

اثر Mo و Zr بر کاتالیزور Pt-HMS در ایزومریزاسیون n- هپتان برای بالا بردن عدد اکتان

نسترن دست موزه^۱، محمد حسن پیروی^{۲*}، مهدی رشیدزاده^۳، محسن رضایی^۴

^۱ دانشجوی دکترا، شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

^۲ دانشیار گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

^۳ استادیار شیمی فیزیک، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

^۴ کارشناس ارشد شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

دریافت: ۹۲/۱۲/۱۲ پذیرش: ۹۳/۲/۲۸

چکیده

کاتالیزورهای پلاتین بر پایه Zr-HMS با نسبت های مولی مختلف تهیه و به منظور اصلاح سطح، مولیبدن به عنوان بهبود دهنده به آن اضافه و در واکنش ایزومریزاسیون کاتالیزوری n- هپتان در محدوده ی دمایی ۲۰۰-۵۰۰°C به کار گرفته شد. برای شناسایی از تکنیک پراش اشعه ایکس استفاده شد و تأثیر پارامترهای دما و نسبت Si/Zr بر روی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزورها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان می دهند که کاتالیزورهای مزوپوری تهیه شده فعالیت بالا و گزینش پذیری بسیار خوبی نسبت به محصولات مطلوب از جمله ترکیبات ایزومری دارند. تولید ترکیبات ایزومری چند شاخه و همچنین عدم تشکیل بنزن از مزایای بسیار چشمگیر کاتالیزورهای مزوپوری مذکور می باشد.

کلمات کلیدی: مزوپور، ایزومریزاسیون کاتالیزوری، n- هپتان، گزینش پذیری، ایزومرهای چند شاخه.

مقدمه

صنعت نفت به واسطه محدودیت های اعمال شده از سوی قوانین زیست محیطی ملزم به بهبود کیفیت بنزین و کاهش آلودگی های ایجاد شده توسط آن گشته است. تحقیقات مختلفی برای بهبود فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزورهای مختلف به منظور نوآرایی پارافین های راست زنجیر برای تولید سوخت های با کیفیت بالا صورت گرفته است [۱]. از آنجا که نیاز به سوخت برای موتورهای احتراق داخلی به طور روزانه

*m-peyrovi@sbu.ac.ir

در حال افزایش است، روش ایزومره کردن در واحدهای ایزومریزاسیون پالایشگاه ها برای پاسخگویی به این حجم از تقاضا راه اندازی شد. واکنش های ایزومریزاسیون، بازآرایی پیکربندی مولکولی بدون تغییر در وزن مولکولی می باشد. اگرچه چنین بازآرایی هایی همراه با واکنش های ریفورمینگ و کراکینگ است اما بحث حاضر بیش تر در مورد آن دسته از فرآیندهایی است که در آن ها ایزومریزاسیون به عنوان واکنش غالب رخ می دهد. ایزومریزاسیون پارافین ها و نفتن ها واکنشی برگشت پذیر از مرتبه ی اول می باشد که به وسیله ی تعادل ترمودینامیکی محدود شده است. این واکنش به ازای تولید هر یک پوند محصول، ۷۶B.T.U انرژی آزاد می کند و بدون کاتالیزور پیشرفت قابل قبولی ندارد [۲]. یکی از مشکلات مهم در انجام این واکنش ها دمای انجام آن است. در نتیجه تلاش شده که کاتالیزوری مناسب با بازده بالا در دمای پایین برای واکنش ایزومریزاسیون سنتز گردد. در پژوهش های مختلف به خوبی نشان داده شده است که کاتالیزورهای به کار برده شده برای این فرایند باید کاتالیزورهایی با ساختار دو عاملی باشند. برای تبدیل انتخابی آلکان ها به محصولات مورد نظر انتقالات مولکولی بین مکان های اسیدی و فلزی کاتالیزور اتفاق می افتد. تعادل خوب بین مکان های اسیدی و فلزی، کاتالیزور مناسب برای ایزومریزاسیون را در اختیار قرار می دهد. تحقیقات اخیر روی غربال های مولکولی مزوپوری به واسطه داشتن خواص قابل مقایسه و یا بهبود یافته متمرکز شده اند. این نوع مولکول ها مساحت سطح بالا، ساختار منفذی یکدست و با اندازه یکسان و همچنین اتم Si قابل جانشینی توسط سایر عناصر دارند؛ ولی سطح سیلیکایی این مواد واکنش پذیری کمی دارد. این واکنش پذیری کم در ارتباط با قابلیت گروه های سیلانولی تشکیل دهنده پیوندهای هیدروژنه با مولکول های گازی خارجی می باشد [۳]. به منظور بهبود خواص اسیدی و یا اکسایش/کاهش این مواد، فلزات مختلفی نظیر آلومینیم، منگنز، وانادیم، زیرکونیم و غیره استفاده شده است. طی سال های اخیر پژوهشگران به دلیل خواص بسیار مناسب زیرکونیم تحقیقات گسترده ای روی سنتز کاتالیزورها با پایه های حاوی زیرکونیم انجام داده اند. در سال ۲۰۰۰ م، وانگ^۱ و همکارانش [۴] تأثیر افزایش زیرکونیم بر خواص سطحی MCM-41 را بررسی کردند. این گروه با تهیه ی کاتالیزورهایی با نسبت Si/Zr مختلف (Si/Zr=۲۰،۳۰،۴۰،۸۰،∞) و بررسی خواص سطح دریافتند که افزودن این عنصر باعث افزایش اسیدیته ی لوئیس و برونشند به طور همزمان می شود. همچنین در تحقیقی دیگر کاستاوا^۲ و همکارانش سطح مزوپور HMS را در حضور و عدم حضور زیرکونیم مورد مطالعه قرار دادند [۵]. این گروه نیز همانند گروه وانگ با تهیه ی کاتالیزورهایی با نسبت های مختلف Si/Zr (Si/Zr=۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ∞) چنین نتیجه گرفتند که افزایش زیرکونیم باعث بهبود فعالیت کاتالیزور در واکنش هیدروژناسیون و افزایش اسیدیته ی سطح مزوپوری HMS می شود. در مقاله ای دیگر جوانا^۳ و همکارانش نشان دادند که پراکندگی بالای زیرکونیم سولفات روی پایه ی HMS باعث بالا رفتن خاصیت اسیدی سطح کاتالیزور شده که این امر در انجام واکنش ایزومریزاسیون امری مطلوب تلقی می شود [۶]. لازم به ذکر است که یکی از تحقیقات انجام شده نشان داد

¹ Wang

² Kostova

³ Joon Ching Juana

که افزودن زیرکونیوم به پایه ی HMS در نسبت های بالای Si/Zr (حدود ۱۰۰)، باعث افزایش سطح BET می شود. اما هرچه این نسبت کاهش بیابد سطح BET نیز کاهش می یابد [۴]. کار حاضر در راستای بهبود کارایی پایه ی مزوپوری HMS در واکنش ایزومریزاسیون انجام شده است. در کار حاضر، از فلزات زیرکونیوم و مولیبدن به عنوان اصلاح کننده و بهبود دهنده استفاده شده است.

بخش تجربی

سنتز پایه ی HMS به وسیله ی روشی که اولین بار تانو^۴ و همکارانش [۷] به کار بردند، انجام شد. در این روش از دو دسیل آمین (C₁₂H₂₅NH₂)^۵ به عنوان سورفکتانت و از تترا اتیل اورتو سیلیکات^۶ به عنوان منبع سیلیکات استفاده شده است. کاتالیزورهای ۰/۶ درصد وزنی پلاتین بر پایه های HMS و Mo-Zr(x)-HMS با نسبت مولی متغیر از زیرکونیوم (۳۵ و ۲۰ و ۱۰) و نسبت مولی ثابت ۱۲ درصدی مولیبدن، با غلظت مناسبی از H₂PtCl₆.6H₂O به عنوان منبع پلاتین به روش تلقیح تهیه شدند. پس از بخار شدن حلال و خشک شدن، کاتالیزورهای حاوی Pt در جریان هوا و در دمای ۳۰۰°C به مدت ۴ ساعت کلسینه گردیدند. برای انجام تست فعالیت، مقدار ۱ گرم از کاتالیزور مورد نظر درون راکتور که دمای آن توسط پوشش حرارتی متصل به کنترل کننده دمایی تنظیم می گردد قرار داده شد. برای سنتز Zr(x)-HMS مقادیر مشخصی از دودسیل آمین، آب مقطر، اتانول، تترا اتیل اورتو سیلیکات و زیرکونیل نترات مورد استفاده قرار گرفت. پس از همزدن، مخلوط حاصل حاوی ماده ی ژله ای سفید رنگی بوده که پس از صاف شدن، رسوب ته نشین شده برای خشک شدن به آن با دمای ۱۰۰°C به مدت ۴ ساعت منتقل شد. در نهایت مشابه با آنچه در مورد HMS شرح داده شد این پایه نیز در دمای ۶۰۰°C کلسینه گردید. برای وارد کردن هترو اتم به پایه های مزوپوری روش های متفاوتی وجود دارد. برای اضافه کردن مولیبدن (منبع: (NH₄)₆Mo₇O₂₄) به پایه های Zr-HMS مشابه روش مانزانو^۷ و همکارانش از روش تلقیح استفاده شد [۸].

نتایج و بحث

برای بررسی واکنش ایزومریزاسیون n- هپتان روی کاتالیزورهای مختلف، ابتدا کاتالیزورها در دمای ۴۵۰°C و تحت جریان هیدروژن برابر با ۴۰ ml/min قرار داده شد تا سطح کاتالیزورها احیا شوند. سپس هپتان خالص با دبی ۲ ml/h همراه با جریان گاز هیدروژن وارد راکتور و با استفاده از سیستم راکتوری در زمان و دمای مناسب واکنش ایزومریزاسیون انجام گردید. پارامترهای مورد بررسی عبارتند از:

۱- نوع کاتالیزور: کاتالیزورهای Pt/Mo-Zr(x)-HMS که x در آن نشان دهنده ی نسبت مولی Si/Zr در کاتالیزور مورد نظر و برابر با ۱۰، ۲۰ و ۳۵ است. لازم به ذکر بوده که تمامی کاتالیزورهای تهیه شده دارای ۰/۶٪ پلاتین به عنوان فاز فعال کاتالیزوری می باشند.

⁴ Tanev

⁵ dodecyl amine

⁶ Tetraethyl orthosilicate (TEOS)

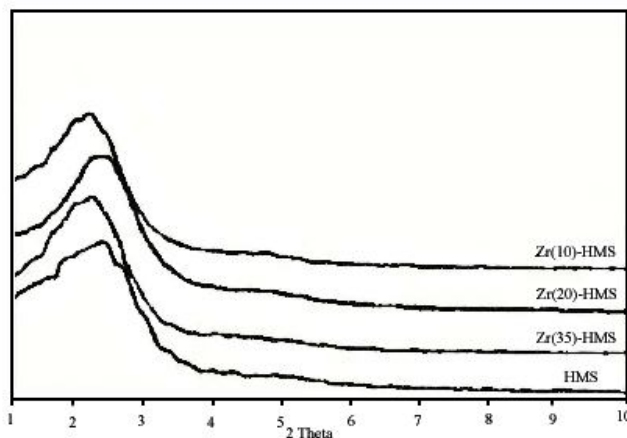
⁷ B. R. Manzano

۲-دمای واکنش: واکنش ایزومریزاسیون n-هپتان در بازه ی دمایی $500-200^{\circ}\text{C}$ مورد بررسی قرار گرفت و میزان بازده واکنش و توزیع فراورده ها در این بازه مطالعه شد.
 ۳- عدد اکتان: این پارامتر برای کاتالیزورهای مختلف در دماهای مختلف محاسبه شد.

آنالیز پراش اشعه ایکس

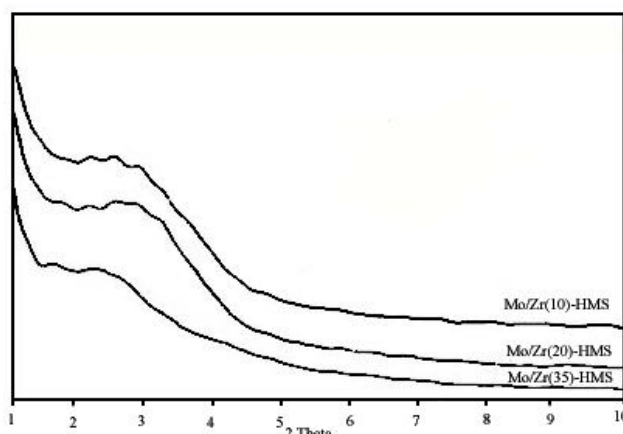
پراش اشعه X، ساختار، خلوص فاز، درجه کریستاله شدن، پارامترهای سلول واحد و اندازه ی کریستالی را شناسایی می کند. همچنین این تکنیک به مطالعه سینتیک کریستاله شدن غربال های مولکولی نیز کمک می کند. از آنجا که الگوی پودر به منزله ی اثر انگشت ساختار غربال مولکولی است، خلوص فاز و درصد کریستاله شدن غربال مولکولی تهیه شده را می توان به وسیله ی مقایسه ی الگوی هر ساختار با الگوی استاندارد معین کرد. الگوهای XRD فازهای مزوپوری، پیک هایی در ناحیه زاویه کوچک نشان می دهند و قوی ترین پیک مربوط به انعکاس از صفحه d100 است.

الگوی پراش اشعه X نمونه های سنتزی Zr-HMS در شکل ۱ نشان داده شده است. در این الگو یک انعکاس در زاویه $2\theta = 1/5-3^{\circ}$ مشاهده می شود که نشان دهنده ساختار با درجه هگزاگونالی است. افزایش محتوای زیرکونیوم نمونه منجر به پهن تر شدن این پیک می گردد که نشان می دهد وارد کردن Zr به ساختار مزوپور منجر به کاهش نظم در این ساختار می گردد.



شکل ۱. الگوی XRD مربوط به HMS و Zr-HMS با نسبت های مولی مختلف.

شکل ۲ الگوی XRD مربوط به نمونه های سنتزی Mo-Zr-HMS را نشان می دهد. همان گونه که در شکل مشخص است هیچ پیک قابل توجهی در الگوی XRD این نمونه ها دیده نمی شود که دلیل این امر می تواند ناشی از پراکندگی بالای اکسید فلزی (MoO_3) باشد و همچنین می توان این گونه توجیه کرد که ذرات Mo به قدر کافی کوچک هستند و به خوبی روی سطح Zr-HMS پخش شده اند و برهمکنشی قوی بین Mo با پایه، ایجاد شده است که قابل شناسایی با XRD نمی باشد.

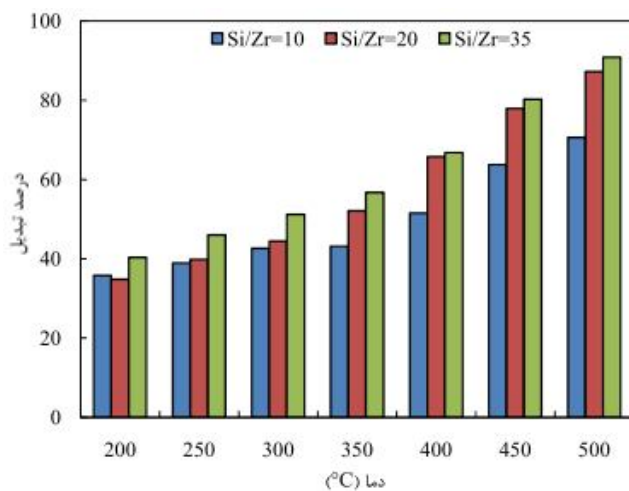


شکل ۲. الگوی XRD مربوط به Mo/Zr-HMS با نسبت های مولی مختلف.

به منظور بررسی تأثیر تلقیح فلز بر روی ساختار کاتالیزورهای مختلف، از نمونه کاتالیزوری با نسبت $Si/Zr=10$ بعد از تلقیح با فلز پلاتین XRD گرفته شد. نتایج حاصل از XRD برای این ترکیب، یک انعکاس قوی در زوایای پایین و همچنین یک انعکاس پهن در زوایای بین 20° و 30° نشان می دهد که مؤید وجود ترکیب مزوپوری پایه می باشد. مشاهده شده است که بعد از تلقیح فاز فلزی از شدت انعکاس زاویه پایین کاسته می شود. می توان گفت که در حضور فاز فلزی ساختار مزوپوری تا حدی به هم می ریزد. انعکاسی مبنی بر وجود فاز فلزی مشاهده نشده است که دلیل این امر می تواند کم بودن مقدار فاز فلزی و یا پراکندگی بالای فاز فلزی باشد.

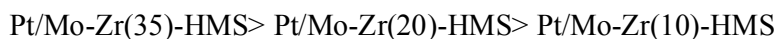
فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور

کاتالیزورهای پلاتین با $0/6$ درصد وزنی پلاتین بر روی پایه های مزوپوری Mo-Zr(x)-HMS با نسبت های مختلفی از Si/Zr سنتز شده و در واکنش ایزومریزاسیون n-هپتان مورد مطالعه قرار گرفتند.



شکل ۳. فعالیت کاتالیزورهای سنتزی Pt/Mo-Zr(x)-HMS با سه نسبت مولی متفاوت در واکنش ایزومریزاسیون نرمال هپتان.

همان طور که در شکل ۳ به طور واضح دیده می شود فعالیت کاتالیزورها با افزایش دما افزایش می یابد. این افزایش فعالیت می تواند ناشی از تأثیر اسیددیده ی پایه بر انجام واکنش در دماهای بالا باشد. در دماهای بالا اسیددیده ی پایه نیز در انجام واکنش ایزومریزاسیون شرکت می کند. همچنین در این دماها شرایط برای انجام واکنش های کراکینگ و ایزومریزاسیون فراهم می شود. در نتیجه انجام این واکنش های جانبی درصد تبدیل n- هپتان را بالا می برد. طبق این نمودار، بیش ترین فعالیت مربوط به Pt/Zr(35)-HMS می باشد. ترتیب افزایش فعالیت کاتالیزورها به صورت زیر است:



با افزودن Mo به پایه ی کاتالیزوری، سطح BET کاهش می یابد. به عبارت دیگر افزودن مولیبدن به پایه باعث کاهش سطح مؤثر کاتالیزور شده و به تبع آن فعالیت کاتالیزورها نیز کم می شود. در مورد کاتالیزورهای Mo(35) و Mo(20) و Mo(10)، عامل کاهش سطح از عامل افزایش اسیددیده تأثیر بیش تری دارد و باعث معکوس شدن فعالیت کاتالیزور شده است. گزینش پذیری این کاتالیزورها نسبت به محصولات ایزومره و همچنین نسبت به محصولات چند شاخه و تک شاخه در جدول ۱ آورده شده است.

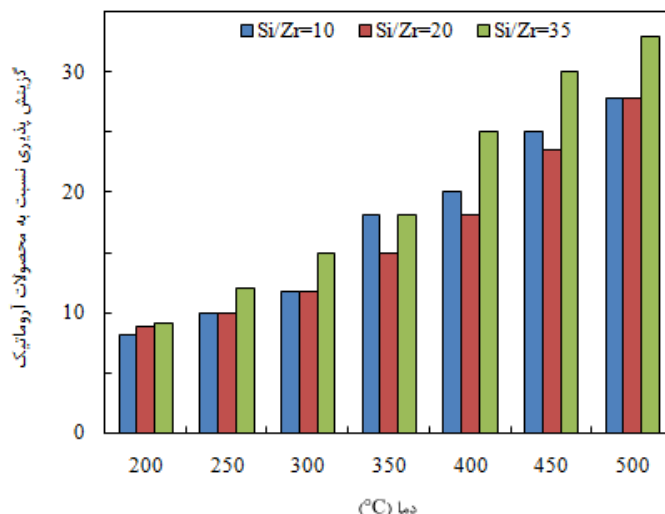
جدول ۱. گزینش پذیری نسبت به محصولات ایزومره در واکنش ایزومریزاسیون کاتالیزوری نرمال هپتان بر روی

کاتالیزورهای Pt/Mo-Zr(x=10, 20 & 35)-HMS

کاتالیزور	Pt/Mo-Zr(10)-HMS	Pt/Mo-Zr(20)-HMS	Pt/Mo-Zr(35)-HMS
محصولات دما	ایزومره های C ₇		ایزومره های C ₇
	چند شاخه	تک شاخه	تک شاخه
۲۰۰	۱۹/۷	۱۴/۸	۱۹/۱
۲۵۰	۲۳/۲	۲۰/۸	۲۳/۰
۳۰۰	۲۷/۹	۲۳/۱	۲۷/۷
۳۵۰	۳۰/۶	۲۶/۸	۳۰/۹
۴۰۰	۳۳/۴	۲۹/۵	۳۰/۶
۴۵۰	۲۷/۷	۲۴/۵	۲۷/۹
۵۰۰	۲۲/۶	۱۸/۲	۲۵/۱

با بررسی پایه های دارای مولیبدن و بدون آن می توان دریافت که افزایش مولیبدن به پایه ی Zr-HMS باعث افزایش اسیددیده ی سطحی کاتالیزور شده که این امر موجب بهبود شرایط واکنش ایزومریزاسیون خواهد شد. علاوه بر آن می توان دریافت که افزودن مولیبدن به پایه، علاوه بر این که گزینش پذیری کاتالیزور برای انجام واکنش ایزومریزاسیون را افزایش می دهد، نسبت ایزومره های چند شاخه به تک شاخه بالاتری را در مقایسه با کاتالیزور بدون مولیبدن نشان می دهد. همان طور که پیش بینی می شد با کاهش مقدار زیرکونیوم در این کاتالیزور میزان ایزومره های چند شاخه نیز کاهش می یابد. هرچند کاتالیزور با نسبت مولی ۳۵ به دلیل داشتن سطح BET بالاتر نسبت به بقیه ی کاتالیزورهای دارای زیرکونیوم، فعالیت بهتری نسبت به Pt/Mo-Zr(20)-HMS و Pt/Mo-Zr(10)-HMS دارد، اما به دلیل کاهش اسیددیده سطحی (کم بودن نسبت

زیرکونیوم مورد استفاده) نسبت چندان خوبی از ایزومرهای چند شاخه به ایزومرهای تک شاخه را نشان نمی دهد.



شکل ۴. گزینش پذیری نسبت به محصولات آروماتیک در ایزومریزاسیون نرمال هپتان بر روی کاتالیزورهای سننزی Pt/Mo-Zr(x)-HMS با سه نسبت مولی متفاوت.

افزایش مولیدن به پایه های Zr(x)-HMS نقش بسیار مؤثری بر کاهش مقدار ترکیبات آروماتیک حاصل از انجام واکنش دارد. همان طور که در شکل ۴ دیده می شود تمامی کاتالیزورهای دارای مولیدن از گزینش پذیری پایینی نسبت به محصولات آروماتیک برخوردارند که این یک عامل مطلوب از لحاظ زیست محیطی در مورد افزایش مولیدن به پایه های مورد استفاده می باشد.

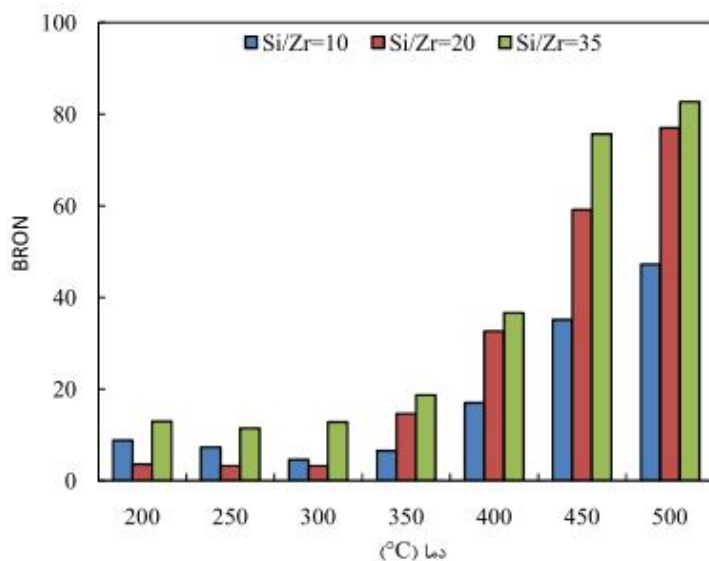
بررسی عدد اکتان محصولات تولید شده

ترکیبات آروماتیک در بنزین عدد اکتان نسبتاً بالایی دارند. ولی به موجب قوانین زیست محیطی به واسطه سرطان زا بودن این ترکیبات علی الخصوص بنزن ترجیح داده می شود از روش های دیگری از جمله روش ایزومریزاسیون برای بالا بردن عدد اکتان استفاده شود. برای این که کارایی روش مذکور سنجیده شود عدد اکتان محصولات تولید شده با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$RON = \sum_{i=1}^k y_i RON_i$$

که در آن RON عدد اکتان اندازه گیری شده برای هیدروکربن، y_i کسر حجمی و RON_i عدد اکتان جزء خالص برای هر مولکول i در محصول می باشد. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده اند.

همانطور که در شکل نیز مشخص است بالاترین عدد اکتان، در محصولات حاصل از فعالیت کاتالیزور با درصد Si/Zr=35 مشاهده می کنیم و نتیجه مشاهده شده به دلیل فعالیت و گزینش پذیری بالاتر این کاتالیزور نسبت به ترکیبات ایزومره می باشد.



شکل ۵. عدد اکتان محصولات حاصل از ایزومریزاسیون نرمال هپتان بر روی کاتالیزورهای سنتزی Pt/Mo-Zr(x)-HMS با سه نسبت مولی متفاوت در برابر دما.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از بررسی داده های واکنش ایزومریزاسیون کاتالیزوری n- هپتان روی کاتالیزورهای مختلف را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱. طیف های XRD نشان می دهند که پایه های مزوپوری به صورت هگزاگونالی تشکیل شده اند.
۲. نتایج حاصل از تست راکتوری نشان دهنده ی فعالیت بالای کاتالیزورها در واکنش ایزومریزاسیون کاتالیزوری نرمال هپتان است.
۳. نسبت Si/Zr در این کاتالیزورها نشان دهنده ی میزان اسیدیته ی سطحی کاتالیزور می باشد.
۴. این کاتالیزورها دارای نسبت ایزومرهای چند شاخه به تک شاخه ی بالایی هستند. علاوه بر این در محصولات تولید شده توسط این کاتالیزورها مقدار ترکیبات آروماتیک بسیار پایین است و بنزن در محصولات دیده نمی شود.
۵. بهترین بازه ی دمایی در کاتالیزورها به منظور دستیابی به بیش ترین گزینش پذیری در واکنش ایزومریزاسیون، ۳۵۰-۴۰۰°C است.
۶. از لحاظ تولید محصولات با عدد اکتان بالا نیز کاتالیزور با نسبت مولی Si/Zr=35 بهترین نتایج را نشان می دهد.



تشکر و قدردانی

کار حاضر تحت حمایت شرکت ملی پالایش و پخش فراورده های نفتی ایران انجام شده است. لازم است از مسئولین محترم که این پایان نامه دانشجویی را تحت حمایت مالی خود قرار داده اند، کمال تشکر و قدردانی را به عمل آوریم.

منابع

1. Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H., Al-Refai J.K., Hydroconversion of C₅-C₈ alkanes over Zr-containing supported catalysts prepared by metal vapor method, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 252, No. 2, 2003, pp. 353-361.
2. Egloff G., Hulla G., Komarewsky V.I., *Isomerization of Pure Hydrocarbons*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1942, p 28.
3. Szczodrowski K., Prélot B., Lantenois S., Douillard J.M., Zajac J., *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 124, No. 1, 2009, pp. 84-93.
4. Wang X.X., Lefebvre F., Patarin J., Basset J.M., Synthesis and characterization of zirconium containing mesoporous silicas: I. Hydrothermal synthesis of Zr-MCM-41-type materials, *Microporous and mesoporous materials*, Vol. 42, No. 2, 2001, pp. 269-276.
5. Kostova N.G., Spojakina A.A., Jiratova K., Solcova O., Dimitrov L.D., Petrov L.A., Hexagonal mesoporous silicas with and without Zr as supports for HDS catalysts, *Catalysis today*, Vol. 65, No. 2, 2001, pp. 217-223.
6. Juana J.C., Yarmob M.A., Zhang J., Characterization of Zirconium Sulfate Supported on Mesoporous Molecular Sieve HMS Catalyst Using XRD, XRF And XPS Techniques, *Journal of Nuclear and Related Technologies*, Vol. 6, No. 1, Special Edition, 2009
7. Tanev P.T., Pinnavaia T.J., A neutral templating route to mesoporous molecular sieves, *Science*, Vol. 267, No. 5199, 1995, pp. 865-867.
8. Carrión M.C., Manzano B.R., Jalón F.A., Maireles-Torres P., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Hydrogenation of tetralin over mixed Pt/Mo supported on zirconium doped mesoporous silica: Use of polynuclear organometallic precursors, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 252, No. 1, 2006, pp. 31-39.