии водорода.²⁹ В отсутствие H₂ преобладает олигомеризация. Полагают, что для осуществления гидроизомеризации необходим спилловер водорода.

В реакции гидрирования изобутилена в изобутан смешанный катализатор Pt/KA + NaY проявлял значительно более высокую активность, чем Pt/KA и NaY по отдельности.³⁰ И в этом случае спилловер водорода ускоряет катализ.

Значительное увеличение каталитической активности в процессе гидродесульфуризации тиофена было отмечено при смешении MoS₂ (или WS₂) с PtS/γ-Al₂O₃, PdS/γ-Al₂O₃ или Rh₂S₃/γ-Al₂O₃.³¹ Предполагают, что благородные металлы активируют водород, который затем по механизму спилловера поступает на MoS₂ или WS₂, где и участвует в гидрировании. Такое же действие оказывает добавление Ru к катализаторам Co—Mo/Al₂O₃³² или MoO₃/Al₂O₃.³³

Скорость гидрокрекинга дифенилметана при добавлении сульфидированного Co—Mo/SiO₂ к алломосиликату также увеличивается благодаря спилловеру водорода.³⁴

Механизм крекинга *n*-гексана на бифункциональном катализаторе Pt/H-эрионит включает спилловер водорода.^{35,36} Диссоциированный на платине водород мигрирует на носитель, где устанавливается динамическое равновесие между атомарной и протонированной формами водорода.

Подходящей «фазой» для осуществления спилловера могут быть также органические отложения на поверхности металла. Методом дифракции медленных электронов было показано, что гидрирование C₂H₄ на монокристаллах Pt и Rh происходит поверх этилидинового слоя, который остается упорядоченным в условиях реакции.³⁷

Водород, участвующий в спилловере, может также взаимодействовать с органическими отложениями и обеспечивать удаление кокса.³⁸ Изомеризация парафинов и алкилароматических соединений протекает на кислотных катализаторах, и стехиометрия реакции не требует участия в ней водорода. Однако введение в систему малых количеств Pt и H₂ ускоряет процесс благодаря гидрированию отравляющего катализатор кокса.

В механической смеси закоксованного Al₂O₃ с Pt—Re/Al₂O₃ гидрирование кокса по механизму спилловера начинается при концентрации Re 50%.³⁹

4. Изотопные методы

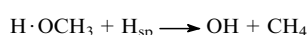
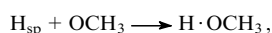
Одним из наиболее распространенных методов обнаружения спилловера водорода является изотопный обмен D₂ с OH-группами носителя. Впервые увеличение скорости изотопного обмена OH- и OD-групп на Pt/Al₂O₃ по сравнению со скоростью этого процесса на Al₂O₃ было обнаружено в работе⁴⁰. В работе⁴¹ спилловер водорода на Pt/SiO₂ был изучен с помощью D₂ методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием. Платину помещали в центр спрессованных таблеток Pt/Al₂O₃/SiO₂ и Pt/SiO₂, чтобы измерить градиент концентрации при спилловере. Были проведены и эксперименты, в которых инициатор спилловера (Pt/SiO₂) изолировали от Al₂O₃.^{42,43}

Методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием был изучен изотопный обмен между дейтерием и OH-группами цеолита Y.⁴⁴ Для этого использовали двухкомпонент-

ный образец Pt/NaY–HNaY. Изотопный H–D-обмен на поверхности цеолита HNaY наблюдался лишь в случае прямого контакта последнего с платиносодержащей частью образца Pt/NaY. При комнатной температуре процесс лимитировался диффузией дейтерия и собственно H–D-обменом.

Для изучения спилловера использовали также тритий.⁴⁵ Исследование взаимодействия $^{14}\text{C}_2\text{H}_4$ и $^{14}\text{C}_3\text{H}_6$ с T_2 на Pt/SiO₂ и Pt/Al₂O₃ показало, что OH-группы носителя в условиях гидрирования обмениваются с тритием, причем степень участия в этом процессе Al₂O₃ больше степени участия в нем SiO₂.

Для изучения обмена OH- и OD-групп катализатора Rh/Al₂O₃ в потоке D₂ применяли трансмиссионную ИК-спектроскопию.⁴⁶ Обмен метоксилированных OH-групп с водородом на SiO₂ наблюдался при смешении SiO₂ с Pt/SiO₂.^{47,48} Было отмечено образование метана за счет взаимодействия метоксильных групп с водородом (деметоксирования) по механизму, включающему спилловер:



(H_{sp} — спилловерный водород).

5. Метод перехватчика (scavenger)

Добавляя в систему вещества, количественно взаимодействующие с водородом, и используя для индикации такие чувствительные методы как, например, ЭПР, можно значительно понизить порог обнаружения эффекта спилловера. Это подтверждается результатами исследования системы цеолит CeY + Pt-чернь,⁴⁹ где в присутствии водорода происходило восстановление Ce⁴⁺ до Ce³⁺. Адсорбция перилена или антрацена приводила к появлению радикалов, хорошо детектируемых методом ЭПР. При протекании спилловера радикалы подвергаются гидрированию и сигнал ЭПР исчезает.

Путем нанесения на Pd/Al₂O₃ *N*-трет-бутил- α -фенилнитрона или 2,4,6-три-трет-бутилнитробензола, которые служили «ловушками» для атомов H, были обнаружены слабосвязанные атомы H, участвующие в гидрировании бензола.⁵⁰

6. Термодесорбционные методы

Методы температурно-программированной десорбции (ТПД) и температурно-программированной реакции (ТПР) также могут быть использованы для обнаружения спилловера адсорбированных частиц.⁵¹ Нестационарный температурный режим, применяемый в этих методах, позволяет разделить во времени процессы, протекающие на поверхности с различными скоростями, в том числе процессы десорбции исходных веществ, адсорбированных в той или иной форме, и их превращения в другие продукты по различным маршрутам. На нанесенных катализаторах, в отличие от ненанесенных, может происходить спилловер адсорбированных частиц. Это проявляется либо в простом увеличении площадей ТПД-пиков предварительно адсорбированных веществ, либо в появлении новых, дополнительных пиков.

Методы ТПД–ТПР дают непосредственную информацию о количестве вещества, продиффундировавшего на другие фазы, и позволяют рассчитать коэффициенты поверхностной диффузии и энергию активации этого процесса.

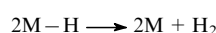
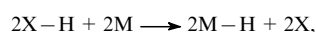
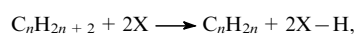
Применение стабильных изотопов существенно расширяет возможности методов ТПД и ТПР в изучении механизма спилловера адсорбированных частиц. Эти методы были использованы для изучения спилловера водорода на широком круге нанесенных катализаторов: платине,^{52–57} палладии,⁵⁸ никеле^{52–57} и родии⁵² на оксидах алюминия, титана и кремния; кобальте и молибдене на оксиде алюминия,⁵⁹ активном углеороде⁶⁰ и платине на оксиде циркония.⁶¹

7. Обратный спилловер водорода

Этот термин часто применяют для обозначения обратной миграции водорода от носителя к металлу.

При адсорбции олефина на 0.03% Pt/H_xWO₃ при 100°C из катализатора удаляется водород, количество которого соответствует отношению $N_{\text{H}}/N_{\text{Pt}} = 277$ (см.⁵). Так как при этой температуре H_xWO₃ не способен гидрировать олефин, участие водорода в гидрировании можно объяснить его обратным спилловером с H_xWO₃ на Pt. В смесях H_xWO₃ + Pt/SiO₂, где контакт между Pt и H_xWO₃ мал, обратный спилловер не наблюдался.

Десорбция водорода с углерода^{11,62,63} или с цеолита H-ZSM-5⁶⁴ ускоряется при нанесении на них платины или сульфида металла. Дегидрирование циклогексана в этих условиях (при 450°C) связано с протеканием обратного спилловера водорода с носителя на металл. Каталитическая активность растет по мере увеличения концентрации инициатора и достигает некоторого предела, который не зависит ни от количества, ни от природы инициатора. Обратный спилловер может быть лимитирующей стадией дегидрирования, протекающего по схеме



(X — поверхность углерода, M — металл).

Ту же роль ускорителей рекомбинации атомов H, возможно, выполняют ионы Ga³⁺ и Zn²⁺, поскольку скорость ароматизации увеличивается при смешении Ga₂O₃ с ZSM-5 и ZnO/Al₂O₃ с ZSM-5.^{65–70} При этом происходит обратный спилловер водорода от ароматического соединения, адсорбированного на цеолите, к Zn²⁺ и Ga³⁺, которые ускоряют рекомбинацию атомов H.

III. Влияние различных факторов на спилловер водорода

1. Влияние воды, кислорода, СО и других соединений

Многие авторы отмечали существенное влияние воды на процесс спилловера водорода.^{1,3,5,71} Триоксид вольфрама восстанавливается водородом при температурах выше 400°C в оксид синего цвета. Если смешать WO₃ с платиновой чернью, температура восстановления снижается до 100°C, а если дополнительно адсорбировать воду, то восстановление начинается уже при комнатной температуре. Этот эффект было бы естественно связать с положительным влиянием H₂O, если, как указывалось выше, спилловер водорода протекает с участием OH-групп носителя. На практике наблюдалось как положительное,⁷¹ так и отрицательное⁷² действие воды. По данным работы⁷³ вода ускоряет обмен между OH- и OD-группами на носителе, но не спилловер как таковой.

Кислород и СО ингибируют спилловер.^{74,75} Кислород, взаимодействуя с водородом, образует воду, которая снижает скорость спилловера.⁶ Однако в смеси WO₃ + Pt-чернь при комнатной температуре в присутствии H₂ восстановления WO₃ не наблюдалось.⁷⁶ Добавка же кислорода к водороду или адсорбция кислорода перед напуском H₂ приводила к изменению цвета WO₃ до синего, что может свидетельствовать о восстановлении оксида.

В работе⁷⁷ было показано, что подвижный кислород, адсорбированный на катализаторе Pt/TiO₂ в условиях окисления последнего, увеличивает спилловер водорода в этой системе.

С помощью хроматографических методов⁷⁸ было обнаружено ускоряющее действие воды на OH–OD-обмен в

системе Pt/Al₂O₃ в присутствии D₂ при 150°C. В отсутствие платины никакого обмена не наблюдалось.

Увеличению скорости спилловера водорода на катализаторе Pt/MoO₃, полученном методом пропитки MoO₃ раствором платинохлористоводородной кислоты,^{79–81} способствовало уменьшение концентрации остаточного хлора при прокаливании.

2. Инициаторы спилловера

Инициаторами спилловера водорода являются, как правило, катализаторы гидрирования: Pt, Pd, Ni, Rh, CuCr₂O₄ и др. Присутствие даже очень малых количеств (порядка 10^{–4} %) металла (Ni, Pd, Pt, W) в SiO₂ может вызвать заметное поглощение H₂ при 1000°C (число атомов поглощенного водорода в 100 раз превышает число атомов металла).⁸²

Связь водорода с металлом-инициатором не должна быть слишком прочной, а катализатор должен обладать достаточно высокой дисперсностью, чтобы обеспечить хороший контакт между металлом и акцептирующей или транспортной фазами. Активность металлов в обмене D₂ с OH-группами пентасила изменяется в ряду Pt > Pd > Ni, что соответствует большей прочности связи Ni–H по сравнению со связями Pt–H и Pd–H.⁸³

В смешанных Co–Mo–S- и Ni–W–S-катализаторах гидродесульфуризации инициаторами спилловера водорода являются, по-видимому, Co- и Ni-сульфидные фазы. Инициаторами спилловера могут служить также Rh₂S₃, PdS и PtS_x, смешанные с MoS₂ или WS₂.⁸⁴

Инициаторы спилловера (доноры спилловер-частиц) не обязательно должны смешиваться с акцептором; они могут быть и пространственно отделены от него после начальной активации.

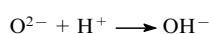
Были проведены специальные эксперименты с пространственным разделением источника и акцептора спилловер-частиц.^{6,85,86} Катализатор Pt/Al₂O₃ помещали в ампулу, отделенную от акцептора SiO₂ пористой перегородкой. После активации нагреванием в атмосфере водорода при 430°C ампулу с катализатором удаляли из зоны активации и проводили гидрирование этилена, ацетилена, гептана, бензола или циклогексана на SiO₂ при более низкой температуре (200–270°C) с участием спилловерного водорода. Количество последнего равнялось 10¹² атомов H на 1 г SiO₂. Такой активированный образец SiO₂ достаточно долго сохранял активность в реакции C_nH_m + H₂, тогда как на неактивированном SiO₂ эта смесь не подвергалась превращению. Отсюда следует, что гидрирование происходит в основном с участием водорода из газовой фазы на центрах, созданных благодаря спилловеру. Тщательный анализ показал отсутствие примеси Pt в SiO₂ после спилловера.

Подобным образом был осуществлен крекинг кумола на SiO₂ после первоначальной активации его спилловер-водородом, генерируемым системой Pt/Al₂O₃.⁸⁷

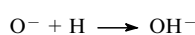
Аналогичные результаты были получены с использованием Al₂O₃, активированного спилловер-водородом, перетекающим с катализатора Pt/Al₂O₃.^{6,88} Такую же активацию, но при более низкой температуре, может обеспечить Ni/Al₂O₃.

3. Акцепторы водорода

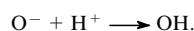
Во многих случаях конечным результатом спилловера водорода является образование новых гидроксильных групп. Следовательно, акцепторами атомов или ионов водорода могут служить ионы кислорода:



или



или



На оксидах, покрытых гидроксильным слоем, акцепторными центрами являются дефекты структуры. Хорошим акцептором служит также углерод.

Выше уже указывалось, что акцепторами атомов H могут быть адсорбированные ненасыщенные соединения и сами оксиды металлов. Если в спилловере участвуют протоны, то эффективность акцепторов определяется их сродством к протону,⁸⁹ которое изменяется в ряду вода = метанол > *n*-бутанол > *трет*-бутанол ≫ дибутиламин.

4. Промоторы

Посредниками для переноса атомов H от донора к акцептору могут служить транспортные мостики или фазы. В одной из первых работ по спилловеру⁹ было найдено, что перенос водорода на катализаторе Pt/C ускоряется углеродными загрязнениями, которые образуются после проведения реакций изомеризации или гидрогенолиза неопентана. Углеродные загрязнения действуют как мостики между Pt и C. Их выжигание приводит к торможению спилловера. Выше уже упоминалось, что перилен также служит мостиком для транспорта атомов H между Pt и цеолитом CeY.^{10,17} Такими мостиками могут быть вода и OH-группы носителя. Есть данные, что SiO₂ лучше выполняет роль мостика для переноса атомов H, чем Al₂O₃. При гидрировании этилена на системе Pt/SiO₂ + H_xWO₃ фаза WO₃ переносит водород к C₂H₄. В катализаторе Pt/C в качестве мостика выступает углерод.

IV. Кинетика спилловера водорода

1. Число центров адсорбции спилловер-водорода

Измерение избытка адсорбированного водорода по сравнению с количеством, необходимым для монослойного покрытия поверхности металла, позволяет определить число центров носителя, участвующих в спилловере. Исследование адсорбции H₂ на Pt/Al₂O₃ при 250–300°C объемным методом показало,⁹⁰ что число центров спилловера *N_H* равно 10¹² см^{–2}. На основании данных по ТПД водорода на аналогичном катализаторе получена величина *N_H* ≈ 2 · 10¹² см^{–2} (см.⁵⁷). Близкая величина (1.5 · 10¹² см^{–2}) была найдена методом ЯМР в экспериментах по адсорбции H₂ на Pt/SiO₂ при комнатной температуре.⁹¹ Таким образом, число центров *N_H* на оксидах соответствуют ~1% от общего числа поверхностных центров, что значительно меньше числа OH-групп на поверхности.⁶

На Pt/C величины *N_H* значительно больше — от 10¹³ до 10¹⁶ см^{–2} (или от 0.01 до 10 формальных монослоев).^{9–11}

В экспериментах, в которых источник спилловера Pt/SiO₂ изолировали от Al₂O₃, было показано, что в условиях обмена OH + D₂ перенос водорода на расстояние 1 см происходит за несколько минут.⁴² При осуществлении гидрирования C₂H₄ на системе Pt/SiO₂ + SiO₂ индуцирование активности поверхности SiO₂ требует длительной экспозиции в H₂ (более 17 ч при 400–460°C) и характеризуется энергией активации 117 кДж · моль^{–1} (см.⁴³).

2. Кинетика каталитических реакций, протекающих в условиях спилловера водорода

Кинетика хемосорбции водорода на Pt/Al₂O₃ была изучена в работах^{57,91}. Оказалось, что количество поглощенного водорода пропорционально квадратному корню из времени адсорбции и поверхностная диффузия, по-видимому, является лимитирующей стадией.

При стационарном протекании реакции гидрирования суммарная активность нанесенного металла значительно (на 1–2 порядка) превышает активность акцептора-разбавителя. Поэтому спилловер не должен существенно влиять на

скорость гидрирования. Иначе обстоит дело, если водород и гидрируемое вещество адсорбированы на разных фазах. Спилловер оказывает большое влияние на кинетику и тогда, когда восстановление поверхности и образование активных центров осуществляется с участием водорода, поступающего с другой фазы. Дельмон⁷⁹ назвал это явление «дистанционным управлением» (remote control).

Было найдено,⁹² что на Pt/Al₂O₃ при 450°C существует два вида спилловер-водорода — необратимый и обратимый. Скорость ароматизации *n*-гексана пропорциональна поверхностной концентрации необратимого спилловер-водорода, а скорости гидрокрекинга и изомеризации — обратимого спилловер-водорода.

Математическая модель спилловера была рассмотрена в работе⁹³. Предполагалось, что реакция протекает на металле — источнике частиц, а носитель запасаает эти частицы и взаимодействует с металлом по механизму спилловера и обратного спилловера. Применение метода циклической модуляции позволило дискриминировать процессы, протекающие с участием спилловера и без него.

Согласно похожей модели, предложенной в работе⁹⁴, в катализаторе имеются две области: активная (металл) и неактивная (носитель). В активной области происходят диссоциативная адсорбция, реакция и рекомбинационная десорбция. Диссоциированные частицы мигрируют на неактивную часть, служащую для них лишь резервуаром, и обратно. Модель предсказывает, что с ростом частоты модуляции в отсутствие спилловера выход должен монотонно снижаться, а при наличии спилловера — проходить через максимум.

Математический анализ общей кинетической модели двухстадийной реакции на поверхности, включающей участки двух типов с различными теплотами адсорбции, показал, что спилловер адсорбированных частиц между этими участками может приводить как к увеличению, так и к снижению скорости химической реакции.⁹⁵ В случае окисления монооксида углерода на такой гетерофазной поверхности кинетическое сопряжение реакции, вызванное спилловером СО, приводит к значительному изменению температурной зависимости скорости реакции, а также к появлению сверхаддитивной активности при низких температурах.⁹⁶

3. Определение коэффициентов диффузии

Для определения коэффициентов диффузии водорода применяли ТПД,⁵⁷ адсорбционные⁹⁷ и электронно-микроскопические методы,⁹⁸ а также ЯМР.^{91,99} В обзоре⁵ приведена таблица коэффициентов диффузии D_H для ряда оксидов. При комнатной температуре на CeY $D_H = 10^{-10}$ см²·с⁻¹ (см.¹⁷). При 50°C на WO₃ $D_H = 10^{-16}$, а на MoO₃ — 10^{-13} см²·с⁻¹ (см.⁹⁷). На углеороде и SiO₂ при 100°C $D_H = 10^{-14}$ см²·с⁻¹, а энергия активации $E_D = 65$ кДж·моль⁻¹ (см.⁹⁸). На Al₂O₃ при 400°C $D_H = 10^{-15}$ см²·с⁻¹, $E_D = 119$ кДж·моль⁻¹ и диффузия осуществляется на расстояние до 200 нм от частиц Pt.⁹⁸

По данным ЯМР в спилловере на Pt/SiO₂ участвуют по 10¹² атомов водорода на каждом квадратном сантиметре поверхности SiO₂,⁹¹ а поскольку среднее расстояние между частицами Pt на катализаторе составляет 180 нм, то спилловер распространяется на расстояние не менее 90 нм.

Чаще всего для определения D_H при спилловере используют данные о кинетике обмена OH-групп носителя с D₂. Для этого необходимо, чтобы прямой обмен без участия металла был пренебрежимо мал; миграция по носителю была лимитирующей стадией и поверхностная диффузия отличалась от объемной.¹⁰⁰

Если поверхностная концентрация атомов H на металле-инициаторе c_H постоянна, то величину D_H можно вычислить по уравнению⁵⁷

$$Q = c_H I_0 \sqrt{\pi D_H t},$$

где Q (атом·г⁻¹) — число частиц, продиффундировавших на носитель за время t , I_0 (см·г⁻¹) — периметр частиц металла. При 400°C на Rh/SiO₂ $D_H = 9.3 \cdot 10^{-11}$, на Rh/Al₂O₃ — $1.7 \cdot 10^{-10}$, на Rh/ZrO₂ — $2.2 \cdot 10^{-10}$ и на Rh/CeO₂ — $8.0 \cdot 10^{-10}$ см²·с⁻¹ (см.¹⁰⁰).

Встречаются и существенно более высокие значения коэффициентов диффузии водорода. Например, в работе⁷³ было найдено, что на Pt/SiO₂ при 200°C $D_H = 10^{-3}$ см²·с⁻¹. Вероятнее всего, столь значительное несовпадение коэффициентов диффузии связано с неконтролируемыми различиями в условиях проведения экспериментов.

V. Механизм спилловера водорода

1. Поверхностный и газофазный пути реализации спилловера

Уже в первых работах возник вопрос о возможном переносе атомов водорода при спилловере не по поверхности, а через газовую фазу. Согласно данным работы¹⁰¹ при изотопном обмене дейтерия с поверхностными OH-группами цеолита HNaY активированный дейтерий транспортируется не через газовую фазу, а по поверхности носителя, разделяющего инициатор спилловера (Pt) и цеолит.

В работе¹⁰² была изучена адсорбция атомов водорода, получаемых при высокотемпературном нагреве вольфрама в атмосфере H₂. Оказалось, что скорость адсорбции мала и не зависит от типа носителя, что, скорее всего, свидетельствует против переноса атомов H через газовую фазу. Исследование адсорбции водородных атомов, генерируемых в микроволновом разряде,¹⁰³ на Pt/TiO₂ показало, что под действием этих атомов в TiO₂ происходит образование F-центров, способных осуществлять гидрирование этилена. Невысокая скорость адсорбции атомов H на системе Pt/цеолит обусловлена тем, что с этими атомами взаимодействует только внешняя поверхность катализатора.¹⁰⁴

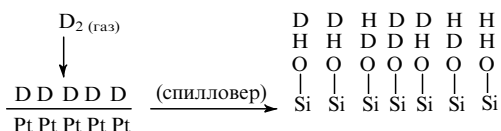
Метанирование СО в двухслойном реакторе, в нижней части которого в неподвижном слое находился катализатор Pt/цеолит X в потоке H₂, а в верхней части — Ni/цеолит X в потоке СО + H₂, протекало со значительно более высокой скоростью, чем в отсутствие платины.¹⁰⁵ Авторы не сделали определенного вывода о переносе атомов водорода через газовую фазу, отметив возможность их диффузии по стеклянной решетке, разделяющей два слоя.

Если SiO₂ обработать водородом при температуре выше 800°C в присутствии различных металлов, но без контакта с ними, то силоксановые мостики Si–O–Si превращаются в Si–H-группы.¹⁰⁶ Это явление объясняют транспортом металла на SiO₂ с участием паров воды. По активности металлы располагаются в ряд Ta > Ni > Pt > W.

Предположения о газофазном транспорте атомов H при относительно низких температурах были сделаны лишь в нескольких работах. В работе¹⁰⁷ эти предположения основывались на экспериментах по восстановлению антрацена и антрахинона, адсорбированных на SiO₂, пространственно отделенном от источника водорода — Pd/SiO₂. Авторы работы¹⁰⁸ пришли к выводу о том, что при комнатной температуре и давлении 0.2 мм рт. ст. атомарный водород переносится с сульфидов металлов (MoS₂, FeS₂ или FeS) на отделенную от них поверхность графита через газовую фазу. Однако, поскольку десорбция атомов водорода при низких температурах термодинамически невыгодна, нельзя исключить, что и в этих случаях водород переносился с источника на акцептор не непосредственно, а в виде других частиц (ОН, H₂O и т.п.).

2. Механизм диффузии водорода на оксидной поверхности

Одно из первых исследований механизма спилловера было предпринято в работе⁴¹, где для этого применяли фурье-ИК-спектроскопию *in situ*. За диффузией адсорбированных на Pt/SiO₂ атомов дейтерия с Pt на носитель следили по обмену D с OH-группами SiO₂. Полагают, что процесс протекает по схеме:



Теплота адсорбции H₂ на Pt составляла 115 кДж·моль⁻¹, а энергия активации 67 кДж·моль⁻¹. Теплота адсорбции H₂ на SiO₂ была меньше 12.5 кДж·моль⁻¹. Таким образом, переход дейтерия с платины на носитель представляет собой эндотермический процесс, и спилловер происходит благодаря наличию высокого концентрационного градиента дейтерия на границе Pt с носителем. Возможно, однако, что теплоты адсорбции H₂ на реальных центрах спилловера значительно превышают 12.5 кДж·моль⁻¹. В условиях эксперимента соотношение различных форм дейтерия составляло

$$\text{PtD} : \text{D}_{\text{sp}} : \text{OD} = 1 : 5 : 600 \quad (\text{D}_{\text{sp}} \text{ — спилловерный дейтерий}).$$

Имеется предположение, что спилловер на SiO₂ происходит через образование ассоциативных комплексов с участием парных (визинальных или геминальных) OH-групп.⁴³

Анализ ИК-спектров диффузного рассеяния показал,¹⁰⁹ что в результате адсорбции H₂(D₂) на 10% Pt/TiO₂ при низкой температуре возникает новая широкая полоса поглощения при частоте ~3000(2300) см⁻¹. Авторы приписали ее OH(OD)-группам, находящимся на границе металл–носитель. Эта полоса термически не стабильна, и при комнатной температуре OH- и OD-группы легко обмениваются соответственно с D₂ и H₂.

Методом фурье-ИК-спектроскопии *in situ* было доказано участие OH-групп цеолита HNaY в спилловере дейтерия в системе HNaY + PtNaY.^{110,111}

В условиях гидрирования этилена на Pt/Al₂O₃ этилен, обратимо адсорбированный на носителе, реагирует с водородом, поступающим по механизму спилловера с платины.¹¹² Метилирование гидроксильных носителей значительно снижает скорость реакции. Образующаяся после модификации система Pt/Al₂O₃–OCH₃ по крайней мере в 10 раз менее активна, чем Pt/Al₂O₃, а реакцию гидрирования ведет только металл, на котором находится прочно адсорбированный этилен. Это доказывает принципиальную необходимость спилловера водорода для катализа данной реакции.

Большинство авторов в настоящее время придерживаются мнения, что в спилловере участвуют атомы водорода.^{17,101,113} В работе¹⁷ было найдено, что скорость исчезновения сигнала ЭПР перилена соответствует скорости поглощения H₂ системой Pt/CeY. Заметим, что непосредственное наблюдение методом ЭПР атомов H на большинстве носителей возможно лишь при температурах ниже –170°C. Тщательный анализ формы и величин сдвига в спектрах ЯМР ¹H позволил установить,¹¹³ что по поверхности SiO₂ водород мигрирует в виде радикалов H[•]. Центрами адсорбции водородных радикалов могут быть либо F-центры, либо группы (Si–O)– или Si–.

Есть предположения и о протекании спилловера по протонному механизму.^{71,89,114} Об этом свидетельствует корреляция между скоростью спилловера и протонным сродством промотора,^{71,89} который может сольватировать диффундирующий протон: H₂O ≫ CH₃OH > C₂H₅OH > n-C₃H₇OH >

> n-C₄H₉OH. В присутствии всех этих промоторов скорость спилловера не зависела от удельной поверхности нанесенной Pt, а в присутствии CH₃COOH, обладающей низким протонным сродством, такая зависимость наблюдалась. В последнем случае скорость реакции может определяться скоростью сольватации протона.

В работе⁴⁷, где изучали перенос водорода с катализатора Pt/Al₂O₃ на метоксилированный силикагель (Aerogel), на основе кинетических данных было постулировано участие в спилловере даже частиц H₃⁺.

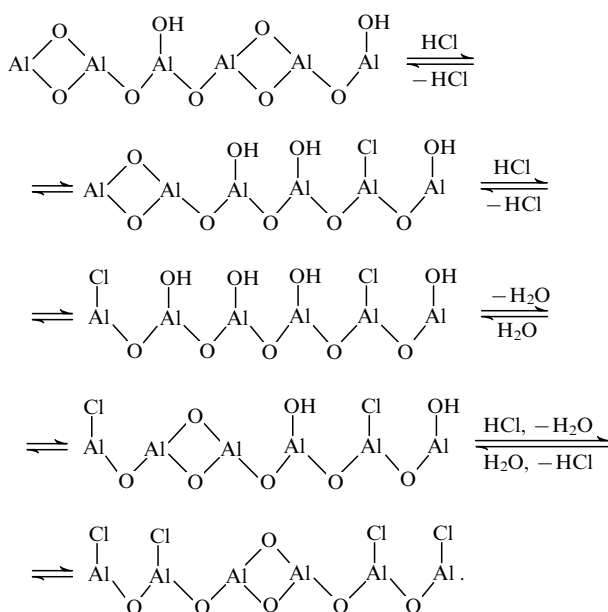
Методом ЯМР была изучена адсорбция водорода на Rh/TiO₂.^{74,115,116} Водород адсорбировался в двух формах: обратимой, связанной с носителем, и необратимой, связанной с металлом. По данным ЯМР на поверхности Pt/SiO₂ присутствует водород, ковалентно-связанный с Pt.⁹¹ В спилловере участвует парамагнитный водород, уменьшающий время релаксации связей Si–OH. На Pt/SiO₂ также было найдено два сигнала ЯМР водорода: один соответствовал связи Pt–H, другой — спилловерному водороду, находящемуся в тех же позициях, что и водород OH-групп.¹¹⁷

Изучение обмена D₂ с OH-группами проводящих носителей, на которые была нанесена платина, не показало значительных различий между n- и p-полупроводниками,¹¹⁸ что позволило сделать вывод об участии в спилловере незаряженных частиц.

Скорость обмена H₂ + D₂ на Pt или Pd, нанесенных на цеолит с модулем 30, на несколько порядков превосходила скорость обмена D₂ с OH-группами.⁸³ Таким образом, активация D₂ не лимитирует газофазный обмен. Спилловер водорода должен включать межфазный переход активированного D₂, миграцию D по поверхности и рекомбинацию.

По данным работы³⁸ HD-обмен на Rh/Al₂O₃ протекает в две стадии: на первой происходит быстрый спилловер от Rh к Al₂O₃, а на второй — медленный обмен спилловер-водорода с OH-группами Al₂O₃.

Сведения о числе центров спилловера можно получить из данных¹¹⁹ по адсорбции H₂ на Pt/Al₂O₃–Cl, Al₂O₃ и на их смесях при 500°C. Присутствие хлора изменяет скорость спилловера. При определенном содержании Cl наблюдается максимальный спилловер:



Лимитирующей стадией является поверхностная миграция атомов H. Приведенная выше схема показывает, что при малом содержании хлора число центров спилловера увеличивается, а при большом содержании — уменьшается. Когда все OH-группы замещены на Cl, протоны теряют свою подвижность из-за отсутствия поверхностных OH-групп.

По данным ЯМР водород, адсорбированный на системе $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, способен гидрировать изопрен в изобутилен. Этот водород не входит в состав ОН-групп и не существует на чистом Cr_2O_3 . Он возникает, по-видимому, на металлической меди, образующейся в условиях реакции.¹²⁰

По общему мнению, первой стадией процесса является гомолитический разрыв связи Н–Н на металле независимо от участия в спилловере атомов водорода или ионов H^+ .

Разные исследователи предполагают, что лимитировать спилlover может одна из двух стадий: либо поверхностная диффузия на акцепторе, либо перенос частиц с инициатора на акцептор. Поскольку энергии активации этих элементарных стадий могут быть различными, то при варьировании температуры может изменяться и лимитирующая стадия спилловера.⁸⁵ Причиной изменения лимитирующей стадии может быть также присутствие на поверхности промоторов или ингибиторов спилловера. Более распространенным является мнение, что спилlover лимитируется диффузией на поверхности носителя.⁶

3. Механизм диффузии водорода в объем оксидов

В присутствии водорода при добавке небольших количеств Pt или Pd к оксидам WO_3 , MoO_3 или V_2O_5 образуются вольфрамовые (H_xWO_3),^{5, 6, 121} молибденовые (H_yMoO_3)^{6, 122–127} и ванадиевые ($\text{H}_z\text{V}_2\text{O}_5$)¹²⁸ бронзы. Они проявляют каталитическую активность в реакции гидрирования этилена, лимитирующей стадией которой может быть обратный спилlover водорода на Pt, где и протекает гидрирование.⁶

По рентгенографическим данным исходная моноклинная структура WO_3 в результате спилловера водорода превращается в кубическую структуру $\text{H}_{0.4}\text{WO}_3$. Атомы водорода заполняют гексагональные вакансии в WO_3 . Коэффициент диффузии водорода в вольфрамовой бронзе при комнатной температуре составляет $1 \cdot 10^{-7} - 7.9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (см.^{99, 122}).

Исследование взаимодействия H_2 с гранью (100) MoO_3 при очень низком давлении ($10^{-5} - 10^{-8}$ мм рт.ст.) показало,¹²³ что образование моноклинной бронзы $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ протекает в три стадии: 1) иницирование, 2) стадия, характеризующаяся постоянной скоростью поглощения H_2 , и 3) завершающая стадия формирования новой фазы, в которой скорость поглощения водорода понижается. Спилlover H_2 с Pt наблюдается лишь в первой стадии. При этом водород проникает в приповерхностные слои оксида. Далее он реагирует с оксидом без участия Pt. Коэффициент диффузии атомов Н на второй стадии на 7–10 порядков выше обычно наблюдаемого при спилловере.

Скорость гидрирования этилена на $\text{Pt}/\text{H}_y\text{MoO}_3$ увеличивается с ростом концентрации Pt.¹²⁴ По другим данным бронза $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ может катализировать гидрирование C_2H_4 и в отсутствие Pt.¹²⁵ Начальная скорость реакции при 160°C на $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ примерно такая же, как и на $\text{Pt}/\text{H}_y\text{MoO}_3$. В процессе гидрирования C_2H_4 водородом, входящим в состав бронзы $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$, последняя превращается в $\text{H}_{0.9}\text{MoO}_3$, которая имеет другую структуру. При наличии водорода в газовой фазе бронза не претерпевала структурных изменений. Энергия активации гидрирования составляла $54 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и была близка к энергии активации диффузии атомов Н в бронзе.¹²⁵

На $\text{Pt}/\text{H}_y\text{VMoO}_{5.5}$ при $2.85 < y < 3.31$ спилlover-водород образует с поверхностью очень слабую, по-видимому, физическую, связь с $\Delta H < 12.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ или же окклюдирует между слоями оксида.¹²⁸ При $y = 5.85$ теплота адсорбции водорода равна $127.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ванадиевая бронза $\text{H}_{3-3.8}\text{V}_2\text{O}_5$ рентгеноаморфна и, в отличие от вольфрамовой и молибденовой бронз, имеющих металлическую проводимость, обладает полупроводниковой проводимостью.¹²⁹

Обратимое поглощение и удаление водорода происходит также на гетерополикислотах (ГПК) и гетерополисолях,

сформированных на основе оксидов Мо и W. Этот процесс был изучен методами температурно-программированного восстановления (ТПВ) и ИКС на примере системы $\text{H}_3\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40} + \text{Pd}/\text{C}$.¹³⁰

Оказалось, что поглощение H_2 протекает уже при комнатной температуре, тогда как вода выделяется при более высокой температуре. При 300°C поглощение H_2 и обмен H_2 с D_2 идут и в отсутствие Pt. Процесс включает две стадии: 1) быструю диссоциацию H_2 с образованием сначала атомов, а затем ионов H^+ , диффундирующих в объем ГПК, и 2) медленное взаимодействие H^+ с атомами О в объеме. Скорость окисления H_2 мало зависит от удельной поверхности ГПК.

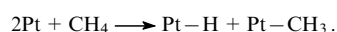
Соль $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ проявляет значительно более высокую каталитическую активность в реакции изомеризации бутена-1 в присутствии водорода, чем гетерополикислота $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.¹³¹ Оказалось также, что активность соли увеличивается с ростом давления H_2 , в то время как активность кислоты не зависит от этого параметра. Методом ЯМР в системе были обнаружены протоны двух типов: одни из них появляются только при наличии H_2 в газовой фазе, а другие присутствуют на поверхности соли и при вакуумировании системы. Обратимо связанный водород образуется, очевидно, на серебре, а затем диффундирует к органической молекуле и принимает участие в катализе.

Методом сканирующей калориметрии *in situ* было изучено окисление метана до CO_2 и H_2O на катализаторе $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$ с очень малым содержанием Pt (0.15%).^{132, 133} При нагревании $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$ до 550°C формируется стабильная фаза V_2O_4 , образование которой регистрируют по тепловому эффекту обратимого фазового перехода между моноклинной и тетрагональной формами V_2O_4 , происходящего при 68°C. Стабильная фаза оказалась совершенно неактивной в катализе при 275°C.

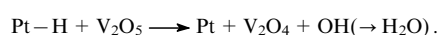
В то же время восстановление катализатора метаном при 275°C приводит к образованию метастабильной фазы восстановленного оксида ванадия. В этих условиях из образца удаляется 20–25% кислорода и эффективная стехиометрическая формула оксида становится близкой к V_2O_4 . Однако тепловое эффекта обратимого перехода моноклинной и тетрагональной форм при этом не наблюдается. Устойчивая каталитическая активность метастабильной фазы сохраняется при охлаждении катализатора до 185°C. Температура ее реокисления кислородом почти на 200°C ниже, чем у стабильной фазы. При этом низкотемпературная (50–350°C) стадия окисления метастабильной фазы характеризуется аномально высокой теплотой реакции ($\Delta H = 335 - 502 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). При нагревании метастабильная фаза превращается в стабильную с выделением большого количества тепла.

Исследование поверхности $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$ методом РФЭС показало, что после катализа на поверхности как стабильной (малоактивной), так и метастабильной (высокоактивной) фазы V_2O_5 имеются атомы ванадия в валентных состояниях V, IV и ниже. Поверхности активной и неактивной фаз мало различаются по составу. Что касается состояния Pt, то по данным РФЭС появление каталитической активности $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$ после нагревания в метане совпадает по времени с исчезновением окисленных форм Pt (энергия связи $4d_{5/2} = 317.1 \text{ эВ}$) и появлением металлической Pt (энергия связи 314.1 эВ).

Таким образом, в ходе окисления метана на катализаторе $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$ происходит диссоциация CH_4 на частицах платины.



Атомы водорода по механизму спилловера диффундируют к фазе V_2O_5 и восстанавливают ее в неравновесную форму V_2O_4 .



Неравновесная фаза V_2O_4 облегчает транспорт кислорода к границе раздела Pt/V_2O_5 , вблизи которой происходит окисление метана. Центры адсорбции O_2 и CH_4 , вероятно, разделены.

Аналогичные процессы протекают при окислении углеводородов на катализаторе $Pt/CeO_2/Al_2O_3$, используемом в автомобильных дожигателях.¹³⁴ Водород отщепляется от окисляемого углеводорода, диффундирует в объем CeO_2 и восстанавливает его в низшую оксидную форму. Восстановление CeO_2 в системе Ni/CeO_2 было подробно исследовано методами ТПР, ЯМР, ЭПР и ИКС.¹³⁵ При 400°C каждый грамм CeO_2 способен поглощать до $3.4 \cdot 10^{20}$ атомов водорода ($H/Ce = 0.1$). Этот водород гидрирует изопрен при комнатной температуре. Чистый CeO_2 не активен в гидрировании, но количество водорода, извлекаемого изопреном из системы Ni/CeO_2 , больше, чем было бы при отношении $H/Ni = 1$. Возможно также, что Ni^{2+} диффундирует внутрь CeO_2 .

Результаты экспериментов по синтезу метанола на смеси Cu/SiO_2 с ZnO/SiO_2 позволили предположить, что в условиях реакции происходит диффузия водорода с фазы Cu на фазу ZnO .¹³⁶ Полагают, что атомы H образуются при разложении комплекса $HCOO$ на Cu и поступают на ZnO , который служит резервуаром для обратного спилловера водорода. По ИК-спектроскопическим данным при спилловере водорода с Cu на ZnO происходит частичное восстановление ZnO .¹³⁷ При этом возрастает электропроводность ZnO в смеси с Cu , что, по мнению авторов работы¹³⁸, связано с интеркаляцией водорода и образованием $ZnOH_x$. Диффузия атомов H с фазы Cu на фазу ZnO была доказана и прямым методом нейтронографии.¹³⁹ При этом образуется сверхрешетка ZnO с упорядоченным расположением атомов H .

На смеси Cu/SiO_2 + ZnO/SiO_2 выход метанола из $CO + H_2$ был выше, чем на отдельных компонентах.¹⁴⁰ Авторы объясняют такой синергизм спилловером водорода.

Изучение адсорбции водорода на катализаторах Cu/SiO_2 , Ru/SiO_2 и $Cu - Ru/SiO_2$ привело авторов работы¹⁴¹ к выводу, что атомоподобный водород участвует в спилловере от Ru к Cu через SiO_2 .

Хорошим переносчиком водорода является TiO_2 . Его добавление к системе $CuO - TiO_2$ значительно увеличивает активность и селективность катализатора в синтезе метанола.¹⁴² Такое же действие оказывает добавка Pd .¹⁴³

Ионы Co^{2+} , содержащиеся в цеолите NaY , восстанавливаются водородом в присутствии Pd , если Co^{2+} и Pd^{2+} находятся в одной и той же содалитовой полости.¹⁴⁴

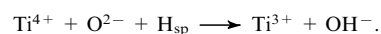
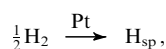
4. Сильное взаимодействие металл – носитель

Сильное взаимодействие металл – носитель (СВМН), вызывающее изменение адсорбционных и каталитических свойств носителя и нанесенного металла, как правило, наблюдается в случае восстановления оксидного носителя. Свое название эффект получил в работе¹⁴⁵, где изучались изменения свойств поверхности TiO_2 при нанесении Pt . В этих условиях каталитическая активность системы в синтезе Фишера – Тропша сохраняется и даже повышается, хотя ее адсорбционная способность по отношению к H_2 и CO падает.

Эффект СВМН отмечался при взаимодействии Pt , Pd , Ru , Rh , Ir , Ni , Au и Ag с TiO_2 , TiO_3 , V_2O_5 , V_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 и др.⁵ Чаще всего механизм эффекта изучали на примере системы Pt/TiO_2 . По общему мнению, эффект СВМН вызван восстановлением носителя в результате спилловера водорода с металла на носитель.

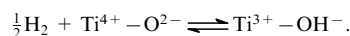
В некоторых случаях СВМН сопровождается образованием сплавов или интерметаллидов. Получены убедительные доказательства образования фазы Pt_3Ti в процессе высокотемпературного восстановления Pt/TiO_2 .¹⁴⁶ Электроно-микроскопическое исследование системы Pt/TiO_2 показало, что при спилловере водорода происходит частич-

ное обволакивание нанесенной Pt оксидом титана. При температурах выше 550°C TiO_2 восстанавливается в Ti_4O_7 . При более низкой температуре (300°C) наблюдалось образование Ti^{3+} (см.¹⁴⁷). Сигнал ЭПР Ti^{3+} исчезает при вакуумировании, но снова появляется после напуска H_2 даже при комнатной температуре.

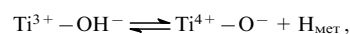
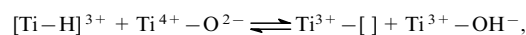


Таким образом, при низкой температуре в результате спилловера происходит образование пары $Ti^{3+} + OH^-$, а при высоких — фазовое восстановление оксида.

При спилловере водорода на Rh/TiO_2 количество адсорбированного водорода соответствовало отношению $N_H/N_{Rh} = 3$. По данным ЯМР в диффузии атомов H принимают участие центры Ti^{3+} (см.¹⁴⁸). Методами ТПР, ИКС, ЭПР и ЯМР было выполнено исследование адсорбции H_2 на Rh/TiO_2 (рутил),¹⁴⁹ которое показало, что водород адсорбируется при комнатной температуре в двух формах — прочной и слабой. Слабая форма участвует в обратном спилловере и в восстановлении поверхности носителя:



На анатазе такой процесс не происходит. Механизм спилловера водорода описывается следующей схемой:



где $[]$ — вакансия, $H_{мет}$ — металлизированный водород. При 300°C водород диффундирует в объем TiO_2 . Аналогичные процессы наблюдались также на Pt/TiO_2 и Pd/TiO_2 .^{150, 151}

В результате СВМН может изменяться валентное состояние не только носителя, но и металла.¹⁵² В системе Ni/TiO_2 при 450°C большие частицы Ni посредством спилловера взаимодействуют с ионами Ti^{3+} носителя, и каталитическая активность такой двухфазной системы в синтезе Фишера – Тропша возрастает. Однако при 650°C часть Ni уходит в приповерхностные слои TiO_2 в виде ионов Ni^{n+} .

Увеличение электропроводности TiO_2 в атмосфере водорода после нанесения Pt , Rh или Ni также объясняли спилловером водорода.^{153–155} В смеси Pt/TiO_2 + TiO_2 в присутствии водорода наблюдался рост электропроводности сначала TiO_2 , связанного с Pt , а затем и TiO_2 без Pt . Предполагают, что водород диффундирует на TiO_2 в виде протонов.

В системе Rh/SiO_2 + Nb_2O_5 после прокаливания в водород образует фаза $RhNb_2O_4$.¹⁵⁶ Водород диссоциирует на Rh и после спилловера на фазу Nb_2O_5 восстанавливает ее.

При добавлении TiO_2 или Cr_2O_3 к катализатору Rh/SiO_2 оксиды частично «наползают» на поверхность Rh . По данным ТПВ спилловерный водород адсорбируется на оксидах и частично восстанавливает их. По мере роста покрытия поверхности родия оксидами увеличивается и каталитическая активность системы в гидрировании CO .¹⁵⁷ Полагают, что диссоциация CO с участием водорода происходит на активном центре, включающем Rh и частично восстановленный катион Ti или Cr .

Путем распыления смеси соли Ni с солями Ti , Zr или Nb были получены катализаторы Ni/MO_x , в которых Ni находится в виде кластеров очень малого размера (менее 2 нм), а оксиды Ti , Zr , Nb частично восстановлены.¹⁵⁸ При формировании таких катализаторов наблюдается эффект СВМН, который реализуется с участием спилловерного водорода. Полученные катализаторы обладают высокой активностью в реакции гидрирования CO_2 .

Эффект СВМН наблюдался также при действии водорода на Pt/TiO₂ при 500°C.¹⁵⁹ Предполагают, что в данной системе образуется сплав Pt–Ti.

Методом РФЭС было показано, что нагревание Ni/Al₂O₃ в атмосфере H₂ приводит к СВМН, и агрегаты (Al_xO_y)_n «наползают» на поверхность нанесенного Ni.¹⁶⁰ Прогрев в O₂ или CO возвращает металл в исходное состояние.

Обволакивание катализатора носителем, сопутствующее эффекту СВМН, было отмечено при взаимодействии метана с системами MoO₃ + SiO₂, V₂O₅ + SiO₂ и Fe₂O₃ + SiO₂, подвергнутыми предварительному механо-химическому воздействию.¹⁶¹ Электронно-микроскопическое и электронографическое исследования показали, что в результате такого воздействия частицы восстановленных оксидов MoO_x и VO_y, а также металлического Fe оказываются заключенными внутри оболочки SiO₂. Возможно, повышенная подвижность водорода при механо-химической обработке приводит к появлению эффектов, напоминающих СВМН.

5. Синергизм в катализе

Явление синергизма, т.е. неаддитивного роста активности в смесях компонентов катализаторов, чаще всего изучали на примере процесса гидродесульфуризации на Co(Ni)–Mo(W)-катализаторах. Первое объяснение этому явлению дал Дельмон¹⁶², предположивший, что Co–Mo–S-катализатор является двухфазным. Согласно предложенной им модели контактного синергизма,^{163, 164} водород активируется на фазах Co₉S₈ или NiS, а гидрируемое серосодержащее соединение (например, тиофен) — на фазе MoS₂, и между этими фазами осуществляется спилlover водорода. В более поздней модели¹⁶⁵ предполагалось, что спилlover водорода происходит между фазами CoS₂ и CoMoS.

В последнее время преобладает мнение, что сульфидные фазы Co₉S₈ и NiS, хотя и присутствуют в реальных катализаторах, но, по-видимому, не играют решающей роли в гидроочистке.^{166–176} Различными физическими методами (EXAFS, ЯМР, РФА и др.) было обнаружено образование некоторой «Co–Mo–S»-фазы, в которой атомы Co расположены на боковых гранях или ребрах микропластинок MoS₂. Координационное число Co, по данным EXAFS, составляет IV или V. Такое оптимальное соотношение достигается при расположении атомов Co по краям микрокристаллитов MoS₂.

Данные, полученные методом мессбауэровской спектроскопии,^{177, 178} показывают, что в условиях сульфидирования на катализаторе CoMo/Al₂O₃ образуются такие же частицы CoS, как на Co/Al₂O₃, а на катализаторе CoMo/C — такие же, как на Co/C. Это факт заставляет подвергнуть сомнению предположение о важной роли «Co–Mo–S»-фазы. При этом фаза MoS₂ рассматривается в качестве простого разбавителя. Вместе с тем высказано справедливое мнение, что система CoMoS/C может отличаться от CoMoS/Al₂O₃.¹⁶⁶ Катализатор Co/C проявляет всего лишь в 3 раза менее высокую активность, чем CoMoS/C.¹⁷⁹ Катализаторы Co/Al₂O₃ и CoMoS/Al₂O₃ различаются по активности значительно сильнее.

Как мы уже упоминали, в системе Co–Mo–S атомы Co расположены по краям микрокристаллитов MoS₂.¹⁸⁰ Фаза Co₉S₈ также существует, однако ее положительная роль связана не со спилloverом водорода, а с ее дополнительной функцией носителя для фазы Co–Mo–S.

Методами ТПД, ТПР и Н–D-обмена был изучен механизм гидродесульфуризации тиофена на катализаторах Co/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ и CoMo/Al₂O₃.¹⁸¹ На Mo/Al₂O₃ и CoMo/Al₂O₃ спектры ТПР тиофена, тетрагидротиофена и бутантиола оказались очень похожими. Вместе с тем на последнем катализаторе пики продуктов реакции были сдвинуты в область низких температур, что указывает на более высокие скорости их образования. Спектры ТПР тех же

исходных соединений на Co/Al₂O₃ резко отличались: в них не наблюдалось пиков, отвечающих большинству главных продуктов реакции. В отличие от Mo/Al₂O₃, на поверхности Co/Al₂O₃ и CoMo/Al₂O₃ присутствовал водород в слабосвязанной форме.

Полученные результаты подтверждают ту точку зрения, что тиофен (или его производные) адсорбируется на анионной вакансии MoS₂, а водород активируется на сульфиде кобальта. Перенос водорода может осуществляться посредством спилловера, если Mo- и Co-центры принадлежат разным фазам, или путем миграции, если эти центры входят в состав единой фазы. Можно полагать, что реакции гидрирования–дегидрирования протекают на центрах одного типа, а десульфуризация — на центрах другого типа.

В последнее время проявляется большой интерес к твердым сверхкислотам типа ZrO₂–SO₄^{2–}, способным катализировать ряд важнейших органических реакций кислотного типа. Добавка Pt может улучшить каталитические свойства сверхкислот, в частности, повысить их стойкость к отравлению коксом, так как последний подвергается гидрированию спилloverным водородом.^{182–184} Анализ ИК-спектров показал, что при этом на месте кислотных центров Льюиса образуются новые протонные центры. Молекулярный водород диссоциирует на Pt, и образующиеся атомы H посредством спилловера перемещаются на ZrO₂–SO₄^{2–}. Предполагают, что на центрах Льюиса атом H отдает электрон, превращаясь в ион H⁺, который стабилизируется ближайшим поверхностным ионом O^{δ–}. Скорость скелетной изомеризации бутана на таком катализаторе значительно выше, чем на катализаторе ZrO₂–SO₄^{2–} без Pt.

Методом ТПР было изучено гидрирование CH₃OH, (CH₃)₂O, C₂H₅OH, C₃H₇OH и HCOOH на катализаторе Ni/Al₂O₃.¹⁸⁵ Оказалось, что скорости образования метана из всех пяти соединений одинаковы и близки к скорости гидрирования фрагмента CH₂O, образующегося из адсорбированных CO и H₂. Таким образом, во всех случаях гидрирование имеет одинаковую лимитирующую стадию, которой может быть спилlover водорода с Ni на органическую молекулу, адсорбированную на Al₂O₃.

В реакции гидрирования CO на Ni/Al₂O₃ в смеси с Pt/SiO₂ (или с Ru/Al₂O₃) монооксид углерода адсорбируется на Pt, а водород по механизму спилловера поступает с Ni на Al₂O₃.¹⁸⁶ Данные, полученные методом ТПД, показывают, что продукты десорбируются из комплекса H₂CO. На Pt/SiO₂ в отсутствие второго компонента такой комплекс не образуется. Независимость скорости его образования от концентрации Ni указывает на формирование этого комплекса на носителе.

Комплекс H₂CO был обнаружен также методом ТПР при метанировании CO на смеси Ni/SiO₂ + Al₂O₃.¹⁸⁷ Скорость спилловера возрастала по мере улучшения контакта между частицами и увеличения концентрации никеля.

VI. Заключение

Итак, распространенное в гетерогенном катализе явление спилловера водорода наблюдается в основном в многофазных системах. Водород активируется на одной из фаз, часто на металлической фазе (хотя это может происходить и на некоторых оксидных или сульфидных фазах переходных металлов), а затем диффундирует на другую фазу, которая в отсутствие фазы-активатора не активна или мало активна по отношению к адсорбции водорода. Находящийся на этой второй фазе спилloverный водород может быть зарегистрирован физическими методами (ЭПР, ЯМР, нейтронография и др.), а также обнаружен по изменению свойств данной фазы (например, в результате восстановления оксидов) или благодаря проявлению гетерогенной системой новых каталитических свойств.

Явление спилловера имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение. Выяснение природы и закономерностей спилловера будут способствовать рациональному решению проблемы конструирования многофазных катализаторов. Для этого надо иметь сведения об адсорбционных свойствах каждой из фаз, а также об особенностях межфазной диффузии водорода и его диффузии по отдельным фазам. В катализе, по-видимому, разные реагенты часто активируются на различных фазах, а каталитическая реакция осуществляется благодаря межфазной диффузии. В работах^{19,188} было показано, что именно протеканием отдельных стадий на разных фазах и диффузией (спилловером) кислорода между фазами можно объяснить высокую активность и селективность многофазных окисдных катализаторов в реакциях окисления.

Вероятно, это утверждение еще более справедливо по отношению к каталитическим реакциям с участием водорода. Атомы или ионы водорода являются более подвижными частицами, чем кислород, и могут легче диффундировать. В каталитических реакциях с участием водорода широко применяются так называемые «бифункциональные» катализаторы, состоящие из нанесенного металла, на котором активируется водород, и оксида (часто с выраженными кислотными свойствами, например, Al_2O_3 , цеолиты), адсорбирующего или активирующего гидрируемый компонент. Роль межфазной диффузии в таких системах была рассмотрена в работах Вайсса.¹⁸⁹ Спилловер водорода играет важную роль в таких каталитических процессах, как риформинг, гидрирование непредельных соединений, синтез метанола, изомеризация углеводородов, гидродесульфуризация.

В литературе активно обсуждается механизм реакции гидродесульфуризации на CoMo-, NiMo- или NiW-сульфидных катализаторах. С одной стороны, достаточно много данных указывают на то, что для осуществления этой реакции требуются многофазные катализаторы. С другой стороны, в последнее время все чаще высказывается мысль, что для этого нужна не столько многофазность, сколько наличие неодинаковых по своим функциям центров, которые в общем случае могут входить в состав одной и той же фазы. Но в любом варианте необходимо знать механизм транспорта водорода (или других адсорбированных частиц) между указанными центрами.

Единого мнения о механизме спилловера водорода пока не существует. Большинство исследователей полагают, что начальной стадией спилловера является гомолитическая диссоциация водорода на фазе металла (либо оксида или сульфида). Однако вопрос о том, в каком виде и по какому механизму частицы моноводорода переходят с одной фазы на другую, остается дискуссионным. Предполагают, что превалирует поверхностная диффузия адсорбированных частиц, однако в некоторых отдельных случаях не исключена диффузия через газовую фазу. Большой разброс величин коэффициентов диффузии водорода при спилловере на различных катализаторах, по-видимому, свидетельствует о многообразии природы диффундирующих частиц и механизмов спилловера.

Мало изучена природа центров-акцепторов водорода на поверхности оксидов. Выше было указано, что число центров-акцепторов водорода, как правило, невелико (обычно менее 1% от общего числа центров поверхности). В таком случае возникает вопрос, какую роль играют в спилловере остальные центры, такие как атомы O^{2-} или OH-группы? Каково соотношение теплот адсорбции спилловер-водорода на активаторе и на акцепторных центрах? Как изменяются кинетические закономерности реакций при миграции или спилловере адсорбированных частиц одного или нескольких типов?

Эти и многие другие вопросы, касающиеся механизма спилловера, до настоящего времени глубоко не проанализированы ни теоретически, ни экспериментально.

Необходимы дальнейшие детальные исследования спилловера с количественной оценкой таких факторов как коэффициенты диффузии, число центров-инициаторов и центров-акцепторов спилловера и энергии связи водорода с этими центрами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-03-08429а).

Литература

1. M.Boudart, M.A.Vannice, J.E.Benson. *Z. Phys. Chem. New Folge*, **64**, 171 (1969)
2. S.J.Khoobiar. *J. Phys. Chem.*, **68**, 411 (1964)
3. J.E.Benson, H.W.Kohn, M.Boudart. *J. Catal.*, **5**, 307 (1966)
4. B.Delmon, M.T.Pouchot. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2677 (1966)
5. P.A.Sermon, G.C.Bond. *Catal. Rev.*, **8**, 211 (1973)
6. W.C.Conner, G.M.Pajonck, S.J.Teichner. *Adv. Catal.*, **34**, 1 (1986)
7. M.Boudart. *Adv. Catal.*, **20**, 153 (1969)
8. Н.М.Попова, Д.В.Сокольский. *Тр. ИОКЭЛ АН КазССР*, **1**, 1 (1972)
9. M.Boudart, A.W.Aldag, M.A.Vannice. *J. Catal.*, **18**, 46 (1970)
10. L.E.Hunt. *J. Catal.*, **23**, 93 (1971)
11. K.Fujimoto, S.Toyoshi. In *Preprints of the 7th International Congress on Catalysis*. Tokyo, 1980. A-14
12. P.A.Sermon, G.C.Bond. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 745 (1976)
13. U.Roland, H.G.Karge, H.Winkler. In *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, Vol. 84. Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1994. P. 1239
14. Y.Sugi, T.Matsuzaki, H.Arakawa, K.Takeuchi, T.Hanaoka. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 381
15. P.Grange, T.T.Van, B.Delmon. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **229**, 1007 (1981)
16. D.Frazer, R.B.Moyes, P.B.Wells. In *Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis*. Tokyo, 1980. Tokyo, 1981. P. 1424
17. W.C.Neikam, M.A.Vannice. *J. Catal.*, **20**, 260 (1971); **27**, 207 (1972)
18. S.Sharma, K.Nomura, Y.Ujihara. *J. Mater. Sci.*, **26**, 4104 (1991)
19. О.В.Крылов. *Вестник АН СССР*, (1), 26 (1983)
20. K.M.Sancier. *J. Catal.*, **20**, 106 (1971)
21. S.J.Teichner, G.M.Pajonck, M.Lacrix. In *Surface Properties and Catalysis by Non-Metals*. (Eds J.B.Bonnel, B.Delmon). Reidel, Dordrecht, 1983. P. 457
22. T.Inui, K.Kamachi, Y.Ishihara, Y.Makino, H.Matsuka. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Spillover*. (Ed. K.H.Steinberg). Karl Marx University, Leipzig, 1989. P. 167
23. E.Kikuchi, S.Iwamura, T.Matsuda. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Spillover*. (Ed. K.H.Steinberg). Karl Marx University, Leipzig, 1989. P. 187
24. E.Kikuchi, T.Matsuda. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 53
25. T.Matsuda, H.Seki, E.Kikuchi. *J. Catal.*, **154**, 41, 1995
26. J.L.Carter, P.J.Lucchesi, H.Sinfeld, D.J.C.Yates. In *Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis*, Amsterdam, 1964. North-Holland, Amsterdam, 1965. P.1
27. S.T.Srinivas, P.Kanta Rao. *J. Catal.*, **148**, 470 (1994)
28. P.Antonucci, N.van Truong, N.Giordano, R.Maggiore. *J. Catal.*, **75**, 140 (1982)
29. K.Aimoto, K.Fujimoto, K.Maeda. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 165
30. S.Ohgoshi, I.Nakamura, Y.Wakashima. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 289
31. S.Giraldo de Leon, P.Grange, B.Delmon. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 345
32. X.S.Li, Z.S.Hou, Q.Xin. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 353
33. A.Ishihara, M.Nomura, M.Azuma, M.Matsushita, K.Shirouchi, T.Kabe. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 357
34. A.M.Stumbo, P.Grange, B.Delmon. *Catal. Lett.*, **31**, 173 (1995)
35. F.Roessner, A.Hagen, R.V.Dmitriev. In *Catalysis by Microporous Materials. Vol. 94. Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1995. P. 472

36. F.Roessner, U.Roland, T.Braunschweig. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1539, (1995)
37. G.A.Somorjai. In *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, West Berlin. 1984. Vol. 1.* Verlag Chemie, Weinheim, 1984. P. 113
38. J.Parera, E.Traffano, J.Masco, C.Pieck. In *Spillover of Adsorbed Species*. (Eds G.M.Pajonk, S.J.Teichner, G.J.Germain). Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 101
39. E.M.Traffano, J.M.Parera. *Appl. Catal.*, **28**, 193 (1986)
40. J.L.Carter, P.J.Lucchesi, P.J.Cornell, D.J.Yates, J.H.Sinfelt. *J. Phys. Chem.*, **69**, 3070 (1965)
41. W.C.Conner, J.F.Cevallos-Candau, N.Shah, V.Haensel. In *Spillover of Adsorbed Species*. (Eds G.M.Pajonk, S.J.Teichner, G.J.Germain). Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 135
42. J.F.Cevallos-Candau, W.C.Conner. *J. Catal.*, **106**, 378 (1987)
43. D.H.Lenz, W.C.Conner. *J. Catal.*, **112**, 116 (1988)
44. U.Roland, R.Salzer, S.Stolle. In *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994. Vol. 84. Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1994. P. 1231
45. J.A.Altham, G.Webb. *J. Catal.*, **18**, 133 (1970)
46. R.R.Cavanagh, J.T.Yates. *J. Catal.*, **68**, 22 (1981)
47. D.Bianchi, M.Lacroix, G.M.Pajonk, S.J.Teichner. *J. Catal.*, **68**, 411 (1981)
48. D.Bianchi, M.Lacroix, G.M.Pajonk, S.J.Teichner. *J. Catal.*, **59**, 467 (1979)
49. W.C.Neikam, M.A.Vannice. In *Proceedings of the 5th Congress on Catalysis. Miami Beach, 1972, Vol. 1.* Elsevier, Amsterdam, 1973. P. 609
50. A.F.Carley, H.A.Edwards, B.Mile, M.W.Roberts, C.C.Rowlands, T.E.Hanlock, S.D.Jackson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 3341 (1994)
51. М.У.Кислюк, В.В.Розанов. *Кинетика и катализ*, **36**, 89 (1995)
52. D.Duprez, A.Milondi. In *Spillover of Adsorbed Species*. (Eds G.M.Pajonk, S.J.Teichner, J.E.Germain). Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 163
53. B.Sen, J.L.Falconer. *J. Catal.*, **117**, 404 (1989)
54. B.Sen, J.L.Falconer. *J. Catal.*, **122**, 68 (1990)
55. B.Sen, J.L.Falconer, T-F.Mao. *J. Catal.*, **126**, 465 (1990)
56. B.Sen, J.L.Falconer, L.Chang. *J. Catal.*, **127**, 732 (1991)
57. R.Kramer, M.Andre. *J. Catal.*, **58**, 287 (1979)
58. B.Chen, J.L.Falconer. *J. Catal.*, **134**, 737 (1992)
59. В.В.Розанов, Ямин Цао, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **34**, 131 (1993)
60. K.Fujimoto, A.Ohno, T.Kunugi. In *Spillover of Adsorbed Species*. (Eds S.J.Teichner, G.M.Pajonk, J.E.Germain). Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 241
61. D.-L.Hoang, H.Berndt, H.Lieske. *Catal. Lett.*, **31**, 165 (1995)
62. K.Fujimoto. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 9
63. Y.Ando, X.Li, E.Ito, M.Yamashita, Y.Saito. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 313
64. F.Roessner, U.Mroczek, A.Hagen. In *New Aspects of Spillover Effect on Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 151
65. R.Le van Mao, L.Dufresne. *Appl. Catal.*, **52**, 1 (1989)
66. R.Le van Mao, L.Dufresne, J.Yao. *Appl. Catal.*, **65**, 143 (1990)
67. R.Le van Mao, J.Yao, L.Dufresne, R.Carli, V.Ragaini. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 143
68. L.A.Dufresne, R.Le van Mao. *Catal. Lett.*, **25**, 371 (1994)
69. G.Pop, D.Ivanescu, R.Ganea. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 137
70. E.S.Shapiro, D.P.Shevchenko, R.V.Dmitriev, O.P.Tkachenko, Kh.M.Minachev. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 159
71. R.B.Levy, M.Boudart. *J. Catal.*, **32**, 304 (1974)
72. H.Charcosset, R.Frety, A.Soldat, Y.Trambouze. *J. Catal.*, **22**, 204 (1971)
73. J.F.Cevallos-Candau, W.C.Conner. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Spillover*. (Ed. K.H.Steinberg). Karl Marx University, Leipzig, 1989. P. 18
74. T.M.Apple, C.Dybowski. *J. Catal.*, **71**, 316 (1981)
75. Х.М.Миначев, Р.В.Дмитриев, Н.Г.Рассамахина, А.А.Дергачев. *Кинетика и катализ*, **29**, 174 (1988)
76. H.W.Kohn, M.Boudart. *Science*, **145**, 149 (1964)
77. Xin Sheng Li, Wen Zhao Li, Yan Xin Chen, Hong Li Wang. *Catal. Lett.*, **32**, 31 (1995)
78. W.J.Ambs, M.M.Mitchell. *J. Catal.*, **82**, 226 (1983)
79. B.Delmon. In *Proceedings of the 7th International Symposium on Reactivity of Solids. Vol. 1.* Chapman and Hall, London, 1972. P. 567
80. J.-G.Kim, J.Z.Shyu, J.R.Regalbuto. *J. Catal.*, **139**, 153 (1993)
81. J.-G.Kim, J.R.Regalbuto. *J. Catal.*, **139**, 175 (1993)
82. A.Van Meerbeck, A.Jelly, J.J.Fripiat. *J. Catal.*, **46**, 320 (1977)
83. Х.М.Миначев, Р.В.Дмитриев, Н.Г.Рассамахина, А.А.Дергачев. *Докл. АН СССР*, **291**, 393 (1986)
84. B.Delmon. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 1
85. G.C.Bond. In *Spillover of Adsorbed Species*. (Eds G.M.Pajonk, S.J.Teichner, J.E.Germain). Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 1
86. M.Lacroix, G.M.Pajonk, S.J.Teichner. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 265 (1981)
87. S.J.Teichner. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 27
88. M.Lacroix, G.M.Pajonk, S.J.Teichner. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 258 (1981)
89. R.Levy, M.Boudart. *Ind. Chim. Belg.*, **38**, 506 (1973)
90. D.Bianchi, G.E.E.Gardes, G.M.Pajonk, S.J.Teichner. *J. Catal.*, **38**, 135 (1975)
91. T.C.Sheng, I.D.Gay. *J. Catal.*, **71**, 119 (1981)
92. S.Chen, Y.Sun, S.Peng. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 131
93. R.K.Edvinsson, R.R.Hudgins, P.L.Silveston. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 229
94. Y.W.Nam, P.L.Silveston. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 235
95. V.I.Savchenko, K.A.Dadayan. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **55**, 33 (1995)
96. V.I.Savchenko. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **55**, 143 (1995)
97. P.A.Sermon, G.C.Bond. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 730 (1976)
98. T.Fleisch, R.Abermann. *J. Catal.*, **50**, 268 (1977)
99. R.F.Taylor, M.M.Silva-Crawford, B.C.Gerstein. *J. Catal.*, **62**, 401 (1980)
100. D.Martin, D.Duprez. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 201
101. R.V.Dmitriev, K.H.Steinberg, A.N.Detjuk, F.Hoffmann, H.Bremer, Kh.M.Minachev. *J. Catal.*, **65**, 105 (1980)
102. R.Gadgil, R.D.Gonzalez. *J. Catal.*, **40**, 190 (1975)
103. M.Che, B.Canosa, A.R.Gonzales-Elipe. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **78**, 1043 (1982)
104. H.Jehan, H.Zupe, S.Yonzi, W.Hanli. In *Spillover of Adsorbed Species*. (Eds G.M.Pajonk, S.J.Teichner, J.E.Germain). Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 55
105. J.Kapicka, N.I.Jaeger, G.Schulz-Ekloff. *Appl. Catal.*, **A84**, 47 (1992)
106. A.van Meerbeck, A.Jelly, J.J.Fripiat. *J. Catal.*, **46**, 320 (1977)
107. E.Baumgartner, C.Lentes-Wagner, R.Wagner. *J. Catal.*, **117**, 533 (1989)
108. N.M.Rodriguez, R.T.K.Baker. *J. Catal.*, **140**, 287 (1993)
109. В.Ю.Боровков, Л.В.Зайцев, В.Б.Казанский. *Кинетика и катализ*, **32**, 772 (1991)
110. G.M.Pajonk. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 85
111. U.Roland, H.Wincler, H.Bauch, K.H.Steinberg. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 3921 (1991)
112. G.Lu. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 293
113. D.H.Lentz, W.C.Conner, J.P.Fraissard. *J. Catal.*, **117**, 281 (1989)
114. E.Keren, A.Soffer. *J. Catal.*, **50**, 43 (1977)
115. J.Bonardet, J.Fraissard, L.DeMenoval. In *Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis London, 1976*. London, 1977. P. 633
116. T.M.Apple, P.Gajardo, C.Dybowski. *J. Catal.*, **68**, 103 (1981)
117. M.Chesters, A.Dolan, D.Lennon, D.Williamson, K.Packer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 3491 (1990)
118. Х.М.Миначев, Р.В.Дмитриев, К.Х.Штайнберг, А.Н.Детюк, Х.Бремер. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2682 (1978)
119. J.C.Musso, J.M.Parera. *Appl. Catal.*, **30**, 81 (1987)

120. C.F.Aissi, M.Daage, M.Guelton, J.B.Nagy, E.C.Derouanne. *J. Catal.*, **76**, 231 (1982)
121. B.Gerand, M.Figlarz. In *Spillover of Adsorbed Species*. (Eds G.M.Pajonk, S.J.Teichner, G.J.Germain). Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 275
122. R.Erre, M.H.Legay, J.J.Fripiat. *Surf. Sci.*, **127**, 69 (1983)
123. D.Tinet, S.Partyka, I.Rouquerol, J.J.Fripiat. *Mater. Res. Bull.*, **17**, 561 (1982)
124. J.P.Marcq, X.Wispenninckx, G.Poncelet, D.Keravis, J.J.Fripiat. *J. Catal.*, **73**, 309 (1982)
125. R.Benali, C.Hoang-Van, P.Vergnon. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 417 (1985)
126. A.C.Cirillo Jr, L.Ryan, B.C.Gerstein, J.J.Fripiat. *J. Chem. Phys.*, **73**, 3060 (1980)
127. D.Tinet, P.Conneson, H.Estrade, J.J.Fripiat. *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 583 (1979)
128. X.Lin, J.F.Lambert, J.J.Fripiat, C.Ancron. *J. Catal.*, **119**, 215 (1989)
129. J.P.Marcq, G.Poncelet, J.J.Fripiat. *J. Catal.*, **87**, 339 (1984)
130. M.Misono, H.Igarashi, K.Katamura, T.Okuhara, N.Mizuno. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 105
131. T.Baba, M.Nomura, Y.Ohno, Y.Hiroyama, Y.Ono. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 281
132. В.Ю.Бычков, М.Ю.Синев, Б.Н.Кузнецов, Е.Л.Аптекарь, В.Н.Корчак, М.Г.Чудинов, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **26**, 665 (1987)
133. В.Ю.Бычков, М.Ю.Синев, В.Н.Корчак, Е.Л.Аптекарь, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **27**, 1190 (1986)
134. T.Yamada, K.Kayano, M.Funabiki. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 329
135. M.P.Sohier, G.Wrobel, J.P.Bonnelle, J.P.Marcq. *Appl. Catal.*, **A84**, 169 (1992)
136. R.Burch, S.E.Golunski, M.S.Spencer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2683 (1990)
137. F.Boccuzzi, G.Ghiotti, A.Chiorino. *Surf. Sci.*, **183**, L285 (1987)
138. E.P.S.Barett, A.J.Blackburn, M.A.Yates, Y.Wang, P.A.Sermon. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 207
139. О.В.Макарова. Дис. канд. хим. наук. Институт катализа СО РАН, 1994
140. R.Burch, R.J.Chappell, S.F.Golunski. *Catal. Lett.*, **1**, 439 (1988)
141. X.Wu, B.C.Gerstein, T.S.King. *J. Catal.*, **121**, 271 (1990)
142. H.Arakawa, K.Sayama, K.Okabe, A.Murakami. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 389
143. K.Fujimoto, Y.Yu. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 393
144. Z.Zhang, W.M.H.Sachtler, S.I.Suib. *Catal. Lett.*, **2**, 395 (1989)
145. S.J.Tauster, S.L.Fung. *J. Catal.*, **55**, 29 (1978)
146. B.S.Beard, P.N.Ross. *J. Phys. Chem.*, **90**, 6811 (1986)
147. T.Huizinga, R.Prins. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2156 (1981)
148. L.Bonneviot, G.L.Haller. *J. Catal.*, **113**, 96 (1988)
149. J.C.Conesa, P.Malet, A.Munos, G.Munuera, M.T.Sainz, J.A.Sanz. In *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis. West Berlin, 1984. Vol. 5*. Basel, Weinheim, 1984. P. 217
150. J.C.Conesa, J.Soria. *J. Phys. Chem.*, **86**, 1392 (1982)
151. A.R.Gonzalez-Eliphe, G.Munuera, J.P.Espinoz, J.Soria, J.C.Conesa, J.A.Sanz. In *Proceedings of the 9th Congress on Catalysis. Calgary, 1988. Vol. 3*. Chemical Institute Canada, Ottawa, 1988. P. 1392
152. R.Burch, A.R.Flambard. *J. Catal.*, **78**, 389 (1982)
153. J.Herrman, P.Pichat. In *Spillover of Adsorbed Species*. (Eds S.J.Teichner, G.M.Pajonk, J.E.Germain). Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 77
154. Th.Braunschweig, U.Roland, H.Winkler. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 183
155. U.Roland, R.Salzer, T.Braunschweig, F.Roessner, H.Winkler. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1091 (1995)
156. K.Kunimori, Z.Hu, H.Nakamura, A.Maeda, T.Uchijima. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Spillover*. (Ed. K.H.Steinberg). Karl Marx University, Leipzig, 1989. P. 96
157. H.Kato, T.Mori, M.Nakajima, Y.Mori, T.Hattori, Y.Murakami. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 301
158. T.Uematsu, M.Fukuda, T.Iijima, S.Shimazu. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 397
159. K.Kunimori, S.Metsui, T.Uchijima. *J. Catal.*, **85**, 253 (1984)
160. Y.L.Huang, J.A.Schwarz, J.P.Diehl, J.P.Baltrus. *Appl. Catal.*, **37**, 227 (1988)
161. O.V.Krylov, A.A.Firsova, A.A.Bobyshev, V.A.Radtsig, L.Ya.Margolis. *Catal. Today*, **13**, 301 (1992)
162. B.Delmon. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **88**, 979 (1979)
163. B.Delmon. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **13**, 203 (1980)
164. B.Delmon. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **22**, 1 (1983)
165. M.Karroua, H.Matralis, P.Grange. *J. Catal.*, **133**, 371 (1993)
166. H.Topsoe, B.S.Clausen, F.E.Massoth. *Hydrotreating Catalysts. Science and Technology*. Springer, Berlin, 1996
167. S.I.Kim, S.I.Woo. *Appl. Catal.*, **74**, 109 (1991)
168. С.И.Кондратьев, С.Б.Никищенко, Г.В.Антошин, А.А.Слинкин, Э.А.Федоровская, Х.М.Миначев. *Кинетика и катализ*, **25**, 1168 (1984)
169. M.W.J.Craje, V.H.J.de Beer, A.M.van der Kraan. *Appl. Catal.*, **68**, L7 (1991)
170. R.Candia, B.S.Clausen, J.Bartholdy, N.-Y.Topsoe, B.Lengeler, H.Topsoe. In *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis. West Berlin, 1984. Vol. 2*. Verlag Chemie, Weinheim, 1984. P. 375
171. M.J.Ledoux, G.Maire, S.Hantzer, O.Michaux. In *Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis. Calgary, 1988. Vol. 1*. Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988. P. 74
172. H.Topsoe, B.S.Clausen, R.Candia, S.Moing. *J. Catal.*, **68**, 435 (1981)
173. R.Candia, B.S.Clausen, H.Topsoe. *J. Catal.*, **77**, 364 (1982)
174. S.M.A.M.Bouwens, F.B.M.van Zon, M.P.van Dijk. *J. Catal.*, **146**, 375 (1993)
175. O.Sorensen, B.S.Clausen, R.Candia, H.Topsoe. *Appl. Catal.*, **13**, 363 (1985)
176. B.Scheffer, E.M.van Oeri, P.Arnoldy, V.H.J.de Beer, J.A.Moulijn. *Appl. Catal.*, **25**, 301 (1986)
177. M.W.J.Craje, V.H.J.de Beer, J.A.R.van Veen, A.M.van der Kraan. *J. Catal.*, **143**, 601 (1993)
178. A.M.van der Kraan, M.W.J.Craje, E.Gerkema, W.L.T.M.Ramselaar. *Appl. Catal.*, **39**, L7 (1988)
179. J.P.R.Vissers, V.H.J.de Beer, R.Prins. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 2145 (1987)
180. K.Imamura, R.Prins. *J. Catal.*, **147**, 515 (1994)
181. В.В.Розанов, Ямин Цао, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **37**, (1996)
182. H.Hattori. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 69
183. T.Tanaka, K.Ebitani, H.Hattori, S.Yoshida. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 285
184. J.C.Yori, J.M.Parera. *Appl. Catal.*, **A129**, 83 (1995)
185. B.Chen, J.L.Falconer. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 171
186. S.Bishwait, J.L.Falconer. *J. Catal.*, **117**, 281 (1989)
187. B.Sen, J.L.Falconer, T.F.Mao, M.Yu, R.L.Flesner. *J. Catal.*, **126**, 403 (1990)
188. О.В.Крылов, Б.Р.Шуб. *Неравновесные процессы в катализе*. Химия, Москва, 1990
189. П.Вайсс. *Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции*. Мир, Москва, 1965. С. 10

HYDROGEN SPILLOVER IN HETEROGENEOUS CATALYSIS

V.V.Rozanov, O.V.Krylov

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

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

The phenomenon of hydrogen spillover (interphase diffusion of adsorbed hydrogen) is considered. Methods for detection of the spillover and the parameters influencing it are discussed. It is shown that hydrogen spillover is a phenomenon of very common occurrence. The role of hydrogen spillover in different processes of adsorption and catalysis particularly in catalytic reactions of hydrogen on multiphase catalysts is examined. Possible mechanisms of spillover are analysed.

Bibliography — 189 references.

Received 14th October 1996