

**ВКЛАД ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ФАКТОРА В МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ
ДЕЙСТВИЕ ФОСФОРА НА СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ В ПОБОЧНОМ ПРОЦЕССЕ
ПРЯМОГО СИНТЕЗА (ГИДРИРОВАНИЯ H_2O_2)**

Миленьякая Е.А., Корнаухова Т.А., Мальцев А.А., Белых Л.Б.

Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1

Прямой синтез H_2O_2 является альтернативой антрахиноновому методу, однако наиболее эффективные палладиевые катализаторы характеризуются низкой селективностью, повышение селективности является актуальной проблемой. Ранее нами было обнаружено промотирующее действие элементарного фосфора на свойства палладиевых катализаторов в прямом синтезе пероксида водорода и установлена зависимость выхода H_2O_2 от отношения $P : Pd$ с точкой максимума при $P : Pd = 1.0$. В отличие от немодифицированных Pd -катализаторов, образцы $Pd-nP/NaZSM-5$ и $Pd-nP/HZSM-5$ обладали селективностью по H_2O_2 даже в отсутствие кислоты Бренстеда. При этом из трех побочных процессов наибольший вклад в снижение селективности прямого синтеза по H_2O_2 вносило гидрирование H_2O_2 (11983 и 8835 моль $kg_{Pd}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ для $Pd-0.3P/HZSM-5$ и $Pd-1.0P/HZSM-5$, соответственно) и восстановление O_2 до H_2O . Снижение активности в гидрировании H_2O_2 с ростом отношения $P : Pd$, может быть обусловлено геометрическим и электронным факторами. По данным РФЭС при введении элементарного фосфора на поверхности $Pd-P$ частиц с ростом отношения $P : Pd$ возрастает концентрация фосфат- и фосфит-ионов, с одной стороны, и изменяется доля Pd^0 и $Pd^{\delta+}$, с другой стороны. Поэтому возможны 2 гипотезы замедления процесса гидрирования: поверхностные фосфат- и фосфит-ион, конкурируют с H_2O_2 и/или оно связано с изменением поверхностных химических форм Pd^0 и $Pd^{\delta+}$. Для дискриминации этих гипотез нами оценена доля активных центров путем отравления их трифенилфосфитом, предполагая, что для отравления активного центра достаточно одной молекулы $P(OPh)_3$. Т.к. H_2O_2 являясь сильным окислителем, может окислить различные каталитические яды, решение поставленной задачи проведено на примере гидрирования стирола, характеризующего относительно небольшой энтальпией адсорбции на Pd (≈ 53.9 кДж/моль). Из зависимости относительной скорости гидрирования (r/r_0) от соотношения $[P(OPh)_3] : [Pd]$ была определена доля активного в гидрировании палладия. В расчете на весь палладий для образцов $Pd-0.3P/HZSM-5$ и $Pd-1.0P/HZSM-5$ она составляет 4.1 и 4.4% соответственно. С учетом дисперсности образцов, рассчитанной по данным ПЭМ ($D = 17.5\%$), в гидрировании участвует 72 и 77% поверхностного палладия для катализаторов $Pd-0.3P/HZSM-5$ и $Pd-1.0P/HZSM-5$ соответственно. Следовательно, определяющим в гидрировании H_2O_2 является электронный фактор.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Иркутского государственного университета для молодых ученых № 091-25-311.