

A-1012
K-10-121

POLSKA AKADEMIA NAUK
Instytut Chemii Fizycznej
Zakład Katalizy na Metalach

Dariusz ŁOMOT

Współzależność struktury i reaktywności układów katalitycznych
zawierających pallad

H.

Praca doktorska wykonana pod
kierunkiem
doc. dra hab. Zbigniewa Karpińskiego

Zbigniew Karpiński
Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

B.326/1997



0000000277396

Warszawa 1997

<http://rcin.org.pl>



B 326/97

Panu doc.dr hab. Zbigniewowi Karpińskiemu składam serdeczne podziękowanie za opiekę, życzliwość i cenne rady podczas wykonywania i redagowania niniejszej pracy.

Chciałbym również podziękować Panom
dr hab. Jerzemu Pielaszkowi i
dr Wojciechowi Juszczykowi za pomoc i cenne uwagi.

Panu prof. François Bozon-Verdurazowi (Université Paris 7, Laboratoire de Chimie des Matériaux Divisés et Catalyse), u którego przebywałem w okresie 19 IV - 30 VII 1995 r. w ramach stypendium przyznanego mi przez Fundację Rozwoju Systemu Edukacji (program TEMPUS), uprzejmie dziękuję za umożliwienie mi wykonania szeregu pomiarów związanych z realizacją mojego doktoratu.

Składam podziękowanie instytucjom, które przyczyniły się do powstania mojej rozprawy:

- Instytutowi Chemii Fizycznej PAN
- Fundacji Rozwoju Systemu Edukacji (stypendium 1995 r.)
- Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (stypendium 1997 r.)

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP.....	1
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	3
2.1. Rola katalizatorów palladowych w technologii chemicznej.....	3
2.2. Przegląd wybranych metod fizycznych i chemicznych stosowanych w badaniach katalizatorów palladowych.....	4
2.2.1. Spektroskopia masowa	4
2.2.2. Spektroskopia w ultrafiolecie, świetle widzialnym i bliskiej podczerwieni z zastosowaniem techniki odbicia rozproszonego (UV-VIS-NIR diffuse reflectance)	5
2.2.3. Dyfrakcja promieni X.....	6
2.2.4. Transmisyjna mikroskopia elektronowa.....	8
2.2.5. Temperaturowo-programowana redukcja (TPR).....	9
2.2.6. Chemisorpcja.....	10
2.2.7. Reakcje - sondy chemiczne w charakteryzacji powierzchni układów metal na nośniku.....	11
2.3. Omówienie wybranych metod preparatyki katalizatorów	20
2.4. Motywacja wyboru obiektów badań.....	23
3. CEL PRACY	24
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	25
4.1. Przygotowanie obiektów badań - nośnikowych katalizatorów palladowych.....	25
4.2. Opis przebiegu preparatyki nośnikowych katalizatorów palladowych i oznaczania zawartości metalu w otrzymanych obiektach.....	26
4.2.1. Preparatyka układu Pd/SiO ₂ metodą impregnacji kapilarnej.....	26
4.2.2. Preparatyka układu Pd/Al ₂ O ₃ metodą impregnacji kapilarnej.....	27
4.2.3. Preparatyka układu Pd/SiO ₂ za pomocą wymiany jonowej.....	27
4.2.4. Preparatyka układu Pd/SiO ₂ metodą zaszczepiania	28
4.2.5. Preparatyka układu Pd/Al ₂ O ₃ za pomocą wymiany jonowej.....	28
4.2.6. Preparatyka układu Pd/Al ₂ O ₃ metodą zaszczepiania	28
4.2.7. Ilościowe oznaczanie zawartości palladu w zsyntetyzowanych obiektach.....	28
4.2.8. Ilościowe oznaczanie jonów chlorkowych w zsyntetyzowanych obiektach	30

4.3. Charakteryzacja katalizatorów palladowych za pomocą temperaturowo-programowanej redukcji, chemisorpcji, spektroskopii UV-VIS, dyfrakcji promieni X i mikroskopii elektronowej.....	32
4.3.1. Charakteryzacja prekursorów katalizatorów palladowych za pomocą spektroskopii masowej	32
4.3.2. Badanie prekursorów nośnikowych katalizatorów palladowych za pomocą spektroskopii UV-VIS-NIR z odbiciem rozproszonym.....	34
4.3.3. Temperaturowo-programowana redukcja.....	34
4.3.4. Badania chemisorpcji wodoru.....	36
4.3.5. Badanie katalizatorów metalicznych na bazie palladu metodą dyfrakcji promieni X.....	37
4.3.6. Badanie nośnikowych katalizatorów palladowych za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej.....	37
4.3.7. Badania reakcji węglowodorów nasyconych z wodorem na nośnikowych katalizatorach palladowych.....	38
5. WYNIKI BADAŃ KATALIZATORÓW PALLADOWYCH.....	44
5.1. Katalizator 0.6% Pd/SiO ₂ - spreparowany z PdCl ₂	44
5.1.1. Temperaturowo-programowana kalcynacja.....	44
5.1.2. Temperaturowo-programowana redukcja (TPR)	44
5.1.3. Dyfrakcja promieni X (XRD)	45
5.1.4. Spektroskopia UV-VIS i EPR.....	50
5.1.5. Chemisorpcja wodoru.....	52
5.1.6. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu	54
5.2. Katalizator 1.1% Pd/SiO ₂ - spreparowany z [Pd(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	56
5.2.1. Temperaturowo-programowana kalcynacja.....	56
5.2.2. Spektroskopia UV-VIS-NIR	59
5.2.3. Temperaturowo-programowana redukcja.....	61
5.2.4. Chemisorpcja wodoru.....	61
5.2.5. Badanie reakcji konwersji węglowodorów nasyconych z wodorem.....	63
5.2.6. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu	63
5.2.7. Badanie reakcji konwersji n-heksanu.....	64
5.2.8. Badanie reakcji konwersji metylocyklopentanu	64
5.3. Katalizator 1.6% Pd/SiO ₂ - spreparowany z Pd(acac) ₂	65
5.3.1. Temperaturowo-programowana kalcynacja.....	65
5.3.2. Spektroskopia UV-VIS-NIR	65
5.3.3. Temperaturowo-programowana redukcja.....	65
5.3.4. Chemisorpcja wodoru.....	68
5.3.5. Identyfikacja depozytu węglowego za pomocą TPR-MS i TPO-MS	70

5.3.6. Mikroskopia elektronowa	72
5.3.7. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu	72
5.3.8. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu	74
5.3.9. Badanie reakcji konwersji n-heksanu z wodorem	74
5.3.10. Badanie reakcji konwersji metylocyklopentanu	76
5.4. Katalizator 1% Pd/Al ₂ O ₃ - spreparowany z PdCl ₂	76
5.4.1. Chemisorpcja wodoru	76
5.4.2. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu	77
5.4.3. Badanie reakcji konwersji n-heksanu	77
5.4.4. Badanie reakcji konwersji metylocyklopentanu	78
5.5. Katalizator 0.39% Pd/Al ₂ O ₃ - spreparowany z [Pd(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	78
5.5.1. Temperaturowo-programowana kalcynacja	78
5.5.2. Spektroskopia UV-VIS-NIR	82
5.5.3. Temperaturowo-programowana redukcja	84
5.5.4. Chemisorpcja wodoru	84
5.5.5. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu	84
5.5.6. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu	87
5.5.7. Badanie reakcji konwersji n-heksanu	88
5.5.8. Badanie konwersji metylocyklopentanu	88
5.6. Katalizator 1.45% Pd/Al ₂ O ₃ - spreparowany z Pd(acac) ₂	89
5.6.1. Temperaturowo-programowana kalcynacja	89
5.6.2. Spektroskopia UV-VIS-NIR	92
5.6.3. Temperaturowo-programowana redukcja	93
5.6.4. Chemisorpcja wodoru	94
5.6.5. Dyfrakcja promieni X	94
5.6.6. Mikroskopia elektronowa	97
5.6.7. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu	97
5.6.8. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu	99
5.6.9. Badanie reakcji konwersji n-heksanu	100
5.6.10. Badanie reakcji konwersji metylocyklopentanu	101
5.7. Badanie reaktywności γ -Al ₂ O ₃	102
6. DYSKUSJA WYNIKÓW	105
6.1. Wprowadzenie	105

6.2. Charakteryzacja układu 0.6% Pd/SiO ₂	105
6.2.1. Badania strukturalne.....	106
6.2.2. Badania katalityczne.....	110
6.3. Charakteryzacja układu 1.1% Pd/SiO ₂ za pomocą użytych metod fizycznych i katalitycznych....	110
6.3.1. Badania strukturalne.....	112
6.3.2. Badania katalityczne.....	114
6.4. Charakteryzacja układu 1.6% Pd/SiO ₂	115
6.4.1. Badania strukturalne.....	116
6.4.2. Badania katalityczne.....	118
6.5. Charakteryzacja układu 0.39% Pd/Al ₂ O ₃	121
6.5.1. Badania strukturalne.....	122
6.6. Charakteryzacja układu 1.45% Pd/Al ₂ O ₃	125
6.6.1. Badanie oddziaływań Pd-Al.....	126
6.6.2. Badania strukturalne.....	128
6.7. Badania katalityczne katalizatorów 0.39% Pd/Al ₂ O ₃ i 1.45% Pd/Al ₂ O ₃	130
6.8. Porównanie własności katalitycznych katalizatorów palladowych.....	139
7. PODSUMOWANIE DYSKUSJI I KOŃCOWE WNIOSKI.....	142
LITERATURA.....	144
Z PUBLIKACJI ZAWIERAJĄCYCH WYNIKI NINIEJSZEJ ROZPRAWY.....	148

1. WSTĘP

Zjawisko katalizy polega na zwiększeniu szybkości reakcji chemicznej i jest związane ze skierowaniem reakcji na jedną z możliwych termodynamicznie ścieżek prowadzących do różnych produktów, za sprawą substancji zwanych katalizatorami. Katalizatory posiadają zdolność oddziaływania z substratami reakcji, tworząc nietrwałe układy przejściowe, nie ulegając przy tym przemianie.

Katalizatorami mogą być pierwiastki, np. metale grup 7, 8, 9, 10, 16, 17 lub związki chemiczne, np. tlenki i siarczki metali przejściowych, tlenki pierwiastków grupy 13 i 14 oraz kompleksy metaloorganiczne.

Metale przejściowe posiadają zdolność katalizowania wielu technologicznie istotnych procesów przemysłu chemicznego i petrochemicznego. Pełnią również istotną rolę w procesach związanych z ochroną środowiska naturalnego, takich jak oczyszczanie gazów i kontrola gazów spalinowych.

W celu obniżenia ceny, uzyskania stabilności termicznej i zwiększenia powierzchni aktywnej, metal osadza się na nośniku posiadającym silnie rozwiniętą powierzchnię. Nośnikami najczęściej stosowanymi są tlenki metali.

Niniejsza praca jest próbą określenia zależności między strukturą a reaktywnością układów pallad na krzemionce i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sądzone, że możliwie pełny opis katalizatorów w różnych stadiach ich biografii może przyczynić się do poszerzenia naszej wiedzy na temat preparatyki aktywnych katalizatorów palladowych.

Badania prowadzone w Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN przyczyniły się do wyjaśnienia katalitycznego zachowania palladu w reakcji selektywnego uwodorniania alkinów oraz dienów, a także w konwersji węglowodorów nasyconych. Stwierdzono szereg istotnych zmian w katalizatorze, wywołanych jego obróbką lub reakcją. Zastosowanie metod fizycznych wraz z sondami katalitycznymi pozwoliło na stwierdzenie tworzenia się krzemku palladu w wyniku wysokotemperaturowej redukcji katalizatora Pd/SiO_2 ^{1,2,3} oraz powstawania elektrododatniej formy palladu w katalizatorze $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^{4,5}.

Niniejsza praca jest kontynuacją badań związanych z charakteryzacją katalizatorów palladowych.

Podstawowe zagadnienia omawiane w niniejszej pracy to:

1. Badanie wpływu rodzaju prekursora oraz jego obróbki na własności katalityczne finalnej formy katalizatora palladowego.
2. Badanie chemizmu procesów zachodzących w trakcie tworzenia aktywnej fazy katalizatorów palladowych preparowanych z różnych prekursorów.
3. Ocena przydatności zastosowanych sond chemicznych, takich jak temperaturowo-programowana redukcja, chemisorpcja i reakcja katalityczna dla scharakteryzowania układu metal/nośnik.
4. Badanie centrów aktywnych katalizatora za pomocą reakcji konwersji węglowodorów nasyconych.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Rola katalizatorów palladowych w technologii chemicznej

Katalizatory palladowe wykorzystuje się w przemyśle chemicznym i petrochemicznym w takich procesach jak uwodornienie, hydrokraking węglowodorów, dopalanie tlenków węgla i azotu. Pełnią one również specyficzną rolę w procesach selektywnego uwodornienia acetylenów i diolefin do olefin, a także w procesach utlenienia.

Katalizatory palladowe, stosowane we wspomnianych procesach, charakteryzują się wysoką aktywnością i selektywnością oraz stabilnością i łatwością regeneracji.

Na wyjątkową aktywność palladu w procesach redukcji wodorem ma niewątpliwie wpływ jego zdolność do absorpcji wodoru (w temperaturze pokojowej absorbuje objętość wodoru około 1000 razy większą od objętości własnej).

Nośnikowe katalizatory palladowe stosuje się między innymi w procesie katalitycznego uwodornienia ketonów i aldehydów do odpowiednich alkoholi, benzaldehydu do toluenu, aniliny do dicykloheksyloaminy, oksymów do amin, benzonitrylu do dibenzylloaminy, nitrozwiązków, nitrozwiązków i nitryli do amin, nienasyconych nitrozwiązków do oksymów, alkenów i acetylenów do alkanów, odwodornienia cykloheksanu do benzenu, odchlorowania chlorków kwasowych i halogenków alkilów, rozszczepienia epoksydów. Oto przykłady powyższych reakcji w oparciu o prospekt firmy Johnson Matthey:

Nośnik	Temp, °C	Ciśnienie, MPa	Reagent	Produkt
C>>Al ₂ O ₃	50-150	0.3-5	RNH ₂ +OCRR'+H ₂	RNHCHRR'
▷Al ₂ O ₃	5-50	0.1-0.5	PhNO ₂ +H ₂	PhNH ₂
C>>Al ₂ O ₃	50-150	0.1-5	PhNO ₂ +OCRR'+H ₂	PhNHCHRR'
▷Al ₂ O ₃	5-50	0.1-1	PhNO+H ₂	PhNH ₂
C>>Al ₂ O ₃	5-100	0.1-1	RCN+H ₂	(RCH ₂) ₂ NCH ₂ R
Al ₂ O ₃ >C	5-100	0.1-1	RCHCHNO ₂ +H ₂	RCH ₂ CHNOH
C	5-150	0.3-5	RNO ₂ +H ₂	RNH ₂
BaSO ₄	100-500	1-5	PhNRR'+H ₂	RR'NH+C ₆ H ₁₀ O
C>>Al ₂ O ₃	5-100	0.1-1	RR'NNO+H ₂	RR'NNH ₂
▷Al ₂ O ₃	5-100	0.1-1	PhCN+H ₂	PhCH ₂ NH ₂
C>>Al ₂ O ₃	50-100	0.1-1	PhNO ₂ +H ₂	PhNHNHPh
C>>Al ₂ O ₃	5-100	0.1-1	RCN+H ₂	RCH ₂ NH ₂
C	5-100	0.1-1	RR'CHNO+H ₂	RR'CHNH ₂
▷Al ₂ O ₃	5-100	0.3-1	RCHCHR'+H ₂	RCH ₂ CH ₂ R'
▷Al ₂ O ₃	50-100	0.1-1	RCCR'+H ₂	RCH ₂ CH ₂ R'
C	5-100	0.1-1	PhCHCHNO ₂ +H ₂	PhCH ₂ CH ₂ NH ₂
▷Al ₂ O ₃	100-150	0.3-5	PhNH ₂ +H ₂	(C ₆ H ₁₁) ₂ NH
CaCO ₃ >C	5-50	0.5-5	RCCR'+H ₂	RCHCHR'
C	5-100	0.1-1	PhCN+H ₂ +H ₂ O	PhCHO
▷BaSO ₄	5-50	0.1-0.3	RCOCl+H ₂	RCHO
C	>200	≤200	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₆ +H ₂
▷Al ₂ O ₃	5-100	0.1-1	PhCHO+H ₂	PhCH ₃
Al ₂ O ₃ >C	>150	0.1-5	PhOH+H ₂	C ₆ H ₁₀ O
C>>Al ₂ O ₃	5-100	0.1-1	PhCHO+H ₂	PhCH ₂ OH
C>>Al ₂ O ₃	5-50	0.1-1	PhCOR+H ₂	PhCHOHR

2.2. Przegląd wybranych metod fizycznych i chemicznych stosowanych w badaniach katalizatorów palladowych

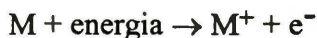
2.2.1. Spektroskopia masowa

Spektroskopia masowa jest techniką umożliwiającą określanie mas i struktur cząsteczek na podstawie analizy ich fragmentów wytworzonych podczas jonizacji.

W spektrometrze masowym cząsteczka poddawana jest jonizacji, w wyniku czego tworzą się jon macierzysty i mniejsze jonowe fragmenty tejże cząsteczki, które są separowane na podstawie stosunku masy jonu do jego ładunku (m/z). Jonizacji dokonuje się wykorzystując do tego celu rozżarzone włókno oporowe lub silne pole elektryczne.

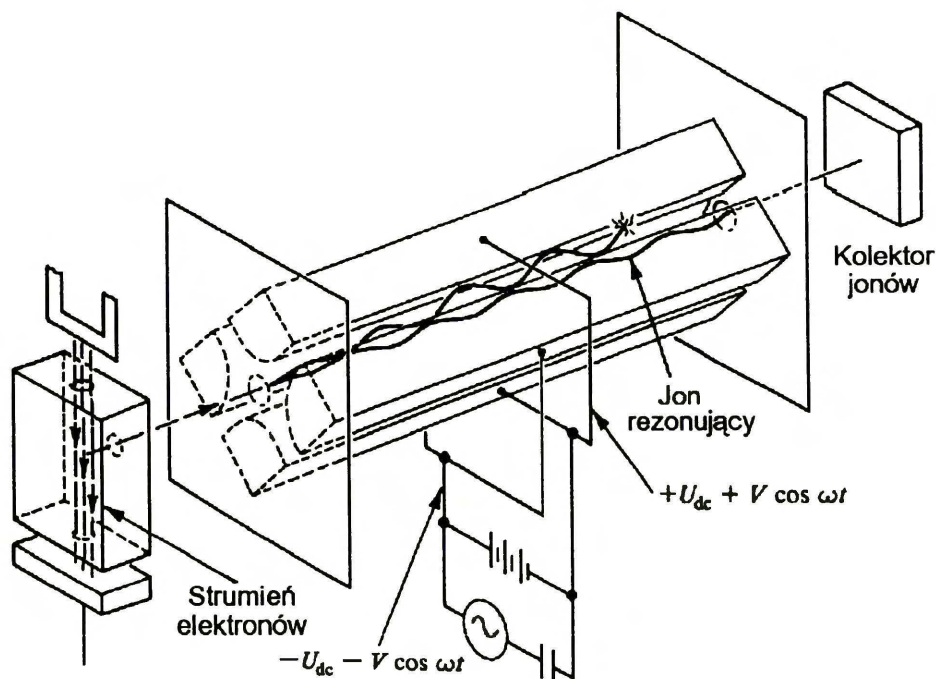
W spektroskopii mas wymaga się, aby próbki były w fazie gazowej. Nie jest to jednak wielkie ograniczenie, gdyż prężność par wystarczająca do analizy waha się w zakresie $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-6}$ Tr ($1 \text{ Tr} = 0.133 \text{ kPa}$).

Badaną próbkę wprowadza się do komory, w której poddaje się ją bombardowaniu elektronami wysyłanymi, na przykład, przez rozżarzony drut oporowy. Energia tych elektronów jest niska i wynosi ok. 70 eV. Jeśli energia elektronów jest wystarczająca do wybicia jednego elektronu z cząsteczki, powstaje dodatkowo naładowany jon macierzysty



W przypadku dostarczenia większej energii następują dalsze zmiany, polegające na rozpadzie cząsteczki na fragmenty i to głównie o ładunku dodatnim. Cały ten proces odbywa się pod bardzo niskim ciśnieniem, ok. $1 \cdot 10^{-4}$ Pa, gdzie zderzenia międzycząsteczkowe są rzadkie. Separacji wytworzonych jonów dokonuje się, wykorzystując odchylenie w polu magnetycznym, czas przelotu jonów, efekt kwadrupolowy, czy też odchylenie w polu elektrycznym.

W niniejszej pracy zostanie omówiony kwadrupolowy spektrometr masowy, gdyż takiego używano w badaniach.



Rys.1. Schemat kwadropolowego spektrometru masowego

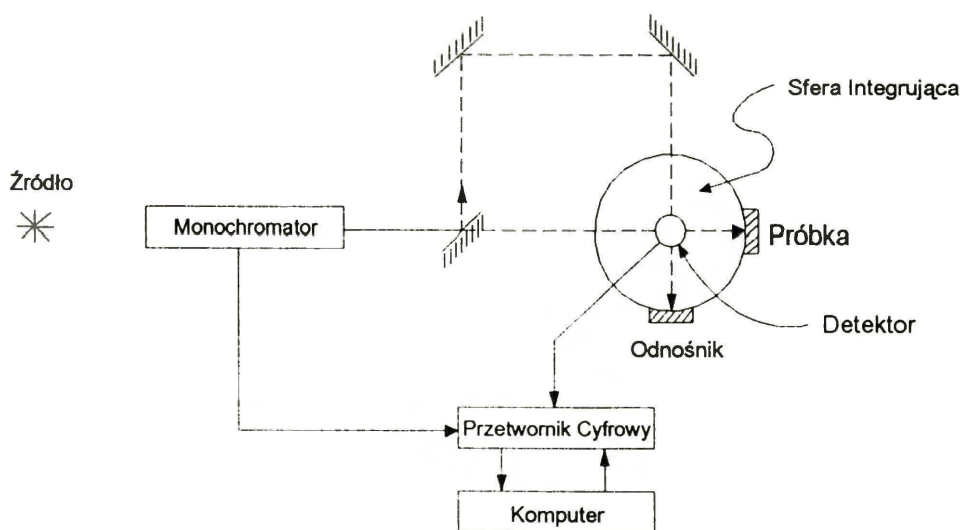
Kwadropolowe pole jest wytwarzane przez cztery elektrycznie połączone, równoległe pręty. Zgodnie z teorią kwadropolu, pręty muszą mieć przekrój hiperboliczny. Jedna para przekątnych prętów jest pod napięciem $+U_{dc}$ wolt, a druga para pod $-U_{dc}$. Oscylator dostarcza sygnał do pierwszej pary prętów $+V \cos \omega t$ i sygnał $-V \cos \omega t$ do drugiej pary. Ekwiwipotencjalne powierzchnie w obszarze między czterema prętami opisuje się jako oscylujące hiperboliczne potencjały. Jon poruszający się wzdłuż podłużnej osi ulega poprzecznym oscylacjom w płaszczyźnie prostopadłej do tej osi, w wyniku czego jego prędkość spada. Gdy oscylujący jon nie rezonuje z polem kwadropolowym jego oscylacje rosną i w końcu zderza się z prętym. Dla danego potencjału i częstotliwości tylko jony o ściśle określonym stosunku m/z (masa/ladunek jonu) są w stanie dotrzeć do detektora umieszczonego po przeciwnej stronie źródła elektronów. Zmieniając częstotliwość pola elektrycznego lub jego potencjał można analizować całe spektrum stosunków m/z . Jako detektorów najczęściej używa się puszek Faraday'a lub elektropowielaczy ⁶.

2.2.2. Spektroskopia w ultrafiolecie, świetle widzialnym i bliskiej podczerwieni z zastosowaniem techniki odbicia rozproszonego (UV-VIS-NIR *diffuse reflectance*)

W cząsteczkach oddziałujących z promieniowaniem w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu następują przejścia elektronów walencyjnych. Przy czym w widmie obserwowane mogą być również kombinowane przejścia rotacyjne i

wibracyjne. Ogólnie rzecz ujmując, widmo UV-VIS-NIR jest funkcją całej struktury substancji, a nie tylko konkretnych występujących w niej wiązań chemicznych. Informacje uzyskiwane za pomocą tej spektroskopii powinny być uzupełniane dodatkowymi badaniami strukturalnymi, gdyż w tym zakresie fal trudno jest przypisać rozpatrywane pasmo konkretnej strukturze chemicznej. Z drugiej strony, intensywności pasm są bardzo duże i umożliwiają analizę bardzo rozcieńczonych układów ⁶.

Spektroskopia UV-VIS-NIR z odbiciem rozproszonym jest techniką umożliwiającą dokonywanie pomiarów absorbancji promieniowania próbek silnie rozpraszających, w zakresie długości fal 100÷10000 nm. Promieniowanie świetlne odbite od powierzchni próbki jest wykrywane i rejestrowane w funkcji długości fali. Układy optyczne do pomiarów refleksyjnych mogą być trzech typów, wykorzystując: sferę integrującą, układ lusterek lub odbicie promienia świetlnego od samej próbki. Zasady tej metody zostały opisane przez Kortüma ⁷. Spektroskop *diffuse reflectance* ze sferą integrującą, pozwala mierzyć przy użyciu odpowiedniego detektora reemitowane promieniowanie przez próbkę i odnośnik, którym najczęściej jest BaSO₄.



Rys. 2. Schemat spektrometru *diffuse reflectance* ze sferą integrującą

2.2.3. Dyfrakcja promieni X

Dyfrakcja promieni X (XRD) jest jedną z najstarszych i najczęściej stosowanych metod charakteryzacji katalizatorów. Jest używana do określania faz krystalicznych katalizatora, parametrów sieci krystalicznej i rozmiarów cząstek.

Energia promieniowania rentgenowskiego, którego długość fali wynosi ok. 100 pm, jest wystarczająca do penetracji ciał stałych i określania ich wewnętrznej struktury. Typowe źródło promieni X składa się z tarczy bombardowanej elektronami o wysokiej energii, które ulegając spowolnieniu wywołują emisję szerokiego widma promieniowania na które nałożone są wąskie pasma.

Na przykład, pasmo CuK_α o energii 8.04 eV i długości fali 154.2 pm powstaje, gdy początkowy elektron tworzy dziurę w powłoce K, która jest z kolei zapełniana przez elektron z powłoki L, którego nadmiar energii jest uwalniany w formie promieniowania X. Promieniowanie K_β jest emitowane, gdy dziura K jest wypełniana z powłoki M. Cały proces określa się jako fluorescencję promieni X.

Dyfrakcja promieni X jest elastycznym rozpraszaniem fotonów X przez elektrony atomów rozmieszczonych w sieci krystalicznej. Rozpraszanie następuje pod kątami odpowiadającymi odbiciu Bragga od płaszczyzn kryształu, wg wzoru:

$$n\lambda = 2d\sin\theta; n = 1, 2, \dots$$

gdzie:

- n rząd refleksu, liczba całkowita
- λ długość fali promieniowania X
- d odległość między płaszczyznami siatki krystalicznej
- θ kąt między padającym promieniowaniem, a normalną do płaszczyzny rozpraszającej

Dyfrakcja promieni X dla próbek proszkowych, jakimi są katalizatory heterogeniczne, prowadzona jest przy użyciu stacjonarnego źródła (najczęściej CuK_α) i ruchomego detektora, który skanuje ugięte promieniowanie w funkcji kąta 2θ między promieniowaniem padającym a rozproszonym.

Rozmiary cząstek krystalicznych można określać na podstawie poszerzenia linii dyfrakcyjnych. Zależność tę ujął Scherrer w równaniu:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

gdzie:

- L miara wymiaru cząstki w kierunku prostopadłym do płaszczyzny
- K stała (zależna od kształtu cząstki), najczęściej równa 1
- λ długość fali promieniowania X
- β szerokość pików
- θ kąt między promieniem padającym a normalną do płaszczyzny rozpraszającej

Wykorzystując tę metodę można określać wielkość krystalitów metalu w zakresie 3÷100 nm. Poniżej 3 nm linia jest bardzo szeroka z tendencją do zaniku. Powyżej 50 nm zmiana szerokości pików jest niewielka i dlatego metoda staje się mniej czuła.

XRD należy do nielicznych metod, obok np. EXAFS-u (Spektroskopia pozakrawędziowej struktury subtelnej absorpcji promieniowania rentgenowskiego), która umożliwia badanie katalizatorów w środowisku reakcyjnym, dzięki zastosowaniu specjalnych kamerek rentgenowskich.

2.2.4. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Mikroskopia elektronowa jest techniką bezpośredniego określania wielkości i kształtu cząstek metalu naniesionych na nośnik. W metodzie tej elektrony przechodzą lub zostają rozproszone przez próbkę.

Mikroskop elektronowy jest zbliżony budową do mikroskopu optycznego, którego soczewki optyczne zastąpiono elektromagnetycznymi. Pierwotna wiązka elektronów o wysokiej energii (100÷200 keV) i intensywności po przejściu przez kondensor (gdzie staje się równoległa) oraz wzmocnieniu przechodzi przez próbkę, aby odwzorować jej obraz na luminoforze lub kliszy fotograficznej. Powiększenie typowego mikroskopu elektronowego mieści się w zakresie $3 \cdot 10^5$ do $1 \cdot 10^6$ razy, rozdzielczość sięga 0.3÷0.35 nm, a wymagana próżnia pracy $1.33 \cdot 10^{-6}$ Pa. Za pomocą mikroskopii elektronowej można określić wielkość cząstek poniżej 10 μm.

Analiza próbek katalizatorów (cząstek metalu zdyspergowanych na nośniku) możliwa jest dzięki kontrastowi wywołanemu wygaszaniem, dyfrakcją i interferencją elektronów. Obraz próbki może być uzyskany z jasnym lub ciemnym polem iluminacji. W przypadku jasnego pola, obraz tworzony jest przez użycie bezpośredniego promienia elektronów przechodzącego przez szczelinę eliminującą rozproszoną część wiązki elektronów, przez co uzyskuje się podwyższony kontrast obrazu próbki. W przypadku ciemnego pola iluminacji, obraz jest tworzony przez wiązkę ugiętą na odpowiednio ustawionej próbce, przez co obserwuje się odległości między płaszczyznami sieciowymi i ich wzajemne ułożenie. Za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej można określać wielkości małych cząstek metalu na nośnikach, obserwować ich strukturę i defekty liniowe. W przeciwieństwie do XRD i pomiarów chemisorpcyjnych, mikroskopia elektronowa pozwala określić rozkład wielkości cząstek metalu w próbce katalizatora.

2.2.5. Temperaturowo-programowana redukcja (TPR)

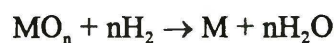
Temperaturowo-programowana redukcja należy do grupy temperaturowo-programowanych technik, w których przebieg reakcji chemicznych jest ślędzony podczas liniowo podnoszonej temperatury.

Mimo tego, że interpretacja widm TPR może być czasami utrudniona z powodu ich złożoności, trudno przecenić zastosowanie tej metody w badaniach podstawowych katalizatorów heterogenicznych.

Metoda ta polega na rejestracji zmian stężenia wodoru, obecnego w strumieniu gazu redukującego, za pomocą katarometru (bądź spektrometru masowego) w funkcji podnoszonej temperatury.

Redukcja jest niezbędnym etapem w trakcie preparatyki katalizatorów, często decydującym o stanie cząstek metalu na nośniku. Bardzo istotne są warunki prowadzenia procesu redukcji. Niekorzystne jest zarówno spiekanie jak i niedoredukowanie katalizatora.

Redukcję tlenku metalu można przedstawić za pomocą równania:



Reakcja redukcji tlenku metalu rozpoczyna się dysocjacyjną adsorpcją cząsteczek wodoru i w zależności od szybkości tego procesu redukcja może przebiegać według różnych mechanizmów. Gdy proces dysocjacyjnej adsorpcji przebiega szybko, jak to się dzieje dla tlenków metali szlachetnych lub wysoce zdefektowanych powierzchni tlenków, wtedy ma miejsce aglomeracja zarodków zredukowanego metalu na całej powierzchni zredukowanej cząstki i rozrastanie się ich w formie kolejnych powłok (mechanizm kurczącej się kuli). Dalsza redukcja jest limitowana transportem sieciowego tlenu poza cząstkę. Jest to proces szybki na początku, a powolny na końcu, ze względu na tworzącą się barierę ze zredukowanego metalu. W przypadku, gdy etap dysocjacji adsorpcyjnej jest powolny tworzą się liczne zarodki, które katalizują dalszą redukcję (mechanizm zarodkowania). Wodór atomowy dyfunduje do sąsiednich miejsc na powierzchni lub do sieci krystalicznej i redukuje tlenki. W wyniku tego następuje wzrost zarodków w trzech wymiarach, aż do zredukowania całej powierzchni. Po czym następuje redukcja według mechanizmu kurczenia się kuli, co powoduje spowolnienie procesu redukcji.

Podstawy teoretyczne temperaturowo-programowanej redukcji wprowadzili Hurst i współprac. ⁸ oraz Wimmers i współprac. ⁹.

Zdyspergowane tlenki metali, z jakimi stykamy się w katalizie heterogenicznej, są trudniej redukowalne niż te w formie litej ze względu na ograniczoną ruchliwość

aktywnego wodoru, zależność zarodkowania od wielkości cząstek i możliwość wystąpienia oddziaływań z nośnikiem.

Widma TPR mogą być czasami zniekształcone z powodu niedopasowania warunków pomiaru, takich jak stężenie gazu redukującego, jego przepływ, czy też szybkość ogrzewania próbki. Nawet gdy zakłócenia spowodowane wpływem ograniczeń transportu masy i dyspersji są wyeliminowane, nieodpowiednio dobrane parametry procesu mogą powodować zniekształcenia pików redukcyjnych TPR. Aby zminimalizować występowanie nie kontrolowanych zakłóceń podczas pomiarów TPR, Monti i Baiker¹⁰ wprowadzili współczynnik K, definiowany następująco:

$$K = S_0 / (V^* C_0)$$

gdzie:

S_0 [mol]	ilość redukowalnych cząstek
V^* [cm ³ /s]	przepływ gazu redukującego
C_0 [mol/cm ³]	stężenie gazu redukującego

Autorzy ci, sugerują utrzymywanie współczynnika K w przedziale 55÷140 s, przy szybkości ogrzewania próbki, mieszczącej się w zakresie od 6 K/min do 18 K/min. Z kolei Fierro i współprac.¹¹ pokazali, że w przypadku wartości współczynnika K zbliżonej do granicy przedziału wspomnianego wyżej, mogą występować nie kontrolowane zakłócenia. Widma temperaturowo-programowanej redukcji mogą być również zniekształcone obecnością wody w strumieniu gazu redukującego. Zjawisko to obserwowano podczas redukcji NiO/Al₂O₃ do Ni/Al₂O₃¹². Tak więc, prowadząc badania katalizatorów tą metodą należy zdawać sobie sprawę z obecności wielu czynników mogących zniekształcić obraz procesu redukcji.

Analiza widm TPR pozwala określić najbardziej korzystne warunki redukcji prekursora, jego fazy i ewentualne oddziaływania z nośnikiem.

2.2.6. Chemisorpcja

Chemisorpcja jest zjawiskiem polegającym na łączeniu się adsorbatu (substancji adsorbowanej) z adsorbentem (ciało adsorbujące) poprzez wytworzenie między nimi wiązania chemicznego, najczęściej kowalencyjnego. Energia wydzielona w tym procesie jest rzędu 400÷6000 kJ/mol, a więc zdecydowanie przewyższa energię adsorpcji fizycznej (40 kJ/mol).

Selektywna chemisorpcja stosowana jest od wczesnych lat sześćdziesiątych do określania ułamka atomów eksponowanych metalu w katalizatorach metal/nośnik, a co

za tym idzie średniego rozmiaru cząstek metalu. Wybrany gaz (np. H₂, CO, O₂, NO) jest chemisorbowany w warunkach umożliwiających tworzenie się monowarstwy na powierzchni metalu z ograniczeniem adsorpcji na nośniku. Wybór odpowiedniego adsorbentu mogą ułatwić tablice Miyazaki'ego¹³.

W pewnych przypadkach należy liczyć się z oddziaływaniem adsorbent-adsorbat prowadzącym do inkorporacji gazu do warstwy podpowierzchniowej lub do wnętrza fazy. Takie zjawisko można obserwować w przypadku układu Pd/H₂, kiedy w sprzyjających warunkach istnieje możliwość tworzenia się wodoru palladu. Dobór odpowiednich warunków może wyeliminować tę niedogodność.

Gdy stechiometria procesu chemisorpcji nie jest znana, można ją określić korzystając z porównania wyników chemisorpcji z wynikami pomiarów takich jak, transmisyjna mikroskopia elektronowa, spektroskopia IR zaadsorbowanego CO, czy też dyfrakcja promieni X.

W zależności od szybkości procesu chemisorpcji danego gazu na metalu, pomiary można prowadzić w układzie statycznym bądź dynamicznym. W przypadku szybko zachodzącej chemisorpcji pomiary można prowadzić w układzie przepływowym, dozując porcje adsorbentu do strumienia gazu inertnego przepływającego przez reaktor z katalizatorem i rejestrując jednocześnie stężenie adsorbentu w tym strumieniu po przejściu przez próbkę.

2.2.7. Reakcje - sondy chemiczne w charakteryzacji powierzchni układów metal na nośniku

2.2.7.1. Wprowadzenie

Pełna charakteryzacja takiego układu katalitycznego jaki przedstawia silnie zdyspergowany metal na nośniku jest, z powodu ograniczeń metodycznych i obecnego stanu rozwoju metod fizycznych, niemożliwa. Wiele metod fizycznych wymaga stosowania ultrawysokiej próżni lub ekspozycji próbki na destrukcyjne promieniowanie, co nie pozwala w prosty sposób wiązać wyników tych badań z rzeczywistą strukturą katalizatora „pracującego” w reaktorze. W tej sytuacji, wykorzystanie komory preparatywnej, w której katalizator jest poddawany żądanej obróbce i przenoszony bez kontaktu z powietrzem do części analitycznej aparatury, może przybliżyć rzeczywiste warunki pracy katalizatora. Uzyskane tym sposobem wyniki mogą być wykorzystane do opisu interesującego nas układu, zwłaszcza wtedy gdy są poparte innymi, wzajemnie uzupełniającymi się metodami.

Zastosowanie reakcji katalitycznych w roli sond chemicznych, pozwala na scharakteryzowanie układu w warunkach reakcji, *in situ*. Szereg reakcji katalitycznych

wykazuje wyjątkową czułość na strukturę i skład powierzchni. Do nich należy np. hydrogenoliza alkanów, reakcja tzw. czuła-strukturalnie ¹⁴. Zatem poprzez dobór odpowiednich reakcji-sond można „próbkować” skład powierzchni katalizatorów wieloskładnikowych czy ich względne usytuowanie w fazie aktywnej. Trzeba dodać, że aby zastosowanie danej reakcji katalitycznej stanowiło odpowiednią sondę powierzchni, należy zdawać sobie sprawę z tego, że przebieg tej reakcji może zależeć od szeregu czynników. Dlatego w poszukiwaniu odpowiedniej korelacji struktura (skład) katalizatora - zachowanie katalityczne, należy odseparować szereg czynników mogących również wpływać na to zachowanie. Dokonując powiązania uzyskanych tym sposobem wyników (aktywność, selektywność i stabilność) z wynikami pomiarów fizycznych, można próbować opisać badane układy katalityczne.

W niniejszej pracy badano konwersję 2,2-dimetylopropanu, 2,2-dimetylobutanu, n-heksanu i metylocyklopentanu z nadmiarem wodoru. W związku z tym przedstawione zostaną pewne zagadnienia dotyczące kinetyki i mechanizmów tego typu reakcji chemicznych.

2.2.7.2. Kinetyka i mechanizm reakcji konwersji alkanów na metalach

Reakcje - sondy chemiczne są czułymi i najbardziej właściwymi sposobami badania centrów aktywnych, czyli miejsc na których zachodzą adsorpcja substratów, reakcja i desorpcja produktów.

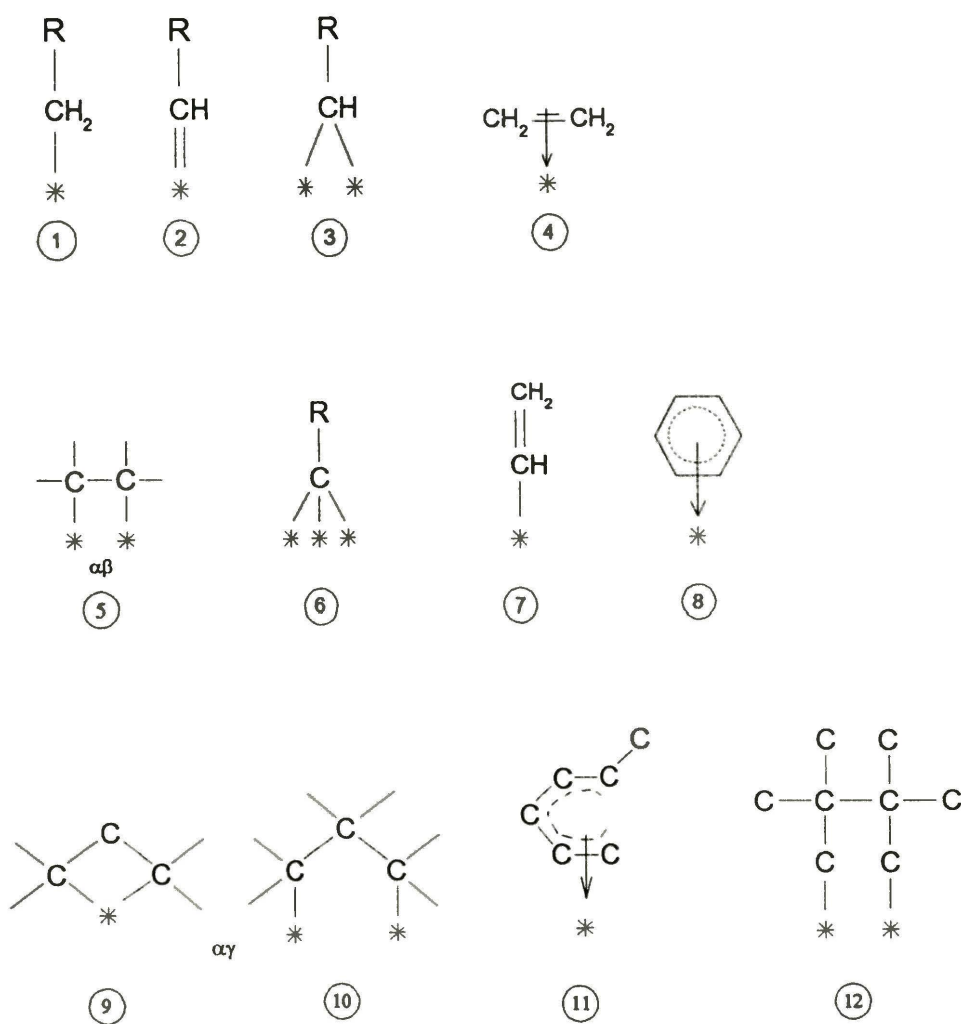
Aby przybliżyć się do zrozumienia zjawisk zachodzących w trakcie reakcji katalitycznej, wybiera się reakcję modelową (czuła strukturalnie), na przykład, reakcję konwersji węglowodorów nasyconych i bada rozkłady produktów reakcji. W zależności od wielkości łańcucha węglowego, katalizatora i warunków prowadzenia konwersji węglowodorów nasyconych z wodorem mogą zachodzić, razem lub oddzielnie, takie reakcje jak hydrogenoliza, izomeryzacja bądź cyklizacja (dehydrocyklizacja + aromatyzacja).

Hydrogenoliza alkanów jest to rozpad wiązań C-C w obecności wodoru. Z kolei izomeryzacja alkanów jest określana jako przearanzowanie pewnej liczby atomów węgla, bez zmiany ich liczby w cząsteczce. Obie reakcje zachodzą na metalach przejściowych grupy 8, 9 i 10, i są poprzedzone dysocjacją wodoru i dysocjacją wiązań C-H. Wytworzone kompleksy powierzchniowe decydują o mechanizmie reakcji zachodzącej na powierzchni katalizatora. O ich bogactwie może świadczyć określenie Burwella ¹⁵, „metaloorganiczne zoo”.

Na rys. 3 przedstawiono najczęściej identyfikowane kompleksy powierzchniowe. Istnienie kompleksów 2, 3 oraz od 5 do 7 zostało udowodnione na podstawie badań

chemicznych i spektroskopowych. Kompleksy 4 są preferowane na palladzie, a 5 na platynie, chociaż oba uważa się za alternatywne.

W przypadku alkanów o łańcuchu krótszym niż czterowęglowy, może zachodzić jedynie hydrogenoliza. Dla dłuższych łańcuchów możliwa jest hydrogenoliza, izomeryzacja i cyklizacja (dla $\geq C_5$).



Rys. 3. Kompleksy powierzchniowe węglowodorów, wg Burwella ¹⁵

Zakres temperatur w którym zachodzą hydrogenoliza i izomeryzacja, zależy od użytego metalu i węglowodoru. Szybkość rozrywania wiązań H-H, C-H i C-C rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Przy czym, proces rozrywania wiązań C-C można uznać za nieodwracalny, zaś proces rozrywania wiązań C-H za całkowicie odwracalny,

o ile nie zachodzi odwodornienie. Powyższe reakcje różnią się również liczbą atomów metalu, będących centrami adsorpcji. Liczba ta zmienia się w zależności od rodzaju cząsteczki, metalu oraz warunków prowadzenia reakcji.

W przeważającej liczbie przypadków reakcje uwodornienia zachodzą na małych zespołach atomów powierzchniowych, natomiast reakcje przearanzowania struktury węglowodoru wymagają większych zespołów.

Na reakcję hydrogenolizy składają się następujące etapy:

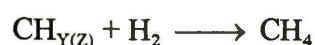
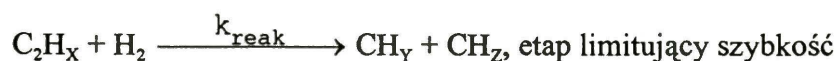
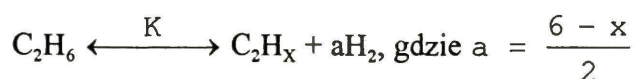
1. Proces zbliżania się cząsteczek do powierzchni katalizatora;
2. Słaba chemisorpcja połączona z dysocjacją wiązań C-H;
3. Silna chemisorpcja połączona z dysocjacją wiązań C-H;
4. Reakcje powierzchniowe związane z rozrywaniem lub reorganizacją wiązań C-C;
5. Częściowa redukcja produktów i powrót do słabo zaadsorbowanych indywiduów;
6. Reakcyjna desorpcja.

Każdy z powyższych etapów może być etapem limitującym szybkość reakcji hydrogenolizy.

Po raz pierwszy równanie kinetyczne dla reakcji hydrogenolizy zostało wyprowadzone przez Cimino i współprac. ¹⁶ i dotyczyło hydrogenolizy etanu.

Założono, że etan adsorbuje się dysocjacyjnie uzyskując równowagę z etanem w fazie gazowej, a etapem limitującym szybkość reakcji jest rozrywanie wiązań C-C.

Mechanizm reakcji przedstawiono następująco:



Ułamek powierzchni pokrytej przez rodniki C_2H_x można obliczyć z równania

$$k_{ads} p_{\text{C}_2\text{H}_6} (1 - \Theta_{\text{C}_2\text{H}_x}) = k_{reak} \Theta_{\text{C}_2\text{H}_x} p_{\text{H}_2}^a,$$

gdzie:

k_{ads} stała szybkości adsorpcji

k_{reak} stała szybkości reakcji hydrogenolizy

p prężność danego indywiduum

Θ ułamek pokrytej powierzchni

$$k_{ads} p_{C_2H_6} = \Theta_{C_2H_x} (k_{reak} p_{H_2}^a + k_{ads} p_{C_2H_6})$$

Przyjmując $k_{ads}/k_{reak} = K$, otrzymujemy wyrażenie na ułamek pokrytej powierzchni

$$\Theta_{C_2H_x} = \frac{K(p_{C_2H_6} / p_{H_2}^a)}{1 + K(p_{C_2H_6} / p_{H_2}^a)},$$

które można przybliżyć przez

$$\Theta_{C_2H_x} = A(p_{C_2H_6} / p_{H_2}^a)^n, \text{ gdzie } 0 < n < 1$$

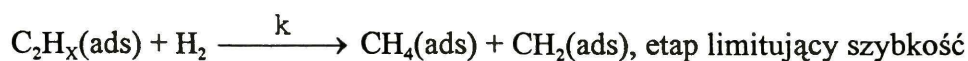
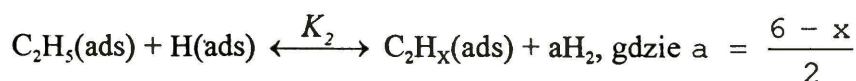
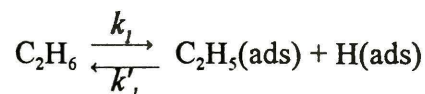
Równanie na szybkość reakcji hydrogenolizy można zatem zapisać w postaci

$$r = k_{reak} \Theta_{C_2H_x} p_{H_2} = k' p_{C_2H_6}^n p_{H_2}^{(1-na)}$$

Sprawdza się ono w ograniczonym zakresie warunków eksperymentalnych wynikających z powyższego przybliżenia i nie uwzględnienia współzawodnictwa wodoru z węglowodorem w procesie adsorpcji. Argumentem przemawiającym za koadsorpcją wodoru i węglowodoru jest zazwyczaj silnie ujemna wartość wykładnika ciśnienia wodoru. Okazało się, że wartość wykładnika m przedstawionego poniżej:

$$m = 1 - na = 1 - \frac{6n}{2} + 3x$$

rośnie wraz z podnoszeniem temperatury, a wykładnika n niewiele się zmienia. Z tego wniosek, że zmienna x w powyższym równaniu oznaczająca ilość atomów wodoru w zaadsorbowanej cząsteczce, musi rosnać wraz z podnoszeniem temperatury. Z drugiej strony, ilość fragmentów zawierających mniejszą ilość wodoru powinna rosnać wraz z podnoszeniem temperatury. Jest to oczywista sprzeczność. Dlatego Sinfelt i Taylor¹⁷ zasugerowali następującą sekwencję reakcji:



Stałą równowagi K_2 możemy przedstawić w postaci

$$K_2 = \frac{\Theta_{C_2H_x} P_{H_2}^a}{\Theta_{C_2H_x} \Theta_H}$$

Stan stacjonarny zostaje osiągnięty, kiedy szybkość tworzenia $C_2H_x(\text{ads})$ zrówna się z szybkością ubywania C_2H_x

$$d[C_2H_x] / dt = k_1 p_{C_2H_x} - k'_1 \Theta_{C_2H_x} \Theta_H - k \Theta_{C_2H_x} P_{H_2} = 0$$

Szybkość hydrogenolizy jest zatem szybkością ostatniego etapu

$$r = k \Theta_{C_2H_x} P_{H_2}$$

Wyznaczając $\Theta_{C_2H_x}$ z równania na stałą równowagi K_2 , otrzymujemy

$$r = \frac{k_1 p_{C_2H_6}}{1 + b P_{H_2}^{(a-1)}}, \text{ gdzie } b = \frac{k'_1}{k K_2}$$

Dla większości metali $a = 2$, więc

$$r = \frac{k_1 p_{C_2H_6}}{1 + b P_{H_2}} \approx p_{C_2H_6} \cdot P_{H_2}^m$$

Z obserwacji eksperymentalnych wynika, że stała szybkości k_1 wzrasta a współczynnik b maleje wraz z podwyższaniem temperatury.

Dalsze uproszczenie wprowadził Sinfelt¹⁸, pomijając cząsteczkowy wodór w etapie limitującym szybkość reakcji. Tak więc, równanie na szybkość reakcji możemy przedstawić w postaci:

$$r = \frac{k_1 p_{C_2H_6}}{1 + b P_{H_2}^a}$$

W wysokiej temperaturze $b P_{H_2}^a \ll 1$, więc ulega ono uproszczeniu do $r = k_1 p_{C_2H_6}$.

Z kolei, w niskiej temperaturze $b P_{H_2}^a \gg 1$, wtedy $r = k_1 p_{C_2H_6} P_{H_2}^a$. Powyższe równania tłumaczą ujemną wartość wykładnika ciśnienia wodoru, pojawiającą się w pewnym zakresie temperatur.

Wspomnieć również należy, że najniższą aktywność w reakcji hydrogenolizy alkanów, wśród metali przejściowych 8, 9 i 10 grupy wykazują pallad i platyna.

Rozkład produktów hydrogenolizy zależy od warunków prowadzenia reakcji oraz od rodzaju zastosowanego metalu. Dlatego może być on ważnym parametrem diagnostycznym w katalitycznym próbkowaniu powierzchni. Na podstawie analizy produktów reakcji można wnioskować o budowie kompleksów przejściowych, bezpośrednio wiążąc je z mechanizmem danej reakcji.

Głębokość hydrogenolizy można zdefiniować liczbą fragmentów powstałych z rozpadu cząsteczki węglowodoru.

Współczynnik fragmentacji ζ charakteryzuje głębokość hydrogenolizy jako liczbę cząsteczek-fragmentów powstałych z jednej cząsteczki substratu i definiuje się go następująco ¹⁹:

$$\zeta = \frac{\sum C_i}{\sum \frac{i}{n} C_i},$$

gdzie C_i oznacza liczbę moli fragmentów z i atomami węgla wytworzonych z węglowodoru C_n o liczbie atomów węgla n .

Współczynnik rozszczepienia, wiążący ilość dłuższych cząsteczek fragmentacyjnych z ilością metanu, jest definiowany jako suma fragmentów większych od metanu ²⁰:

$$M_f = \frac{\sum_{i=2}^{n-1} (n-i)C_i}{C_1},$$

gdzie i jest liczbą atomów węgla we fragmencie wytworzonym z węglowodoru o liczbie atomów węgla n . Jego wartość dla terminalnego rozszczepienia jest bliska 1, poniżej 1 dla wielokrotnej fragmentacji i powyżej 1 dla statystycznego lub wewnętrznego rozszczepienia.

Izomeryzacja węglowodorów może przebiegać poprzez przesunięcie grup alkilowych (ang. *bond shift mechanism*) bądź poprzez pięcioczłonowy cykliczny kompleks przejściowy (ang. *cyclic mechanism*). Dla alkanów o liczbie węgla ≥ 5 i katalizatora o dużym stopniu dyspersji metalu obserwuje się przewagę mechanizmu z pięcioczłonowym pierścieniem jako kompleksem przejściowym.

Oba mechanizmy występują dla filmów metalicznych, czystych metali i katalizatorów o średniej i małej dyspersji metalu.

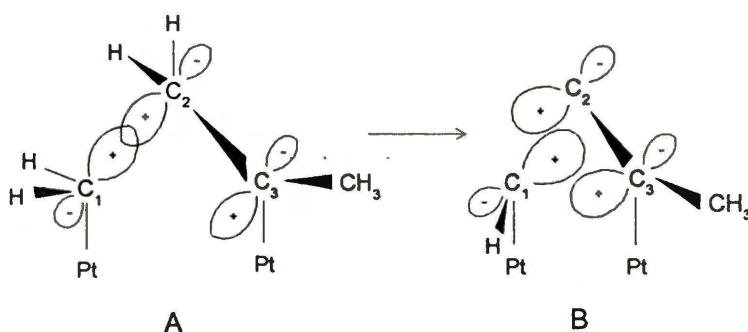


Udziały powyższych mechanizmów można określać, między innymi, za pomocą cząsteczek znakowanych węglem ^{13}C ²¹.

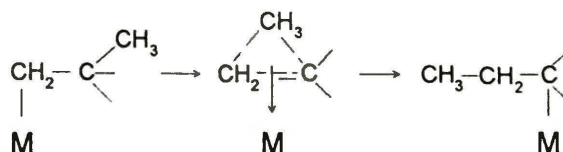
Poniżej zostanie przedstawionych kilka propozycji mechanizmów typu przeniesienia grup alkilowych.

Anderson i Avery ²² badając wpływ struktury węglowodoru na reakcję izomeryzacji porównując takie alkany jak etan, n-butan, izobutan i 2,2-dimetylopropan, zaproponowali mechanizm izomeryzacji alifatycznych węglowodorów, według którego α i γ atomy węgla są pojedynczo związane z powierzchnią wiązaniami σ powstałymi w wyniku dysocjacyjnej adsorpcji.

Jeden z tych atomów węgla zmienia hybrydyzację z sp^3 na sp^2 przez odszczepienie kolejnego atomu wodoru tworząc strukturę A przedstawioną na poniższym rysunku.

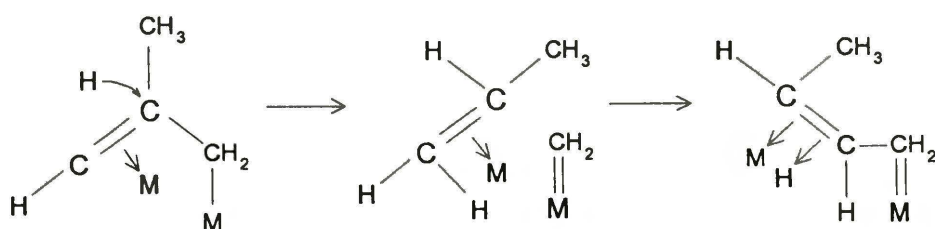


Według tego modelu kompleks przejściowy jest związany z powierzchnią jednym węglem poprzez podwójne wiązanie, drugim przez pojedyncze a izomeryzacja polega na przekształceniu tej struktury do formy mostkowej B. Zmodyfikowana wersja tego mechanizmu zawiera dysocjacyjnie zaadsorbowany kompleks przejściowy w skład którego wchodzi cyklopropan. Dla węglowodorów rozgałęzionych Rooney i współprac. ²³ zaproponowali mechanizm izomeryzacji poprzez przeniesienie grupy metylowej (ang. *methyl-shift*) w kompleksach przejściowych zawierających wiązanie częściowo podwójne.

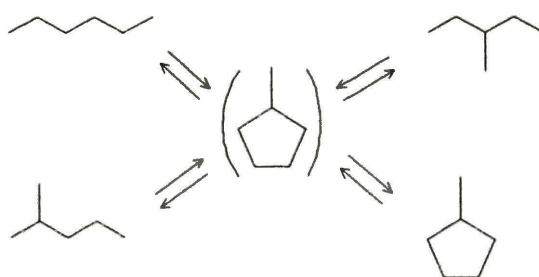


Alternatywny mechanizm zaproponowali Muller i Gault. Polega on na przeniesieniu grup allilowych. Schemat tego mechanizmu można przedstawić dla

reakcji izomeryzacji izobutanu. Wytworzony kompleks przejściowy, będący π -związaną olefiną ulega konwersji do kompleksu allilowego²⁴.



Porównawcze badania hydrogenolizy metylocyklopentanu i izomeryzacji heksanów na katalizatorach platynowych, prowadzone przez Gaulta i współprac.²⁵, wykazały obecność metylocyklopentanu w produktach izomeryzacji, przy jednoczesnym braku 2,3-dimetylobutanu. Sugerowało to możliwość tworzenia się w etapie przejściowym pięcioczłonowych pierścieni węglowych. Niżej przedstawiono schemat zależności między izomeryzacją, hydrogenolizą i dehydrocyklizacją.

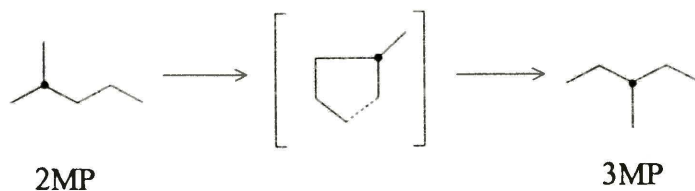


W zależności od rodzaju katalizatora i warunków prowadzenia reakcji przejściowy pierścień może ulegać rozrywaniu w różnych miejscach, prowadząc do produktów izomeryzacji. Jeśli stosunek n-heksan : 2-metylopentan : 3-metylopentan = 2 : 2 : 1 (statystyczny) - to ma miejsce tzw. nieselektywny mechanizm cykliczny; jeśli ten stosunek jest inny - selektywny.

Mechanizm cykliczny dominuje w wyższych temperaturach reakcji, z reguły powyżej 300°C, ale jednocześnie nie do pominięcia jest mechanizm przeniesienia grup alkilowych (*bond-shift*).

Niezależnie od mechanizmu reakcji izomeryzacji, w stanie przejściowym mogą istnieć różne złożone struktury, których identyfikacja pozwala poznać procesy zachodzące na powierzchni katalizatora w trakcie reakcji chemicznej. Jak już wspomniano wcześniej, udziały poszczególnych mechanizmów można określać stosując znakowanie węglem ¹³C.

Na przykład, 2-metylopentan znaczoney węglem ^{13}C izomeryzuje do 3-metylopentanu przechodząc przez strukturę cykliczną jako jedyną drogę, przez którą można otrzymać ten związek:



Gdyby izomeryzacja nie przebiegała według tego mechanizmu, tworzyłby się 3-metylopentan znaczoney w innym miejscu:



Innym parametrem pozwalającym na rozróżnienie mechanizmów jest energia aktywacji. Jej wartość dla reakcji przebiegającej według mechanizmu cyklicznego jest przeważnie wyższa (ok. 270÷300 kJ/mol) od analogicznej wartości dla mechanizmu przeniesienia grup alkilowych (ok. 200 kJ/mol).

2.3. Omówienie wybranych metod preparatyki katalizatorów

Preparatyka katalizatorów składa się z kilku etapów:

1. Osadzanie prekursora na powierzchni nośnika.
2. Suszenie i kalcynacja katalizatora.
3. Redukcja prekursora do aktywnej fazy metalicznej.

Wybierając prekursor dla danego nośnika, warunki nanoszenia i obróbki termicznej można kontrolować takie parametry katalizatora jak zawartość metalu i jego dyspersję.

Wśród metod nanoszenia prekursora na nośnik wyróżnia się:

- Impregnację kapilarną (ang. *Incipient Wetness Impregnation*)
- Impregnację mokrą (ang. *Dipping Impregnation*)
- Wymianę jonową (ang. *Ion Exchange*)
- Wymianę ligandów (ang. *Ligand Exchange*)
- Metodę zaszczepiania (ang. *Anchoring*)

W przypadku impregnacji kapilarnej nośnik jest zwilżany roztworem soli metalu, o objętości odpowiadającej objętości porów nośnika i następnie suszony w celu usunięcia rozpuszczalnika. Metoda ta charakteryzuje się prostotą, niskim kosztem i powtarzalnością. Wadą tej metody jest niemożność uzyskania dużej zawartości metalu, ograniczonej rozpuszczalnością związku chemicznego zawierającego aktywny metal. Z powodu słabych oddziaływań prekursor-nośnik dyspersja katalizatorów otrzymanych tą metodą może być względnie niska. Jej wielkość powinna w tym wypadku zależeć od struktury porów nośnika i zawartości metalu.

Impregnacja mokra polega na utworzeniu zawiesiny nośnika w roztworze soli metalu, którą miesza się, filtruje i suszy. W zależności od rodzaju oddziaływań między prekursorem a nośnikiem rozróżniamy impregnację adsorpcyjną i jonowymienną. W przypadku tej ostatniej, po operacji filtracji, filtrat przemywa się. Podobnie jak poprzednia metoda cechuje się ona prostotą, niskim kosztem i powtarzalnością.

W przypadku wymiany jonowej prekursor oddziałuje z nośnikiem tworząc wiązanie jonowe. Powierzchnia tlenku metalu w wodnym roztworze ulega polaryzacji związanej z dysocjacją grup hydroksylowych lub readsorpcją akwa-kompleksów utworzonych przez częściowe rozpuszczenie cząstek tlenku. W obu procesach udział biorą jony hydroniowy i hydroksylowy, tak więc ich udziały mogą być określone przez pH roztworu. W środowisku kwaśnym powierzchnia uzyskuje ładunek dodatni S-OH_2^+ i preferuje adsorpcję anionów, podczas gdy w środowisku zasadowym powierzchnia uzyskuje ładunek ujemny S-O^- adsorbując kationy. Przy pewnej wartości pH powierzchnia nie posiada ładunku elektrycznego i punkt taki określa się jako punkt izoelektryczny nośnika, którego znajomość jest istotna w trakcie nanoszenia soli metalu.

Takie nośniki jak zeolity, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ i SiO_2 adsorbują kationy; amfoteryczne nośniki jak Al_2O_3 , TiO_2 i Cr_2O_3 adsorbują aniony w kwaśnym, a kationy w zasadowym środowisku; MgO , La_2O_3 i ZnO adsorbują jedynie aniony. Równowagę kationowej adsorpcji można przedstawić równaniem ²⁶:



a anionowej:



gdzie:

S – OH powierzchniowe centrum adsorpcji

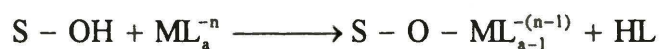
C⁺ kation

A⁻ anion

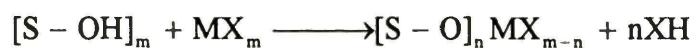
Istnieje również metoda, w której wykorzystuje się współzawodnictwo kationów i anionów:



W przypadku impregnacji mokrej związanej z wymianą ligandów, grupy hydroksylowe nośnika ulegają wymianie na ligandy soli kompleksowej metalu:



W metodzie zaszczipiania związków organometalicznych osadza się na nośniku:



poddaje filtracji i termicznemu rozkładowi w celu uzyskania zdyspergowanej fazy metalicznej.

Metody, które polegają na tworzeniu wiązań chemicznych z nośnikiem ze zrozumiałych względów pozwalają uzyskiwać wysokie dyspersje metalu.

2.4. Motywacja wyboru obiektów badań

W niniejszej pracy podjęto próbę opisu zależności między strukturą a reaktywnością katalizatorów pallad/nośnik. Stosując różne prekursory (PdCl_2 , $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ i $\text{Pd}(\text{acac})_2$) starano się opisać procesy zachodzące podczas tworzenia aktywnej formy katalizatora.

Do badania struktury katalizatorów zastosowano szereg metod fizycznych i chemicznych, starając się możliwie jak najdokładniej scharakteryzować badane układy.

W celu określenia reaktywności i pośrednio struktury centrów aktywnych, zastosowano reakcje konwersji węglowodorów nasyconych. Wybór tych ostatnich wynikał z rodzaju centrów aktywnych badanych układów katalitycznych.

W Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN prowadzono wcześniej badania nad wpływem nośnika na aktywność katalityczną palladu w reakcji konwersji alkanów. Szczególną uwagę zwracano na efekty związane z wpływem wysokotemperaturowej redukcji. W przypadku układu Pd/SiO_2 redukcja w strumieniu wodoru, w temp. 600°C prowadziła do oddziaływań nośnika z palladem i powstania krzemku palladu^{2,3}, którego obecność stwierdzono za pomocą dyfrakcji promieni X. Transformacja ta miała istotny wpływ na zachowanie katalityczne tego układu w reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu, powodując wzrost selektywności do izomeryzacji z ok. 30% do ok. 80÷90%.

Badano również układ $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, którego redukcja w 600°C prowadziła do tworzenia jonów $\text{Pd}^{\text{n+}}$, będących aktywnymi centrami reakcji hydrogenolizy 2,2-dimetylopropanu⁴.

Jednakże szereg problemów podjętych wcześniej pozostało nierozwiązanych. Na przykład wiadomo było, że wysokotemperaturowa obróbka katalizatora musi prowadzić do istotnej dehydroksylacji Al_2O_3 , a zatem do powstawania centrów kwasowych na jego powierzchni. Chociaż tak pretraktowany nośnik był nieaktywny w konwersji 2,2-dimetylopropanu, tym niemniej mógł on wykazywać swoją aktywność w towarzystwie cząstek metalu.

Zastosowanie w poprzednich pracach PdCl_2 , mogło powodować intensyfikację kwasowego charakteru nośnika przez obecność jonów chlorkowych. Dlatego w niniejszej pracy zwrócono szczególną uwagę na identyfikację centrów aktywnych katalizatora $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nie zawierającego jonów chlorkowych. Fakt, że dyspersja palladu w katalizatorach 0.39% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i 1.45% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ okazała się być zbliżona, przyczynił się podjęcia badań związanych z określeniem aktywności $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w reakcji konwersji alkanów.

3. CEL PRACY

Celem badań opisanych w niniejszej pracy było:

- Wyjaśnienie wpływu warunków kalcynacji na wielkość dyspersji palladu w przypadku katalizatora Pd/SiO₂ preparowanego z PdCl₂ i porównanie z doniesieniami literaturowymi o istnieniu struktur mogących świadczyć o inkorporacji tlenu do sfery koordynacyjnej palladu.
- Wyjaśnienie rozbieżności literaturowych związanych z procesami zachodzącymi w trakcie kalcynacji i redukcji prekursorów bezchlorkowych, tj. [Pd(NH₃)₄]²⁺/nośnik i Pd(acac)₂/nośnik. W tym, w szczególności badanie roli depozytów węglowych pochodzących od prekursora acetyloacetonianowego za pomocą reakcji próbkujących (sond chemicznych).
- Określenie wpływu oddziaływań Pd-Al₂O₃ i Pd-SiO₂ na własności katalityczne katalizatorów palladowych.
- Określenie rodzaju centrów aktywnych w reakcji konwersji węglowodorów nasyconych przebiegających na katalizatorze Pd/γ-Al₂O₃.
- Ocena przydatności reakcji konwersji węglowodorów nasyconych z wodorem, do badań strukturalnych katalizatorów palladowych.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Przygotowanie obiektów badań - nośnikowych katalizatorów palladowych

W celu otrzymania serii układów metalicznych zawierających pallad na nośniku zastosowano następujące metody (omówione w p. 2.3):

- impregnację kapilarną, w której nośnik kontaktuje się z roztworem soli metalu w ilości odpowiadającej objętości porów,
- wymianę jonową, w której następuje reakcja chemiczna między solą kompleksową a powierzchniowymi grupami OH nośnika,
- zaszczepianie związku metaloorganicznego na powierzchni nośnika.

Do celów preparatyki katalizatorów i ich późniejszej analizy użyto odczynników przedstawionych w tabeli 1.

Tabela 1

Odczynniki chemiczne użyte do celów preparatywnych i analitycznych

Wzór chemiczny	Czystość	Producent
HCl	cz.d.a	Lachema (Czechy)
HNO ₃	cz.d.a	Lachema (Czechy)
NH ₄ OH	cz.d.a	POCh (Polska)
AgNO ₃	cz.d.a	POCh (Polska)
HClO ₄	cz.d.a	Apolda (Niemcy)
SnCl ₂	cz.d.a	POCh (Polska)
NaCl	cz.d.a.	POCh (Polska)
Pd (drut)	spektralna	Johnson Matthey (Wielka Brytania)
PdCl ₂	cz.d.a	POCh (Polska)
[Pd(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	cz.d.a	Alfa Produkte, Karlsruhe (Niemcy)
Pd(acac) ₂	99.8 %	Alfa Produkte, Karlsruhe (Niemcy)
Benzen	cz.d.a	POCh (Polska)
Aceton	cz.d.a.	POCh (Polska)

Jako nośników użyto w niniejszej pracy krzemionki Davison 62 (USA, czystość wyjściowa: 99.8%, z głównymi zanieczyszczeniami: Fe, Na, Ca, Ti, Zr. Frakcja ziaren 75÷120 mesh) o objętości porów 1.15 cm³/g i tlenku glinowego γ -Al₂O₃ firmy American Cynamid Co. (USA, czystość: 99.99%, frakcja ziaren 75÷120 mesh) o objętości porów 0.6 cm³/g.

Krzemionka została wstępnie poddana następującej obróbce, po której jedynym zanieczyszczeniem było Fe (0.005%):

- a) przemywanie roztworem 0.2 N HCl, proporcja: 500 cm³ kwasu na 20 g nośnika,
- b) przemywanie wodą redestylowaną, przez dekantację do uzyskania odczynu obojętnego, przynajmniej 5 razy po 500 cm³ na 20 g nośnika,
- c) suszenie w powietrzu w temperaturze 110°C przez 12 h,
- d) prekalcyngacja w powietrzu, w złożu fluidalnym, przez 4 h w temperaturze 450°C.

Następnie krzemionkę przesypano do słoika z zamknięciem szlifowym i przechowywano w eksykatorze.

Z kolei γ -Al₂O₃ poddano następującej obróbce wstępnej:

- a) trzykrotne przemywanie wodą redestylowaną porcjami po ok. 500 cm³ na 20 g nośnika,
- b) przemywanie 500 cm³ 0.1 N HNO₃ na 20 g nośnika,
- c) przemywanie wodą redestylowaną do uzyskania odczynu obojętnego, ale przynajmniej sześciokrotnie 500 cm³ na 20 g nośnika,
- d) suszenie w powietrzu przez 8 h w temp. 90°C,
- e) prażenie w powietrzu (w piecu muflowym) przez 3 h w temp. 550°C, w zlewce kwarcowej,
- f) prekalcyngacja w powietrzu przez 4 h w 400°C (w złożu fluidalnym).

Zaplanowano preparatykę sześciu katalizatorów, o niskiej zawartości palladu.

4.2. Opis przebiegu preparatyki nośnikowych katalizatorów palladowych i oznaczania zawartości metalu w otrzymanych obiektach.

4.2.1. Preparatyka układu Pd/SiO₂ metodą impregnacji kapilarnej

W kolbce rozpuszczono odważoną ilość PdCl₂, wynikającą z żądanej zawartości palladu w katalizatorze, dodano 1.5 cm³ stężonego HCl (do pH \approx 0.5), i dopełniono

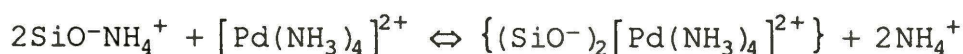
wodą do objętości równej objętości porów krzemionki (objętość porów = 1.15 cm³/g). Tak utworzony roztwór impregacyjny wiano do zlewki z krzemionką. Zlewkę obracano za pomocą silnika elektrycznego z regulowaną prędkością, w pozycji odchylonej od pionu o ok. 60°C. Po 2 h obracania się zlewki, jej zawartość zaczęto ogrzewać lampą promiennikową zasilaną z autotransformatora. Po upływie 12 h, gdy preparat stał się sypki, zlewkę wstawiono na okres 8 h do suszarki w której panowała temperatura 120°C. Następnie zawartość zlewki przesypano do butelki z zamknięciem szlifowym i przechowywano w eksykatorze.

4.2.2. Preparatyka układu Pd/Al₂O₃ metodą impregnacji kapilarnej

W kolbce rozpuszczono odważoną ilość PdCl₂, wynikającą z żądanej zawartości palladu w katalizatorze, dodano 1.5 cm³ stężonego HCl, i dopełniono wodą do objętości równej objętości porów tlenku glinowego (objętość porów = 0.6 cm³/g). Tak utworzony roztwór impregacyjny wiano do zlewki z tlenkiem glinowym (γ-Al₂O₃). Pozostałe czynności były identyczne jak w przypadku impregnacji SiO₂.

4.2.3. Preparatyka układu Pd/SiO₂ za pomocą wymiany jonowej

Reakcję wymiany jonowej krzemionki z kompleksem amoniakalnym palladu można zapisać następująco:



30 g SiO₂ umieszczono w reaktorze o poj. 1 dm³ i dodano 900 cm³ H₂O redestylowanej. Do zawiesiny, mieszanej mieszadłem magnetycznym, wkraplano pipetą stężony NH₄OH przez okres 12 h, utrzymując pH = 10.0. pH zawiesiny kontrolowano przy pomocy pehametru N-512 i elektrody kombinowanej Rossa firmy ORION.

0.9358 g [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ rozpuszczono w 93 cm³ wody redestylowanej i wkraplano powyższy roztwór z szybkością 1 kropla/s do reaktora z krzemionką mieszaną mieszadłem magnetycznym, utrzymując pH od wartości 10.00 do 9.7. Po wkropleniu soli kompleksowej palladu roztwór mieszano jeszcze przez 24 h²⁷.

Następnie, zawiesinę sączono na lejku Büchnera i sączek o dużym rozmiarze porów. Do przemywania osadu użyto roztworu NH₄OH o pH = 9.7. Suszono katalizator w powietrzu przez 8 h w temp. 60°C i przechowywano w słoiku z zamknięciem szlifowym, w eksykatorze.

4.2.4. Preparatyka układu Pd/SiO₂ metodą zaszczepiania

Przygotowano 304 cm³ benzenowego roztworu Pd(acac)₂ o stężeniu 2.4*10⁻² M. Następnie roztwór umieszczono w kolbie trój szyjnej o poj. 0.5 dm³ i dodano 22.8 g SiO₂. W kolbie umieszczono termometr oraz chłodnicę zwrotną i ogrzewano zawartość kolby w temp. 80°C przez okres 2 h ²⁸. Następnie całość schłodzono do temp. pokojowej i filtrowano pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Schotta. Osad suszono w suszarce w temp. 80°C przez 2 h i przechowywano w słoiku z zamknięciem szlifowym, w ekcykatorze.

4.2.5. Preparatyka układu Pd/Al₂O₃ za pomocą wymiany jonowej

13 g γ -Al₂O₃ umieszczono w reaktorze o poj. 1 dm³ i dodano 390 cm³ wody redestylowanej. pH = 10.8 zawiesiny utrzymywano przy pomocy stężonego NH₄OH, stosując pehametr N-512 i elektrodę kombinowaną Rossa firmy ORION. Po upływie 6 h mieszania mieszadłem magnetycznym, do zawiesiny zaczęto wkraplać 1% roztwór [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ (44 cm³) z szybkością 1 kropla/s. Po wkropleniu roztworu soli kompleksowej palladu, zawiesinę mieszano jeszcze przez 24 h ²⁹. Następnie sączono ją na lejku Büchnera przez sączek o dużym rozmiarze porów, pod zmniejszonym ciśnieniem. Do przemywania użyto roztworu NH₄OH o pH = 10.8. Katalizator suszono w powietrzu przez 8 h w temp. 60°C i przechowywano w słoiku z zamknięciem szlifowym, w ekcykatorze.

4.2.6. Preparatyka układu Pd/Al₂O₃ metodą zaszczepiania

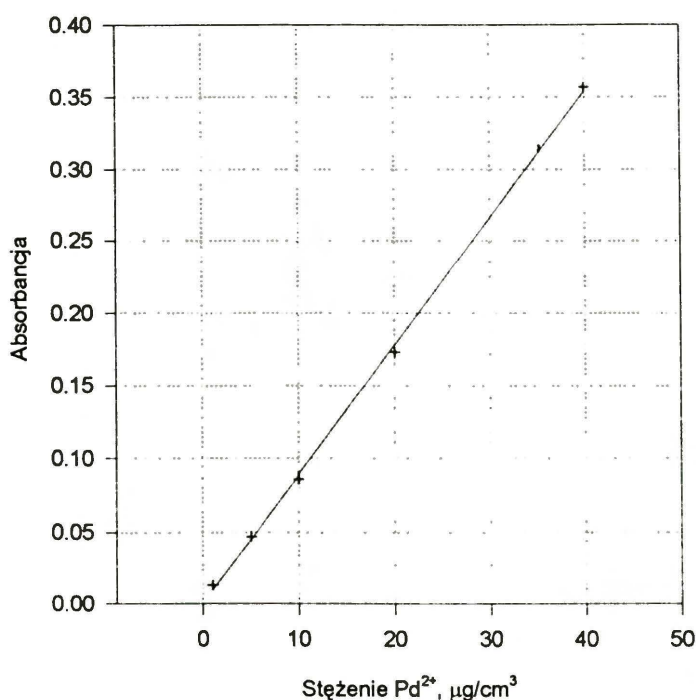
Przygotowano 178.7 cm³ benzenowego roztworu Pd(acac)₂ o stężeniu 2.4*10⁻² M, który dodano do 13.4 g γ -Al₂O₃. Tak stworzoną mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temp. 80°C przez okres 2 h ²⁸. Następnie całość schłodzono do temp. pokojowej i filtrowano pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Schotta. Katalizator suszono w temp. 80°C przez 2 h i przechowywano w słoiku z zamknięciem szlifowym.

4.2.7. Ilościowe oznaczanie zawartości palladu w zsyntetyzowanych obiektach

Zawartość palladu w próbkach oznaczano metodą kolorymetryczną używając do tego celu spektrofotometru SPEKOL 11 "Carl Zeiss Jena". Pomiarów dokonywano stosując poniższą procedurę ³⁰.

Roztwór standardowy przygotowano z dokładnej naważki drutu palladowego 0.0500 g. Drut rozpuszczono w 20 cm³ wody królewskiej i 3 razy odparowywano ze stężonym HCl. Roztwór wprowadzono do kolby miarowej o poj. 500 cm³ i uzupełniono do kreski 1 M HCl. Roztwór ten zawierał 100 µg Pd w 1 cm³. Wykres kalibracyjny wykonano dla zakresu stężeń palladu od 1 do 40 µg/cm³. Do kolby o poj. 50 cm³ wprowadzono kolejno roztwór palladu, 10 cm³ 2.4 M HCl, 10 cm³ 2.3 M HClO₄, 4 cm³ 0.5 M SnCl₂ w 1 M HCl i uzupełniono do kreski 1 M roztworem HCl.

Pomiaru absorbancji dokonywano po 30 min przy $\lambda = 510\text{nm}$, przy pełnej wiązce stosując filtr 20. Serię próbek analizowano przy wzrastającej absorbancji. Odnośnik wykonywano używając wszystkich odczynników z wyjątkiem próbki.



Rys. 4. Wykres kalibracyjny dla kolorymetrycznego oznaczania palladu

Naważkę katalizatora ($\sim 1 \times 10^{-3}$ g Pd) starannie rozcierano i prażono w tyglu ceramicznym w temp. 500°C. Następnie zalewano świeżo przygotowaną wodą królewską (300 cm³), utrzymując w stanie wrzenia przez okres 1 h. Po czym, odparowywano do sucha i trzykrotnie odparowywano ze stężonym HCl, za każdym razem uważając by roztwór nie odparował do sucha. Przy pomocy 1 M HCl przenoszono ilościowo roztwór do kolby miarowej ($V_{kl} = 50 \text{ cm}^3$) i dopełniano do kreski roztworem kwasu. Pipetą pobierano V_{pip} analizowanego roztworu (10÷20 cm³) do kolbki o poj. V_{k2} , potem dodawano 10 cm³ 2.4 M HCl, 10 cm³ 2.3 M HClO₄, 4 cm³ 0.5

M SnCl_2 w 1 M HCl (zawsze świeżo przyrządzony) i dopełniano do kreski w kolbce o poj. V_{k2} (50 cm^3) roztworem 1 M HCl.

Z wykresu kalibracyjnego odczytywano stężenie palladu $X \mu\text{g}/\text{cm}^3$ w kolbce V_{k2} . Stężenie procentowe palladu w nawazce katalizatora obliczano ze wzoru:

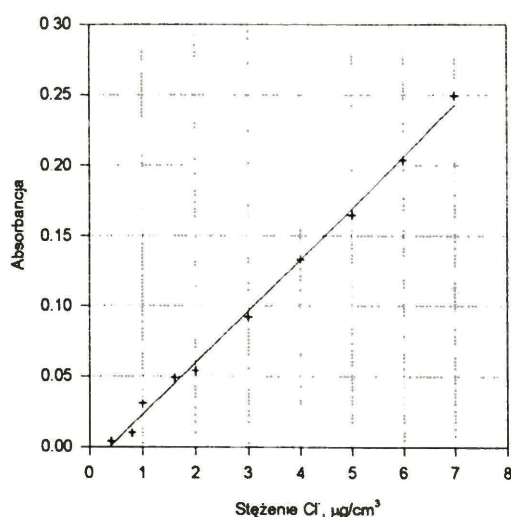
$$C_{Pd} \% = \frac{X [\text{mg} / \text{cm}^3] \times V_{k1} [\text{cm}^3] \times V_{k2} [\text{cm}^3]}{m_k [\text{g}] \times V_{pip} [\text{cm}^3] \times 10^6} \times 100\%$$

4.2.8. Ilościowe oznaczanie jonów chlorkowych w zsyntetyzowanych obiektach

Zawartość jonów chlorkowych w próbkach katalizatora 0.6% Pd/SiO₂ określano turbidymetrycznie z użyciem spektrofotometru SPEKOL 11 "Carl Zeiss Jena". Krzywą kalibracyjną wykonano stosując poniższą procedurę³¹:

20 cm³ roztworu 0.5mg/ml Cl⁻, otrzymanego przez rozpuszczenie 0.8243g NaCl w 1000ml H₂O, umieszczono w kolbce o poj. 100ml i dopełniono wodą do kreski. Następnie pobierano 0.2÷3ml tego roztworu do kolbek o poj. 50ml, dodawano 1 cm³ 2.5 N HNO₃ (stężenie HNO₃ w końcowym roztworze 0.01÷0.1N), 30 cm³ acetonu i 2 cm³ 0.1 N AgNO₃ dopełniając wodą do kreski. Wykres kalibracyjny wykonano dla zakresu stężeń jonów chlorkowych od 0.4 do 7 μg/cm³. Kolbkę pozostawiano na 15 min w ciemnym miejscu.

Pomiaru absorbancji dokonywano przy $\lambda = 440\text{nm}$, przy tłumionej wiązce.



Rys.4. Wykres kalibracyjny dla turbidymetrycznego oznaczania jonów chlorkowych

Odważkę katalizatora m_k (~0.1 g) ekstrahowano 6 porcjami po 2 cm^3 1.0 N NH_4OH .

Ekstrakt przenoszono do kolbki o poj. V_a (25 cm^3) i dopełniano wodą do kreski. Z tejże kolbki pobierano V_{pip} roztworu do kolbki o poj. V_t (50 cm^3), zakwaszono 2 cm^3 2.5 N HNO_3 , dodawano 30 cm^3 acetonu, 2 cm^3 0.1 N AgNO_3 i dopełniano wodą do kreski. Z wykresu kalibracyjnego odczytywano stężenie jonów chlorkowych $X_{\mu\text{g}/\text{cm}^3}$ w kolbce o poj. V_r .

Stężenie procentowe jonów chlorkowych w odważce katalizatora obliczano ze wzoru :

$$C_{Cl} \% = \frac{X [\mu\text{g} / \text{cm}^3] \times V_t [\text{cm}^3] \times V_a [\text{cm}^3]}{m_k [\text{g}] \times V_{pip} [\text{cm}^3] \times 10^6} \times 100\%$$

Ostatecznie otrzymano sześć katalizatorów, które przedstawiono w tabeli 2

Tabela 2

Wykaz katalizatorów użytych w niniejszej pracy

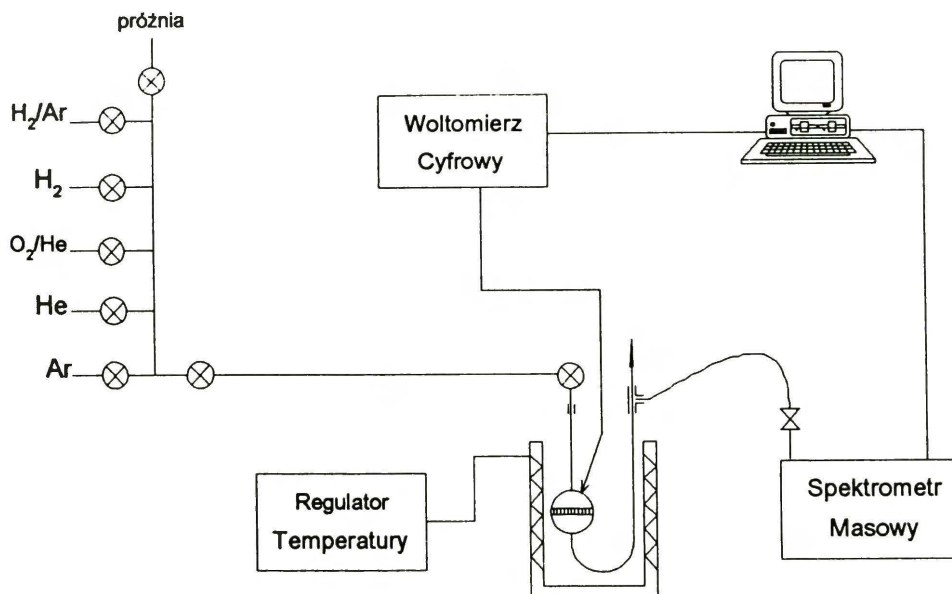
Prekursor	Zawartość Pd, % wag.
SiO_2	
PdCl_2	0.6
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	1.1
$\text{Pd}(\text{acac})_2$	1.6
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
PdCl_2	1.0
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	0.39
$\text{Pd}(\text{acac})_2$	1.45

4.3. Charakteryzacja katalizatorów palladowych za pomocą temperaturowo-programowanej redukcji, chemisorpcji, spektroskopii UV-VIS, dyfrakcji promieni X i mikroskopii elektronowej

4.3.1. Charakteryzacja prekursorów katalizatorów palladowych za pomocą spektroskopii masowej

Za pomocą spektroskopii masowej dokonywano wstępnej oceny układu katalitycznego, polegającej na obserwacji wybranych mas będących składowymi prekursora katalizatora. Badania tą metodą pozwalały na śledzenie przemian chemicznych w trakcie procesów kalcynacji i redukcji.

Eksperyment polegał na prowadzeniu procesu kalcynacji w strumieniu mieszaniny gazowej zawierającej 1% obj. tlenu w helu, bądź w czystym helu z użyciem kwadrupolowego spektrometru masowego. Przepływy gazów kontrolowano za pomocą masowych regulatorów przepływu (Bronkhorst, Holandia) i odpowiednio oczyszczano. W celu wyeliminowania ewentualnych śladów wody w mieszaninie 1% O₂/He przepuszczano ją przez kolumnę z krzemionką utrzymywaną w temperaturze ok. -70°C (aceton + suchy lód). W przypadku helu, aby pozbyć się śladów wodoru, przepuszczano go przez płuczkę z Cu₂O/CuO ogrzewaną do temperatury ~450°C, a w celu usunięcia wody przez płuczkę z krzemionką utrzymywaną w temperaturze -196°C (ciekły azot) i na koniec przez płuczkę z 15% MnO/SiO₂ pełniącą jednocześnie rolę indykatora obecności śladów tlenu. Odważoną próbkę katalizatora umieszczano w reaktorze pyreksowym bądź kwarcowym, którego króćce o średnicy zewnętrznej 1/4 cala mocowano do układu (rys. 6) za pomocą połączeń Ultra-Torr (Cajon, USA). U wylotu reaktora umieszczono wlot metalowej kapilary stanowiącej z zaworem GEV 010 system dozowania próbki, bez dyskryminacji mas, do spektrometru masowego (średnica wewn. kapilary: 0.15 mm, średnica zewn.: 2 mm, długość: 1 m). Kapilarę wraz z zaworem ogrzewano elektrycznie do temperatury 100°C. Pompowany olejową pompą rotacyjną typu DUO (Pfeiffer Balzers, Niemcy) zawór typu GEV 010 (Balzers, Niemcy), umożliwiał utrzymywanie odpowiedniego nacieku analizowanej mieszaniny gazów. Dostatecznie wysoką próżnię rzędu $1 \cdot 10^{-9}$ Tr (1 Tr = 0.133 kPa) niezbędną do pracy spektrometru uzyskiwano za pomocą układu pomp: turbomolekularnej typu TPU 060 (Balzers, Niemcy) i olejowej rotacyjnej typu DUO (Pfeiffer Balzers, Niemcy).



Rys. 6. Schemat aparatury do badania temperaturowo-programowanego traktowania z użyciem spektrometru masowego

Temperaturę złoża podnoszono liniowo z szybkością $4^{\circ}/\text{min}$ od temperatury pokojowej do 500°C (w niektórych przypadkach nawet do 700°C), wykorzystując programowany regulator temperatury CN 2011 (Omega, USA) i termoparę typu K (chromel-alumel) umieszczoną w reaktorze. Jedna para wyprowadzeń termopary połączona była z cyfrowym miernikiem temperatury (DHN, Polska) i miliwoltomierzem cyfrowym V530 (Mera, Polska), który z kolei połączony był z kartą 8255 I/O znajdującą się w komputerze PC/XT. Kwadrupolowy spektrometr masowy typu Dycor MA200 (Ametek, USA) umożliwiał jednoczesne śledzenie 12 mas (m/z) i przesyłanie danych łączem szeregowym typu RS 232C do komputera klasy PC/XT, gdzie były zbierane przy wykorzystaniu specjalnie w tym celu przygotowanego oprogramowania. Wynik pomiaru w postaci tablicy (czas, temperatura, 12 mas) opracowywano za pomocą komputerowego programu graficznego, aby otrzymać widma przedstawiające zależność sygnału masowego od temperatury. Analizy ilościowej poszczególnych indywiduów chemicznych dokonywano opierając się na ich rozkładach masowych zawartych w bazie danych NIST (National Institute of Standards and Technology, Ver. 4.0, USA). W dalszej części niniejszej pracy, dotyczącej pomiarów z zastosowaniem spektrometru masowego, słowo „masa” należy rozumieć jako stosunek m/z .

4.3.2. Badanie prekursorów nośnikowych katalizatorów palladowych za pomocą spektroskopii UV-VIS-NIR z odbiciem rozproszonym

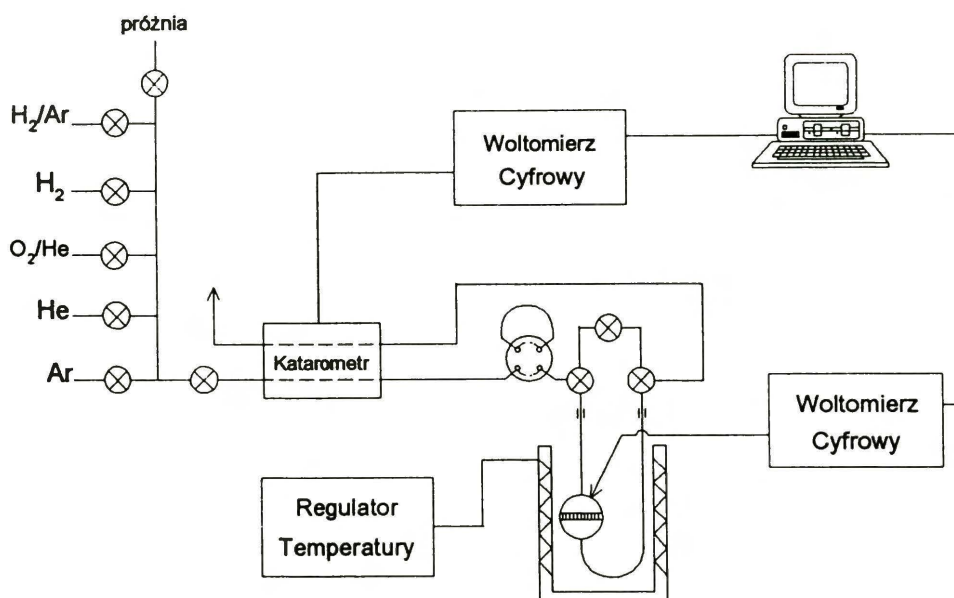
Badania z użyciem spektroskopii UV-VIS-NIR z odbiciem rozproszonym zostały wykonane przez autora niniejszej pracy w *Laboratoire de Chimie des Matériaux Divisés et Catalyse*, w Uniwersytecie Paryskim VII, dzięki finansowaniu z programu TEMPUS.

W celu określenia stanów prekursorów, takich jak acetyloacetonian palladu i kompleks amoniakalny palladu osadzonych na nośniku, poddano je odpowiedniej kalcynacji i badaniu spektroskopowemu w zakresie UV-VIS-NIR. Badanie prowadzono *in situ*. Próbkę prekursora prasowano do postaci pastylki grubości ok. 0.2 mm, którą umieszczano w specjalnej celce z oknem kwarcowym umożliwiającą termiczne traktowanie próbki w strumieniu dowolnego gazu. Próbki prekursorów traktowano termicznie w sposób programowany ($4^{\circ}/\text{min}$) za pomocą programowanego regulatora Minicor (Francja), używając czystego helu bądź mieszaniny 1% obj. tlenu w helu. Po kalcynacji, próbkę zamykano w atmosferze helu i umieszczano w komorze spektrometru UV-VIS-NIR (230÷2500 nm) typu 5270 (Beckman, USA) umożliwiającą dokonywanie pomiarów w świetle odbitym. Jako odnośnika użyto BaSO_4 . Dane ze spektrometru zbierano za pomocą komputera klasy PC, gdzie były przedstawiane w formie zależności absorbancji od długości fali.

4.3.3. Temperaturowo-programowana redukcja

Opis aparatury oraz przebieg pomiaru

Temperaturowo-programowaną redukcję (TPR) prowadzono w układzie przepływowym (rys. 7) z wykorzystaniem czujnika katarometrycznego z włóknami wolframowo-renowymi (Gow-Mac, USA) termostatowanego w wodzie z lodem. Jako medium redukujące stosowano mieszaninę 8% obj. H_2 w argonie o przepływie $25 \text{ cm}^3/\text{min}$. Mieszanina redukująca była podawana z butli poprzez masowy regulator przepływu (Bronkhorst, Holandia) i płuczkę napełnioną 15% wag. MnO/SiO_2 , oczyszczającą gaz ze śladów tlenu. Po przejściu przez ramię referencyjne katarometru, gaz przepływał przez 6-drożny zawór chromatograficzny (Valco, Szwajcaria) dający możliwość kalibracji przez wprowadzanie do głównego strumienia odmierzonych ilości wodoru. Strumień gazu przepływał przez reaktor pyreksowy lub kwarcowy ze spiekami porowatym, na którym umieszczona była próbka katalizatora (ok. 0.25 g).



Rys. 7. Schemat aparatury do temperaturowo-programowanej redukcji i chemisorpcji w reżymie przepływowym

Sam reaktor był dołączany do układu rurkami o średnicy zewnętrznej 1/4 cala za pomocą złączy typu Ultra-Torr (Cajon, USA). Między reaktorem a ramieniem pomiarowym katarometru była umieszczona mała kolumna z odgazowanym zeolitem typu 4A do usuwania wody i chlorowodoru powstających w trakcie redukcji prekursorów. Podczas doświadczenia TPR reaktor chłodzono w strumieniu argonu do temperatury ok. -50°C , po czym podnoszono ją liniowo do 500°C z szybkością $8^{\circ}/\text{min}$, z zastosowaniem do tego celu programowanego regulatora temperatury typu CN 2011 (Omega, USA). Zarówno sterowanie jak i odczyt temperatury złoża realizowano za pomocą termopary typu K (chromel-alumel) umieszczonej w reaktorze i połączonej z cyfrowym miernikiem temperatury (DHN PAN, Polska) zaopatrzonym w wyjście analogowe ($1^{\circ} = 1 \text{ mV}$). Analogowe sygnały z niezrównoważonego mostka katarometrycznego (mostek Wheatstone'a zasilany prądem stałym o natężeniu 100 mA , w którym oporami były włókna katarometru) i miernika temperatury przetwarzano w formę cyfrową, odpowiednio, przez cyfrowy miliwoltomierz V545 (Mera, Polska) i cyfrowy miliwoltomierz V530 (Mera, Polska). Sygnał cyfrowy zbierano poprzez kartę 8255 I/O na komputerze klasy PC/XT. Wyniki pomiaru w postaci tablicy (czas, temperatura, sygnał katarometru) w kodzie ASCII, przedstawiano w formie wykresu (na osi rzędnych: sygnał mostka, na osi odciętych: temperatura) używając do tego celu komputerowego programu graficznego. Ilość zużytego w procesie redukcji wodoru określano dzięki kalibracji katarometru przez dodawanie do redukującej mieszaniny znanej objętości wodoru, stosując do tego celu zawór chromatograficzny z pętlą

(0.375 cm³). Pętlica ta mogła być napełniana wodorem o znanym ciśnieniu, zmierzonym za pomocą manometru membranowego typu 204D (Setra, USA) lub odpompowywana do próżni rzędu $1 \cdot 10^{-5}$ Tr (1 Tr = 0.133 kPa). Pewne eksperymenty temperaturowo-programowanej redukcji przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru masowego (rys. 6). Umożliwiało to nie tylko obserwację konsumpcji wodoru, ale też rozróżnianie produktów reakcji (np. H₂O i HCl).

4.3.4. Badania chemisorpcji wodoru

Celem pomiarów chemisorpcyjnych było oznaczenie dyspersji metalu osadzonego na nośniku, czyli ułamka molowego metalu eksponowanego na powierzchni. Przyjęto za innymi, że stechiometrię określa stosunek atomowy H_(ads) do Pd_(pow) jako 1:1⁷⁴. Dyspersję katalizatorów palladowych oznaczano metodą impulsową w aparaturze przepływowej.

4.3.4.1. Chemisorpcja wodoru na katalizatorach Pd/SiO₂ i Pd/Al₂O₃. Opis metody impulsowej i sposobu prowadzenia doświadczenia

Pomiarów chemisorpcyjnych dokonywano korzystając z aparatury przepływowej, w której przeprowadzano również doświadczenia TPR (rys.7), przy zastosowaniu czujnika katarometrycznego (Gow-Mac, USA) termostatowanego w wodzie z lodem. Przed przystąpieniem do pomiarów, odważona próbka (0.25 g) prekursora osadzonego na nośniku poddawana była odpowiedniemu traktowaniu w helu lub mieszaninie 1% O₂/He, a następnie temperaturowo-programowanej redukcji opisanej w p. 4.3.3. Po płukaniu argonem (25 cm³/min) w temperaturze 500°C przez 1 h, próbkę chłodzono do temperatury 70°C utrzymywanej za pomocą termostatu z glikolem etylenowym. Pomiar prowadzono w tej temperaturze, aby uniknąć tworzenia się β-PdH^{32,33}. Sygnał z mostka katarometrycznego, po przetworzeniu w formę cyfrową za pomocą miliwoltomierza V545 (Mera, Polska), zbierano poprzez kartę 8255 I/O na komputerze klasy PC/XT. Do strumienia argonu zadawano zaworem chromatograficznym kilka impulsów wodoru w odstępach 5 minutowych aż do momentu nasycenia powierzchni adsorbentem. Brak dalszej konsumpcji wodoru przejawiał się „przechodzeniem” przez próbkę jednakowych pików obserwowanych na ekranie komputera PC/XT. Wynik pomiaru w postaci tablicy (czas, sygnał mostka) w kodzie ASCII, przedstawiano w formie funkcji $f(\text{czas}) = \text{sygnał mostka}$ i całkowano za pomocą odpowiedniego programu komputerowego. W rezultacie, otrzymywano wynik w postaci dyspersji palladu na nośniku, wyrażonej stosunkiem liczby zaadsorbowanych moli atomów wodoru do liczby moli atomów palladu w próbce ($D_H = H/Pd$).

4.3.5. Badanie katalizatorów metalicznych na bazie palladu metodą dyfrakcji promieni X

Widma dyfrakcyjne uzyskiwano przy użyciu dyfraktometru Rigaku-Denki (Japonia) z lampą miedziową firmy Philips jako źródłem promieniowania $\text{CuK}\alpha$, stosując filtr nikłowy. Badany preparat, po uprzedniej obróbce prowadzącej do wytworzenia fazy metalicznej na nośniku, umieszczano w specjalnej kopercie z folii (Mylar), którą mocowano na goniometrze dyfraktometru. Pomiaru dokonywano metodą punkt po punkcie (ang. *step-by-step*), z krokiem 0.05° . Dane zbierano w zakresie kątów 2θ od 30° do 72° . Profile dyfrakcyjne pochodzące od fazy metalicznej otrzymywano przez odpowiednie wygładzanie danych, a następnie odjęcie profilu tła nośnika. Eksperymenty wymagające badań *in situ*, prowadzono wykorzystując specjalną kamerkę rentgenowską umożliwiającą termiczne traktowanie próbki w atmosferze dowolnego gazu.

4.3.6. Badanie nośnikowych katalizatorów palladowych za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej

Badania mikroskopowe były wykonane przez autora niniejszej pracy w *Laboratoire de Chimie des Matériaux Divisés et Catalyse* w Paryżu, dzięki finansowaniu z programu TEMPUS.

Przed przystąpieniem do badania, próbkę katalizatora rozcierano w moździerzu agatowym i dyspergowano w etanolu za pomocą łaźni ultradźwiękowej. Następnie kroplę preparatu umieszczano na dysku miedzianym pokrywanym węglem, suszono i umieszczano w komorze transmisyjnego mikroskopu elektronowego typu JEM-100 α II (Jeol, Japonia). Rozkład wielkości cząstek palladu określono wykorzystując do tego celu system optyczno-komputerowy „Microvision”.

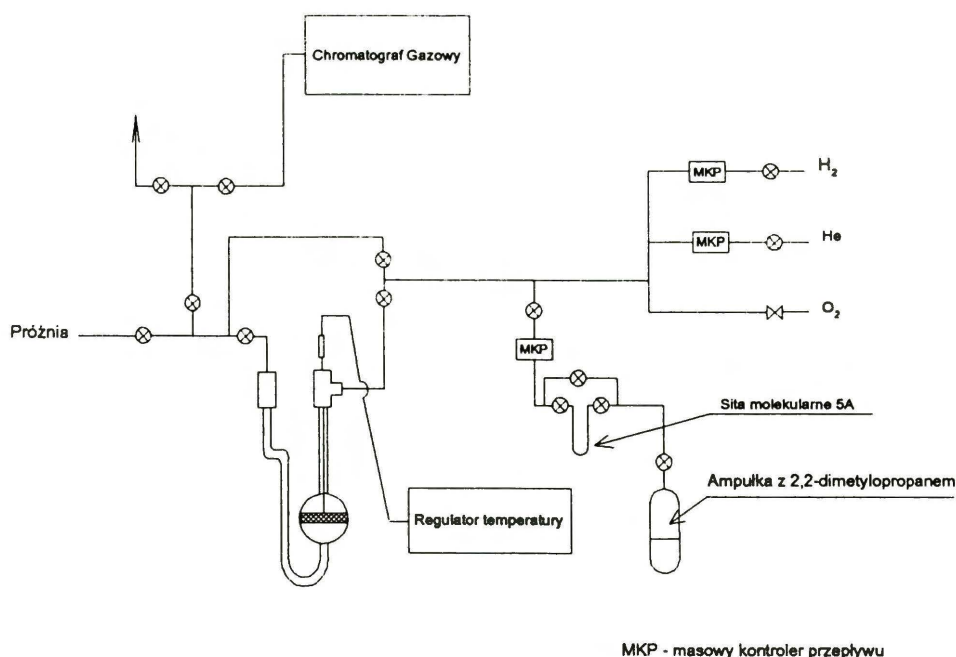
4.3.7. Badania reakcji węglowodorów nasyconych z wodorem na nośnikowych katalizatorach palladowych

4.3.7.1. Katalityczna konwersja 2,2-dimetylopropanu

Reakcja konwersji 2,2-dimetylopropanu jest reakcją względnie niewrażliwą strukturalnie ⁵⁶ tzn. TOF (ang. *turnover frequency*) definiowany jako liczba cząsteczek substratu reagujących w ciągu 1 sekundy na pojedynczym atomie powierzchniowym palladu, nie zależy w sposób znaczący od wielkości cząstek palladu. Dlatego też podjęto próbę sprawdzenia jej przydatności do badania wpływu innych, poza dyspersją palladu, czynników, np. oddziaływania palladu z nośnikiem, wpływu indywidualów chemicznych związanych z użyciem różnych prekursorów, czy też aktywacji samego nośnika.

4.3.7.1.1. Opis aparatury do badania reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu

Reakcja konwersji 2,2-dimetylopropanu w obecności wodoru była prowadzona w szklanej aparaturze przepływowej (rys. 8). Podstawową częścią układu był reaktor pyreksowy ze spiekami o średniej porowatości z dwoma króćcami o średnicy zewnętrznej 1/4 cala, dołączany do układu za pomocą dwóch złączy Ultra-Torr (Cajon, USA). Na rysunku przedstawiono również sposób zamocowania reaktora i termopary kontrolującej (typ K) temperaturę złoża.



Rys. 8. Schemat aparatury do konwersji 2,2-dimetylopropanu

Reakcję konwersji 2,2-dimetylopropanu (Merck) prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatur 150÷290°C. Ciśnienie parcjalne 2,2-dimetylopropanu wynosiło 6, a wodoru 60 Tr w helu jako gazie nośnym. Gazowy 2,2-dimetylopropan uzyskiwano wykorzystując jego wysoką prężność w temperaturze pokojowej. Całkowity przepływ mieszaniny reakcyjnej wynosił 68.4cm³/min. Wielkość przepływu gazów kontrolowano za pomocą masowych regulatorów przepływu (Bronkhorst HI-TEC, Holandia). Po usunięciu powietrza w wyniku kilku cykli zamrażanie (-196°C) - pompowanie - rozmrażanie, 2,2-dimetylopropan oczyszczano ze śladów n-butanu przepuszczając go przez sita molekularne 5A. Produkty reakcji analizowano za pomocą chromatografu gazowego Hewlett Packard 5890 Series II zaopatrzonego w 6 metrową kolumnę (średnica 1/4 cala) z wypełnieniem Skwalan/Chromosorb P (60÷80 mesh), i w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz integrator HP 3396 Series II.

Próbki pobierano przy użyciu sześcioprozowego zaworu chromatograficznego (Valco, Szwajcaria) z pętlą 0.25 cm³, połączonego ogrzewaną (ok. 70°C) cienką rurką stalową z wylotem reaktora.

Do układu reakcyjnego dołączone były dwie linie: jedna próżniowa, druga, doprowadzająca gazy służące do pretraktowania katalizatorów. Ta ostatnia umożliwiała doprowadzenie tlenu (do kalcynacji), wodoru (do redukcji) i helu (do kalcynacji i płukania) i składała się z kranów oraz zaworów bezsmarowych, oczyszczaczy gazów i regulatorów przepływu. Tlen oczyszczano za pomocą kolumny z krzemionką utrzymywaną w temperaturze -78°C (mieszanina suchego lodu z acetonem). Wodór i hel przepuszczano przez płuczkę z krzemionką w temperaturze -196°C (ciekły azot) oraz płuczkę z MnO/SiO₂ w temperaturze pokojowej, którą okresowo regenerowano wodorem w temperaturze ok. 400°C. Płuczki z krzemionką regenerowano w temperaturze ok. 280°C.

4.3.7.1.2. Opis badania konwersji 2,2-dimetylopropanu

Odważoną ilość (90 mg) katalizatora umieszczano na spieku reaktora, który dołączano do układu. Następnie próbkę kalcynowano w tlenie (40 cm³/min), w temperaturze 390 °C przez 1 h. Po krótkim płukaniu w helu w tej samej temperaturze, katalizator redukowano w wodrze (25 cm³/min), w temperaturze 300°C przez okres 1 h (niskotemperaturowa redukcja) lub w temperaturze 600°C przez 17 h (wysokotemperaturowa redukcja). Po krótkim płukaniu helem i schłodzeniu do temperatury reakcji (200°C) wpuszczano mieszaninę reakcyjną na złożę katalizatora i po upływie 5 min analizowano gaz wypływający z reaktora. Kolejna analiza, w tej samej temperaturze reakcji, następowała po upływie następnych 10 min. Następnie

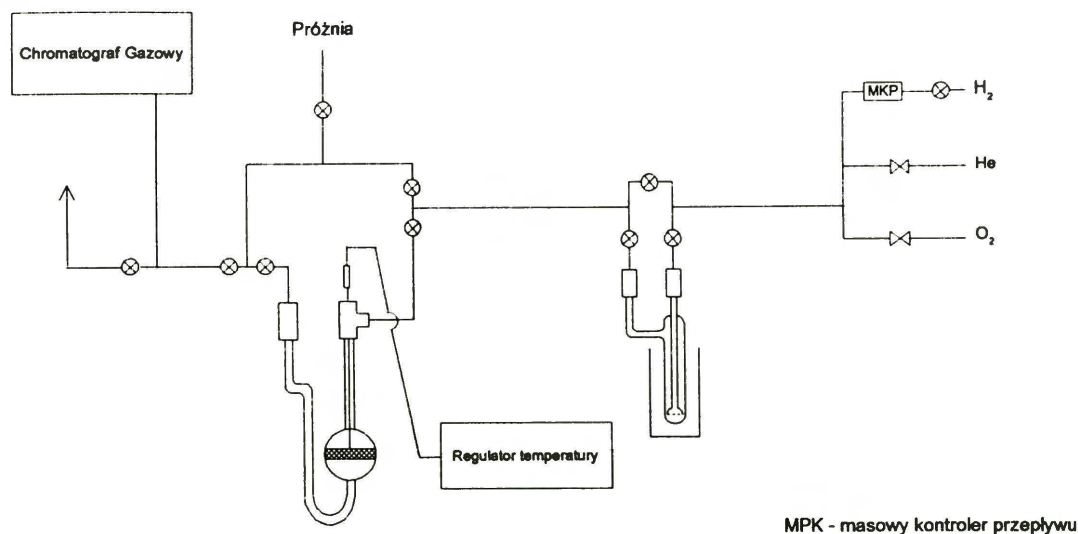
podnoszono temperaturę np. o 10°C i dokonywano kolejnej analizy, obserwując na wydruku integratora stopień konwersji 2,2-dimetylopropanu. Po dojściu do temperatury, w której stopień konwersji uzyskiwał wartość zbliżoną do 1%, obniżano temperaturę reakcji z takim samym krokiem jak podczas jej podnoszenia. Po zakończonej reakcji, złożę katalizatora płukano helem, utleniano tlenem (25 cm³/min) w temperaturze 300°C przez 0.5 h i ponownie płukano helem. Po tych operacjach, katalizator poddawano wysokotemperaturowej redukcji w wodorze (25 cm³/min) w temperaturze 600 °C przez 17 h i płukaniu helem w 600 °C przez 1 h. Po schłodzeniu do temperatury reakcji (~200 °C) badano konwersję 2,2-dimetylopropanu. Po skończonej reakcji, katalizator płukano helem i poddawano regeneracji w strumieniu tlenu (25 cm³/min) w temperaturze 300°C przez 0.5 h. Następnie, po przepłukaniu helem, katalizator redukowano wodorem (25 cm³/min) w temperaturze 300°C przez 1 h i badano reakcję konwersji 2,2-dimetylopropanu.

Aktywność katalityczną, wyrażoną jako TOF (ang. *turnover frequency*), liczono na podstawie dyspersji palladu otrzymanej z pomiarów chemisorpcji wodoru. Rozkład produktów (= selektywność) był liczony jako procent węglowy 2,2-dimetylopropanu zużytego na wytworzenie danego produktu. Np. procent molowy metanu otrzymanego z 2,2-dimetylopropanu był dzielony przez 5 i normalizowany, aby uzyskać rozkład produktów konwersji.

4.3.7.2. Katalityczna konwersja 2,2-dimetylobutanu

4.3.7.2.1. Opis aparatury do badania reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu

Reakcja konwersji 2,2-dimetylobutanu w obecności wodoru była prowadzona w szklanej aparaturze przepływowej (rys. 9). Istotnym elementem układu był reaktor pyreksowy ze spiekami o średniej porowatości z dwoma króćcami o średnicy zewnętrznej 1/4 cala, dołączany do układu za pomocą dwóch złączy Ultra-Torr (Cajon, USA). Układ umożliwiał doprowadzenie takich gazów jak tlen, hel i wodór, służących do traktowania katalizatorów. Tlen oczyszczano przez przepuszczenie go przez kolumnę z krzemionką utrzymywaną w temperaturze -78°C. Wodór i hel oczyszczano przepuszczając przez płuczkę z krzemionką utrzymywaną w temperaturze -196°C oraz płuczkę z MnO/SiO₂ pracującą w temperaturze pokojowej.



Rys. 9. Schemat aparatury do konwersji 2,2-dimetylobutanu, n-heksanu i metylocyklopentanu

Reakcję prowadzono przy nadmiarze wodoru, pod ciśnieniem atmosferycznym. Przepływ wodoru ($8 \text{ cm}^3/\text{min}$) kontrolowany był za pomocą masowego regulatora przepływu (MKS, USA). Wodór barbotował przez słup ciekłego 2,2-dimetylobutanu (czystość: 99.5%, Fluka AG), którego prężność równą 46 Tr uzyskiwano stosując, schłodzony do -17°C za pomocą częściowo zestalonego o-dichlorobenzenu (dzięki ciekłego azotu). Uzyskiwano w ten sposób stosunek wodoru do węglowodoru 16:1. Do analizy produktów reakcji użyto chromatografu gazowego HP 5890 Series II z detektorem płomieniowo - jonizacyjnym (FID) i kolumną kapilarną, 50 m PONA (#19091S-001-HP), umożliwiającą rozdział 2,3-dimetylobutanu od cyklopentanu i 2-metylopentanu. Próbkę pobierano przy użyciu 6-drożnego zaworu chromatograficznego (Valco, Szwajcaria) z pętlą 0.5 cm^3 , połączonego ogrzewaną cienką rurką stalową (ok. 70°C) z wylotem reaktora. Sygnał chromatograficzny był rejestrowany i analizowany na komputerze dzięki użyciu systemu „Chemstation HP”.

4.3.7.2.2. Opis badania konwersji 2,2-dimetylobutanu

Odważoną porcję katalizatora umieszczano na spieku reaktora i poddawano pretraktowaniu w helu lub mieszance 1% O_2/He ($25 \text{ cm}^3/\text{min}$), programując liniowy wzrost temperatury z szybkością $4^\circ/\text{min}$ od pokojowej do wybranej temperatury, posługując się programowanym regulatorem temperatury CN 2011 (Omega, USA). Następnie reaktor chłodzono do temperatury pokojowej w przepływającym tlenie. Po czym, reaktor odpompowywano za pomocą pompy rotacyjnej i uruchamiano przepływ ($25 \text{ cm}^3/\text{min}$) mieszaniny składającej się z 8% wodoru w helu, którą uzyskiwano przez mieszanie strumieni obu tych gazów. Po przepłukaniu układu mieszaniną H_2/Ar ,

rozpoczynano temperaturowo-programowaną redukcję ($8^{\circ}/\text{min}$) od temperatury pokojowej do 300°C po osiągnięciu której odcinano strumień helu i prowadzono redukcję w czystym wodorze ($25\text{ cm}^3/\text{min}$) przez okres 1 h. Następnie reaktor chłodzono do temperatury 280°C w strumieniu wodoru i zamykano, a strumień wodoru ($8\text{ cm}^3/\text{min}$) przepuszczano przez saturator z 2,2-dimetylobutanem. Przed każdym cyklem pomiarowym sprawdzano stan czystości węglowodoru analizując mieszaninę reakcyjną omijając reaktor, po czym przepuszczano strumień mieszaniny reakcyjnej przez reaktor i po 5 min analizowano produkty reakcji. Kolejno pobierano próbki do analizy po upływie 30, 60, 90, 120 i 150 minut, tj. do momentu stabilizacji stopnia przereagowania substratu. Następnie obniżano temperaturę reakcji o ok. 10°C i analizowano dwukrotnie, w tej samej temperaturze, produkty reakcji konwersji. Operację obniżania temperatury i analizy powtarzano, z reguły pięciokrotnie. Po skończonej reakcji, reaktor odpompowywano pompą rotacyjną i traktowano katalizator tlenem ($25\text{ cm}^3/\text{min}$) w temperaturze 300°C przez 30 min, aby następnie zredukować wodorem (po uprzednim odpompowaniu reaktora) w temperaturze 600°C przez 17 h. Po zakończeniu wysokotemperaturowej redukcji płukano reaktor helem ($25\text{ cm}^3/\text{min}$) w 600°C przez 1 h. Następnie chłodzono reaktor do temperatury reakcji i powtarzano wyżej opisany cykl analiz. Po skończonej reakcji, reaktor odpompowywano i katalizator traktowano tlenem ($25\text{ cm}^3/\text{min}$) w temperaturze 500°C przez 1 h. Po odpompowaniu, zredukowano próbkę w temp. 300°C przez 1 h i chłodzono do temperatury reakcji. Powtarzano wyżej opisany cykl analiz produktów reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu.

Aktywność katalityczną, wyrażoną jako TOF (ang. *turnover frequency*) i rozkład produktów (= selektywność) liczone podobnie jak w przypadku reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu.

4.3.7.3. Katalityczna konwersja n-heksanu

4.3.7.3.1. Opis aparatury do badania reakcji konwersji n-heksanu

Badania reakcji konwersji n-heksanu z wodorem prowadzono wykorzystując tę samą aparaturę, w której prowadzono reakcję konwersji 2,2-dimetylobutanu (rys.9). W saturatorze znajdował się ciekły n-heksan (czystość: 99.9%, Chemipan, Polska) w temperaturze 0°C utrzymywanej za pomocą wody z lodem. W tych warunkach, prężność n-heksanu wynosiła 45 Tr, a stosunek wodoru do węglowodoru 16 : 1.

4.3.7.3.2. Opis badania konwersji n-heksanu

Cykl obróbki katalizatora przed reakcją, jak i sposób prowadzenia reakcji był identyczny jak dla reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu (p. 4.3.7.2.). W przypadku n-heksanu najwyższą temperaturą reakcji była również temperatura 280°C.

4.3.7.4. Katalityczna konwersja metylocyklopentanu

4.3.7.4.1. Opis aparatury do badania reakcji konwersji metylocyklopentanu

Badania reakcji konwersji metylocyklopentanu z wodorem prowadzono wykorzystując tę samą aparaturę, w której prowadzono reakcję konwersji 2,2-dimetylobutanu (rys. 9). W saturatorze znajdował się ciekły metylocyklopentan (czystość: 99.9%, Fluka AG) w temperaturze 0°C utrzymywanej za pomocą wody z lodem. W tych warunkach, prężność metylocyklopentanu wynosiła 42 Tr, a stosunek wodoru do węglowodoru 17 : 1.

4.3.7.4.2. Opis badania konwersji metylocyklopentanu

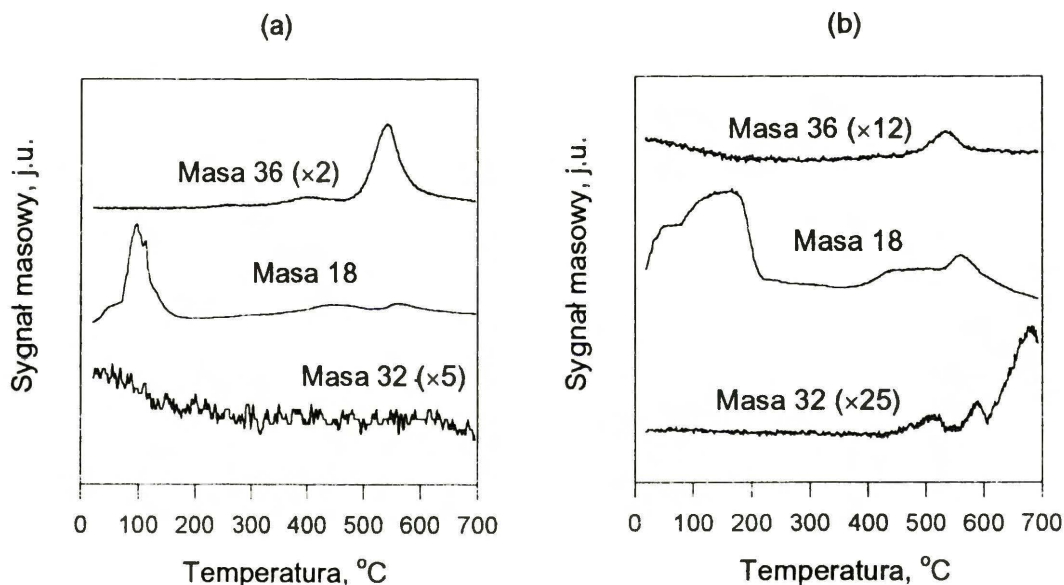
Cykl obróbki katalizatora przed reakcją, jak i sposób prowadzenia reakcji był identyczny jak dla reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu (p. 4.3.7.2) i heksanu. W przypadku metylocyklopentanu najwyższą temperaturą reakcji była temperatura 260°C.

5. WYNIKI BADAŃ KATALIZATORÓW PALLADOWYCH

5.1. Katalizator 0.6% Pd/SiO₂ - spreparowany z PdCl₂

5.1.1. Temperaturowo-programowana kalcynacja

Na rys. 10 przedstawiono wybrane widma masowe temperaturowo-programowanej kalcynacji, takich mas jak: 18 (H₂O), 32 (O₂) i 36 (HCl), (TPD(O)-MS) w 1% O₂/He (wykres (a)) i (TPD(Ar)-MS) w argonie (wykres (b)). Na wykresie (a) widać, że maksimum sygnału chlorowodoru jest powyżej temperatury 500°C. Na wykresie (b), w temperaturze około 500°C i wyższej obserwuje się ewolucję sygnału tlenu. Podobnie jak dla atmosfery tlenowej, maksimum sygnału chlorowodoru obserwuje się powyżej temperatury 500°C.



Rys. 10. Widma TPD(O)-MS (a) i TPD(Ar)-MS (b) układu PdCl₂/SiO₂

5.1.2. Temperaturowo-programowana redukcja (TPR)

Rys. 11 przedstawia, widma temperaturowo-programowanej redukcji (TPR), ujęte tej samej skali, próbek katalizatora prekalcynowanych w 1% O₂/He do różnych temperatur. Widać na nim, że warunki kalcynacji mają duży wpływ na wygląd widma TPR.

Widma próbek kalcynowanych w zakresie temperatur 400÷500°C zawierają piki, których maksima znajdują się w temperaturze ok. 270°C, świadczące o obecności trudno redukowalnej fazy. Analogiczne widma, próbek prekalcynowanych w argonie przedstawiono na rys. 12.

Na rys. 13 przedstawiono widma masowe temperaturowo-programowanej redukcji z użyciem spektrometru masowego (TPR-MS), próbek katalizatora prekalcynowanych w 1% O₂/He do temperatury: 300°C (a), 400°C (b) i 600°C (c). Na rys. 14 pokazano analogiczne widma próbki prekalcynowanej w argonie do 500°C.

5.1.3. Dyfrakcja promieni X (XRD)

Z powodu niskiej zawartości metalu, katalizator 0.6% Pd/SiO₂ nie był łatwym obiektem badań dyfrakcji promieni X. Widma większości pomiarów zawierały silne sygnały tła krzemionki i folii (Mylar) służącej do umocowania próbki w uchwycie dyfraktometru. W pewnych jednak przypadkach, szczególnie po wysokotemperaturowej kalcynacji, możliwa była identyfikacja tlenku palladowego, a stosując metodę Scherrera, również wielkość jego krystalitów. Dyspersję palladu określano za pomocą chemisorpcji wodoru. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelach 3 i 4. W tabeli 3 przedstawiono również wyniki analizy ilościowej jonów chlorkowych w próbkach poddanych odpowiedniemu traktowaniu.

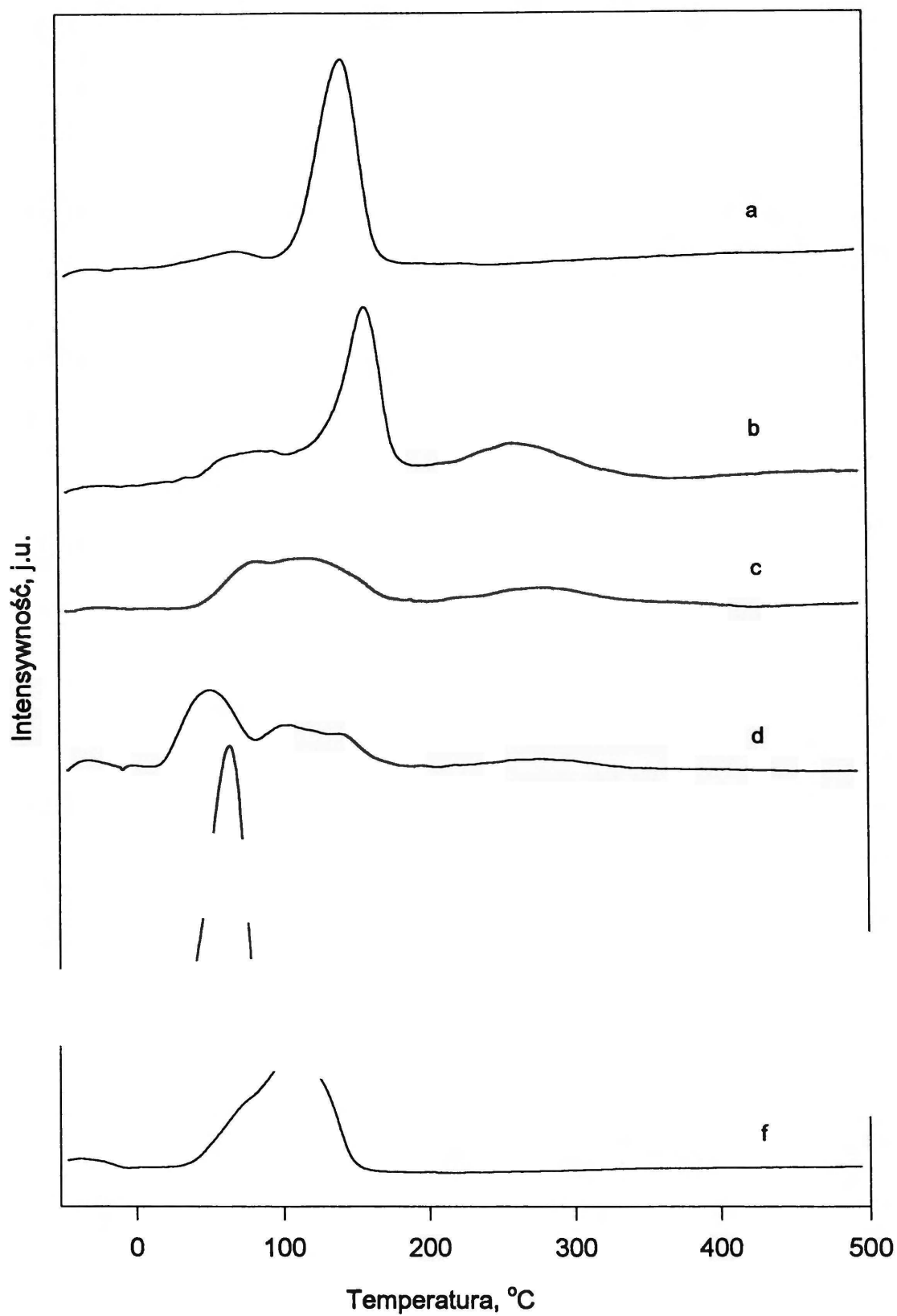
Tabela 3

Charakterystyka próbek 0.6% Pd/SiO₂ prekalcynowanych w 1% O₂/He do różnych temperatur

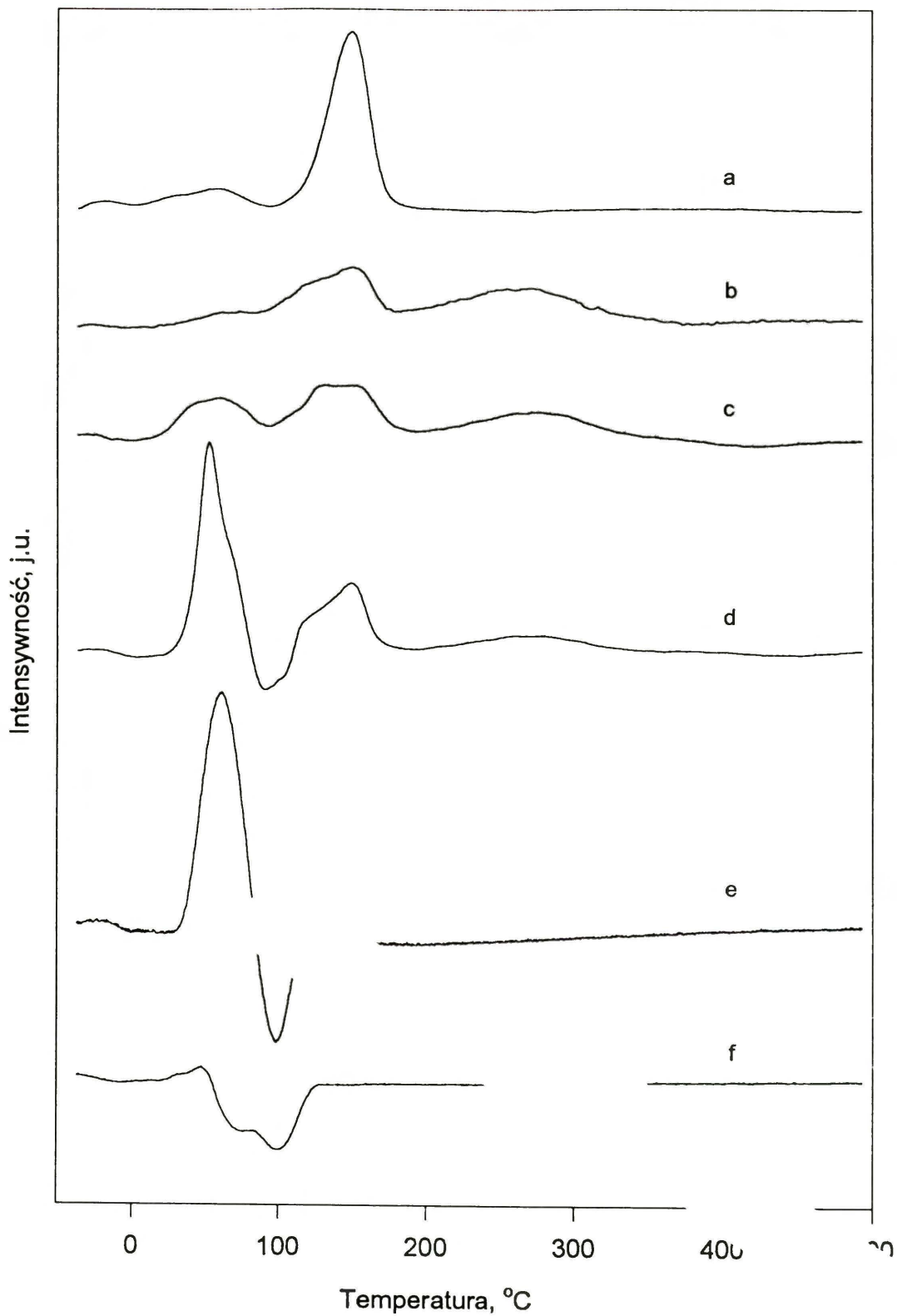
Temp. kalcynacji °C	XRD prekalcynowanej próbki	Zawartość jonów Cl ⁻ % wag.	Temp. redukcji °C	Dyspersja H/Pd	XRD reduk. próbki
120	brak pików, zdyspergowany PdCl ₂	0.38	-	-	-
300	brak pików, zdyspergowany PdCl ₂	0.36	500	0.25	Pd, ~2.4nm
400	a	0.30	500	0.48	Pd, ~2.0nm
450	a	b	500	0.66	Pd, ≤2.0nm
500	PdO, ~2.6nm	0.28	500	0.58	Pd, ~2.0nm
600	PdO, 8.5-10.0nm	brak	500	0.04	Pd, 8.0nm
700	PdO, ~10.0nm	brak	500	0.05	Pd, 10.0nm

a Bardzo poszerzone refleksy położone między pozycjami charakterystycznymi dla PdCl₂ i PdO

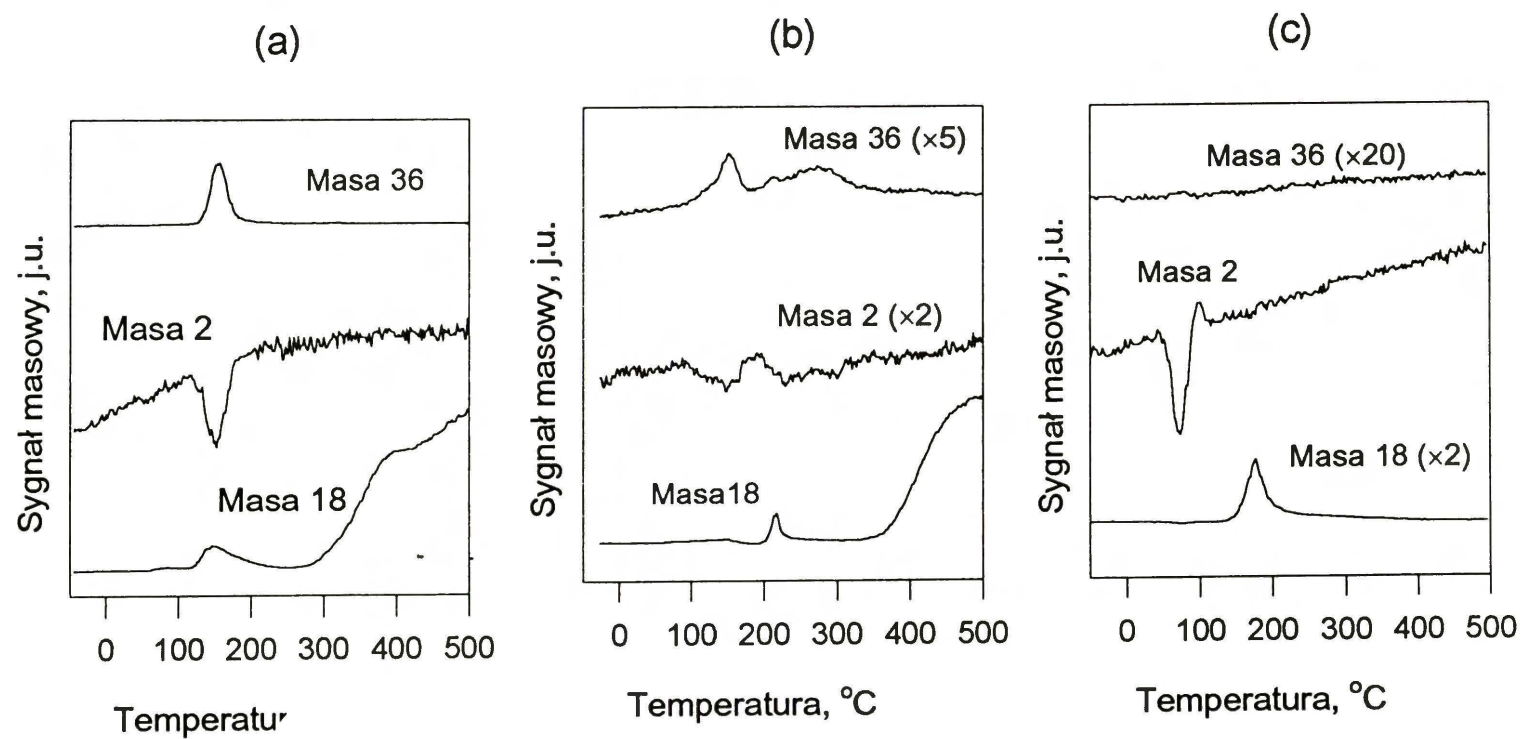
b Nie mierzone



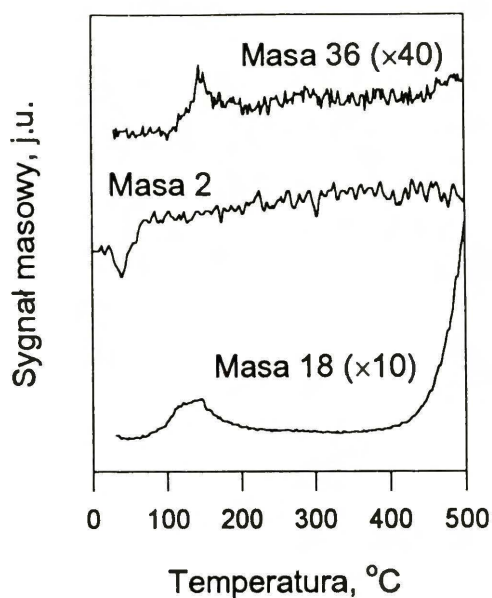
Rys. 11. Widma TPR próbek 0.6% Pd/SiO₂ uprzednio precalcynowanych w 1% O₂/He do: 300 (a), 400 (b), 450 (c), 500 (d), 600 (e) i 700°C (f)



Rys. 12. Widma TPR próbek 0.6% Pd/SiO₂ uprzednio pretraktowanych w argonie do: 300 (a), 400 (b), 450 (c), 500 (d), 600 (e) i 700°C (f)



Rys. 13. Widma MS próbek 0.6% Pd/SiO₂ prekalcyonowanych w O₂/He do: 300 (a), 400 (b) i 600°C (c)



Rys. 14. Widmo masowe temperaturowo-programowanej redukcji (TPR-MS) próbki 0.6% Pd/SiO₂ pretraktowanej w argonie do 500°C

Tabela 4

Charakterystyka próbek 0.6% Pd/SiO₂ prekalcynowanych w argonie do różnych temperatur

Temp. kalcynacji, °C	XRD prekalcyn. próbki	Temp. redukcji, °C	Dyspersja H/Pd
300	brak pików, zdyspergowany PdCl ₂	500	0.22
400	b	500	0.46
450	a	500	0.37
500	bardzo małe piki PdO	500	0.12
600	b	500	0.05
700	głównie Pd, 18.6 nm, niewielkie ilości PdO	400	0.04

a Bardzo poszerzone refleksy położone między pozycjami charakterystycznymi dla PdCl₂ i PdO

b Nie mierzone

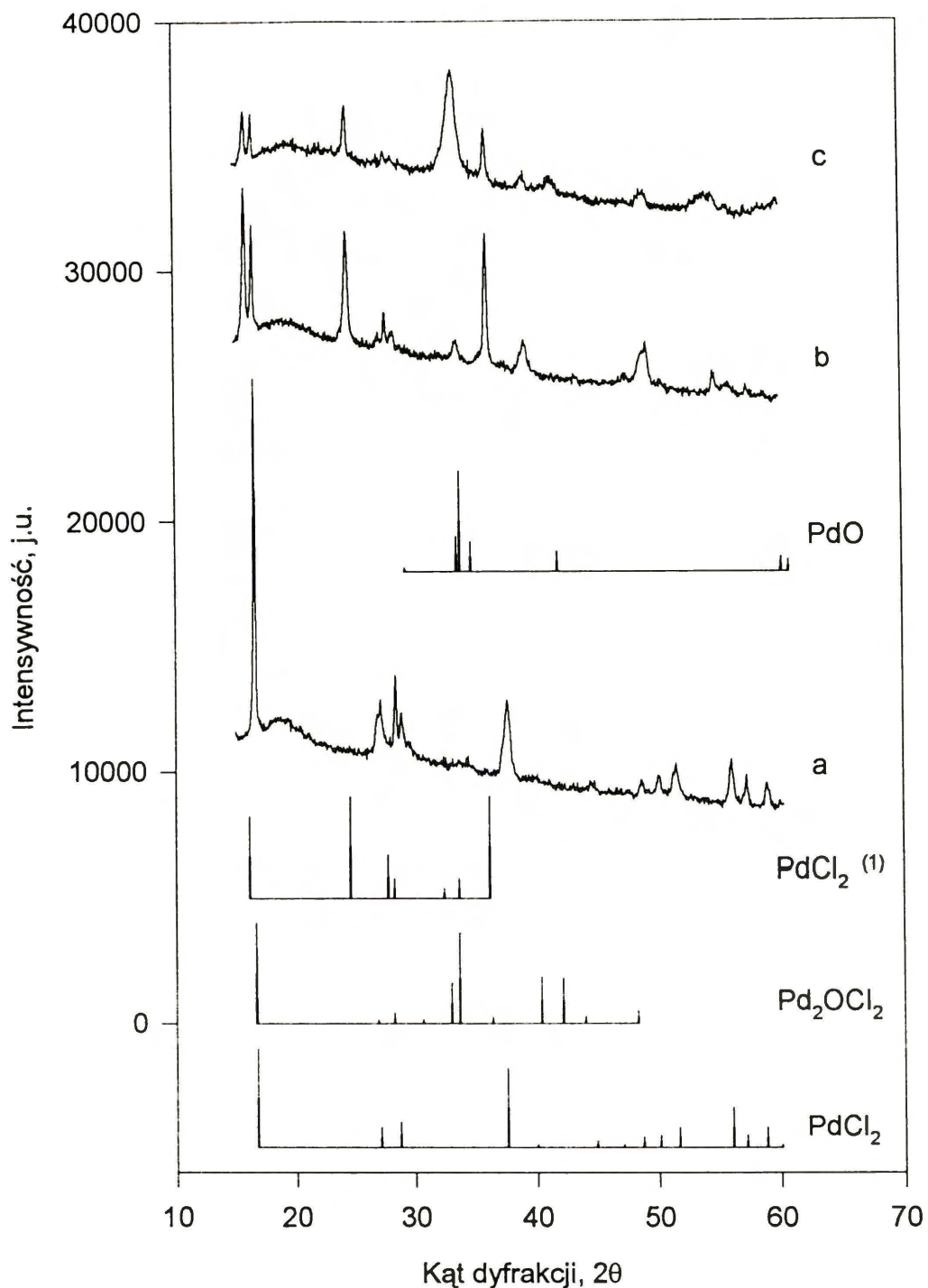
W celu weryfikacji postawionej hipotezy, występowania zjawiska inkorporacji tlenu do prekursora chlorkowego, sporządzono katalizator Pd/SiO₂ o zawartości 10% Pd. Spodziewano się, że wyższe napełnienie palladem umożliwi obserwację zmian fazy prekursora palladowego w trakcie jego obróbki. Próbka prekalcyonowana w powietrzu w temperaturze 450°C przez 12 h nie wykazała obecności fazy zawierającej pallad, sugerując pomijalne spiekanie się chlorku palladowego naniesionego na krzemionkę. Dopiero dłuższa obróbka termiczna przez 4 doby wykazała obecność cząstek PdO o rozmiarze ~10 nm.

Aby wyeliminować zakłócenia związane z sygnałem XRD pochodzącym od nośnika i móc porównywać wyniki XRD z danymi literaturowymi, użyto do badań samego PdCl₂.

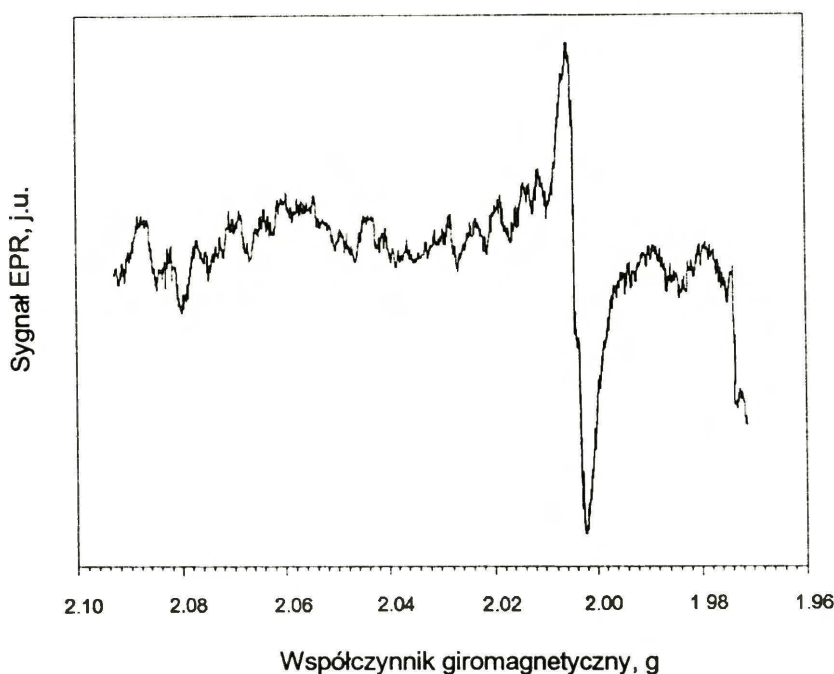
Na rys. 15 przedstawiono widma XRD chlorku palladowego, surowego PdCl₂ (a), poddanego kalcynacji w powietrzu w temperaturze 350°C przez 15 min (b) i przez 12 h (c). Na wykres również naniesiono linie charakterystyczne dla PdCl₂, PdO i Pd₂OCl₂. Porównując poszczególne widma można przypuszczać, że wyjściowy PdCl₂ ulega transformacji do nowej fazy, którą można przedstawić jako Pd₂OCl₂³⁴.

5.1.4. Spektroskopia UV-VIS i EPR

Próbki PdCl₂/SiO₂ poddawano kalcynacji w O₂/He i argonie, a następnie pomiarom UV-VIS i EPR. W przypadku kalcynacji w O₂/He nie zaobserwowano obecności jonów paramagnetycznych (Pd⁺ lub Pd³⁺), stąd wniosek, że w atmosferze utleniającej stopień utlenienia palladu (Pd²⁺) nie ulega zmianie. W przypadku kalcynacji w argonie zaobserwowano wzrost sygnału paramagnetycznego ($g \approx 2.005$) wraz z podniesieniem temperatury z 300 do 500°C. Na rys. 16 przedstawiono widmo EPR próbki PdCl₂/SiO₂ kalcynowanej w argonie do 500°C. Widać na nim słaby sygnał paramagnetyczny przy współczynniku giromagnetycznym $g \approx 2.005$.



Rys. 15. Profile dyfrakcyjne XRD próbek PdCl_2 kalcynowanych w powietrzu w zakresie temperatur $300\div 350^\circ\text{C}$. Pretraktowanie: (a) próbka wyjściowa, (b) 350°C przez 15 min i (c) 350°C przez 12 h. Zaznaczono charakterystyczne pasma dla PdCl_2 (forma niskotemperaturowa), $\text{PdCl}_2^{(1)}$ (forma wysokotemperaturowa), PdO i $\text{PdO}\cdot\text{PdCl}_2$

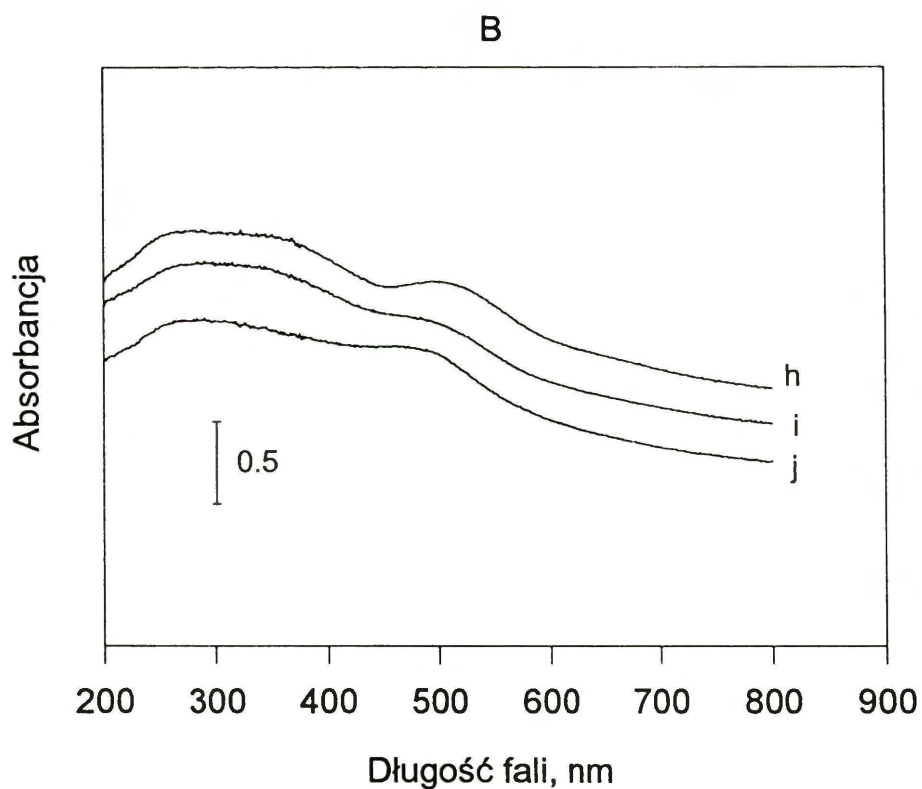
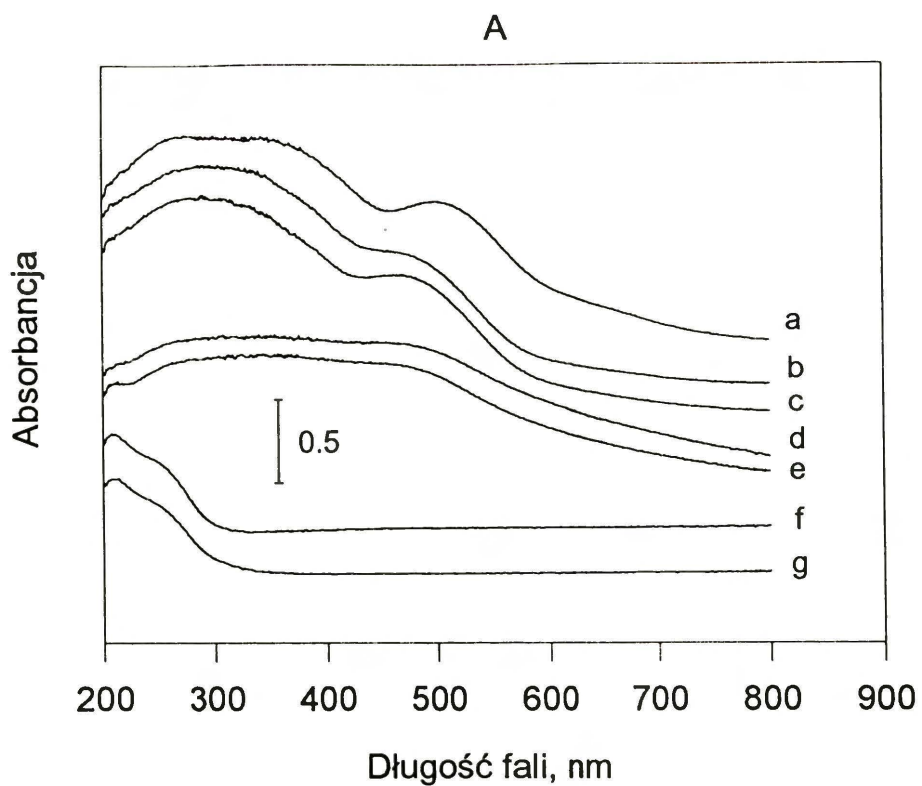


Rys. 16. Widmo EPR próbki 0.6% Pd/SiO₂ pretraktowanej w argonie do 500°C.

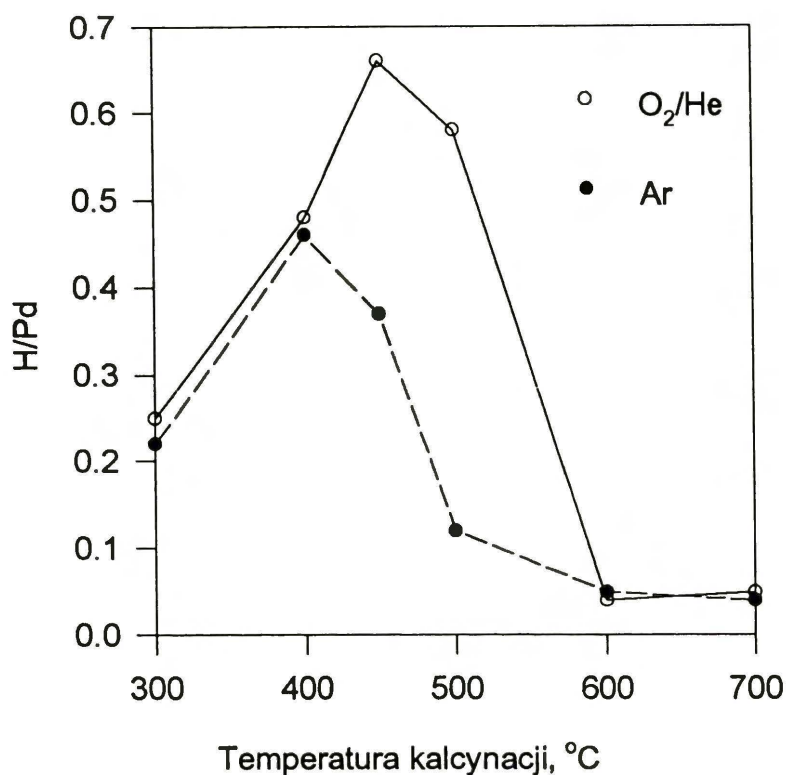
Na rys. 17 przedstawiono widma UV-VIS różnie prekalcyonowanego prekursora PdCl₂/SiO₂. Wykres A przedstawia widma próbek prekalcyonowanych w O₂/He w temperaturze do: 300 (a), 425 (b), 500 (c), 600 (d) i 700°C (e); (f) i (g) przedstawiają widma krzemionki płukanej HCl i kalcyonowanej, odpowiednio do 300 i 400°C. Wykres B przedstawia widma próbek prekalcyonowanych w argonie do 300 (h), 400 (i) i 500°C (j). Widać przesunięcie pasma przy 510 nm w kierunku krótszych fal.

5.1.5. Chemisorpcja wodoru

Tabele 3 i 4 przedstawiają dyspersję palladu wyrażoną jako H/Pd. Wszystkie próbki poddano prekalcyonacji w 1% O₂/He, bądź w argonie do temperatur przedstawionych w tabeli, temperaturowo-programowanej redukcji do 500°C i następnie płukaniu argonem w temperaturze 500°C przez 1 h. Zależność dyspersji palladu od warunków kalcyonacji zilustrowano rys. 18. Widać na nim, że próbki kalcyonowane w zakresie temperatur 400÷450°C cechują się najwyższą dyspersją. Jednocześnie można zaobserwować pozytywny wpływ atmosfery tlenowej na końcową dyspersję metalu.



Rys. 17. Widma UV-VIS *diffuse reflectance* różnie pretraktowanych próbek prekursora $\text{PdCl}_2/\text{SiO}_2$. (A) po prekalcytacji w O_2/He do: 300 (a), 425 (b), 500 (c), 600 (d) i 700°C (e); 300°C, krzemionka płukana HCl, (f); 400°C, krzemionka płukana HCl. (B) po prekalcytacji w argonie do: 300 (h), 400 (i) i 500°C (j)

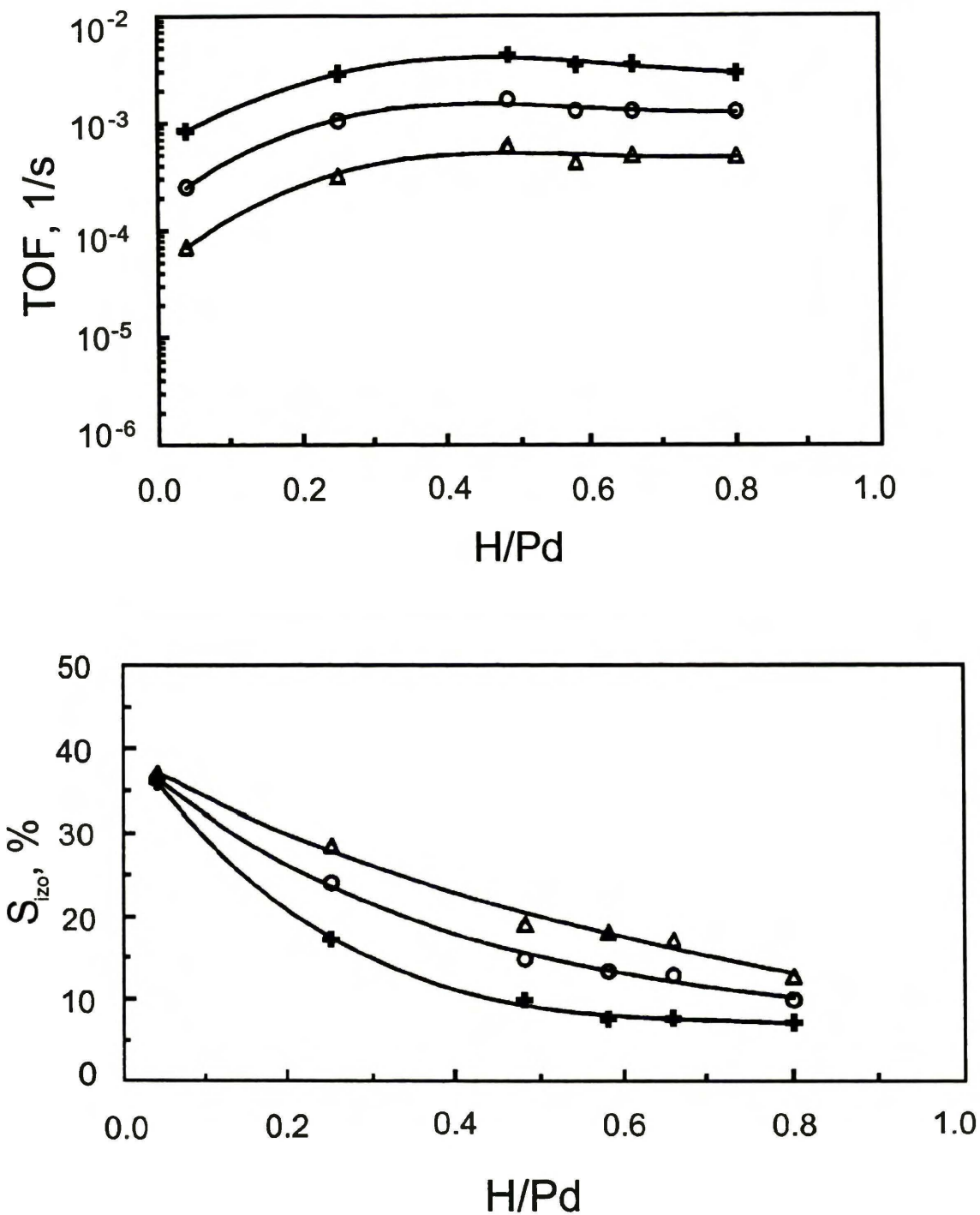


Rys. 18. Zależność dyspersji palladu w katalizatorze 0.6% Pd/SiO₂ prekalcynacji (puste kółka - prekalcynacja w 1% O₂/He, pełne - w argonie)

5.1.6. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu

Aby uniknąć reakcji następczych i samozatruwania, stopień konwersji utrzymywano na bardzo niskim poziomie, zazwyczaj $\leq 1\%$ w najwyższej temperaturze reakcji. Jednakże, mimo takiej asekuracji samozatruwanie miało miejsce w kilku przypadkach, ujawniając się spadkiem aktywności po kolejnej analizie w tej samej temperaturze reakcji.

Na rys. 19 przedstawiono zależności między dyspersją metalu wyrażoną stosunkiem H/Pd, a TOF (ang. *turnover frequency*) i selektywnością do izomeryzacji. Widać na nim raczej niewielkie zmiany wartości TOF i selektywności do izomeryzacji (S_{izo}) w zależności od dyspersji palladu. Jedynie pewne różnice obserwuje się dla układów o najniższej dyspersji ($H/Pd = 0.04$).



Rys. 19. Zależność TOF (a) i selektywności do izomeryzacji (b) od dyspersji palladu dla reakcji konwersji neopentanu z wodorem na katalizatorze 0.6% Pd/SiO₂. Temperatury reakcji: 260 (trójkąty), 270 (kółka) i 280°C (krzyżyki).

5.2. Katalizator 1.1% Pd/SiO₂ - spreparowany z [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂

5.2.1. Temperaturowo-programowana kalcynacja

Na rys. 20 przedstawiono widma masowe temperaturowo-programowanej kalcynacji (TPD(O)-MS) prowadzonej w atmosferze 1% O₂/He. Analogiczne widma, pretraktowania w atmosferze helu (TPD(He)-MS), przedstawiono na rys. 21. Na obu rysunkach pokazano ewolucję najbardziej istotnych mas tj.: 2 (H₂), 14 (N), 16 (NH₂ + O), 17 (NH₃ + OH), 18 (H₂O), 28 (N₂ + CO), 30 (NO) i 44 (N₂O + CO₂). Porównując je, widać że w atmosferze tlenowej mniej wydziela się NH₃ (masa 16) niż w atmosferze helowej. Poza tym, na rys. 20 widać także wydzielanie tlenków azotu N₂O (masa 44) i NO (masa 30). Nie stwierdzono obecności NO₂. Nie mniej istotną różnicą między dwoma rysunkami jest ewolucja wodoru w temperaturze ok. 350°C, widoczna na rys. 21.

Eksperymenty TPD-MS powtarzano kilkakrotnie uzyskując doskonałą powtarzalność wyników.

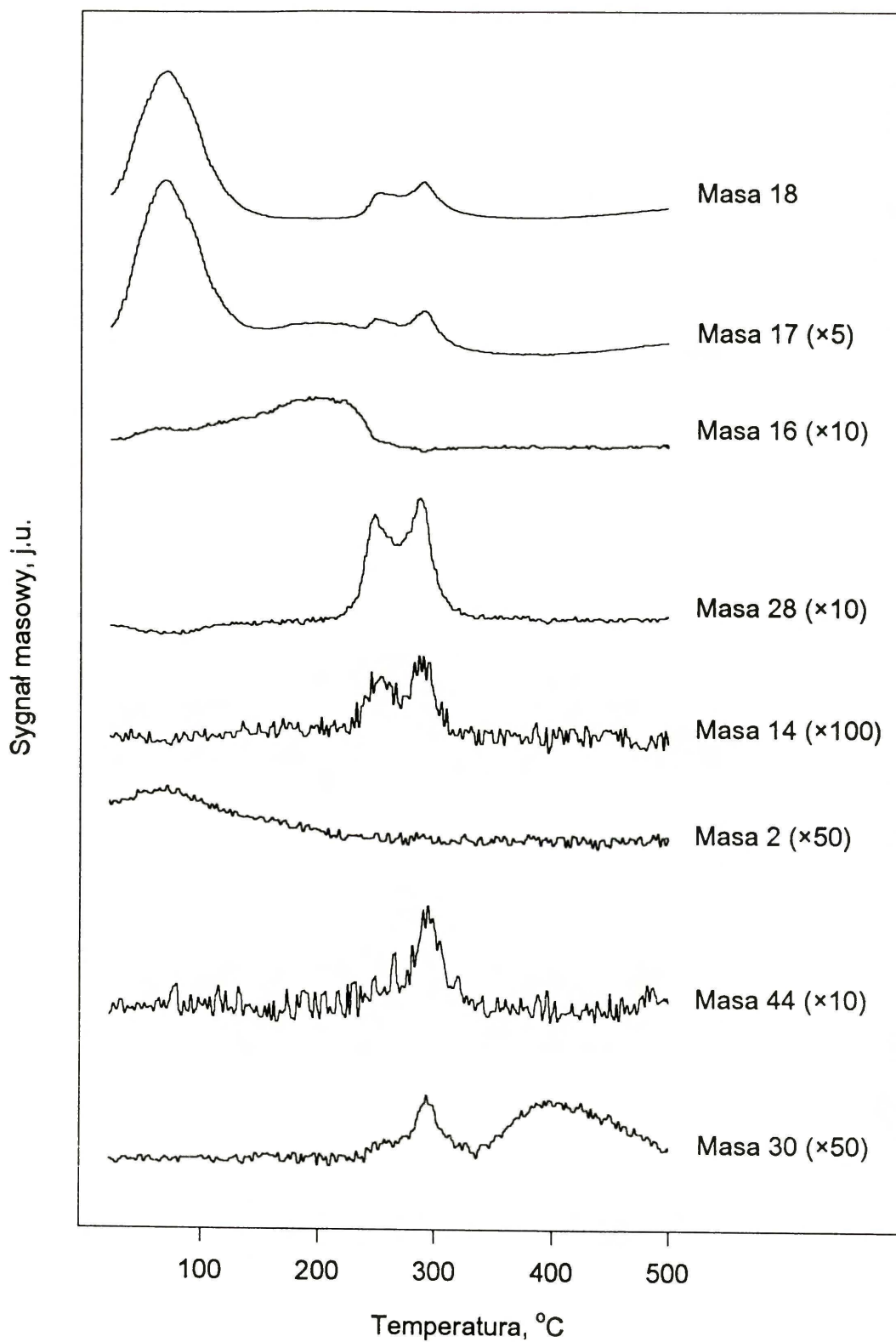
W tabeli 5 przedstawiono rozkład poszczególnych związków azotu obecnych w trakcie kalcynacji w atmosferze tlenowej i beztlenowej. Obliczenia wykonano wykorzystując dane udziałów mas poszczególnych indywiduów chemicznych zawarte w bazie danych NIST (USA). Jak widać, w przypadku prekalcynacji w helu nie stwierdza się obecności tlenków azotu.

Tabela 5

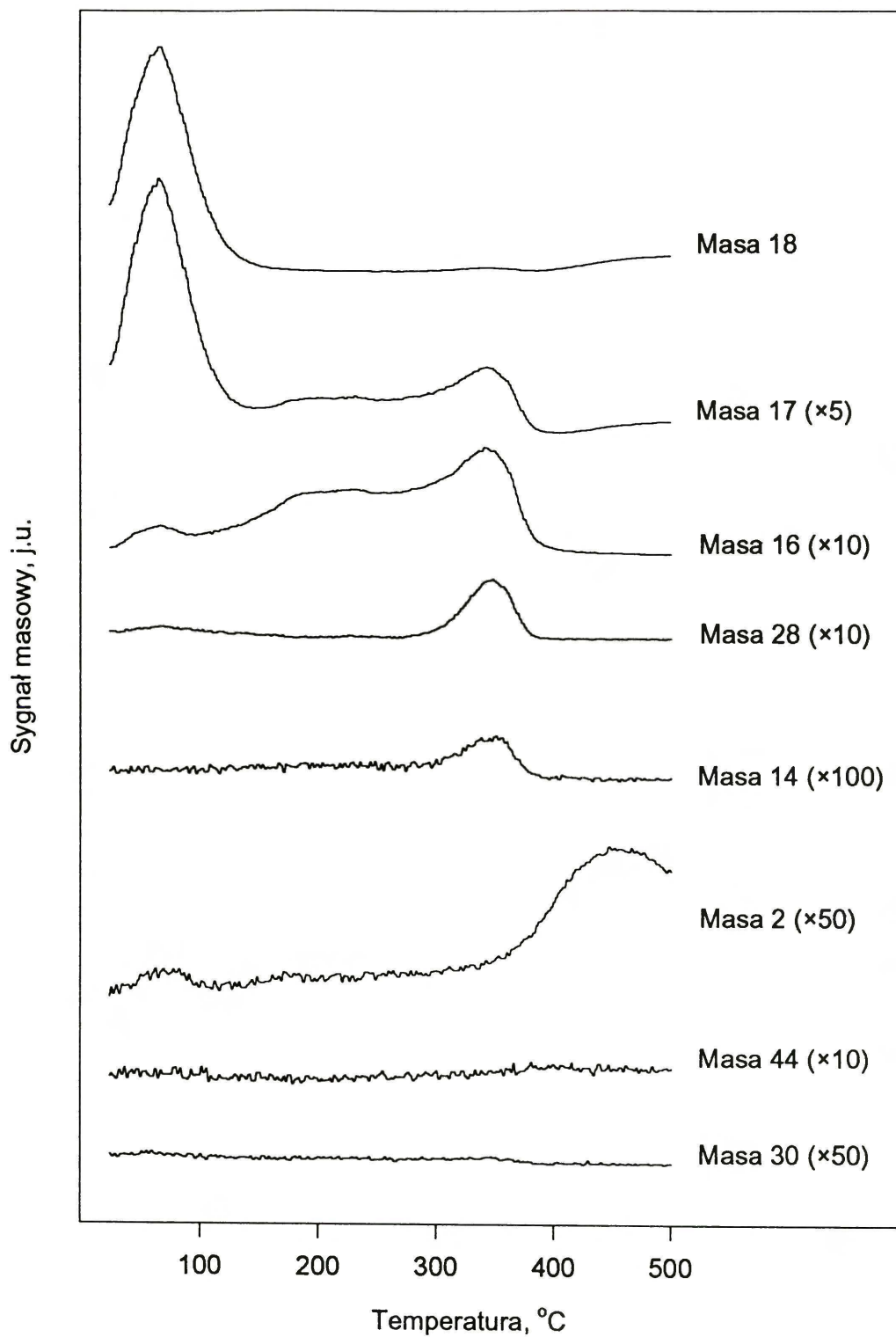
Dystrybucja związków azotu desorbowanych w trakcie prekalcynacji prekursora [Pd(NH₃)₄]²⁺/SiO₂

Atmosfera prekalcynacji do 500°C, 4°C/min	Zawartość związków azotu, % mol. ^a			
	NH ₃	N ₂	N ₂ O	NO
1% O ₂ /He	58	22	14	5
He	95	5	-	-

^a zakładając: [NH₃] + [N₂] + [N₂O] + [NO] = 100%



Rys. 20. Widma masowe temperaturowo-programowanej kalcynacji w 1% O₂/He, próbki prekursora [Pd(NH₃)₄]²⁺/SiO₂



Rys. 21. Widma masowe temperaturowo-programowanej kalcynacji w helu, próbki prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$

5.2.2. Spektroskopia UV-VIS-NIR

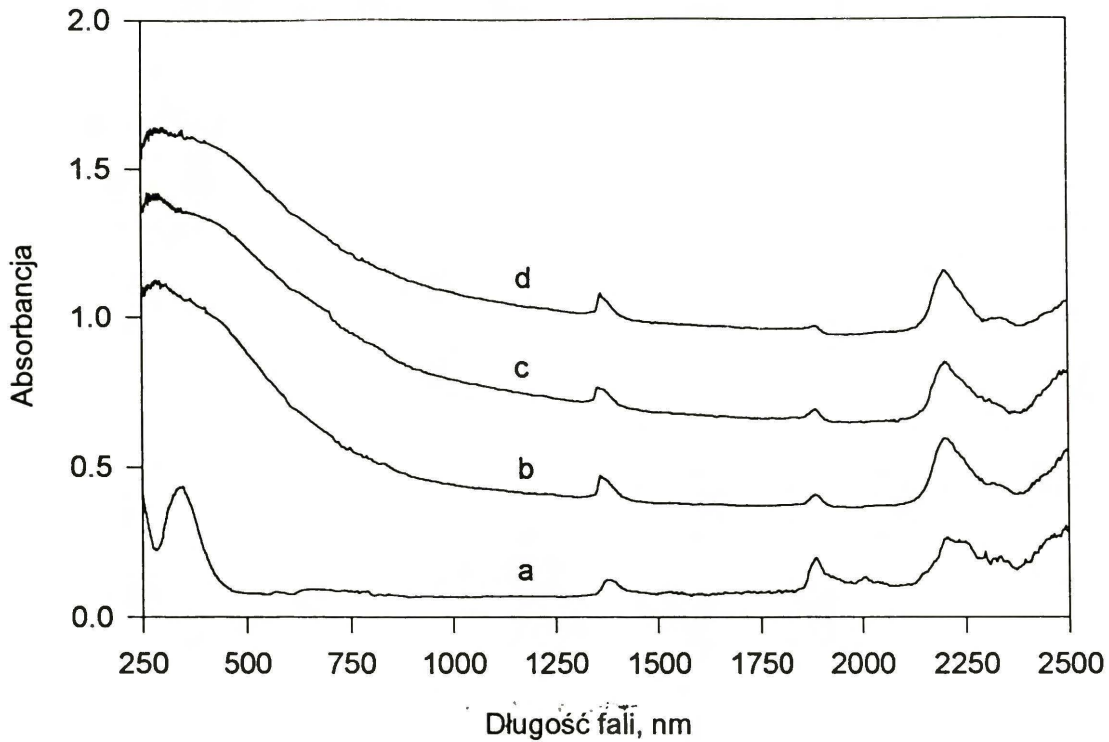
Rys. 22 przedstawia widma UV-VIS-NIR *diffuse reflectance* prekalcyonowanych próbek prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$ w 1% O_2/He (A) i helu (B). Charakterystyczne pasma opisano w tabeli 6. Widać, że wyjściowa próbka prekursora to $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}/\text{SiO}_2$. Utrata dwóch grup amoniakalnych wynika z tego, że podczas preparatyki prekursor suszono w temp. 60°C przez 8 h (p. 4.2.3).

Tabela 6

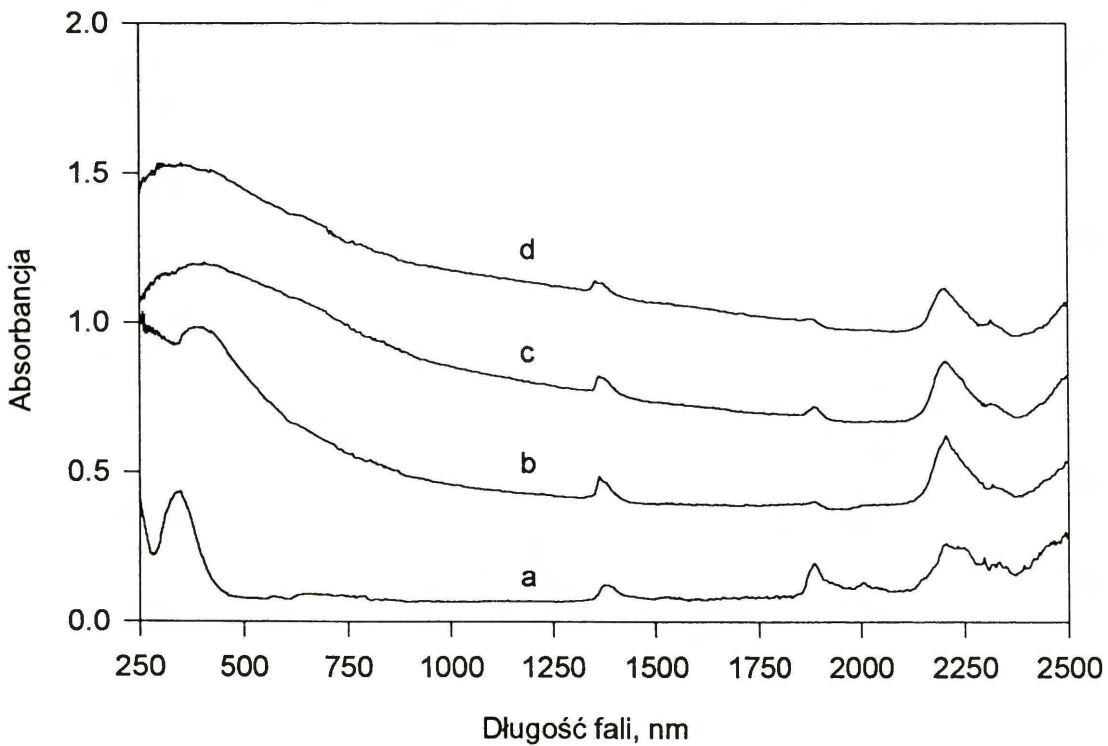
Charakterystyczne pasma obserwowane w widmie UV-VIS-NIR próbek $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$

Obserwowane pasmo, nm	Przypisanie drgań	Literatura
341	$2\nu \text{ NH w } [\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	35
1368 1386	$2\nu \text{ OH}$	36
1889	$\nu, \delta \text{ HOH (monomer)}$	36
2007 2041	$\nu, \delta \text{ NH w NH}_3$	37
2204	$\nu \text{ OH} + \nu_{\text{Si}} \text{ SiOSi}$	37

A



B



Rys. 22. Widma UV-VIS-NIR *diffuse reflectance* próbek prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$ prekalcyrowanych w 1% O_2/He (A) i helu (B) do: 250 (b), 400 (c) i 500°C (d); próbka wyjściowa (a)

5.2.3. Temperaturowo-programowana redukcja

Na rys. 23 przedstawiono widma temperaturowo-programowanej redukcji ($8^\circ\text{C}/\text{min}$) w strumieniu $8\% \text{H}_2/\text{Ar}$, próbek prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$ prekalcyonowanych w $1\% \text{O}_2/\text{He}$ (A) i helu (B). Widać zmniejszanie się intensywności pików fazy trudno redukowalnej wraz ze wzrostem temperatury pretraktowania prekursora.

5.2.4. Chemisorpcja wodoru

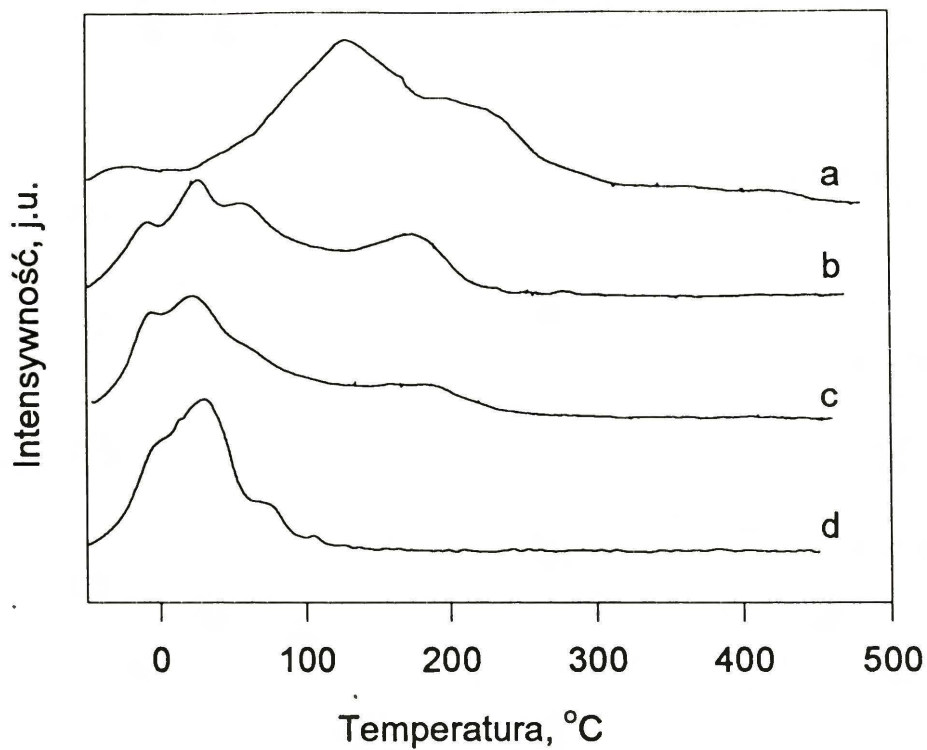
Prekursor $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$ poddawano prekalcyonacji w strumieniu $1\% \text{O}_2/\text{He}$ lub helu do określonej temperatury (tabela 7). Następnie chłodzono próbkę do temperatury pokojowej, przeprowadzano temperaturowo-programowaną redukcję w strumieniu $8\% \text{H}_2/\text{Ar}$ do 500°C i płukano helem w tej temperaturze przez 1 h. Po czym chłodzono układ do 70°C , w której przeprowadzano pomiary chemisorpcyjne. Dyspersję palladu, wyrażoną H/Pd , w zależności od warunków kalcyonacji przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7

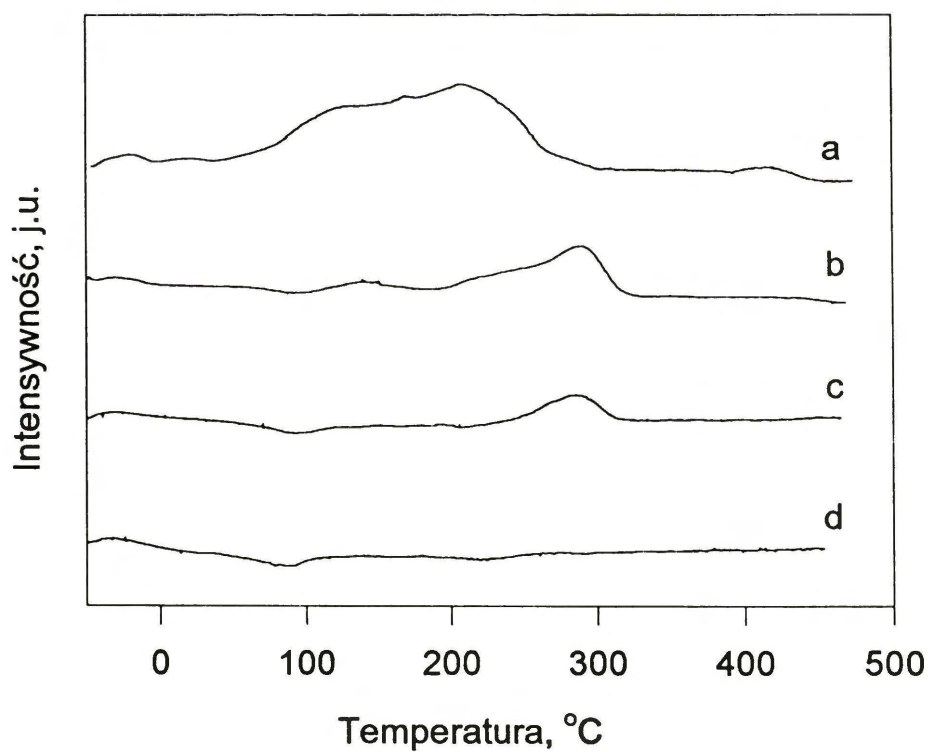
Wyniki badań chemisorpcyjnych próbek $1.1\% \text{Pd}/\text{SiO}_2$, redukowanych do 500°C

Warunki prekalcyonacji		Dyspersja
Atmosfera	Temp. kalcyonacji, $^\circ\text{C}$	H/Pd
1% O_2/He	250	0.74
	350	0.75
	400	0.76
	500	0.72
He	250	0.73
	350	0.63
	400	0.61
	500	0.64

A



B



Rys. 23. Widma temperaturowo-programowanej redukcji próbek prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$ poddanych uprzednio prekalcytacji w 1% O_2/He (A) i helu (B) do: 250 (a), 350 (b), 400 (c) i 500°C (d)

5.2.5. Badanie reakcji konwersji węglowodorów nasyconych z wodorem

W większości przypadków, aby zapobiec reakcjom następczym i samozatrutowaniu, stopień konwersji utrzymywano poniżej 2%, wyjątkowo w przypadku konwersji 2,2-dimetylobutanu poniżej 5%. Energię aktywacji liczone na podstawie wyników analiz w trakcie obniżania temperatury reaktora. Wyniki te, punkty eksperymentalne w postaci TOF, były na tyle stabilne, że pozwalały obliczać energię aktywacji stosując równanie Arrheniusa.

5.2.6. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu

Przed rozpoczęciem reakcji, prekursor poddawano temperaturowo-programowanej prekalcytacji ($4^{\circ}\text{C}/\text{min}$) w tlenie od temperatury pokojowej do 300°C . Kolejne operacje były identyczne jak w punkcie 4.3.7.2. W tabeli 8 przedstawiono wyniki reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu z wodorem. Uwidoczniono jedynie punkty eksperymentalne w trakcie obniżania temperatury reakcji, tj. po uzyskaniu najwyższego stopnia konwersji. Widać, że po wysokotemperaturowej redukcji selektywność do izomeryzacji osiąga wartość 100%. Wartość ta spada po regeneracji w tlenie w 500°C przez 1 h i niskotemperaturowej redukcji mieszaniną 8% H_2/Ar w 320°C przez 0.5 h do wartości ok. 72%, niewiele różniącej się od tej po niskotemperaturowej redukcji (8% H_2/Ar , $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 500°C).

Tabela 8

Reakcja konwersji 2,2-dimetylobutanu z wodorem na katalizatorze 1.1% Pd/SiO₂

Traktowanie katalizatora ^a	Temp. reakcji, °C	Selektywność ^b , %		TOF ^c 1/s
		S _{<6}	S _{izo}	
LTR	311	32.5	67.5	$1.26 \cdot 10^{-3}$
HTR	332	-	100	$1.74 \cdot 10^{-4}$
O ₂ + LTR	313	27.7	72.3	$4.67 \cdot 10^{-4}$

^a LTR - niskotemperaturowa redukcja 8% H_2/Ar do 500°C

^b HTR - wysokotemperaturowa redukcja 8% H_2/Ar w 600°C przez 17 h

O₂ + LTR - utlenianie tlenem w 500°C przez 1 h i redukcja 8% H_2/Ar w 320°C przez 0.5 h

^c Selektywność: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{izo} - do izomeryzacji

^d TOF *turnover frequency* (miara aktywności katalitycznej) uwzględniający dyspersję palladu z tabeli 7

5.2.7. Badanie reakcji konwersji n-heksanu

W tabeli 9 przedstawiono wyniki konwersji n-heksanu z wodorem. Pretraktowanie katalizatora było identyczne jak w punkcie 5.2.6. Widać, że po wysokotemperaturowej redukcji spada aktywność katalizatora, aby częściowo powrócić do stanu wyjściowego po traktowaniu tlenem i redukcji.

Tabela 9

Reakcja konwersji n-heksanu z wodorem na katalizatorze 1.1% Pd/SiO₂

Traktowanie katalizatora ^a	Temp. reakcji, °C	Selektywność ^b , %				TOF ^c 1/s
		S _{<6}	S _{izo}	S _{MCP}	S _{arom}	
LTR	300	20.8	23.5	55.4	0.2	3.06*10 ⁻⁴
HTR	306	18.0	36.4	45.6	-	7.89*10 ⁻⁵
O ₂ + LTR	300	25.3	24.8	49.9	-	1.17*10 ⁻⁴

^a Jak w poprzedniej tabeli

^b Selektywność: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{izo} - do izomeryzacji, S_{MCP} - do metylocyklopentanu, S_{arom} - do aromatyzacji (benzen + cykloheksan)

^c TOF *turnover frequency* (miara aktywności katalitycznej) uwzględniający dyspersję palladu z tabeli 7

5.2.8. Badanie reakcji konwersji metylocyklopentanu

W tabeli 10 przedstawiono wyniki konwersji metylocyklopentanu z wodorem. Pretraktowanie katalizatora było identyczne jak w punkcie 5.2.6. Widać, że po wysokotemperaturowej redukcji przeważa aromatyzacja, która maleje kosztem wzrastającego udziału produktów otwarcia łańcucha. Po traktowaniu tlenem i redukcji układ częściowo powraca do stanu po niskotemperaturowej redukcji.

Tabela 10

Reakcja konwersji metylocyklopentanu z wodorem na katalizatorze 1.1% Pd/SiO₂

Traktowanie katalizatora ^a	Temp. reakcji, °C	Selektywność ^b , %				TOF ^c 1/s
		S _{<6}	S _{ROP}	S _{arom}	S _{olef}	
LTR	274	30.1	67.9	1.7	0.3	2.70*10 ⁻³
HTR	291	4.3	17.8	55.3	22.7	1.50*10 ⁻⁴
O ₂ + LTR	288	23.2	57.3	15.6	3.9	5.54*10 ⁻⁴

^{a,c} Jak w poprzedniej tabeli

^b Selektywność: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{ROP} - do produktów otwarcia pierścienia (n-heksan, 2-metylopentan, 3-metylopentan), S_{arom} - do aromatyzacji (benzen + cykloheksan), S_{olef} - do olefin

5.3. Katalizator 1.6% Pd/SiO₂ - spreparowany z Pd(acac)₂

5.3.1. Temperaturowo-programowana kalcynacja

Na rys. 24 przedstawiono widma masowe temperaturowo-programowanej dekompozycji (TPD-MS) w strumieniu 1% O₂/He. Analogiczne widma (TPD-MS), ale dekompozycji w strumieniu helu, przedstawiono na rys. 25. Na obu rysunkach pokazano masy takie jak: 15 (CH₃⁺), 18 (H₂O), 28 (CO), 43 (CH₃CO⁺), 44 (CO₂), 85 (CH₃COCH₂CO⁺), 100 (CH₃COCH₂COCH₃). Widać, że kalcynacja w atmosferze tlenowej w temperaturze do ok. 250°C, w odróżnieniu od analogicznego traktowania w helu, powoduje całkowity rozkład prekursora acetyloacetonianowego.

5.3.2. Spektroskopia UV-VIS-NIR

Rys. 26 przedstawia widma UV-VIS-NIR *diffuse reflectance* prekalcynowanych próbek prekursora Pd(acac)₂/SiO₂. Charakterystyczne pasma opisano w tabeli 11.

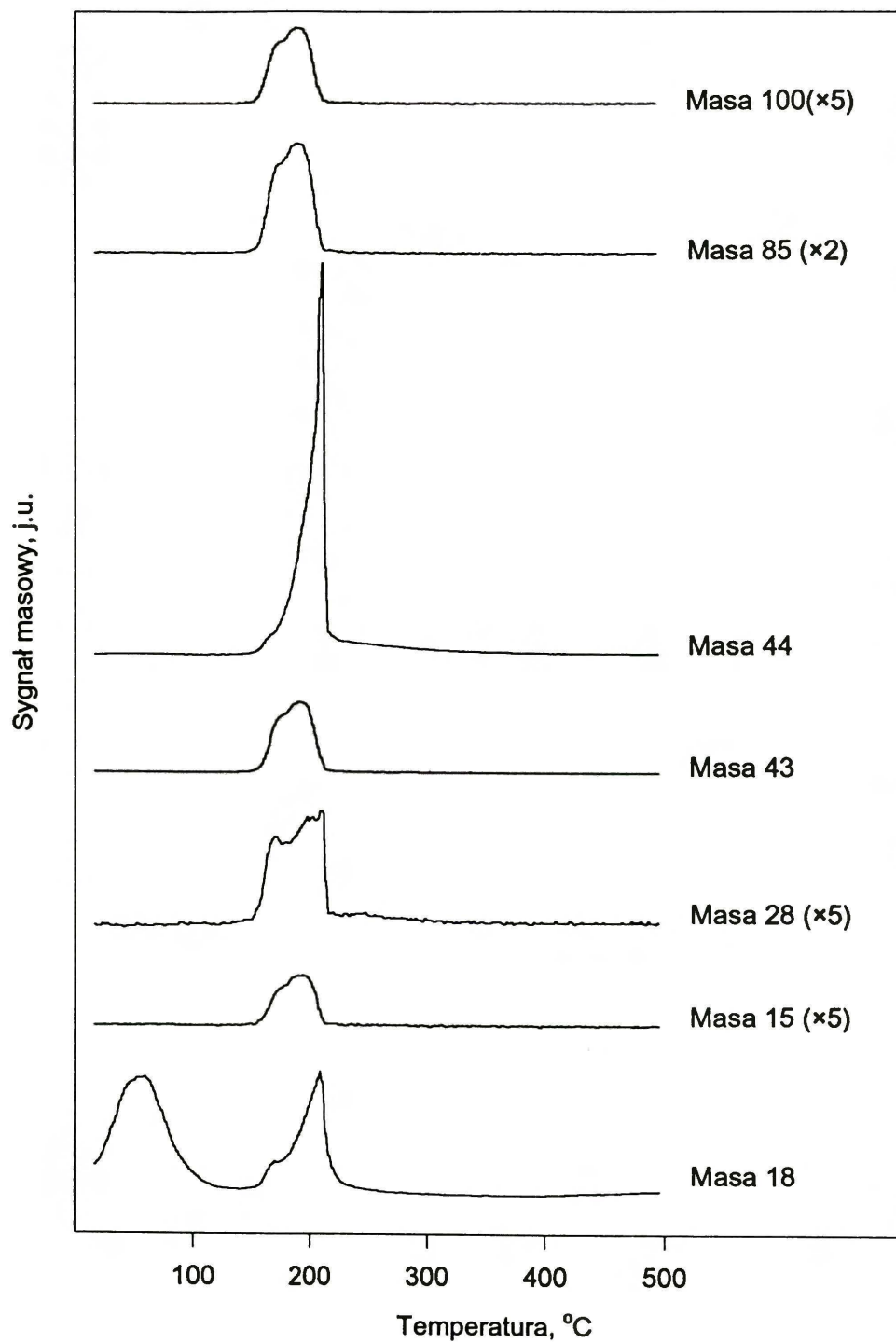
Tabela 11

Charakterystyczne pasma obserwowane w widmie UV-VIS-NIR próbek Pd(acac)₂/SiO₂

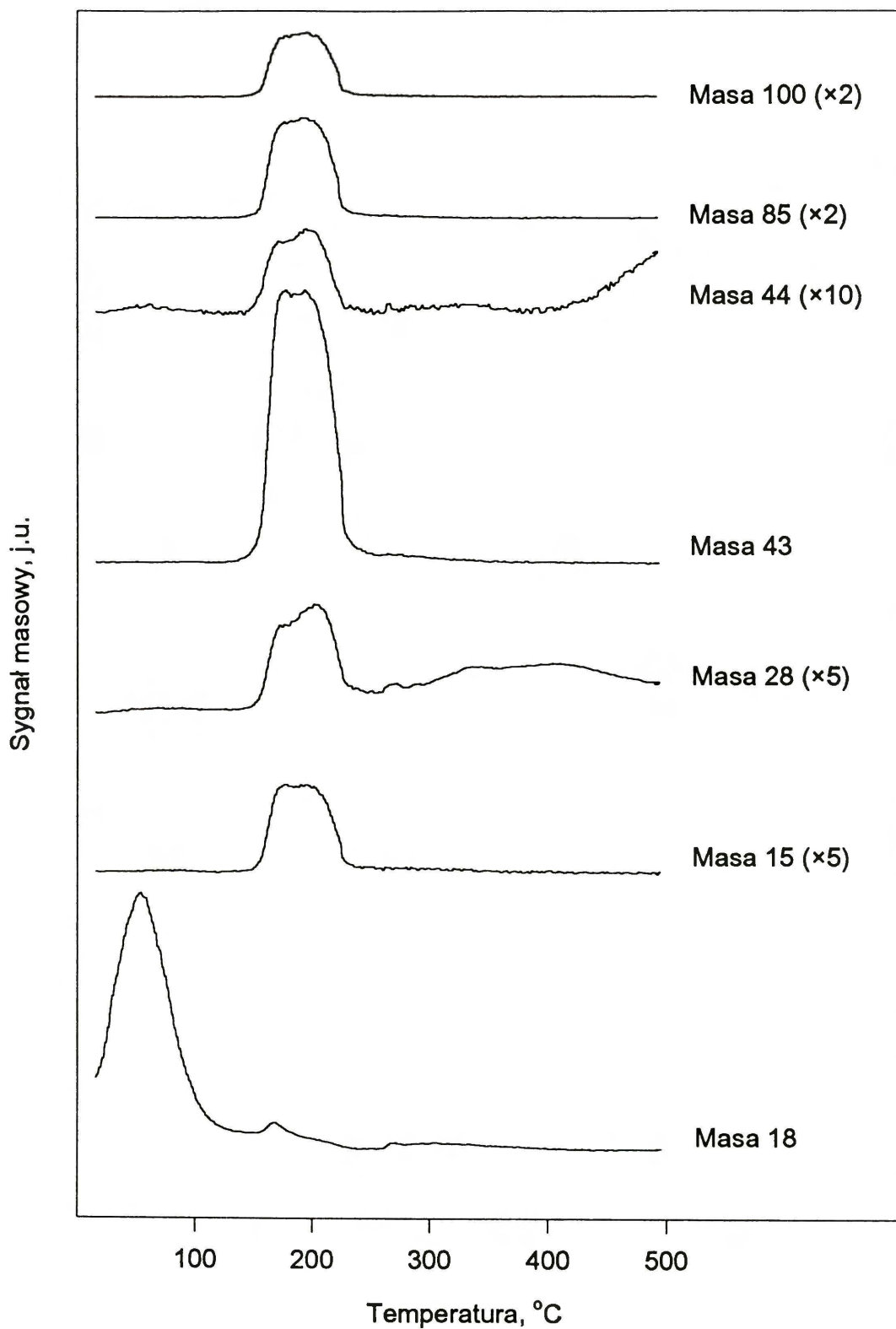
Obserwowane pasmo, nm	Przypisanie drgań	Literatura
1364 1386	2ν OH	36
1683 1726	ν,δ acac	38
1889	ν OH,δ HOH	36
2210	ν OH, νs SiOSi	

5.3.3. Temperaturowo-programowana redukcja

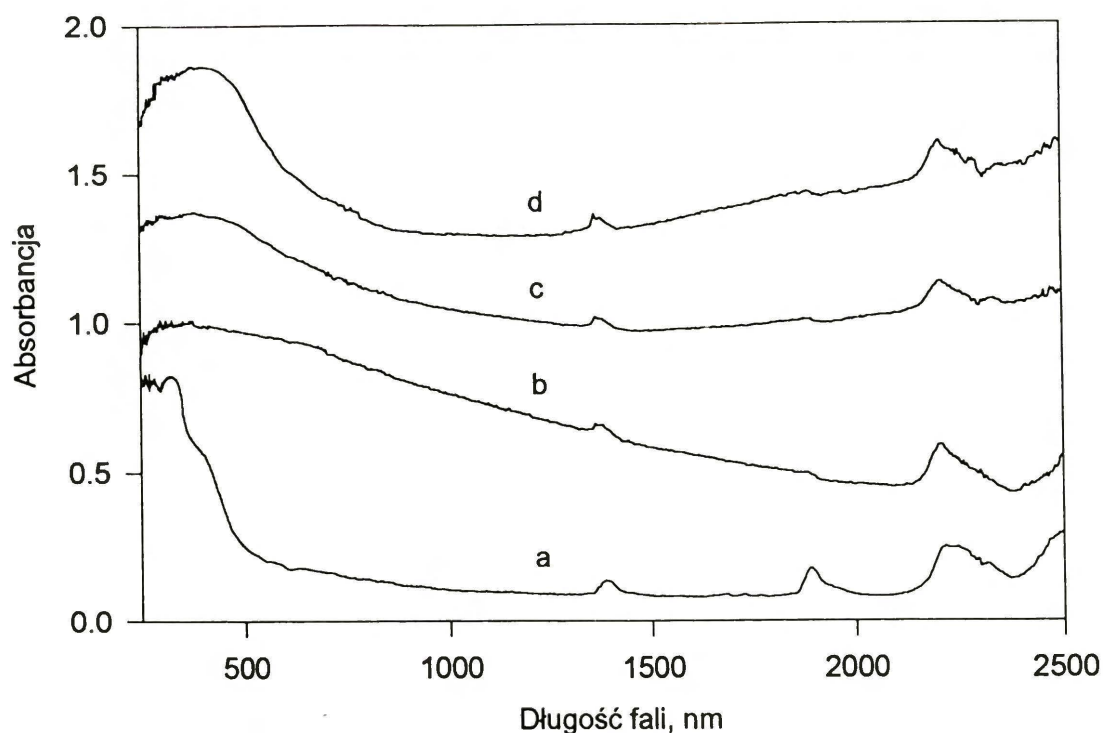
Rys. 27(A) przedstawia widma temperaturowo-programowanej redukcji próbek prekalcynowanych w 1% O₂/He, a rys. 27(B) próbek pretraktowanych w helu. W przypadku prekalcynacji w O₂/He widoczne są piki redukcyjne PdO. W przypadku pretraktowania w helu nie obserwuje się pików redukcyjnych.



Rys. 24. Widma masowe temperaturowo-programowanej kalcynacji w 1% O₂/He, próbki prekursora Pd(acac)₂/SiO₂



Rys. 25. Widma masowe temperaturowo-programowanej kalcynacji w helu, próbki prekursora $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{SiO}_2$



Rys. 26. Widma UV-VIS-NIR próbek prekursora Pd(acac)₂/SiO₂ poddanych uprzednio kalcynacji w 1% O₂/He do: 250 (b), 400 (c) i 500°C (d); (a) próbka wyjściowa

5.3.4. Chemisorpcja wodoru

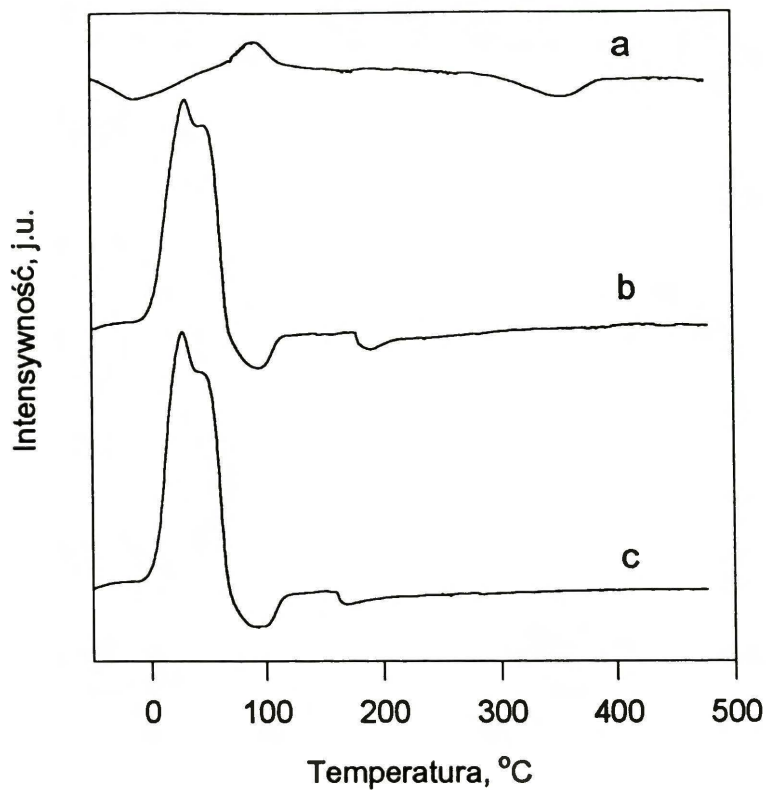
Dyspersję palladu, wyrażoną stosunkiem H/Pd, w zależności od warunków kalcynacji prekursora Pd(acac)₂/SiO₂ przedstawiono w tabeli 12.

Tabela 12

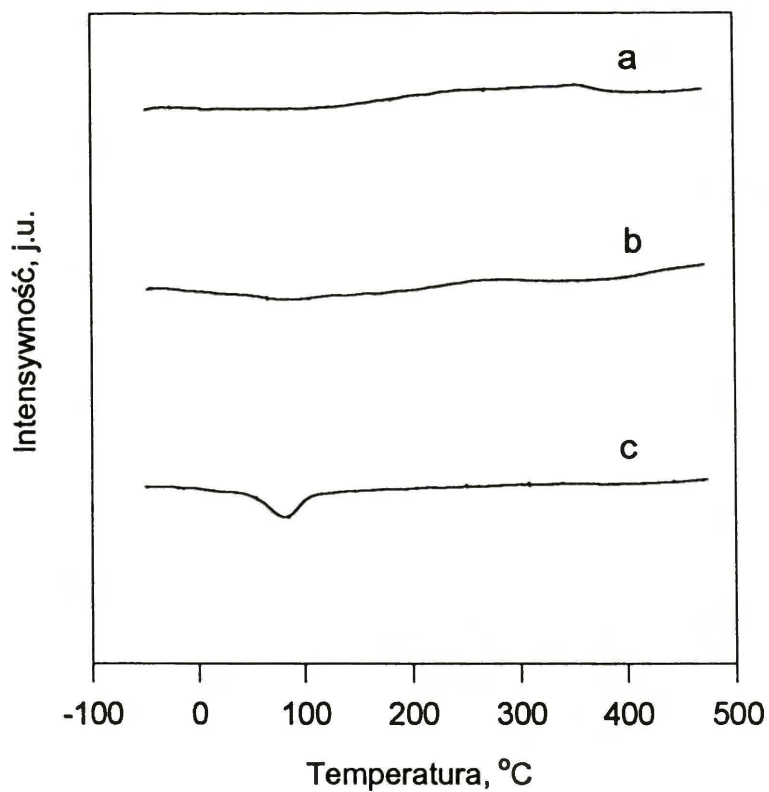
Wyniki badań chemisorpcyjnych próbek 1.6% Pd/SiO₂, redukowanych do temp. 500°C

Warunki kalcynacji		Dyspersja H/Pd
Atmosfera	Temp. kalcynacji, °C	
1% O ₂ /He	250	0.26
	400	0.24
	500	0.25
He	250	0.15
	400	0.13
	500	0.13

A



B

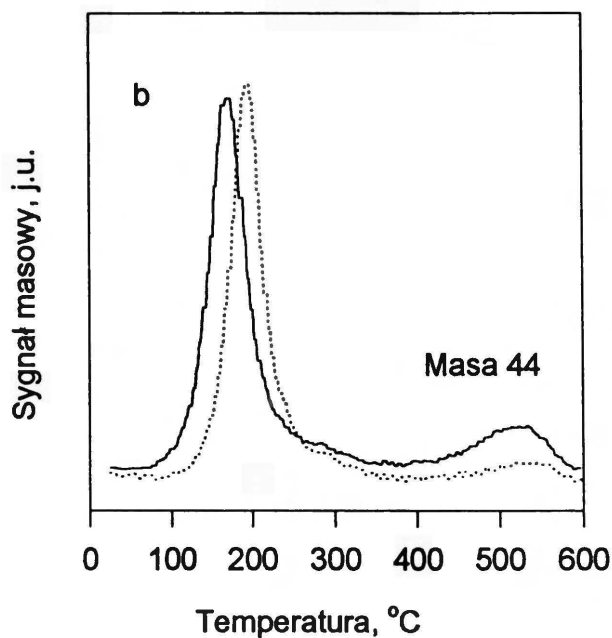
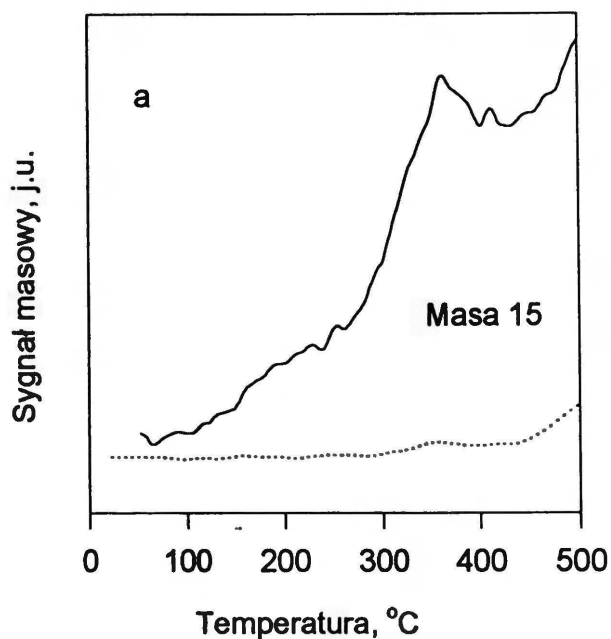


Rys. 27. Widma temperaturowo-programowanej redukcji próbek prekursora Pd(acac)₂/SiO₂ uprzednio poddanych prekalcytacji w 1% O₂/He (A) i helu (B) do: 250 (a), 400 (b) i 500°C (c)

5.3.5. Identyfikacja depozytu węglowego za pomocą TPR-MS i TPO-MS

W celu stwierdzenia obecności pozostałości węglowych z rozkładu prekursora acetyloacetonianowego, próbkę prekursora $\text{Pd}(\text{acac})_2$ poddano pretraktowaniu w helu do 250 oraz 500°C i temperaturowo-programowanej redukcji użyciem spektrometru masowego (TPR-MS). Po czym próbkę poddano temperaturowo-programowanemu utlenianiu z użyciem spektrometru masowego (TPO-MS).

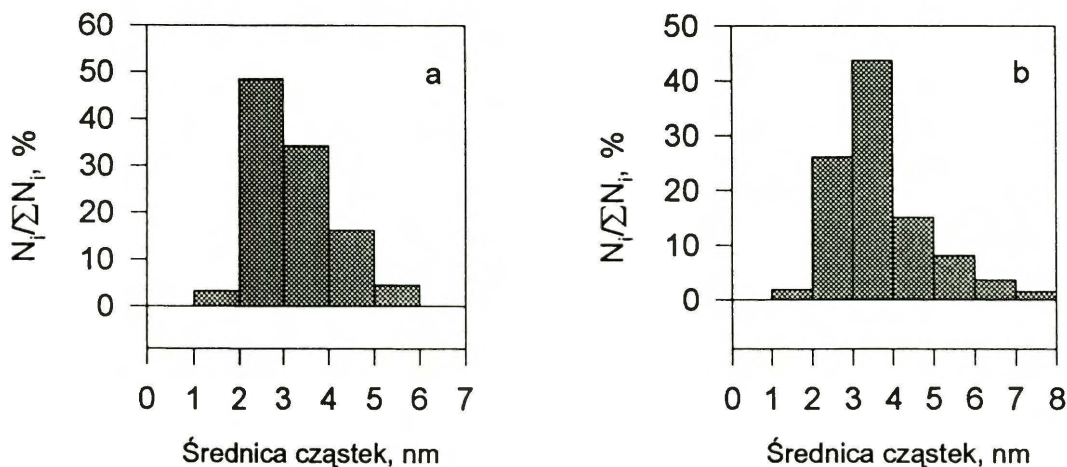
Na rys. 28 przedstawiono ewolucję masy 15 (CH_3^+) w trakcie pomiaru TPR-MS do 500 °C (a) i ewolucję masy 44 (CO_2) w trakcie pomiaru TPO-MS próbek wstępnie preretraktowanych w helu do 250 i 500°C oraz poddanych temperaturowo-programowanej redukcji do 500°C (8% H_2/Ar , 8°C/min). Linia ciągłą przedstawiono widmo próbki pretraktowanej w helu do 250°C, linią kropkowaną widmo próbki pretraktowanej również w helu, ale do 500°C. Widać, że po pretraktowaniu do 250°C wydzielanie metanu nie ustępuje nawet w temperaturze 500°C. Zarówno pretraktowanie do 250°C, jak i do 500°C oraz następująca po niej redukcja, nie usuwa węgla z powierzchni katalizatora.



Rys. 28. Widma masowe temperaturowo-programowanych eksperymentów próbek prekursora $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{SiO}_2$, (a) redukcji - ewolucja masy 15 (CH_3^+), (b) utleniania w O_2/He - ewolucja masy 44 (CO_2). Linia ciągła - próbka pretraktowana w helu do 250°C , linia przerywana - próbka pretraktowana w helu do 500°C

5.3.6. Mikroskopia elektronowa

Dwie próbki katalizatora 1.6% Pd/SiO₂ poddano prekalcynacji w 1% O₂/He (a) do 400°C i helu (b) do 500°C, redukcji w 8% H₂/Ar do 500°C i pomiarom wielkości cząstek palladu za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, których wyniki przedstawiono na rys. 29. Widać, że niezależnie od warunków pretraktowania katalizatora średnie wielkości cząstek palladu są zbliżone (ok. 3nm).



Rys. 29. Wyniki pomiarów wielkości cząstek palladu za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) próbek katalizatora 1.6% Pd/SiO₂ poddanych, przed redukcją do 500°C, pretraktowania w helu do 400°C (a) i prekalcynacji w 1% O₂/He do 500°C (b)

5.3.7. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu

W tabeli 13 przedstawiono wyniki konwersji 2,2-dimetylopropanu z wodorem. Widać bardzo nieznaczne zatrucie się katalizatora w trakcie prowadzenia reakcji.

Na przykład: O₂/He, 250°C; H₂, 500°C oznacza, że katalizator poddawano kalcynacji w 1% O₂/He do 250°C, płukaniu helem, redukcji 8%H₂/Ar do 500°C i wygrzewaniu w helu w 500°C przez 1 h. Następnie chłodzono reaktor do temperatury reakcji.

Tabela 13

Reakcja konwersji 2,2-dimetylopropanu z wodorem na katalizatorze 1.6% Pd/SiO₂

Temp. reakcji °C	α ^a %	Selektywność ^b , %							TOF ^c 1/s	E _a ^d kcal/mol
		Me	Et	Pr	iBu	nBu	iP	nP		
O ₂ /He, 250°C; H ₂ , 500°C ^e (H/Pd = 0.26)										
252	0.166	15.5	-	-	60.6	2.0	21.9	-	2.30*10 ⁻⁴	73.1±2.6
260	0.473	16.2	-	0.3	60.7	1.7	21.1	-	6.55*10 ⁻⁴	
270	1.740	17.2	0.4	1.3	61.3	3.8	15.7	0.3	2.41*10 ⁻³	
270	1.534	16.8	0.4	1.1	61.6	3.4	16.3	0.3	2.12*10 ⁻³	
261	0.440	16.1	-	-	61.3	1.5	21.1	-	6.10*10 ⁻⁴	
261	0.447	16.1	-	-	61.3	1.5	21.1	-	6.19*10 ⁻⁴	
251	0.132	15.3	-	-	61.1	2.4	21.1	-	1.83*10 ⁻⁴	
251	0.136	15.2	-	-	60.9	2.5	21.4	-	1.88*10 ⁻⁴	
He, 250°C; H ₂ , 500°C ^e (H/Pd = 0.15)										
250	0.038	15.9	-	-	64.0	6.0	14.1	-	3.48*10 ⁻⁵	67.4±1.2
260	0.122	16.8	-	-	66.9	2.6	13.7	-	1.11*10 ⁻⁴	
270	0.382	17.7	-	-	67.6	1.0	13.7	-	3.48*10 ⁻⁴	
280	1.132	18.6	0.3	1.3	66.7	2.2	10.8	0.3	1.03*10 ⁻³	
280	1.065	18.5	0.2	1.2	66.7	2.0	11.1	0.3	9.67*10 ⁻⁴	
270	0.358	17.7	-	-	67.7	0.9	13.7	-	3.26*10 ⁻⁴	
270	0.368	17.8	-	-	67.8	0.7	13.6	-	3.35*10 ⁻⁴	
261	0.122	17.1	-	-	68.7	-	14.3	-	1.11*10 ⁻⁴	
261	0.124	16.4	-	-	67.2	2.9	13.5	-	1.13*10 ⁻⁴	
251	0.035	13.9	-	-	66.1	5.7	14.3	-	3.21*10 ⁻⁵	
251	0.034	16.0	-	-	64.7	5.5	13.8	-	3.07*10 ⁻⁵	
O ₂ /He 500°C; H ₂ , 500°C ^e (H/Pd = 0.25)										
250	0.096	12.5	-	-	51.1	6.9	29.6	-	1.31*10 ⁻⁴	68.6±1.8
260	0.308	14.0	-	-	54.3	2.2	29.5	-	4.21*10 ⁻⁴	
270	0.936	15.2	0.4	0.9	54.8	2.9	25.0	0.8	1.28*10 ⁻³	
270	0.996	15.2	0.5	1.0	54.3	3.3	24.9	0.8	1.36*10 ⁻³	
261	0.346	14.3	-	-	54.3	2.0	29.3	-	4.73*10 ⁻⁴	
261	0.333	14.2	-	-	54.3	2.0	29.5	-	4.55*10 ⁻⁴	
251	0.093	12.3	-	-	52.7	5.2	29.8	-	1.28*10 ⁻⁴	
251	0.088	12.6	-	-	52.3	5.2	29.9	-	1.21*10 ⁻⁴	
He, 500°C; H ₂ , 500°C ^e (H/Pd = 0.13)										
261	0.053	15.8	-	-	58.7	13.1	12.5	-	3.84*10 ⁻⁵	63.5±1.5
270	0.134	17.0	-	-	65.2	4.1	13.7	-	9.72*10 ⁻⁵	
280	0.400	17.8	-	0.7	66.6	2.0	13.0	-	2.89*10 ⁻⁴	
280	0.384	18.0	-	0.9	67.0	1.0	13.1	-	2.78*10 ⁻⁴	
270	0.134	17.0	-	-	66.6	3.0	13.3	-	9.72*10 ⁻⁵	
270	0.130	16.9	-	-	66.7	2.4	14.0	-	9.43*10 ⁻⁵	
261	0.052	15.6	-	-	63.2	8.6	12.6	-	3.77*10 ⁻⁵	
261	0.045	15.8	-	-	65.0	5.4	13.8	-	3.29*10 ⁻⁵	

^a Stopień konwersji^b Selektywność wyrażona % molowych produktów. Me = metan, Et = etan, Pr = propan, iBu = izobutan, nBu = n-butan, iP = izopentan, nP = n-pentan^c TOF *turnover frequency* uwzględniający dyspersje palladu umieszczone w tabeli^d Pozorna energia aktywacji^e Pretraktowanie katalizatora

5.3.8. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu

W tabeli 14 przedstawiono wyniki konwersji 2,2-dimetylobutanu z wodorem. Pretraktowanie katalizatora było identyczne jak w punkcie 5.2.6. Widać, że po wysokotemperaturowej redukcji wzrasta selektywność do izomeryzacji, przy jednoczesnym spadku aktywności.

Tabela 14

Reakcja konwersji 2,2-dimetylobutanu z wodorem na katalizatorze 1.6% Pd/SiO₂

Traktowanie katalizatora ^a	Temp. reakcji, °C	Selektywność ^b , %		TOF ^c 1/s
		S _{<6}	S _{izo}	
LTR	314	46.3	53.7	2.27*10 ⁻³
HTR	331	2.7	97.3	5.19*10 ⁻⁴
O ₂ + LTR	311	27.5	72.5	5.65*10 ⁻⁴

^a LTR - niskotemperaturowa redukcja 8% H₂/Ar do 500°C

HTR - wysokotemperaturowa redukcja 8% H₂/Ar w 600°C przez 17 h

O₂ + LTR - utlenianie O₂ w 500°C przez 1 h i redukcja 8% H₂/Ar w 320°C przez 0.5 h

^b Selektywność: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{izo} - do izomeryzacji

^c TOF *turnover frequency* (miara aktywności katalitycznej) uwzględniający dyspersję palladu z tabeli 12

5.3.9. Badanie reakcji konwersji n-heksanu z wodorem

W tabeli 15 przedstawiono wyniki konwersji n-heksanu z wodorem. Mimo utrzymywania stopnia konwersji na poziomie < 1%, widać poważne zatrucie się katalizatora w trakcie prowadzenia reakcji po różnych traktowaniach, odzwierciedlające się gwałtownym spadkiem wartości TOF podczas drugiej analizy w najwyższej temperaturze reakcji.

Tabela 15

Reakcja konwersji n-heksanu na katalizatorze 1.6% Pd/SiO₂

Temp. reakcji °C	α^a %	Selektywność ^b , %						$\frac{2MP}{3MP}$	ζ^c	M_f^d	TOF ^e 1/s	Ea ^f kcal/mol
		C _{<6}	C _{6,izo}	MCP	Arom	Olef	C _{>6}					
O ₂ /He, 250°C; H ₂ , 500°C ^g (H/Pd = 0.26)												
340	1.771	27.2	20.1	38.9	12.3	-	1.5	2.33	2.37	1.02	2.04*10 ⁻³	71.4±0.9
340	0.942	26.9	14.5	44.3	13.8	-	0.5	2.39	2.29	1.07	1.09*10 ⁻³	
330	0.348	28.5	12.2	46.4	12.5	-	0.4	2.57	2.39	1.01	4.01*10 ⁻⁴	
330	0.345	28.0	12.2	47.3	12.5	-	-	2.73	2.28	1.17	3.98*10 ⁻⁴	
320	0.126	32.6	12.3	43.4	9.0	-	-	3.21	2.46	0.95	1.45*10 ⁻⁴	
320	0.123	32.3	11.8	43.7	12.2	-	-	2.91	2.41	1.02	1.42*10 ⁻⁴	
310	0.051	41.5	15.2	30.9	12.4	-	-	2.44	2.33	1.35	5.87*10 ⁻⁵	
310	0.047	38.0	12.7	35.3	14.1	-	-	3.05	2.62	0.86	5.42*10 ⁻⁵	
He, 250°C; H ₂ , 500°C ^g (H/Pd = 0.15)												
350	0.998	37.9	11.8	34.1	10.7	5.1	0.4	1.89	2.30	1.00	7.09*10 ⁻⁴	64.1±3.1
350	0.696	35.4	10.2	35.4	10.9	8.2	0.2	2.03	2.31	1.04	4.94*10 ⁻⁴	
340	0.269	36.3	8.7	33.7	9.4	12.0	-	2.15	2.38	1.02	1.91*10 ⁻⁴	
340	0.278	34.3	8.9	32.6	8.6	15.7	-	2.22	2.41	0.98	1.97*10 ⁻⁴	
331	0.111	35.5	7.9	26.7	6.5	23.5	-	2.19	2.58	0.83	7.88*10 ⁻⁵	
331	0.120	35.3	8.2	26.5	7.3	22.6	-	2.28	2.54	0.86	8.54*10 ⁻⁵	
320	0.052	38.3	7.0	16.7	5.4	32.6	-	2.23	2.97	0.68	3.70*10 ⁻⁵	
320	0.053	37.4	7.2	16.8	6.6	32.3	-	2.34	0.67	0.67	3.73*10 ⁻⁵	
O ₂ /He, 500; H ₂ , 500°C ^g (H/Pd = 0.25)												
340	0.911	21.0	19.0	47.7	11.5	-	0.8	2.12	2.30	1.40	1.04*10 ⁻³	59.8±3.4
341	0.729	21.4	16.5	47.8	13.9	-	0.4	2.15	2.31	1.26	8.32*10 ⁻⁴	
330	0.266	23.9	14.3	49.7	12.1	-	-	2.19	2.34	1.31	3.04*10 ⁻⁴	
331	0.268	23.6	14.7	49.2	12.5	-	-	2.20	2.42	1.23	3.06*10 ⁻⁴	
320	0.096	29.1	14.3	47.1	9.5	-	-	2.05	2.52	0.92	1.10*10 ⁻⁴	
320	0.094	28.0	14.0	47.0	11.0	-	-	2.04	2.51	0.92	1.08*10 ⁻⁴	
300	0.033	46.0	20.5	28.0	5.5	-	-	1.63	2.65	0.85	3.73*10 ⁻⁵	
300	0.022	45.4	13.2	38.7	2.7	-	-	2.04	3.01	0.60	2.49*10 ⁻⁵	
He, 500°C; H ₂ , 500°C ^g (H/Pd = 0.13)												
361	1.019	36.6	10.1	33.4	12.0	7.8	0.2	1.99	2.26	1.05	1.19*10 ⁻³	59.5±3.4
361	0.661	35.5	8.7	33.0	11.0	11.7	-	2.17	2.26	1.11	7.72*10 ⁻⁴	
350	0.256	33.8	7.2	28.7	8.6	21.8	-	2.28	2.30	1.05	3.00*10 ⁻⁴	
351	0.259	32.7	7.5	29.6	9.9	20.3	-	3.22	2.27	1.15	3.02*10 ⁻⁴	
340	0.112	31.1	6.9	23.4	6.0	32.6	-	2.88	2.49	0.89	1.21*10 ⁻⁴	
340	0.117	31.3	6.2	22.6	6.9	33.1	-	2.80	2.45	0.95	1.37*10 ⁻⁴	
330	0.061	31.3	5.7	13.6	6.4	42.9	-	4.14	2.75	0.75	7.11*10 ⁻⁵	
330	0.059	32.3	5.2	13.5	5.5	43.5	-	2.40	2.53	0.99	6.92*10 ⁻⁵	

^a Stopień konwersji^b Selektywność w % molowych. C_{<6} = produkty hydrogenolizy, C_{6,izo} = izomery heksanu, MCP = metylocyklopentanu, Arom = benzen + cykloheksan, Olef = olefiny C₆, C_{>6} = wyższe alkan^c Współczynnik fragmentacji (definicja na str. 17)^d Współczynnik rozszczepienia (definicja na str. 17)^e TOF *turnover frequency* uwzględniający dyspersje palladu umieszczone w tabeli^f Pozorna energia aktywacji^g Pretraktowanie katalizatora

5.3.10. Badanie reakcji konwersji metylocyklopentanu

W tabeli 16 przedstawiono wyniki konwersji metylocyklopentanu z wodorem. Pretraktowanie katalizatora było identyczne jak w punkcie 5.2.6. Po wysokotemperaturowej redukcji zdecydowanie wzrasta selektywność do aromatyzacji (benzen + cykloheksan), przy jednoczesnym spadku aktywności.

Tabela 16

Konwersja metylocyklopentanu z wodorem na katalizatorze 1.6% Pd/SiO₂

Traktowanie katalizatora ^a	Temp. reakcji, °C	Selektywność ^b , %				TOF ^c 1/s
		S _{<6}	S _{ROP}	S _{arom}	S _{olef}	
LTR	278	34.0	63.2	2.3	0.5	4.88*10 ⁻³
HTR	300	5.9	18.4	60.8	14.9	3.94*10 ⁻⁴
O ₂ + LTR	291	22.2	65.8	9.4	12.6	1.42*10 ⁻³

^{a,c} Jak w poprzedniej tabeli

^b Selektywność, w % molowych: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{ROP} - do produktów otwarcia pierścienia (n-heksan, 2-metylopentan, 3-metylopentan), S_{olef} - do olefin

5.4. Katalizator 1% Pd/Al₂O₃ - spreparowany z PdCl₂

5.4.1. Chemisorpcja wodoru

W tabeli 17 przedstawiono wyniki pomiarów chemisorpcji wodoru próbek katalizatora 1% Pd/Al₂O₃. Jak widać zmiany dyspersji palladu są niewielkie wraz ze zmianą warunków prekalcytacji.

Tabela 17

Wyniki badań chemisorpcyjnych próbek 1% Pd/Al₂O₃, redukowanych do 500°C

Warunki prekalcytacji		Dyspersja
Atmosfera	Temp. kalcynacji, °C	H/Pd
1% O ₂ /He	300	0.37
	550	0.38
Ar	300	0.35
	550	0.34

5.4.2. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu

W tabeli 18 przedstawiono wyniki reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu z wodorem. Pretraktowanie katalizatora było identyczne jak w punkcie 5.2.6. Katalizator cechuje się wysoką selektywnością do izomeryzacji już po niskotemperaturowej redukcji (LTR), nie ulegając większym zmianom po wysokotemperaturowej redukcji (HTR).

Tabela 18

Reakcja konwersji 2,2-dimetylobutanu z wodorem na katalizatorze 1% Pd/Al₂O₃

Traktowanie katalizatora ^a	Temp. reakcji, °C	Selektywność ^b , %		TOF ^c 1/s
		S _{<6}	S _{izo}	
LTR	271	9.0	91.0	3.81*10 ⁻³
HTR	273	16.6	83.4	1.06*10 ⁻²
O ₂ + LTR	272	23.3	76.7	2.88*10 ⁻³

^a LTR - niskotemperaturowa redukcja 8% H₂/Ar do 500°C

HTR - wysokotemperaturowa redukcja 8% H₂/Ar w 600°C przez 17 h

O₂ + LTR - utlenianie O₂ w 500°C przez 1 h i redukcja 8% H₂/Ar w 320°C przez 0.5 h

^b Selektywność: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{izo} - do izomeryzacji

^c TOF *turnover frequency* (miara aktywności katalitycznej) uwzględniający dyspersje palladu z tabeli 17

5.4.3. Badanie reakcji konwersji n-heksanu

Wyniki konwersji n-heksanu przedstawiono w tabeli 19.

Pretraktowanie katalizatora było identyczne jak w punkcie 5.2.6. Widać, że katalizator cechuje się wysoką selektywnością do izomeryzacji już po niskotemperaturowej redukcji (LTR), nie ulegając większym zmianom po wysokotemperaturowej redukcji (HTR).

Tabela 19

Reakcja konwersji n-heksanu z wodorem na katalizatorze 1% Pd/Al₂O₃

Traktowanie katalizatora ^a	Temp. reakcji, °C	Selektywność ^b , %				TOF ^c 1/s
		S _{<6}	S _{izo}	S _{MCP}	S _{arom}	
LTR	268	1.5	93.6	4.0	0.6	1.80*10 ⁻³
HTR	278	1.2	96.2	2.6	-	5.68*10 ⁻³
O ₂ + LTR	270	47.1	45.9	5.5	1.5	6.13*10 ⁻⁴

^{a,c} Jak w poprzedniej tabeli

^b Selektywność: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{izo} - do izomeryzacji, S_{MCP} - do metylocyklopentanu, S_{arom} - do aromatyzacji (benzen + cykloheksan)

5.4.4. Badanie reakcji konwersji metylocyklopentanu

W tabeli 20 przedstawiono wyniki reakcji konwersji metylocyklopentanu. Pretraktowanie katalizatora było identyczne jak w punkcie 5.2.6. Widać, że niezależnie od traktowania, katalizator cechuje się wysoką selektywnością do aromatyzacji.

Tabela 20

Reakcja konwersji metylocyklopentanu z wodorem na katalizatorze 1% Pd/Al₂O₃

Traktowanie katalizatora ^a	Temp. reakcji, °C	Selektywność ^b , %				TOF ^c 1/s
		S _{<6}	S _{ROP}	S _{arom}	S _{olef}	
LTR	273	0.5	0.9	98.6	-	6.19*10 ⁻³
HTR	272	0,5	1.2	96.0	2.3	5.38*10 ⁻³
O ₂ + LTR	271	6,4	13.9	79.9	-	2.47*10 ⁻³

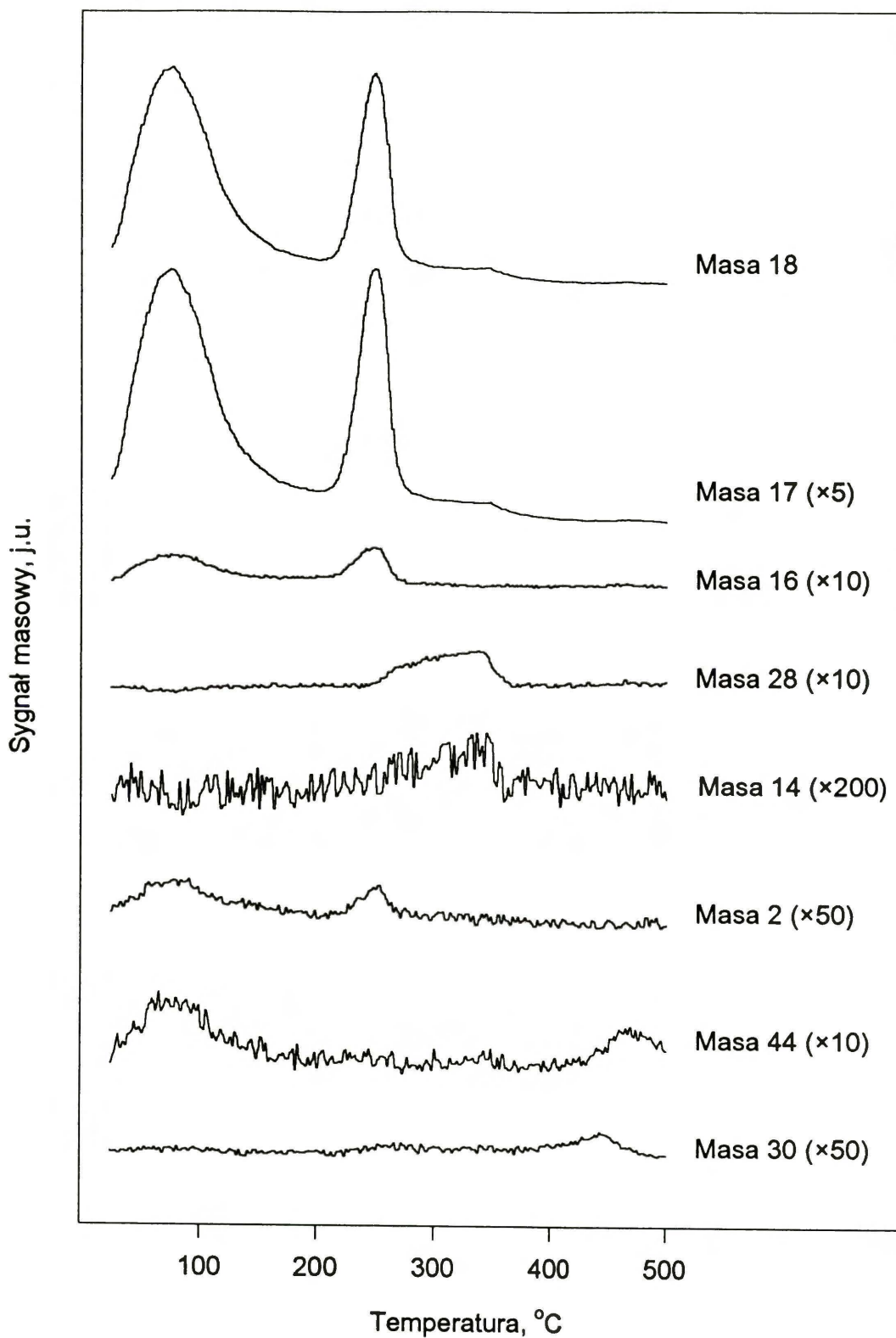
^{a,c} Jak w poprzedniej tabeli

^b Selektywność, wyrażona w % molowych: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{ROP} - do produktów otwarcia pierścienia (n-heksan, 2-metylopentan, 3-metylopentan), S_{olef} - do olefin

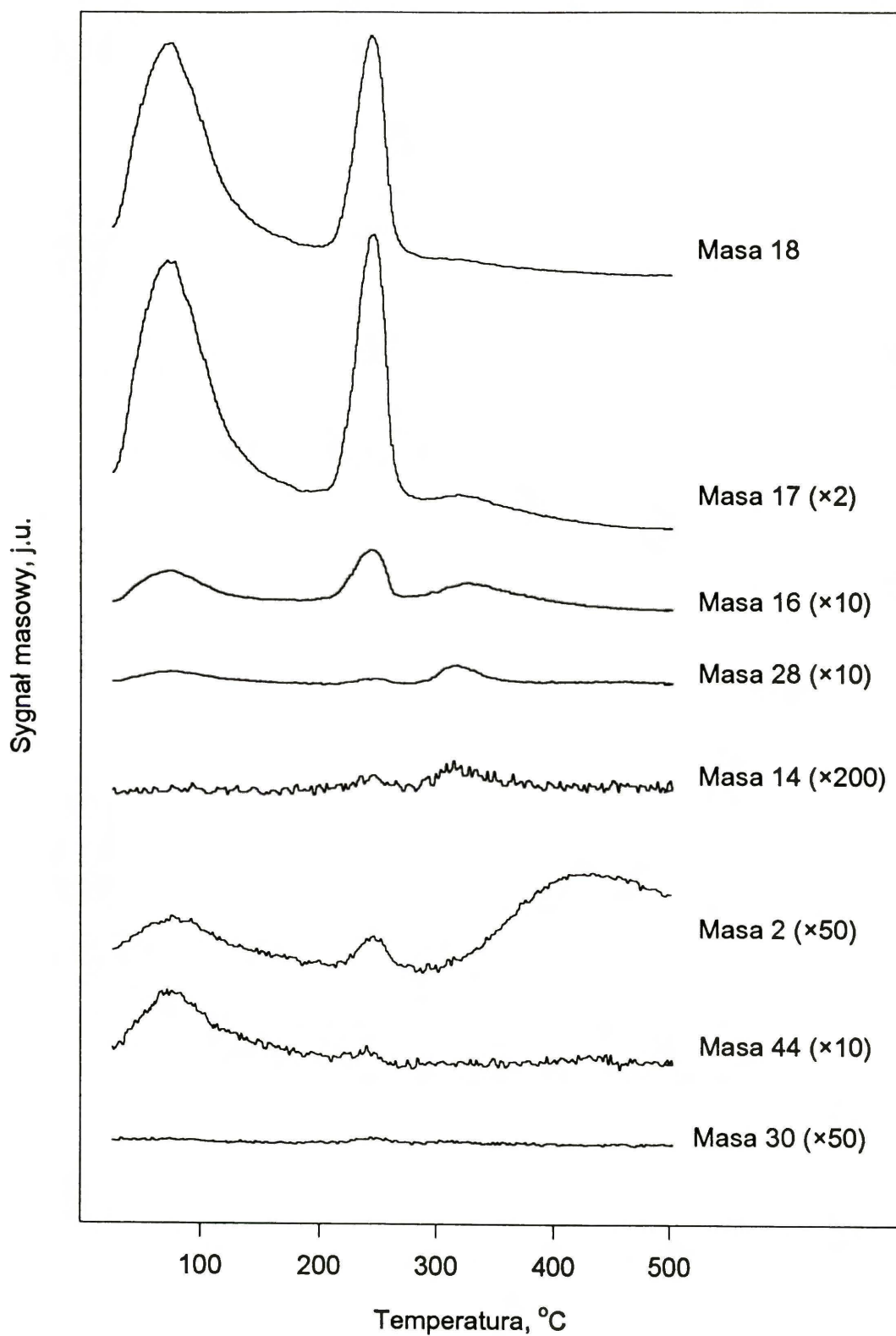
5.5. Katalizator 0.39% Pd/Al₂O₃ - spreparowany z [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂

5.5.1. Temperaturowo-programowana kalcynacja

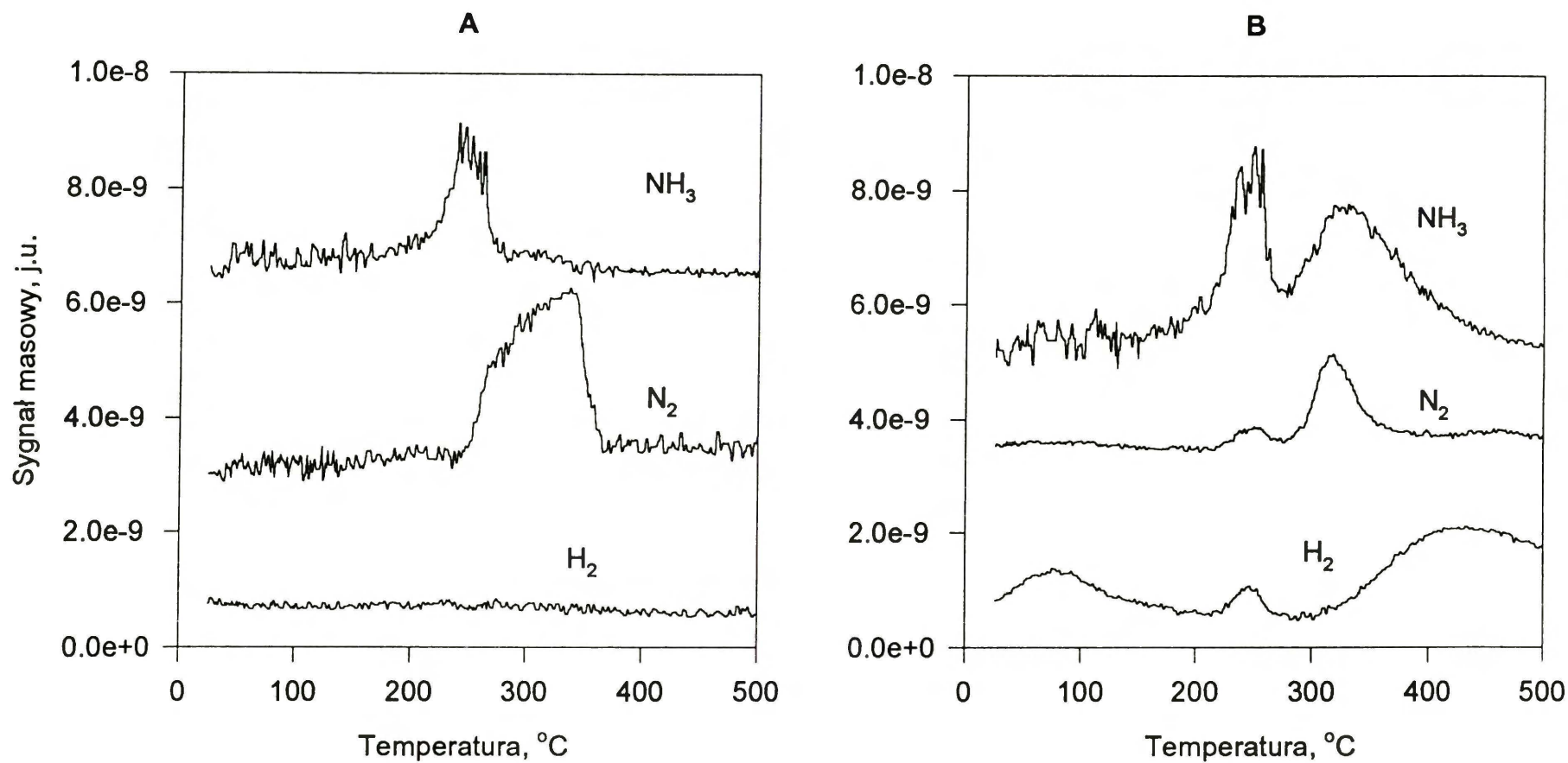
Na rys. 30 przedstawiono wybrane widma masowe temperaturowo-programowanej kalcynacji w atmosferze 1% O₂/He (TPD(O)-MS). Analogiczne widma pokazano na rys. 31, z tym że traktowania w atmosferze helu (TPD(He)-MS). Na obu rysunkach uwidoczniło takie masy jak: 2 (H₂), 14 (N), 16 (NH₂ + O), 17 (NH₃ + OH), 18 (H₂O), 28 (N₂ + CO), 30 (NO), 44 (N₂O + CO₂). Na rys. 32 pokazano bezwzględne sygnały (wielkość sygnału jonu macierzystego liczono względem sygnału jonu macierzystego n-butanu) masowe NH₃, N₂ i H₂, próbek kalcynowanych w 1% O₂/He (A) i helu (B). W tabeli 21 przedstawiono rozkład poszczególnych związków azotu obecnych w trakcie kalcynacji w atmosferze tlenowej i beztlenowej. Obliczenia wykonano wykorzystując rozkłady mas z bazy danych NIST (USA).



Rys. 30. Widma masowe temperaturowo-programowanej kalcynacji w 1% O₂/He, próbki prekursora [Pd(NH₃)₄]²⁺/Al₂O₃



Rys. 31. Widma masowe temperaturowo-programowanej kalcynacji w helu, próbki prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$



Rys. 32. Widma masowe temperaturowo programowanej kalcynacji w 1% O₂/He (A) i helu (B), próbek prekursora [Pd(NH₃)₄]²⁺/Al₂O₃.
 Bezwzględne ilości NH₃, N₂ i H₂.

Tabela 21

Dystrybucja związków azotu desorbowanych w trakcie prekalcytacji prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Atmosfera prekalcytacji do 500°C, 4°C/min	Zawartość związków azotu, % mol. ^a			
	NH ₃	N ₂	N ₂ O	NO
He	82	18	-	-
1% O ₂ /He	22	77	< 1	< 1

^a zakładając: $[\text{NH}_3] + [\text{N}_2] + [\text{N}_2\text{O}] + [\text{NO}] = 100\%$

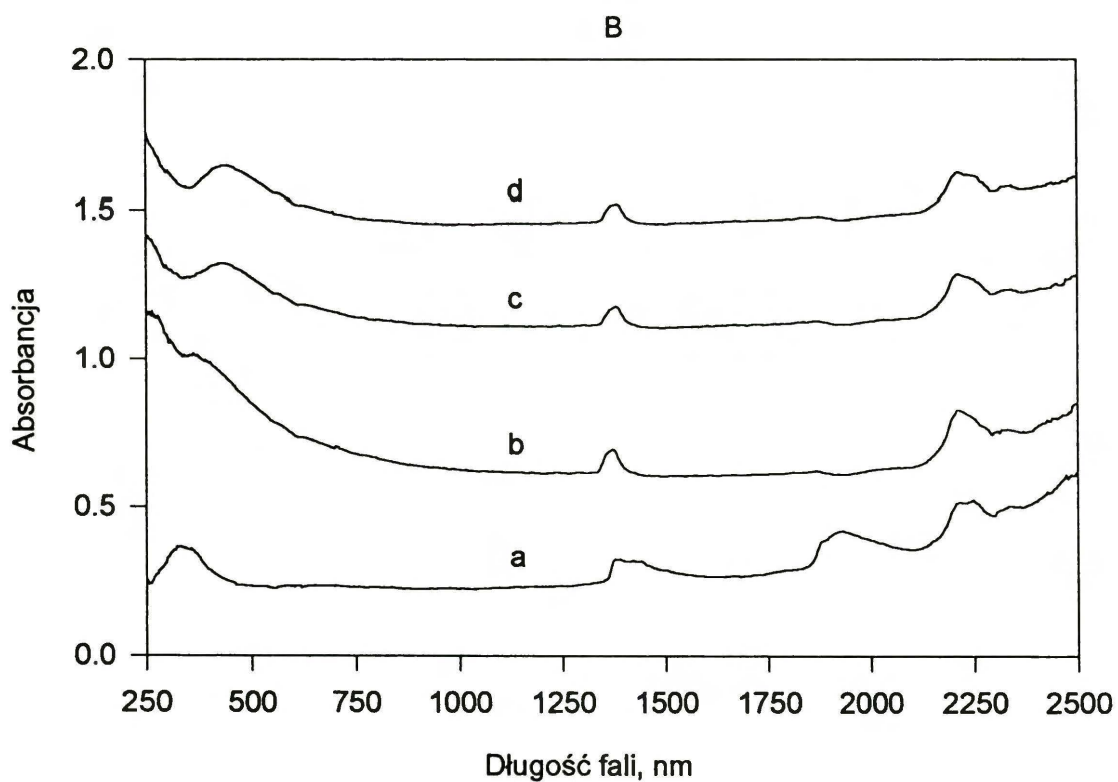
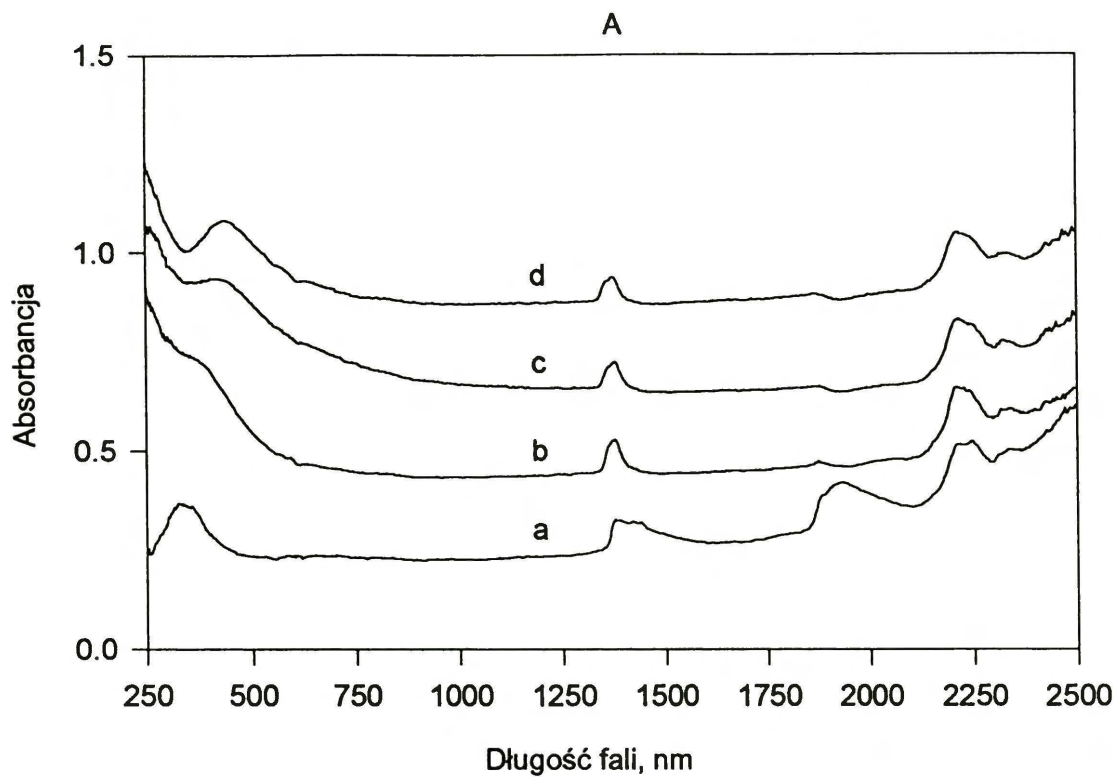
5.5.2. Spektroskopia UV-VIS-NIR

Rys. 33 przedstawia widma UV-VIS-NIR *diffuse reflectance* prekalcynowanych prekursorów $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Charakterystyczne pasma opisano w tabeli 22. Z powodu niskiej zawartości kompleksu amoniakalnego w próbce, nie stwierdzono obecności pasm dla niego charakterystycznych.

Tabela 22

Charakterystyczne pasma obserwowane w widmie UV-VIS-NIR próbek $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Obserwowane pasmo, nm	Przypisanie	Literatura
1380	2ν OH	36
1446	νOH (wiązanie. wodorowe)	
1870		
1929	ν,δ OH (wiąz. wodor.)	
2216	ν,δ OH	



Rys. 33. Widma UV-VIS-NIR *diffuse reflectance* próbek prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ poddanych uprzednio kalcynacji w 1% O_2/He (A) i helu (B) do: 300 (b), 400 (c) i 500°C (d); (a) próbka wyjściowa

5.5.3. Temperaturowo-programowana redukcja

Na rys. 34 przedstawiono widma temperaturowo-programowanej redukcji różnie prekalcyrowanych próbek prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

5.5.4. Chemisorpcja wodoru

Dyspersję palladu, wyrażoną stosunkiem H/Pd, w zależności od warunków kalcynacji umieszczono w tabeli 23. Widzimy raczej przeciętne dyspersje, biorące się z tego, że pomiary chemisorpcyjne prowadzono po redukcji i płukaniu w helu, w 500°C przez 1 h. Sprawdzono, że po redukcji w 300°C i płukaniu helem przez 1 h w tej samej temperaturze, dyspersja była zdecydowanie wyższa i wynosiła $\text{H/Pd} = 0.93$. Tak więc, po pretraktowaniu w helu do 500°C, tlenek palladu jest bardzo dobrze zdyspergowany, a końcowa dyspersja jest kontrolowana przez warunki redukcji i płukania helem.

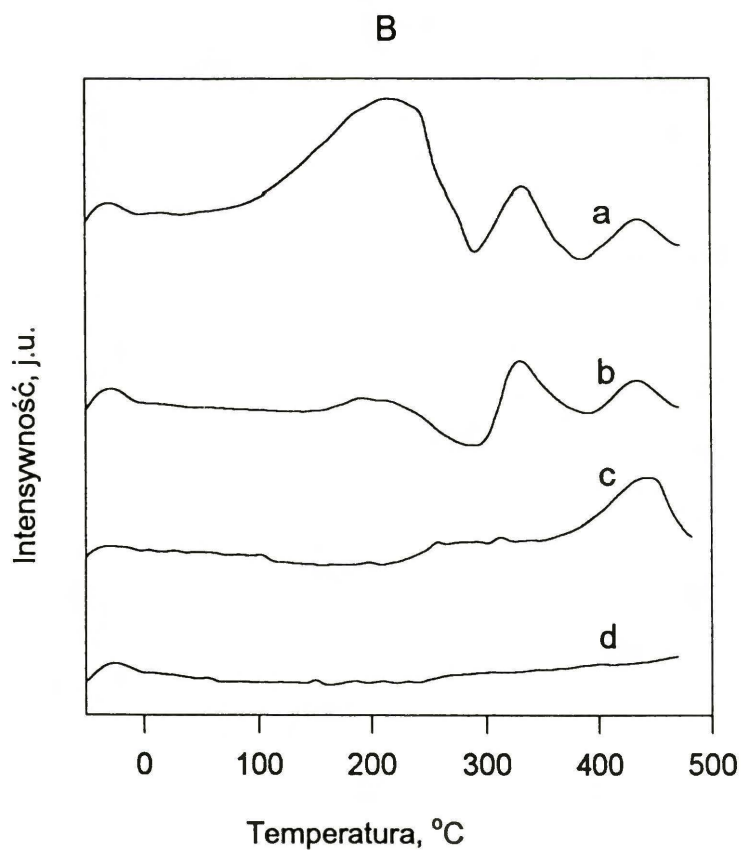
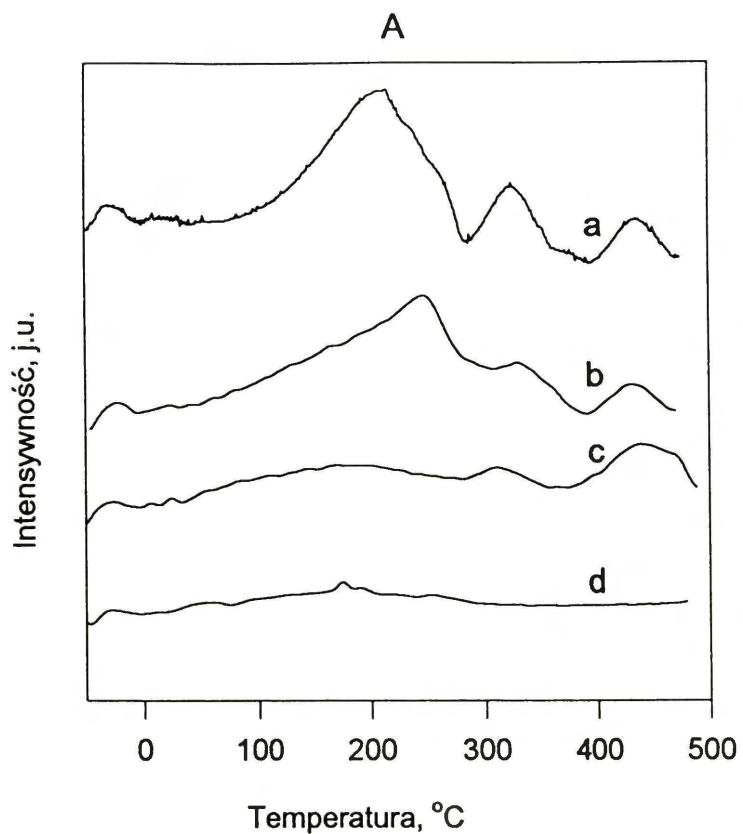
Tabela 23

Wyniki badań chemisorpcyjnych próbek 0.39% Pd/Al₂O₃, redukowanych do 500°C

Warunki prekalcytacji		Dyspersja
Atmosfera	Temp. kalcynacji, °C	H/Pd
1% O ₂ /He	200	0.44
	300	0.43
	400	0.42
	500	0.51
He	200	0.34
	300	0.34
	400	0.48
	500	0.36

5.5.5. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu

Wyniki badań reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu z wodorem przedstawiono w tabeli 24.



Rys. 34. Widma temperaturowo-programowanej redukcji próbek prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ poddanych uprzednio precalcynacji w 1% O_2/He (A) i helu (B) do: 200 (a), 300 (b), 400 (c) i 500°C (d)

Tabela 24

Konwersja 2,2-dimetylopropanu z wodorem na katalizatorze 0.39% Pd/Al₂O₃

Temp. reakcji °C	α^a %	Selektywność ^b , %							TOF ^c l/s	E _a ^d kcal/mol
		Me	Et	Pr	iBu	nBu	iP	nP		
O ₂ , 400°C, 1h; H ₂ , 300°C, 1h; ^e (H/Pd = 0.9)										
240	0.086	18.2	0.0	4.5	71.8	5.4	0.0	0.0	3.11*10 ⁻⁵	52.9±0.8
240	0.084	18.1	0.0	3.2	64.1	5.6	9.0	0.0	3.04*10 ⁻⁵	
256	0.388	23.1	0.6	9.6	58.7	4.0	4.0	0.0	1.41*10 ⁻⁴	
269	1.328	29.7	2.3	21.7	42.2	2.6	1.5	0.0	4.83*10 ⁻⁴	
270	1.383	30.2	2.3	21.8	41.5	2.7	1.5	0.0	5.03*10 ⁻⁴	
259	0.519	24.8	0.9	11.8	55.3	3.7	3.5	0.0	1.89*10 ⁻⁴	
260	0.545	24.5	0.9	12.3	55.4	3.7	3.3	0.0	1.98*10 ⁻⁴	
239	0.073	20.2	0.0	3.7	60.8	5.5	9.9	0.0	2.64*10 ⁻⁵	
240	0.073	18.3	0.0	2.7	63.4	5.9	9.7	0.0	2.64*10 ⁻⁵	
O ₂ , 300°C, 0.5h; H ₂ , 600°C, 17h; ^e (H/Pd = 0.38)										
201	0.170	40.6	0.0	0.0	39.4	19.9	0.0	0.0	1.47*10 ⁻⁴	22.4±2.3
225	0.517	22.5	0.0	0.0	71.1	5.8	0.6	0.0	4.45*10 ⁻⁴	
225	0.536	18.5	0.0	0.0	73.7	4.7	3.2	0.0	4.61*10 ⁻⁴	
250	1.109	16.2	0.0	0.0	69.9	1.6	11.8	0.5	9.55*10 ⁻⁴	
250	1.041	14.6	0.0	0.0	62.1	1.0	21.6	0.7	1.07*10 ⁻³	
250	1.004	14.6	0.0	0.0	58.0	0.7	25.8	0.8	8.61*10 ⁻⁴	
250	1.008	14.4	0.0	0.0	56.9	0.5	27.3	0.8	8.68*10 ⁻⁴	
240	0.707	15.2	0.0	0.0	57.8	0.6	26.3	0.0	6.09*10 ⁻⁴	
240	0.733	15.1	0.0	0.0	59.1	0.5	25.2	0.0	6.31*10 ⁻⁴	
224	0.434	15.7	0.0	0.0	58.8	0.7	24.8	0.0	3.74*10 ⁻⁴	
225	0.444	16.1	0.0	0.0	61.3	0.8	21.9	0.0	3.82*10 ⁻⁴	
O ₂ , 500°C, 1h; H ₂ , 300°C, 1h; ^e (H/Pd = 0.28)										
241	0.072	14.7	0.0	0.0	51.3	6.6	27.3	0.0	8.40*10 ⁻⁵	46.8±1.1
240	0.067	14.4	0.0	0.0	51.1	6.7	27.8	0.0	7.81*10 ⁻⁵	
260	0.327	19.8	0.6	4.6	52.1	9.2	13.5	0.0	3.82*10 ⁻⁴	
279	1.593	28.2	2.2	20.2	39.0	7.4	3.2	0.0	1.86*10 ⁻³	
280	1.825	28.9	2.5	21.9	37.0	7.0	2.8	0.0	2.13*10 ⁻³	
259	0.271	19.1	0.0	4.1	52.4	9.1	15.2	0.0	3.16*10 ⁻⁴	
259	0.283	19.4	0.0	4.4	52.0	9.4	14.8	0.0	3.31*10 ⁻⁴	
250	0.134	16.2	0.0	1.5	51.7	6.9	23.7	0.0	1.56*10 ⁻⁴	
250	0.128	16.0	0.0	1.9	51.2	6.8	24.1	0.0	1.50*10 ⁻⁴	
240	0.060	14.8	0.0	0.0	51.2	6.8	27.2	0.0	7.00*10 ⁻⁵	
240	0.061	14.7	0.0	0.0	50.8	6.7	27.8	0.0	7.12*10 ⁻⁵	

^a Stopień konwersji^b Selektywność wyrażona % molowych produktów. Me = metan, Et = etan, Pr = propan, iBu = izobutan, nBu = n-butan, iP = izopentan, nP = n-pentan^c TOF *turnover frequency* uwzględniający dyspersje zawarte w tabeli^d Pozorna energia aktywacji^e Pretraktowanie katalizatora

5.5.6. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu

Wyniki konwersji 2,2-dimetylobutanu z wodorem przedstawiono w tabeli 25.

Tabela 25

Konwersja 2,2-dimetylobutanu z wodorem na katalizatorze 0.39% Pd/Al₂O₃

Temp. reakcji °C	Selektywność ^a , %			M _f ^b	TOF ^c 1/s	E _a ^d kcal/mol
	S _{<6}	S _{izo}	S _{23DMB}			
O ₂ , 400°C; TPR do 300°C ^e						
281	64.3	35.7	26.4	0.89	1.99e ⁻⁴	54.8±0.7
270	61.1	38.9	29.3	0.85	1.23e ⁻⁴	
260	52.1	47.9	35.8	0.72	3.04e ⁻⁵	
250	47.7	52.3	40.6	0.59	1.06e ⁻⁵	
H ₂ , 600°C, 17godz; He, 600°C, 1h ^e						
280	8.4	91.5	74.7	1.88	1.50e ⁻²	19.8±0.3
270	8.7	91.3	79.7	1.83	1.12e ⁻²	
260	9.2	90.8	83.6	1.79	8.22e ⁻³	
251	10.1	89.9	85.2	1.78	5.96e ⁻³	
230	12.8	87.2	85.1	1.75	2.79e ⁻³	
210	16.5	83.5	82.9	1.79	1.14e ⁻³	
190	18.0	82.0	81.4	2.16	4.29e ⁻⁴	
O ₂ , 500°C, 1h; H ₂ , 300°C, 1h ^e						
280	5.9	94.1	90.5	0.94	1.09e ⁻²	23.1±0.3
271	4.0	96.0	95.1	1.10	7.65e ⁻³	
261	3.3	96.7	96.3	1.29	5.22e ⁻³	
251	3.2	96.8	96.6	1.46	3.41e ⁻³	
230	3.7	96.3	95.9	1.18	1.35e ⁻³	
220	3.8	96.2	93.1	1.35	8.36e ⁻⁴	

^a Selektywność w % mol.: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{izo} - do izomeryzacji, S_{23DMB} - do 2,3-dimetylobutanu

^b Współczynnik rozszczepienia (definicja na str. 16)

^c TOF *turnover frequency* uwzględniający dyspersję palladu z tabeli 23

^d Pozorna energia aktywacji

^e Pretraktowanie katalizatora

5.5.7. Badanie reakcji konwersji n-heksanu

Wyniki badania reakcji konwersji n-heksanu z wodorem przedstawiono w tabeli 26.

Tabela 26

Konwersja n-heksanu z wodorem na katalizatorze 0.39% Pd/Al₂O₃

Temp. reakcji °C	Selektywność ^a , %				2MP/3MP ^b	TOF ^c 1/s	E _a ^d kcal/mol
	S _{<6}	S _{izo}	S _{MCP}	S _{arom}			
O ₂ , 400°C; TPR do 300°C ^e							
280	81.8	9.1	8.2	0.8	3.94	4.15e ⁻⁴	50.7±2.2
271	81.3	9.4	7.4	1.9	4.45	1.53e ⁻⁴	
260	78.4	11.3	7.5	2.7	4.64	6.83e ⁻⁵	
250	69.9	15.4	5.4	9.2	2.67	2.94e ⁻⁵	
H ₂ , 600°C, 17h; He, 600°C, 1h ^e							
280	2.2	95.0	2.7	0.0	1.38	4.45e ⁻³	24.6±0.6
270	1.8	95.4	2.7	0.1	1.38	2.98e ⁻³	
260	1.5	95.7	2.7	0.2	1.38	1.98e ⁻³	
250	1.3	95.7	2.7	0.4	1.39	1.23e ⁻³	
240	1.3	95.3	2.6	0.7	1.39	7.51e ⁻⁴	
O ₂ , 500°C; H ₂ , 300°C ^e							
280	29.5	68.1	2.2	0.2	0.95	2.20e ⁻³	32.9±0.5
270	25.9	72.4	1.3	0.3	0.91	1.25e ⁻³	
260	23.1	75.4	1.0	0.5	0.88	7.27e ⁻⁴	
251	20.0	78.4	0.5	1.1	0.86	4.06e ⁻⁴	

^a Selektywność w % mol.: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{izo} - do izomeryzacji, S_{MCP} - do metylocyklopentanu, S_{arom} - do aromatyzacji

^b Stosunek: 2-metylopentan/3-metylopentan

^c TOF *turnover frequency* uwzględniający dyspersje palladu z tabeli 23

^d Pozorna energia aktywacji

^e Pretraktowanie katalizatora

5.5.8. Badanie konwersji metylocyklopentanu

Wyniki reakcji konwersji metylocyklopentanu z wodorem przedstawiono w tabeli 27.

Tabela 27

Konwersja metylocyklopentanu z wodorem na katalizatorze 0.39% Pd/Al₂O₃

Temp. reakcji °C	Selektywność ^a , %					2MP/3MP/nH ^b	TOF ^c l/s	E _a ^d kcal/mol
	S _{<6}	S _{ROP}	S _{arom}	S _{olef}	S _{C7}			
O ₂ , 400°C; TPR do 300°C ^e								
260	10.6	87.7	0.7	0.7	0.4	2.30/1.55/1	7.67e ⁻⁴	41.1±2.1
250	9.7	86.4	2.1	0.8	1.0	2.31/1.57/1	3.18e ⁻⁴	
240	9.1	85.0	3.6	0.4	1.8	2.30/1.58/1	1.64e ⁻⁴	
230	12.0	75.1	9.0	0.0	3.9	2.41/1.67/1	7.20e ⁻⁵	
H ₂ , 600°C, 17h; He, 600°C, 1h ^e								
260	10.7	51.1	32.5	4.7	1.0	0.19/0.09/1	2.94e ⁻⁴	21.1±0.7
250	13.8	48.9	31.8	4.1	1.4	0.17/0.08/1	2.01e ⁻⁴	
241	21.1	45.2	26.7	4.7	2.3	0.17/0.09/1	1.39e ⁻⁴	
230	26.7	41.2	26.4	2.3	3.5	0.17/0.10/1	8.79e ⁻⁵	
O ₂ , 500°C; H ₂ , 300°C ^e								
260	28.3	54.9	14.3	1.7	0.8	1.34/0.80/1	5.21e ⁻⁴	23.3±0.8
250	29.7	53.2	15.0	0.7	1.5	1.34/0.80/1	3.39e ⁻⁴	
240	31.1	50.6	16.0	0.0	2.4	1.25/0.78/1	2.23e ⁻⁴	
231	35.9	43.8	17.1	0.0	3.2	1.17/0.76/1	1.48e ⁻⁴	

^a Selektywność w % mol.: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{ROP} - do produktów otwarcia pierścienia, S_{arom} - do aromatyzacji (benzen + cykloheksan), S_{olef} - do olefin, S_{C7} - do węglowodorów o liczbie węgla równej 7

^b Stosunek: 2-metylopentan/3-metylopentan/n-heksan

^c TOF *turnover frequency* obliczony na podstawie dyspersji palladu z tabeli 23

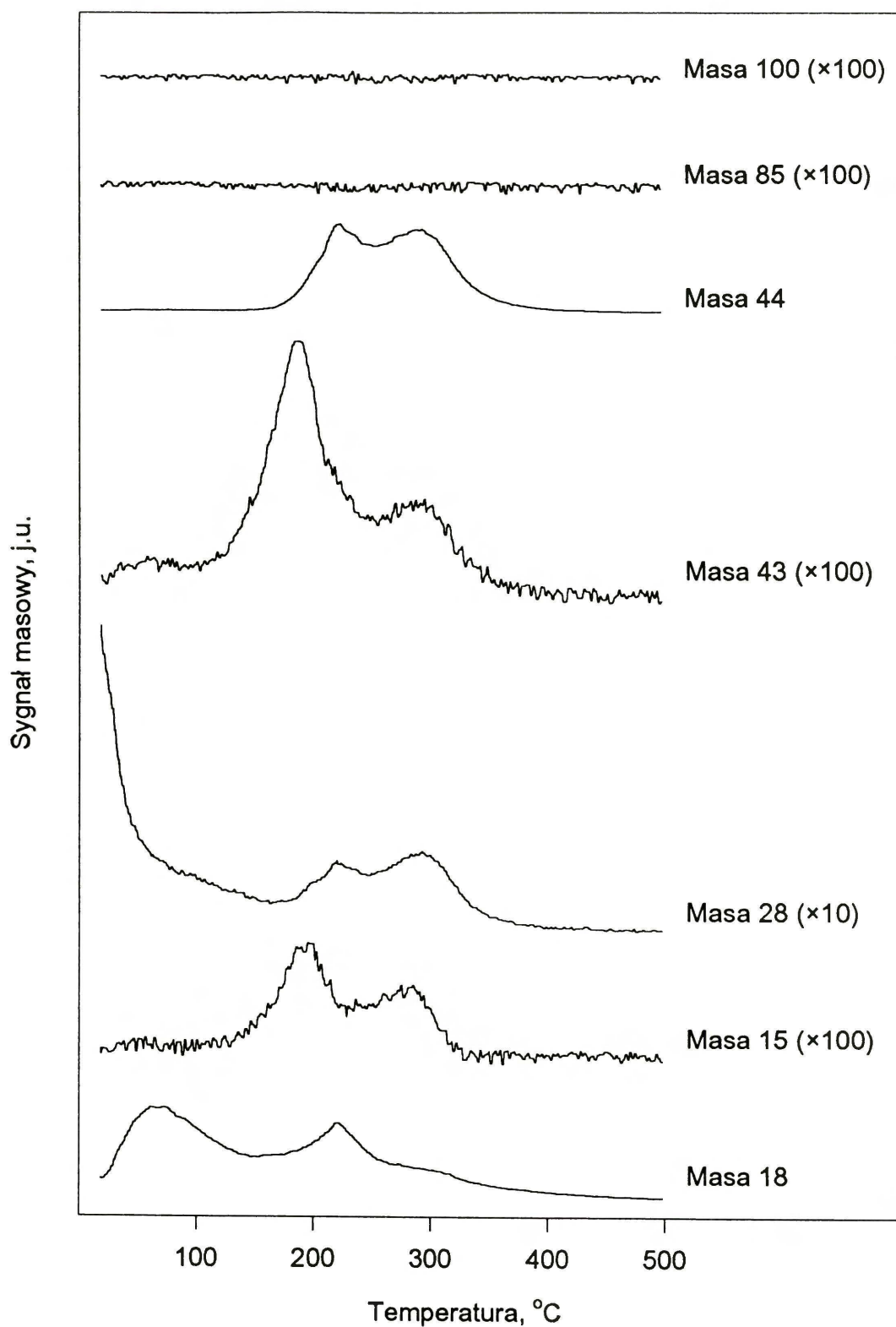
^d Pozorna energia aktywacji

^e Pretraktowanie katalizatora

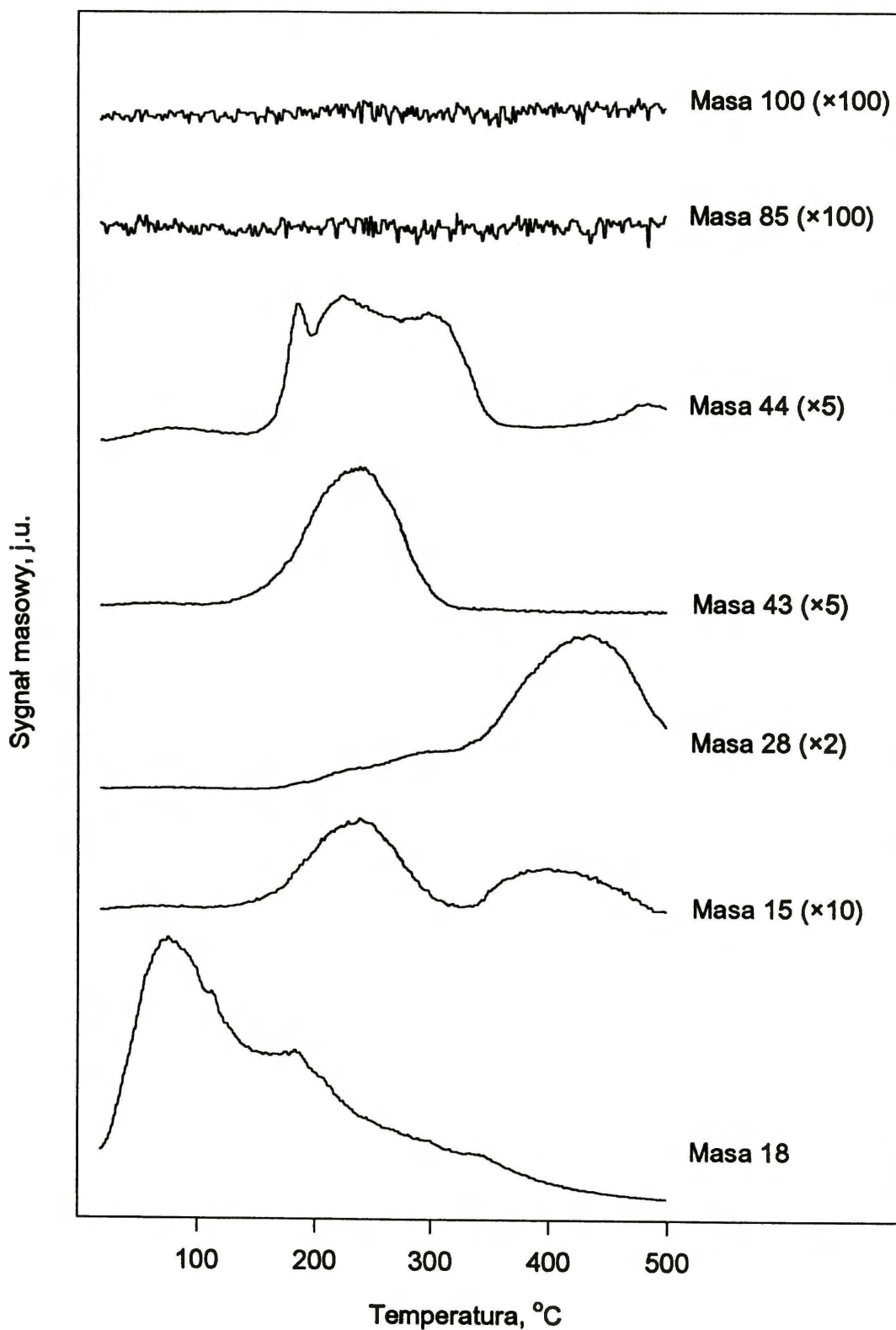
5.6. Katalizator 1.45% Pd/Al₂O₃ - spreparowany z Pd(acac)₂

5.6.1. Temperaturowo-programowana kalcynacja

Na rys. 35 przedstawiono wybrane widma masowe temperaturowo-programowanej kalcynacji w atmosferze 1% O₂/He. Analogiczne widma, z tym że podczas kalcynacji w helu, pokazano na rys. 36. Na obu rysunkach przedstawiono takie masy jak: 15 (CH₃⁺), 18 (H₂O), 28 (CO), 43 (CH₃O⁺), 44 (CO₂), 85 (CH₃COCH₂CO⁺), 100 (CH₃COCH₂COCH₃).



Rys. 35. Widma masowe temperaturowo-programowanej kalcynacji w 1% O_2/He , próbki prekursora $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$



Rys. 36. Widma masowe temperaturowo-programowanej kalcynacji w helu, próbki prekursora $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

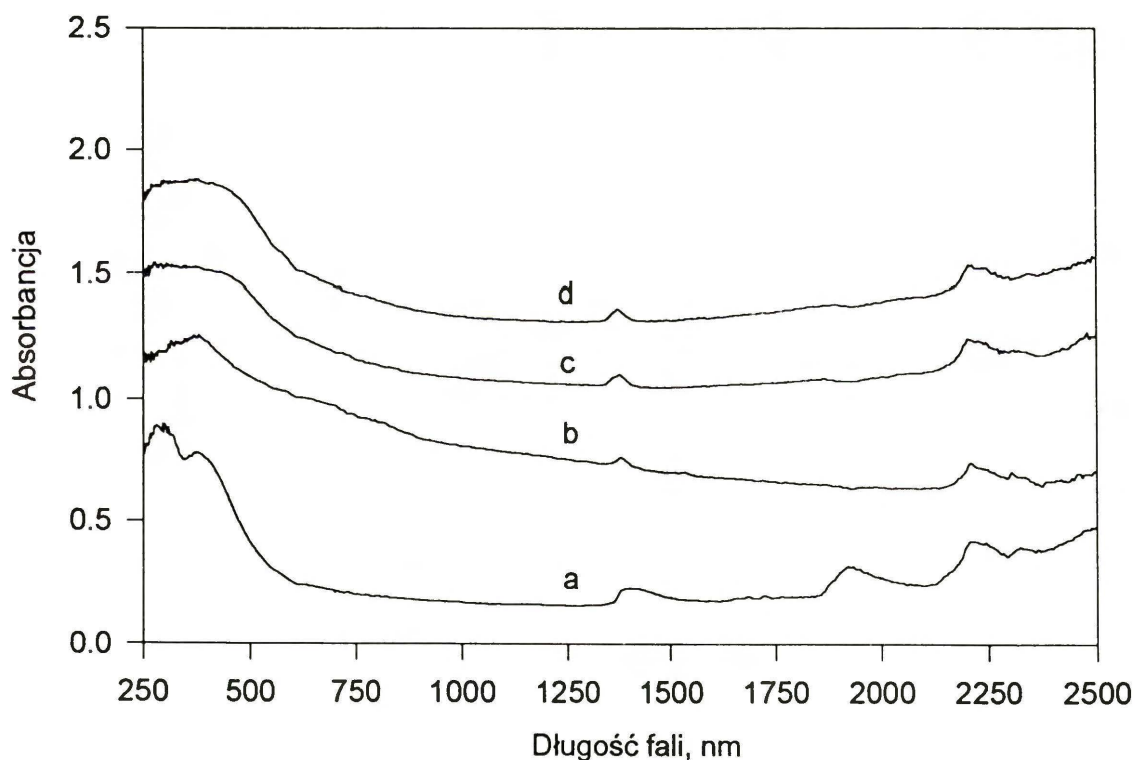
5.6.2. Spektroskopia UV-VIS-NIR

Na rys. 37 przedstawiono widma UV-VIS-NIR *diffuse reflectance* próbek prekursora Pd(acac)₂/Al₂O₃. Charakterystyczne pasma opisano w tabeli 28.

Tabela 28

Charakterystyczne pasma obserwowane w widmie UV-VIS-NIR próbek Pd(acac)₂/Al₂O₃

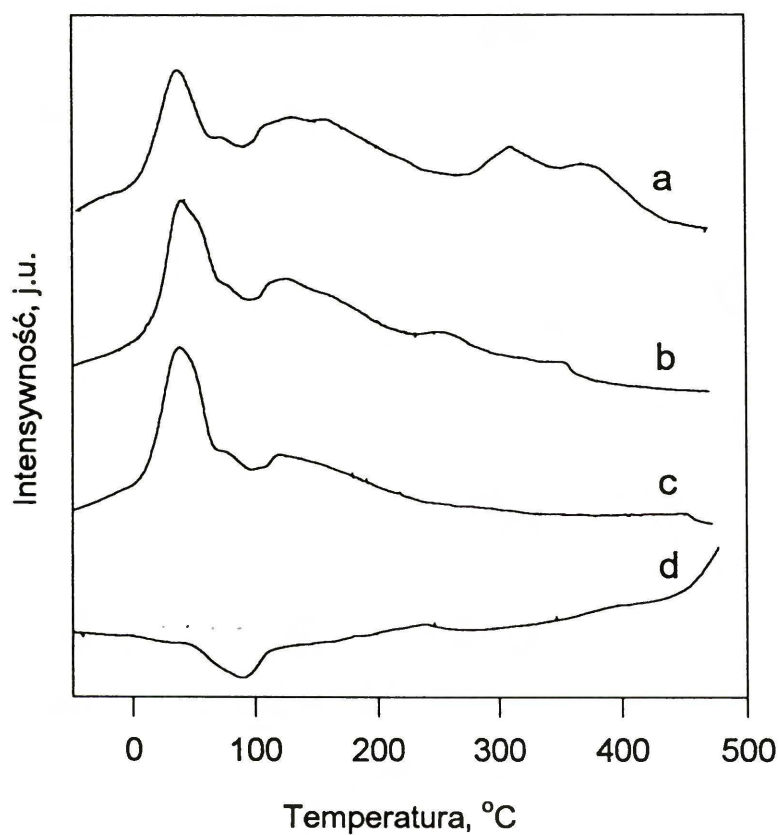
Obserwowane pasmo, nm	Przypisanie drgań	Literatura
1383	2ν OH	36
1686 1729	ν,δ acac	38
1889	ν OH,δ HOH	36
2210	ν OH, vs SiOSi	



Rys. 37. Widma UV-VIS-NIR *diffuse reflectance* próbek prekursora Pd(acac)₂/Al₂O₃ uprzednio poddanych prekalcytacji w 1% O₂/He do: 250 (b), 400 (c) i 500°C (d); (a) próbka wyjściowa

5.6.3. Temperaturowo-programowana redukcja

Rys. 38 przedstawia widma temperaturowo-programowanej redukcji prekursora $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ uprzednio poddanych odpowiedniej prekalcytacji.



Rys. 38. Widma temperaturowo-programowanej redukcji próbek prekursora $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ uprzednio poddanych prekalcytacji w 1% O_2/He do: 350 (a), 400 (b) i 500°C (c); w helu do 500°C (d)

5.6.4. Chemisorpcja wodoru

Dyspersję palladu, wyrażoną H/Pd, w zależności od warunków kalcynacji przedstawiono w tabeli 29.

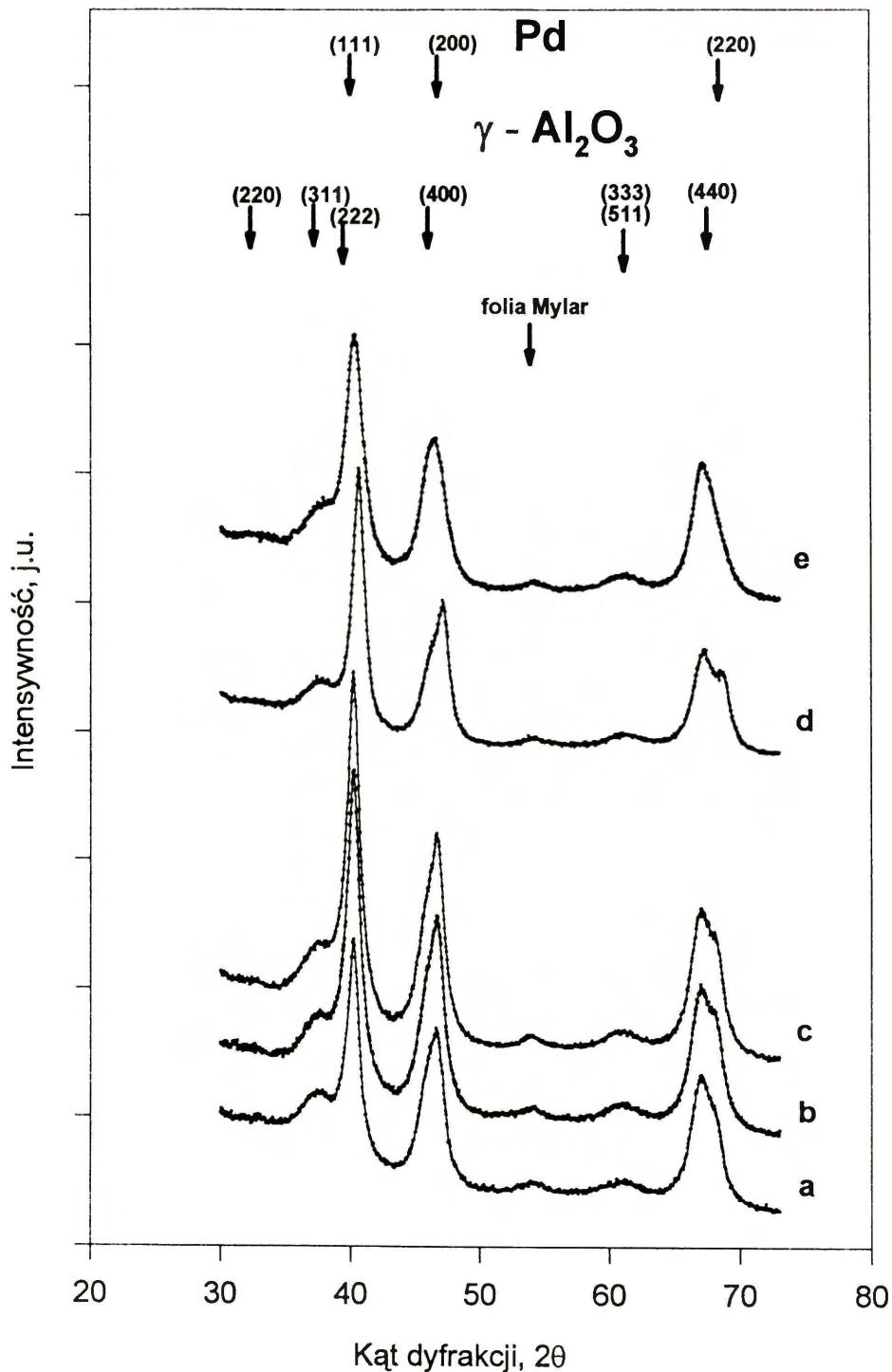
Tabela 29

Wyniki badań chemisorpcyjnych próbek 1.45% Pd/Al₂O₃, redukowanych do 500°C

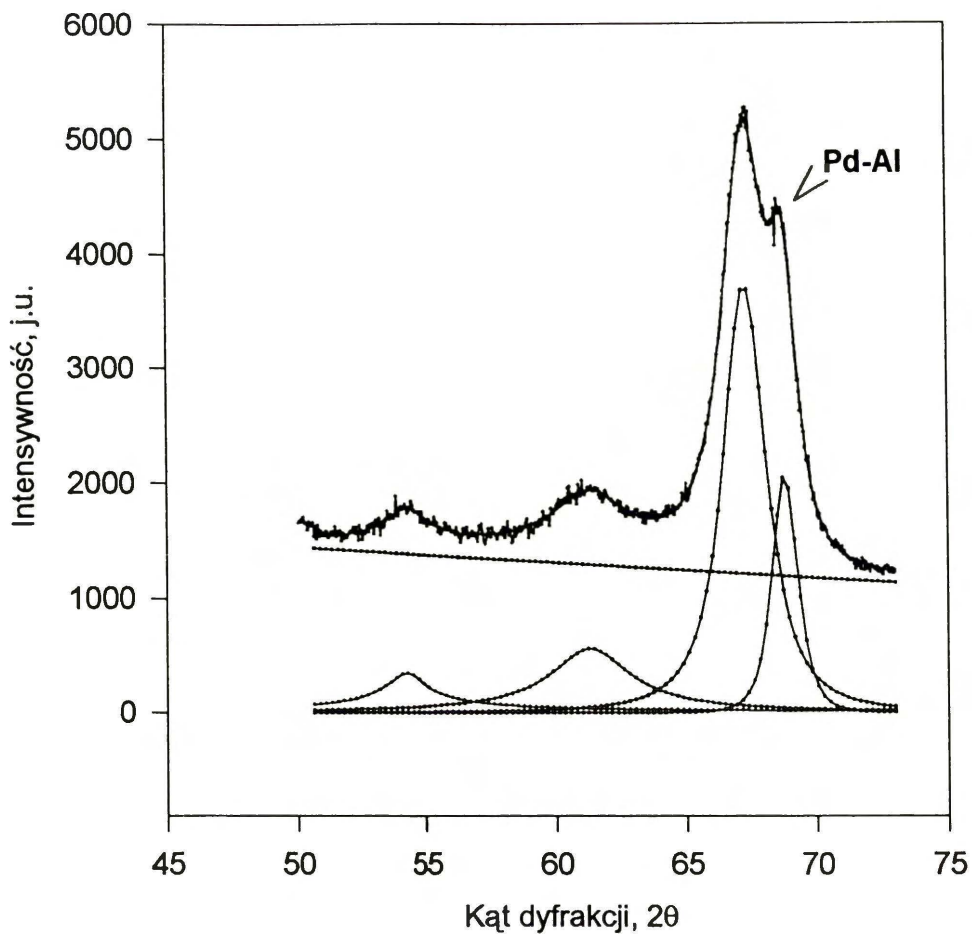
Warunki prekalcynacji		Dyspersja
Atmosfera	Temp. kalcynacji, °C	H/Pd
1% O ₂ /He	350	0.52
	400	0.55
	500	0.55
He	500	0.20

5.6.5. Dyfrakcja promieni X

Na rys. 39 przedstawiono rezultaty pomiarów XRD odpowiednio pretraktowanych próbek 10% Pd/Al₂O₃. Widmo (a) przedstawia profil dyfrakcyjny po niskotemperaturowej redukcji (O₂, 390°C przez 1 h; H₂, 300°C przez 1 h; Ar, 500°C przez 1h). Zaznaczono refleksy pochodzące od γ -Al₂O₃ i palladu. Widma (b) i (c) przedstawiają profile dyfrakcyjne próbek poddanych niskotemperaturowej redukcji i następnie redukcji w 600°C, odpowiednio, przez 17 i 33 h. Nie zaobserwowano wielkich różnic między wspomnianymi widmami. Widmo (d) przedstawia profil próbki poddanej myciu wrzącą redestylowaną wodą (1.5 dm³/g katalizatora, w celu usunięcia jonów chlorkowych³⁹ i redukcji w 600°C przez 33 h. W tym przypadku daje się zauważyć niewielkie przesunięcie refleksów pochodzących od palladu w kierunku wyższych kątów. Aby móc niezależnie rozpatrywać refleksy pochodzące od palladu i nośnika, wybrano refleksy (440) dla γ -Al₂O₃ i (220) dla Pd. Profile te separowano stosując dobieranie dwóch funkcji Pearsona VII do profili eksperymentalnych. Na rys. 40 przedstawiono piki po ich rozseparowaniu. Pik pochodzący od palladu określono przy $2\theta = 68.7^\circ$. Z drugiej zaś strony, analogiczny rozkład pików dla profili (a), (b) i (c) z rys. 39 dał wartość, czyli spodziewaną dla palladu (220).



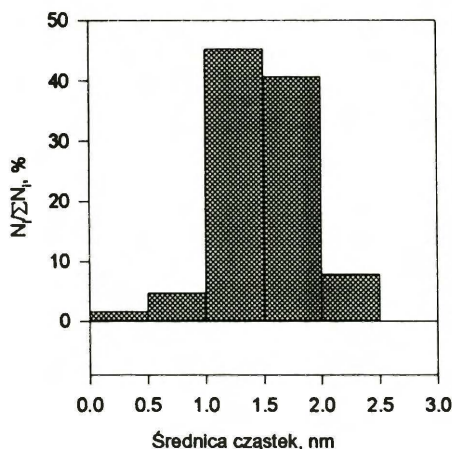
Rys. 39. Profile dyfrakcyjne XRD próbek 10% Pd/Al₂O₃ poddanych uprzednio traktowaniu: (a) O₂, 390°C, 1 h; H₂, 300°C, 1 h; Ar, 500°C, 1 h; (b) po (a) + O₂, 300°C, 0.5 h; H₂, 600°C, 1 h; (c) po (b) + H₂, 600°C, 16 h; (d) próbka wyjściowa po redukcji w 300°C i płukaniu wrzącą (redest.) wodą + O₂, 300°C, 0.5 h; H₂, 600°C, 33 h; (e) po (d) + O₂, 500°C, 1 h; H₂, 300°C, 1 h; Ar, 500°C, 1 h



Rys. 40. Część widma XRD z rys. 36, próbki 10% Pd/Al₂O₃ uprzednio traktowanej jak w (d). Separacja refleksu (440) pochodzącego od γ -Al₂O₃ pokazuje, że refleks (220) pochodzący od fazy palladu jest przesunięty w kierunku wyższych kątów o ok. 0.5° w stosunku do czystego palladu.

5.6.6. Mikroskopia elektronowa

Próbkę katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃ poddano pretraktowaniu w helu do temp. 500°C i redukcji do 500°C. Następnie dokonano pomiaru rozkładu wielkości krystalitów palladu za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Wyniki pomiaru przedstawiono na rys. 41.



Rys. 41. Wyniki pomiarów wielkości cząstek palladu za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), próbki katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃ poddanej prekalcytacji w helu do 500°C i redukcji wodorem do 500°C

5.6.7. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu

Próbki prekursora (~0.1g) prekalcytnowano w tlenie (40 cm³/min) w 390°C przez 1 h. Po krótkim przepłukaniu hellem, w 390°C, katalizator redukowano wodorem (25 cm³/min) w 300°C przez 1 h (LTR) lub 600°C przez 17 h (HTR).

W tabeli 30 przedstawiono wyniki konwersji 2,2-dimetylopropanu z wodorem.

Tabela 30

Konwersja 2,2-dimetylopropanu z wodorem na katalizatorze 1.45% Pd/Al₂O₃

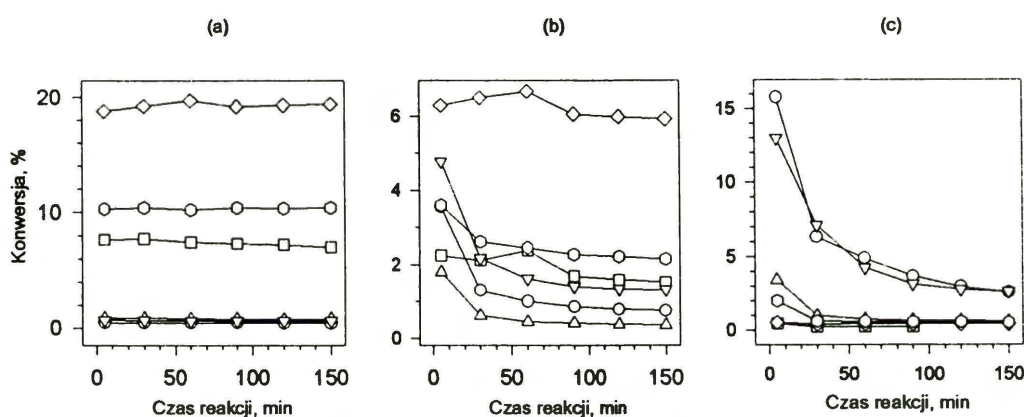
Temp. reakcji °C	α %	Selektywność, %							TOF 1/s	Ea kcal/mol
		Me	Et	Pr	iBu	nBu	iP	nP		
O ₂ , 400°C, 1h; H ₂ , 300°C, 1h; (H/Pd = 0.62)										
240	0.070	13.2	0.0	3.9	48.7	27.4	6.8	0.0	3.74*10 ⁻⁵	52.9±1.4
241	0.059	16.8	0.0	0.0	62.2	12.1	8.9	0.0	3.15*10 ⁻⁵	
255	0.239	21.1	0.0	7.2	61.4	4.7	5.5	0.0	1.27*10 ⁻⁴	
270	1.087	28.7	2.1	20.0	44.3	3.0	1.9	0.0	5.81*10 ⁻⁴	
270	1.023	28.4	1.9	18.9	45.6	3.1	2.1	0.0	5.46*10 ⁻⁴	
265	0.633	25.5	1.2	13.9	52.7	3.6	3.0	0.0	3.38*10 ⁻⁴	
265	0.642	25.5	1.1	13.9	52.8	3.6	3.0	0.0	3.43*10 ⁻⁴	
260	0.390	23.1	0.7	9.4	58.1	4.2	4.5	0.0	2.08*10 ⁻⁴	
260	0.390	22.9	0.6	9.3	58.4	4.2	4.6	0.0	2.09*10 ⁻⁴	
250	0.141	19.9	0.0	3.8	63.2	4.8	8.3	0.0	7.54*10 ⁻⁵	
250	0.144	19.6	0.0	4.6	62.5	5.0	8.3	0.0	7.70*10 ⁻⁵	
O ₂ , 300°C, 0.5h; H ₂ , 600°C, 17h; (H/Pd = 0.28)										
202	0.056	26.9	0.0	0.0	68.7	4.4	0.0	0.0	6.59*10 ⁻⁵	22.3±0.3
225	0.166	17.6	0.0	0.0	76.2	1.9	4.3	0.0	1.96*10 ⁻⁴	
225	0.146	14.8	0.0	0.0	68.1	1.9	15.3	0.0	1.73*10 ⁻⁴	
250	0.430	6.5	0.0	0.0	26.6	0.8	66.1	0.0	5.08*10 ⁻⁴	
265	0.813	5.9	0.0	0.3	22.5	1.6	68.1	1.7	9.61*10 ⁻⁴	
265	0.838	5.8	0.0	0.3	22.1	1.8	68.1	1.8	9.91*10 ⁻⁴	
270	1.006	6.5	0.2	0.5	23.6	2.3	64.6	2.2	1.19*10 ⁻³	
270	1.003	6.5	0.2	0.5	23.9	2.2	64.5	2.1	1.19*10 ⁻³	
270	0.987	6.5	0.2	0.4	23.9	2.1	64.7	2.2	1.17*10 ⁻³	
260	0.643	5.7	0.0	0.0	22.2	1.0	69.7	1.5	7.60*10 ⁻⁴	
260	0.646	5.6	0.0	0.0	22.1	1.0	69.9	1.4	7.64*10 ⁻⁴	
250	0.424	5.9	0.0	0.0	24.0	0.7	69.4	0.0	5.01*10 ⁻⁴	
250	0.431	5.8	0.0	0.0	23.6	0.7	70.0	0.0	5.10*10 ⁻⁴	
225	0.153	8.3	0.0	0.0	32.0	0.0	59.7	0.0	1.80*10 ⁻⁴	
225	0.149	9.3	0.0	0.0	37.9	1.5	51.2	0.0	1.76*10 ⁻⁴	
O ₂ , 500°C, 1h; H ₂ , 300°C, 1h; (H/Pd = 0.31)										
241	0.017	18.4	0.0	0.0	60.1	21.5	0.0	0.0	1.85*10 ⁻⁵	57.3±0.7
259	0.120	18.3	1.4	3.6	51.8	6.6	18.4	0.0	1.28*10 ⁻⁴	
280	0.870	22.5	5.2	12.1	44.8	6.8	8.6	0.0	9.29*10 ⁻⁴	
280	0.898	22.4	5.3	12.2	44.7	6.8	8.6	0.0	9.59*10 ⁻⁴	
270	0.335	20.0	3.1	6.9	48.6	7.1	14.3	0.0	3.58*10 ⁻⁴	
270	0.328	19.8	2.9	6.8	48.9	7.1	14.4	0.0	3.50*10 ⁻⁴	
260	0.113	19.2	1.9	3.8	52.8	7.2	15.0	0.0	1.21*10 ⁻⁴	
260	0.125	17.9	1.8	3.7	49.3	6.8	20.4	0.0	1.33*10 ⁻⁴	

Symbole: podobnie jak w tabeli 13

5.6.8. Badanie reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu

Wyniki konwersji 2,2-dimetylobutanu z wodorem przedstawiono w tabeli 31. Na rys. 42 przedstawiono zależność stopnia konwersji od czasu reakcji (ang. *time-on-stream*) konwersji 2,2-dimetylobutanu (a), n-heksanu (b) i metylocyklopentanu (c), przebiegających na katalizatorach 1.45% Pd/Al₂O₃ i 0.39% Pd/Al₂O₃.

Zależność aktywności do izomeryzacji (TOF*S_{izo}) od warunków pretraktowania katalizatora dla reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu i n-heksanu przedstawiono, odpowiednio, na rys. 43 i 44. LTR - oznacza niskotemperaturową redukcję, HTR - wysokotemperaturową redukcję, Regeneracja - utlenianie za pomocą tlenu.



Katalizator		1.45% Pd/Al ₂ O ₃	0.39% Pd/Al ₂ O ₃
Traktowanie	LTR	○	▽
	HTR	□	◇
	O ₂ + LTR	△	⊙

Rys. 42. Zależność stopnia konwersji od czasu trwania reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu (a), n-heksanu (b) i metylocyklopentanu (c), na katalizatorach Pd/Al₂O₃

Tabela 31

Konwersja 2,2-dimetylobutanu z wodorem na katalizatorze 1.45% Pd/Al₂O₃

Temp. reakcji °C	Selektywność ^a , %			M _f ^b	TOF ^c 1/s	E _a kcal/mol
	S _{<6}	S _{izo}	S _{23DMB}			
O ₂ , 400°C; TPR do 300°C (H/Pd = 0.62)						
281	59.1	40.6	19.3	0.95	1.96*10 ⁻⁴	48.3±1.5
270	53.0	47.0	35.1	0.86	7.28*10 ⁻⁵	
260	37.0	63.0	36.3	0.60	3.61*10 ⁻⁵	
250	36.3	63.7	46.9	0.38	1.09*10 ⁻⁵	
H ₂ , 600°C, 17godz; He, 600°C, 1h (H/Pd = 0.28)						
281	5.6	94.4	75.3	2.00	7.36*10 ⁻³	20.8±0.3
271	6.0	94.0	87.0	1.89	5.16*10 ⁻³	
260	6.6	93.4	87.2	1.84	3.56*10 ⁻³	
250	7.3	92.7	89.1	1.85	2.40*10 ⁻³	
230	9.5	90.5	87.5	1.71	9.88*10 ⁻⁴	
O ₂ , 500°C, 1h; H ₂ , 300°C, 1h (H/Pd = 0.31)						
281	20.2	79.2	72.7	1.00	7.55*10 ⁻⁴	32.6±0.8
270	12.9	86.6	78.1	0.78	4.03*10 ⁻⁴	
260	9.1	90.9	80.7	0.58	2.17*10 ⁻⁴	
250	6.3	93.7	78.2	0.39	1.28*10 ⁻⁴	
241	4.8	95.2	73.6	0.30	8.11*10 ⁻⁵	

^a Selektywność w % mol.: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{izo} - do izomeryzacji, S_{23DMB} - do 2,3-dimetylobutanu

^b Współczynnik rozszczepienia (definicja na str. 17)

^c TOF *turnover frequency* uwzględniający dyspersje palladu umieszczone w tabeli

5.6.9. Badanie reakcji konwersji n-heksanu

Wyniki konwersji n-heksanu z wodorem przedstawiono w tabeli 32. Widać, że w wyniku wysokotemperaturowej redukcji następuje bardzo duży wzrost selektywności do izomeryzacji.

Tabela 32

Konwersja n-heksanu z wodorem na katalizatorze 1.45% Pd/Al₂O₃

Temp. reakcji °C	Selektywność ^a , %				2MP/3MP ^b	TOF 1/s	Ea kcal/mol
	S _{<6}	S _{izo}	S _{MCP}	S _{arom}			
O ₂ , 400°C; TPR do 300°C (H/Pd = 0.62)							
280	71.5	12.8	14.2	1.5	3.74	3.49*10 ⁻⁴	54.5±1.0
270	70.7	12.8	12.6	3.9	4.06	1.34*10 ⁻⁴	
260	67.2	14.1	9.8	8.8	4.04	5.23*10 ⁻⁵	
251	59.1	15.0	6.4	19.6	3.08	2.27*10 ⁻⁵	
H ₂ , 600°C, 17h; He, 600°C, 1h (H/Pd = 0.28)							
280	4.7	91.6	3.5	0.2	1.40	1.55*10 ⁻³	32.0±0.6
270	3.8	92.9	3.0	0.3	1.40	9.22*10 ⁻⁴	
260	3.6	93.0	2.7	0.7	1.40	5.16*10 ⁻⁴	
250	3.7	92.6	2.2	1.5	1.40	2.95*10 ⁻⁴	
O ₂ , 500°C; H ₂ , 300°C (H/Pd = 0.31)							
280	70.8	16.9	10.8	1.5	1.37	3.31*10 ⁻⁴	43.9±1.2
270	69.8	19.9	9.1	1.3	1.34	1.53*10 ⁻⁴	
260	66.9	22.7	6.8	3.5	1.09	6.90*10 ⁻⁵	
250	64.2	24.3	3.6	7.9	0.93	3.07*10 ⁻⁵	

^a Selektywność: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{izo} - do izomeryzacji, S_{MCP} - do metylocyklopentanu, S_{arom} - do aromatyzacji (benzen + cykloheksan)

^b Stosunek: 2-metylopentan/3-metylopentan w produktach reakcji

5.6.10. Badanie reakcji konwersji metylocyklopentanu

Wyniki konwersji metylocyklopentanu z wodorem przedstawiono w tabeli 33.

Tabela 33

Konwersja metylocyklopentanu z wodorem na katalizatorze 1.45% Pd/Al₂O₃

Temp. reakcji °C	Selektywność ^a , %					2MP/3MP/nH ^b	TOF l/s	E _a kcal/mol
	S _{<6}	S _{ROP}	S _{arom}	S _{olef}	S _{C7}			
O ₂ , 400°C; TPR do 300°C (H/Pd = 0.62)								
260	5.1	93.2	0.7	0.7	0.4	2.20/1.44/1	1.11*10 ⁻³	43.8±2.3
240	7.9	82.8	6.5	0.5	2.2	2.23/1.50/1	1.93*10 ⁻⁴	
230	9.2	76.3	9.1	1.1	4.2	2.17/1.48/1	1.07*10 ⁻⁴	
H ₂ , 600°C, 17h; He, 600°C, 1h (H/Pd = 0.28)								
260	17.5	48.5	25.2	7.1	1.8	1.12/0.46/1	2.27*10 ⁻⁴	19.1±1.0
250	22.5	38.1	31.6	5.2	2.6	1.01/0.42/1	1.54*10 ⁻⁴	
240	31.1	31.7	29.9	3.7	3.6	1.02/0.46/1	1.11*10 ⁻⁴	
O ₂ , 500°C; H ₂ , 300°C (H/Pd = 0.31)								
260	14.6	78.4	3.0	2.7	1.4	2.32/1.38/1	5.38*10 ⁻⁴	38.7±1.5
250	15.9	71.9	7.1	2.3	2.8	2.40/1.43/1	2.52*10 ⁻⁴	
240	18.6	65.8	9.6	1.6	4.3	2.49/1.48/1	1.39*10 ⁻⁴	

^a Selektywność w % mol.: S_{<6} - do hydrogenolizy, S_{ROP} - do produktów otwarcia pierścienia, S_{arom} - do aromatyzacji (benzen + cykloheksan), S_{olef} - do olefin, S_{C7} - do węglowodorów o liczbie węgli = 7

^b Stosunek: 2-metylopentan/3-metylopentan/n-heksan w produktach reakcji

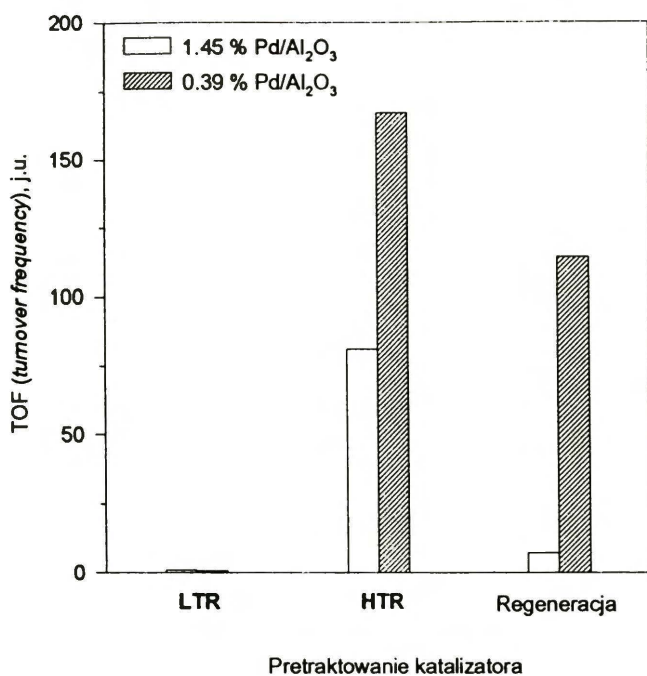
5.7. Badanie reaktywności γ -Al₂O₃

Z powodu pewnych wątpliwości w związku z wynikami EPR, tj. obecnością żelaza w γ -Al₂O₃⁵, wciąż niepewnej aktywności γ -Al₂O₃ po wysokotemperaturowej redukcji, przystąpiono w niniejszej pracy do badań ewentualnej aktywności tego nośnika. W tym celu spreparowano dwa katalizatory o różnej zawartości palladu tj. 0.39% Pd/Al₂O₃ z [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ i 1.45% Pd/Al₂O₃ z Pd(acac)₂. Sprzyjającym faktem było to, że obydwa katalizatory posiadały zbliżoną dyspersję palladu. To pozwoliło na badanie aktywności γ -Al₂O₃ w reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu, wykluczając wpływ wielkości krystalitów palladu. Wyniki konwersji 2,2-dimetylopropanu z wodorem na fizycznej mieszaninie katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃ z Al₂O₃ (nominalna zawartość palladu: 0.39%) przedstawiono w tabeli 34.

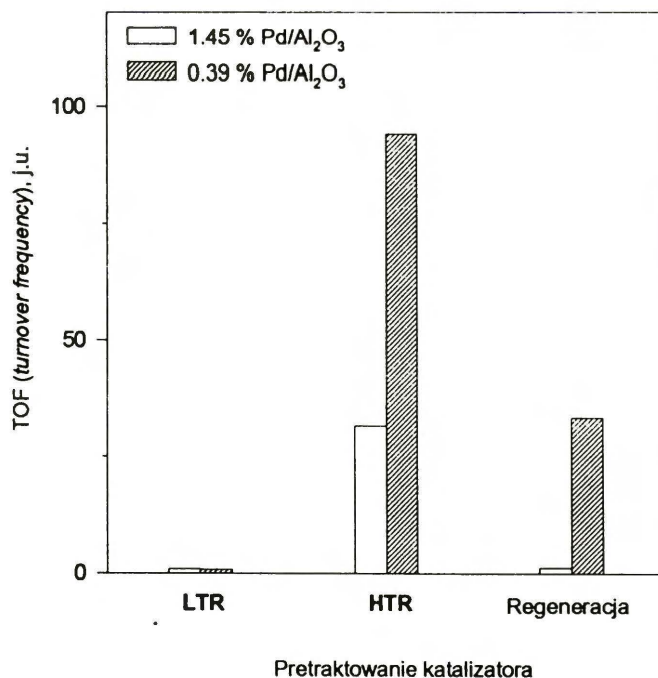
Tabela 34

Konwersja 2,2-dimetylopropanu z wodorem na fizycznej mieszaninie katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃ z γ -Al₂O₃

Temp. reakcji, °C	α %	Selektywność, %							TOF l/s	Ea kcal/mol
		Me	Et	Pr	iBu	nBu	iP	nP		
O ₂ , 400°C, 1h; H ₂ , 300°C, 1h; (H/Pd = 0.92)										
239	0.090	17.7	0.0	2.6	64.0	3.6	12.1	0.0	3.23*10 ⁻⁵	56.7±1.2
249	0.313	19.7	0.8	7.3	61.7	3.9	6.6	0.0	1.12*10 ⁻⁴	
259	0.697	24.2	1.0	11.6	55.3	4.0	4.0	0.0	2.50*10 ⁻⁴	
268	1.820	30.0	2.3	21.2	41.7	3.2	1.8	0.0	6.52*10 ⁻⁴	
268	1.800	29.8	2.2	20.9	42.0	3.2	1.8	0.0	6.45*10 ⁻⁴	
260	0.752	24.9	1.0	11.9	54.6	3.8	3.8	0.0	2.69*10 ⁻⁴	
260	0.785	24.9	1.0	12.3	54.0	4.1	3.7	0.0	2.81*10 ⁻⁴	
250	0.272	21.0	0.0	5.1	61.9	4.0	8.0	0.0	9.77*10 ⁻⁵	
250	0.272	20.8	0.0	5.1	62.0	4.1	8.0	0.0	9.70*10 ⁻⁵	
240	0.099	16.9	0.0	3.8	61.5	5.8	12.0	0.0	3.55*10 ⁻⁵	
240	0.095	17.4	0.0	3.6	60.8	5.6	12.6	0.0	3.41*10 ⁻⁵	
O ₂ , 300°C, 0.5h; H ₂ , 600°C, 17h; (H/Pd = 0.28)										
190	0.033	41.6	0.0	0.0	58.4	0.0	0.0	0.0	3.91*10 ⁻⁵	22.7±0.2
200	0.067	33.5	0.0	0.0	57.1	3.0	6.4	0.0	7.88*10 ⁻⁵	
210	0.108	29.4	0.0	0.0	54.7	3.3	12.6	0.0	1.27*10 ⁻⁴	
219	0.155	22.8	0.0	0.0	47.9	0.0	29.3	0.0	1.83*10 ⁻⁴	
225	0.207	16.0	0.0	0.0	37.2	0.8	46.0	0.0	2.43*10 ⁻⁴	
240	0.404	11.0	0.0	0.0	32.0	0.4	56.5	0.0	4.76*10 ⁻⁴	
250	0.642	8.8	0.0	0.0	31.0	0.6	58.5	1.0	7.55*10 ⁻⁴	
260	0.979	8.8	0.2	0.3	33.6	1.2	54.3	1.6	1.15*10 ⁻³	
260	0.941	8.8	0.0	0.0	33.7	1.1	54.8	1.6	1.11*10 ⁻³	
250	0.610	8.1	0.0	0.0	31.4	0.7	58.9	0.9	7.17*10 ⁻⁴	
250	0.604	8.2	0.0	0.0	31.8	0.7	58.5	0.8	7.11*10 ⁻⁴	
240	0.394	8.3	0.0	0.0	32.4	0.5	58.0	0.8	4.64*10 ⁻⁴	
240	0.396	8.3	0.0	0.0	32.3	0.7	57.9	0.7	4.66*10 ⁻⁴	
225	0.201	9.0	0.0	0.0	34.8	1.2	54.9	0.0	2.37*10 ⁻⁴	
225	0.203	9.3	0.0	0.0	36.9	1.4	52.3	0.0	2.39*10 ⁻⁴	
220	0.163	9.5	0.0	0.0	38.0	1.9	50.6	0.0	1.91*10 ⁻⁴	
220	0.162	9.6	0.0	0.0	39.1	1.8	49.5	0.0	1.90*10 ⁻⁴	
210	0.102	10.1	0.0	0.0	38.7	2.1	49.1	0.0	1.20*10 ⁻⁴	
210	0.104	10.3	0.0	0.0	42.5	2.2	45.0	0.0	1.19*10 ⁻⁴	
200	0.065	9.6	0.0	0.0	40.6	3.8	46.0	0.0	7.65*10 ⁻⁵	
200	0.063	11.0	0.0	0.0	44.9	4.3	39.8	0.0	7.40*10 ⁻⁵	
O ₂ , 500°C, 1h; H ₂ , 300°C, 1h; (H/Pd) = 0.31)										
250	0.088	19.5	0.0	0.0	48.7	3.9	28.0	0.0	9.30*10 ⁻⁵	58.4±1.2
260	0.242	19.8	1.3	3.8	48.4	6.6	20.2	0.0	2.57*10 ⁻⁴	
270	0.718	22.1	2.3	7.6	47.3	8.7	11.9	0.0	7.63*10 ⁻⁴	
275	1.145	22.9	2.9	9.9	45.6	9.0	9.4	0.2	1.22*10 ⁻³	
275	1.125	22.8	2.9	9.7	45.7	9.1	9.5	0.2	1.20*10 ⁻³	
270	0.650	21.3	2.2	7.1	47.5	9.0	13.0	0.0	6.91*10 ⁻⁴	
270	0.641	21.5	2.2	6.8	47.7	8.7	13.2	0.0	6.81*10 ⁻⁴	
260	0.223	18.8	1.5	3.7	47.5	7.0	21.6	0.0	2.37*10 ⁻⁴	
260	0.219	18.8	1.3	3.4	47.4	7.1	22.0	0.0	2.33*10 ⁻⁴	
250	0.082	17.4	2.0	1.9	43.4	6.3	29.0	0.0	8.75*10 ⁻⁵	
250	0.093	14.4	0.0	7.3	44.4	6.3	27.5	0.0	9.84*10 ⁻⁵	



Rys. 43. Aktywność do izomeryzacji różnie pretraktowanych próbek katalizatorów Pd/Al₂O₃ w reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu w temp. 280°C.



Rys. 44. Aktywność do izomeryzacji różnie pretraktowanych próbek katalizatorów Pd/Al₂O₃ w reakcji konwersji n-heksanu w temp. 280°C

6. Dyskusja Wyników

6.1. Wprowadzenie

Zawarty w niniejszej pracy materiał dotyczy badań katalizatorów palladowych spreparowanych z różnych prekursorów, na bazie dwóch różnych nośników. Dlatego też zostaną opisane oddzielnie badane układy, których własności katalityczne zostaną porównane w końcowej części dyskusji.

6.2. Charakteryzacja układu 0.6% Pd/SiO₂

Wiele lat temu wysunięto tezę, że tlen może inkorporować do sfery koordynacyjnej chlorku palladowego w trakcie ogrzewania w powietrzu⁴⁰, tworząc związek chemiczny PdO·PdCl₂. To doniesienie literaturowe zainspirowało do zbadania obecności tej struktury w układzie katalitycznym, spreparowanym z chlorku palladowego.

Wiadomo, że oddziaływania między krzemionką a metalicznym prekursorem są bardzo ograniczone. W efekcie tego, dyspersja metalu powinna zależeć od struktury porów SiO₂ i zawartości palladu. Większa zawartość metalu ($\geq 2\%$) i duży rozrzut wielkości porów powinny niekorzystnie wpływać na homogeniczność układu⁴¹.

Z wcześniejszych prac Zakładu Katalizy na Metalach IChF PAN wynika, że stosując kapilarną impregnację krzemionki chlorkiem palladowym można otrzymywać katalizatory o dyspersji rzędu 70÷80%^{1,2,42}. W literaturze spotkać można wiele przykładów uzyskiwania różnych dyspersji w przypadku zastosowania podobnej ilości metalu, metody preparatyki i obróbki termicznej^{2,43,44,45,46}. Wiadomo, na przykład, że zbyt łagodne warunki prekalcytacji mogą prowadzić do uzyskania względnie niskich dyspersji metalu (dużej mobilności akwakompleksów⁴⁷). Również rodzaj użytego gazu wydaje się być istotnym parametrem⁴⁸. Dlatego też przystąpiono do badań mogących przybliżyć zrozumienie zjawisk związanych z procesem tworzenia fazy aktywnej katalizatorów palladowych spreparowanych z chlorku palladowego.

Ostatnie doniesienia literaturowe świadczą o próbach opisu chemizmu procesów prekalcytacji i redukcji soli palladowych naniesionych na krzemionkę^{27,46,47,48,49,50,51,52} i tlenek glinowy^{38,53,54,55}. Mimo tego, układ Pd/SiO₂ spreparowany z PdCl₂ nie był obiektem intensywnych badań. Również istnienie struktury PdO·PdCl₂⁴⁰ było kolejnym argumentem przemawiającym za podjęciem badań prekursora PdCl₂/SiO₂.

Stosując dyfrakcję promieni X, spektroskopię UV-VIS z odbiciem rozproszonym i EPR, starano się określić strukturę powyższego układu katalitycznego. Przy użyciu termo-programowanych technik z zastosowaniem spektrometru masowego starano się

uzyskać informacje na temat chemizmu procesów prekalcytacji i redukcji prekursora chlorkowego. Z kolei stosując reakcję konwersji 2,2-dimetylopropanu dokonano porównania jej wyników z danymi literaturowymi dotyczącymi katalizatorów Pd/SiO₂ preparowanych z prekursorów bezchlorkowych⁵⁶.

6.2.1. Badania strukturalne

Rys. 10 przedstawia widma temperaturowo-programowanej kalcytacji w 1% O₂/He z użyciem spektrometru masowego TPD(O)-MS i TPD(Ar)-MS (traktowanie w argonie) z których widać, śledząc masę 36 (HCl), że zasadnicza część PdCl₂ ulega rozkładowi powyżej temperatury 500°C. Wynik ten również potwierdziła analiza ilościowa jonów chlorkowych, przedstawiona w tabeli 3. Widać, że po prekalcytacji w tlenie powyżej 500°C nie stwierdza się obecności jonów chlorkowych. Należy również dodać, że zgodnie z danymi literaturowymi⁵⁷, dopełniające usunięcia jonów chlorkowych można dokonać redukując próbkę w strumieniu 8% H₂/Ar w temperaturze 500°C. Krzemionka bowiem, w przeciwieństwie do Al₂O₃, słabo oddziałuje z jonami chlorkowymi. Na rys. 10b widzimy również, że w przypadku traktowania w argonie w temperaturze 420°C rozpoczyna się ewolucja tlenu (masa 32) pochodzącego najprawdopodobniej od krzemionki.

Widma TPR, pokazane na rys. 11 i 12, próbek o niskiej i średniej dyspersji (tabela 3), tzn. po kalcytacji do 300 i 600÷700°C, posiadają piki redukcyjne jedynie w stosunkowo niskiej temperaturze (poniżej 150°C). W widmie temperaturowo-programowanej redukcji z zastosowaniem spektrometru masowego (TPR-MS) próbki prekalcytowanej w 1% O₂/He do temp. 300°C, widać w temp. ok. 150°C przewagę ilościową w wydzielaniu się HCl w stosunku do H₂O (rys. 13a). Zatem pik redukcyjny znajdujący się w temperaturze ok. 150°C należy przypisać redukcji PdCl₂, a nie PdO. W przypadku próbek prekalcytowanych w O₂/He do 600÷700°C, piki TPR znajdujące się poniżej 150°C powinny być przypisane redukcji PdO, ponieważ na podstawie analizy widma dyfrakcyjnego promieni X (XRD) można stwierdzić jedynie obecność fazy PdO po takim traktowaniu (tabela 3). Za tym wnioskiem przemawia również konsumpcja wodoru widziana w widmie TPR-MS (rys. 13c), związana z ewolucją H₂O, a nie HCl. Potwierdzeniem jest również brak jonów chlorkowych w próbkach po takim traktowaniu (tabela 3).

Widma TPR próbek o wysokiej dyspersji (po prekalcytacji w O₂/He do temp. 400÷500°C) posiadają również piki redukcyjne widoczne w temperaturze 270÷280°C, świadczące o obecności trudno redukowalnej fazy (rys. 11b, c i d). Na podstawie widma TPR-MS (rys. 13b) można wnioskować, iż fazą tą jest PdCl₂, ponieważ w tej temperaturze obserwuje się ewolucję HCl, a nie H₂O. Ten PdCl₂, silnie oddziałujący

z nośnikiem, jest odpowiedzialny za tworzenie (po redukcji) wysoko zdyspergowanej fazy metalicznej. Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji ilość tej fazy wyraźnie się zmniejsza, przy jednoczesnym powiększaniu się pików znajdujących się w temp. ok. 80°C. Ponieważ intensywność tego pików wzrasta wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji od 400 do 600°C, można przypuszczać, że odpowiada on redukcji wysoko zdyspergowanego PdO.

W przypadku próbki poddanej prekalcynacji w O₂/He do temperatury 700°C, w widmie TPR (rys. 11f) obserwujemy pik redukcyjny PdO, którego redukcja jest znacznie trudniejsza niż tego po prekalcynacji do 600°C. Możemy więc przypuszczać, że bardzo wysoka temperatura prekalcynacji powoduje dość skuteczne spiekanie się tlenku palladawego.

Wyniki pomiarów dyfrakcji promieni X (XRD), zamieszczone w tabeli 3, skłaniają do stwierdzenia, że w trakcie kalcynacji zasadniczo spiekanemu ulega tlenek, a nie chlorek palladawy. Jest to interesujące, gdyż układ Pd_xCl_{2x} charakteryzuje się raczej dużą lotnością. Zjawisko redispersji palladu na Al₂O₃ i zeolicie Y tłumaczy się możliwością sublimacji układu Pd_xCl_{2x}⁵⁸. W przypadku krzemionki, którą traktuje się jako słabo oddziałujący nośnik, należało się raczej spodziewać aglomeracji chlorku palladawego. Na tej podstawie możemy przypuszczać, że istnieje czynnik powodujący silniejsze oddziaływanie chlorku palladawego z krzemionką.

Dokładniejsza analiza widm TPR jest utrudniona z powodu obecności ujemnych pików związanych z rozkładem fazy β-PdH, obserwowanym najwyraźniej w przypadku próbek prekalcynowanych w O₂/He w 600°C (rys. 11e) i argonie w temp. 500 (rys. 12d), 600 (rys. 12e) i 700°C (rys. 12f). W ostatnim przypadku, widmo TPR pokazuje niewielki pik pochodzący od redukcji PdO i dość intensywny, ujemny pik rozkładu β-PdH. W tych warunkach traktowania prekursora, PdO ulega rozkładowi, zgodnie z doniesieniem literaturowym⁵⁹. Wynik ten potwierdziły badania XRD, świadczące o obecności kryształitów palladu o średnim rozmiarze 18.6 nm (tabela 4). Podobnie jak w przypadku kalcynacji w O₂/He pików redukcyjnych, których maksima znajdują się powyżej 100°C możemy przypisać redukcji PdCl₂, a pików obecnych w temperaturze ok. 80°C redukcji PdO.

Na rys. 14 przedstawiono widma TPR-MS próbki pretraktowanej w argonie do 500°C. Widać, że próbka tak pretraktowana ulega redukcji z wydzielaniem HCl i H₂O (maksima w temp. ok. 150°C). Z tego wniosek, że w temperaturze ok. 150°C redukcji ulega zarówno PdCl₂ i PdO. Wynik ten potwierdzają również pomiary XRD (tabela 4).

W artykule Michalika i współprac.⁶⁰ sugerowano, że jony O²⁻ oddziałujące z jonami Pd²⁺ są odpowiedzialne za obecność sygnału paramagnetycznego przy współczynniku giromagnetycznym $g = 2.005$. Dlatego też przeprowadzono badania próbek prekursora za pomocą spektroskopii elektronowego rezonansu

paramagnetycznego (EPR). Po prekalcytacji w O_2/He nie stwierdzono obecności cząstek paramagnetycznych Pd^+ i Pd^{3+} . W przypadku prekalcytacji próbek w argonie obserwowano wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji stopniowy wzrost sygnału paramagnetycznego przy $g = 2.005$. Na rys. 16 przedstawiono widmo EPR próbki prekursora poddanej traktowaniu w argonie do $500^\circ C$, na którym widać niewielki sygnał paramagnetyczny. Na tej podstawie można przypuszczać, że tlen pochodzący z nośnika może oddziaływać z prekursorem palladowym.

Próbki prekursora poddane odpowiedniemu traktowaniu badano również za pomocą spektroskopii UV-VIS z odbiciem rozproszonym (rys. 17). Mimo bogactwa chloro-akwakompleksów palladu ($PdCl_2$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ itd.) możliwe było opisanie najbardziej znaczących pasm. Korzystnym faktem było to, że pasmo pochodzące od krzemionki (~ 208 nm) nie zakłócało pasm pochodzących od prekursora.

Widma próbek poddane pretraktowaniu do $300^\circ C$ w O_2/He i argonie posiadają pasmo przy 510 nm, niewielkie pasmo przy ok. 610 nm i dwa szerokie, nakładające się pasma przy 260÷270 nm i 372÷388 nm. Kształt widma UV-VIS tych próbek bardzo przypomina widma przedstawione przez Bozon-Verduraza i współprac. ⁶¹ dla układu 1.5% Pd/SiO_2 preparowanego z $PdCl_2$. Autorzy ci, po termicznym traktowaniu próbki obserwowane pasmo przy 510 nm przypisali $PdCl_2$, a pasmo przy 370 nm $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$. Można zatem przypuszczać, że powyższe przypisania będą słuszne w przypadku katalizatora 0.6% Pd/SiO_2 . Z kolei pojawienie się pasm przy 260÷270 nm i 610 nm sugeruje również obecność kompleksu $[PdCl_4]^{2-}$.

Widma próbek poddanych pretraktowaniu w O_2/He i argonie do $500^\circ C$ wykazują dwie małe, ale istotne zmiany. Pierwsza, polega na zmniejszeniu intensywności pasma przy ok. 370 nm, przypisanego $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$, sugerując dalsze suszenie się próbki. Druga, polega na przesunięciu pasma znajdującego się przy 510 nm w kierunku krótszych fal, do ok. 476 nm. To przesunięcie widoczne jest na rys. 17A, w mniejszym stopniu na rys. 17B. Interpretacja tego przesunięcia nie jest prosta, ale możliwym wyjaśnieniem może być inkorporacja tlenu do sfery koordynacyjnej palladu. Takie zjawisko jest prawdopodobne, gdyż układ poddany prekalcytacji w O_2/He do $400^\circ C$, zawiera znaczne ilości tlenu, którego redukcję obserwujemy w trakcie prowadzenia temperaturowo-programowanej redukcji z użyciem spektrometru masowego TPR-MS (rys. 13).

Bouchemoua i współprac. ⁴⁷ spreparowali katalizator Pd/SiO_2 przez wymianę jonową kompleksu amoniakalnego i po kalcynacji w tlenie w temp. $300\div 500^\circ C$, zidentyfikowali dwa pasma UV-VIS przy 270 i 480 nm, przypisując je wysoko zdyspergowanemu PdO . Z kolei katalizator rozpatrywany w niniejszej pracy, poddany prekalcytacji w O_2/He do $500^\circ C$ wykazał dwa intensywne, szerokie pasma przy ok. 270 i 476 nm. W tym miejscu należy również dodać, iż widmo UV-VIS

budzi wątpliwości ^{27,46,47,48,49,51,66}. Na przykład, według Gubitosa i współprac. ⁴⁶, bezpośrednia redukcja łagodnie suszonego prekursora amoniakalnego prowadzi do wyższej dyspersji palladu niż redukcja zdyspergowanego PdO (utworzonego podczas kalcynacji). Tłumaczono to tym, że PdO łatwo ulega redukcji w niższych temperaturach, która prowadzi do tworzenia β -PdH odpowiedzialnego za wzrost ruchliwości palladu na powierzchni nośnika. Z kolei wiadomo, że amina kompleksy palladu ulegają redukcji w temperaturze powyżej 100°C, tj. w warunkach niemożności tworzenia się wodorku palladu.

Z kolei Zou i Gonzalez ⁴⁹, jak również Boudart i Hwang ⁶⁷ donieśli, że bezpośrednia redukcja układu $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$ prowadzi do niższej dyspersji palladu niż w przypadku prekalcynacji prekursora w atmosferze utleniającej lub inertej i następującej po niej redukcji. Zjawisko to tłumaczyli mobilnością kompleksów $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ na powierzchni nośnika, która prowadzi do aglomeracji cząstek palladu. Według tych autorów kalcynacja jest niezbędna podczas tworzenia fazy aktywnej katalizatora. Powoduje ona rozkład amina kompleksu, a tym samym zapobiega aglomeracji prekursora.

Kolejni badacze, Bonivardi i Baltanás ⁴⁸ wysunęli wniosek, że zastosowanie temperatury kalcynacji powyżej 150°C jest warunkiem koniecznym uzyskania wyższej dyspersji palladu. Tłumaczyli to ruchliwością amina kompleksów palladu po prekalcynacji w niższej temperaturze. Nie bez znaczenia jest również obecność wody w trakcie redukcji kompleksu palladu, bowiem wpływa ona niekorzystnie na wielkość dyspersji metalu ⁶⁶.

Także chemizm procesu prekalcynacji prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$ nie jest w pełni wyjaśniony. Wiadomo jedynie, że rozkład kompleksu $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ zachodzi stopniowo a całkowite usunięcie ligandów NH_3 następuje w temperaturze około 250÷350°C ²⁷. Na przykład, badania termochemiczne i z wykorzystaniem UV-VIS przeprowadzone przez Bonivardiego i Baltanása ^{27,51} wykazały, że kalcynacja w temp. 150°C prowadzi do oderwania dwóch grup NH_3 i wytworzenia układu $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}/\text{SiO}_2$, podczas gdy podobne badania prowadzone przez Bouchemoua i współprac. ⁴⁷ wykazały obecność $[\text{Pd}(\text{NH}_3)]^{2+}/\text{SiO}_2$ po identycznym traktowaniu. Doniesienia literaturowe dotyczące tworzenia aktywnych katalizatorów z amina kompleksów palladu nadal nie dostarczają danych na temat warunków obróbki prekursora prowadzącej do wysokiej dyspersji metalu. Dlatego też w niniejszej pracy podjęto próbę zbadania procesów chemicznych zachodzących w trakcie prekalcynacji prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$, stosując do tego celu spektroskopię masową i spektroskopię UV-VIS-NIR z odbiciem rozproszonym.

zsyntetyzowanego związku $\text{PdO}\cdot\text{PdCl}_2$ zostało zbadane i posiadało dwa pasma przy 277 i 302 nm oraz jedno szerokie przy 365÷380 nm³⁴. Przesunięcie pasma przy 510 nm do 476 nm może być zatem wynikiem inkorporacji tlenu do sfery koordynacyjnej palladu, wymieniającego stopniowo ligandy chlorkowe. Dalsze ogrzewanie próbki w O_2/He do 600÷700°C powoduje zdecydowane zmniejszenie intensywności pasm UV-VIS (rys. 17A), wywołane zwiększającą się ilością dużych krystalitów PdO (~10 nm)³⁸.

Próba bezpośredniego udowodnienia istnienia zjawiska inkorporacji tlenu do sfery koordynacyjnej palladu za pomocą pomiarów dyfrakcji promieni X (XRD) była niemożliwa z powodu trudności z uzyskaniem odpowiedniego widma XRD dla próbki 0.6% Pd/SiO₂ (zbyt mała zawartość metalu). Dlatego też zbadano sam PdCl₂ za pomocą dyfrakcji promieni X, poddając go uprzednio kalcynacji w powietrzu (rys. 15). Już na początku ogrzewania w temperaturze 350°C obserwowano częściowe przekształcanie się do formy wysokotemperaturowej⁶² (rys. 15b). W wyniku dalszego ogrzewania następowało tworzenie PdO (rys. 15c). Na rys. 15 widać również, że pik charakterystyczny dla niskotemperaturowej formy PdCl₂ ($2\theta = 37.6^\circ$) jest nieobecny w widmie oznaczonym literą c na rys. 15. Jest to zaskakujące, gdyż intensywność tego piku dla formy niskotemperaturowej jest równa 80% intensywności piku przy $2\theta = 16.75^\circ$ ⁶³, który jednak jest obecny w widmie c. Możliwe, że niskotemperaturowa forma PdCl₂ zanika podczas dłuższego ogrzewania (rys. 15c). Z drugiej zaś strony, widmo związku PdO·PdCl₂ posiada najintensywniejszy pik przy $2\theta = 16.7^\circ$, jednocześnie nie wykazując obecności piku przy $2\theta = 37.6^\circ$ ⁵³. Można więc przypuszczać, że mamy do czynienia z inkorporacją tlenu do sfery koordynacyjnej palladu z wytworzeniem związku chemicznego PdO·PdCl₂. Należy również wspomnieć, że Chan i Bell⁶⁴, stosując laserową spektroskopię Ramana pokazali przemianę PdCl₂ do PdO, ogrzewanego w powietrzu do temp. 500°C, obserwując przy tym dwa słabe pasma przy 24155 i 22472 nm. Pasma te przypisali tworzeniu się związków chemicznych o następującej stechiometrii PdO_{x/2}Cl_{2-x}.

Inkorporację tlenu do sfery koordynacyjnej palladu obserwowano również dla układu PdCl₂/Al₂O₃³⁸.

Zatem pomiary dyfrakcji promieni X próbki dowodzą możliwości inkorporacji tlenu do sfery koordynacyjnej palladu w chlorku palladowym, prowadzącej do utworzenia układu PdO·PdCl₂.

Na rys. 18 przedstawiono zależność dyspersji palladu od warunków prekalcynacji. Widać na nim, że w zakresie temperatur prekalcynacji 450÷500°C układ cechuje się najwyższą dyspersją, co można by tłumaczyć wpływem pozostającej wody w temperaturze traktowania do 300°C i spiekaniem się PdO w przypadku temperatury wyższej od 500°C. Jednocześnie widać bardzo korzystny wpływ atmosfery tlenowej na wielkość dyspersji palladu. Obserwacja ta, w połączeniu z wynikami świadczącymi o

możliwości inkorporacji tlenu do sfery koordynacyjnej palladu, dowodzi istnienia silniejszych oddziaływań między chlorkiem palladowym a krzemionką w trakcie procesu kalcynacji.

Na podstawie powyższych badań można zatem stwierdzić, że prekalcynacja układu $\text{PdCl}_2/\text{SiO}_2$ w atmosferze tlenowej w temperaturze ok. 450°C sprzyja tworzeniu się oksychlorku palladowego. Dodatkowo, traktowanie próbki w tej temperaturze usuwa wodę i powoduje rozkład mobilnych akwa-kompleksów palladu. Procesy te sprzyjają silniejszym oddziaływaniom palladu z krzemionką.

6.2.2. Badania katalityczne

W celu porównania własności katalitycznych układu 0.6% Pd/SiO_2 z katalizatorami bezchlorkowymi poddano go reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu z wodorem. Próbki katalizatora poddawano odpowiedniej prekalcynacji, a następnie redukcji do 500°C . W celu otrzymania próbki o najwyższej dyspersji $\text{H}/\text{Pd} = 0.8$, zastosowano prekalcynację w O_2/He do 450°C i następnie redukcję do 400°C . Tak otrzymane próbki układu 0.6% Pd/SiO_2 poddawano reakcji konwersji. Wyniki przedstawiono na rys. 19, z których widać, że zmiany TOF i selektywności do izomeryzacji (S_{izo}) w funkcji dyspersji palladu są raczej niewielkie, zgodnie z danymi literaturowymi ⁵⁶. Obserwuje się jedynie, podwyższoną selektywność do izomeryzacji dla próbek o najniższej dyspersji. Ponieważ filmy Pd (111) charakteryzują się wysoką selektywnością w izomeryzacji 2,2-dimetylopropanu ⁶⁵, tę podwyższoną selektywność (~37%) można tłumaczyć zwiększonym udziałem ścian (111) w próbce o dyspersji $\text{H}/\text{Pd} = 0.04$.

W wyniku kalcynacji prekursora $\text{PdCl}_2/\text{SiO}_2$ w atmosferze tlenowej zaobserwowano zjawisko inkorporacji tlenu do sfery koordynacyjnej palladu prowadzącej do struktury $\text{PdO}\cdot\text{PdCl}_2$. Tak stworzony układ, poddany redukcji, cechuje się zdecydowanie wyższą dyspersją palladu niż prekursor pretraktowany w argonie. Badania katalityczne wykazały jedynie niewielkie zmiany TOF w funkcji dyspersji metalu.

6.3. Charakteryzacja układu 1.1% Pd/SiO_2 za pomocą użytych metod fizycznych i katalitycznych

W ciągu ostatnich lat poznano wiele zjawisk związanych z preparatyką katalizatorów z kompleksów tetraaminapalladu $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, mimo tego wiele zagadnień dotyczących chemizmu kalcynacji i redukcji tego typu prekursorów wciąż

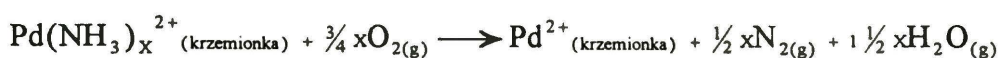
6.3.1. Badania strukturalne

Aby śledzić przemiany prekursora w trakcie procesu kalcynacji zastosowano spektroskopię UV-VIS-NIR z odbiciem rozproszonym. Widma UV-VIS-NIR z odbiciem rozproszonym, różne prekalcyonowanych próbek prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$ przedstawiono na rys. 22. Widać stopniowe usuwanie ligandów NH_3 z amina kompleksu. Ponieważ podczas preparatyki układ suszono w powietrzu w 60°C przez 8 h, w widmie obserwuje się charakterystyczne pasmo dla kompleksu $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ⁶⁸. Stąd wniosek, że już ogrzewanie do 60°C powoduje oderwanie dwóch ligandów NH_3 . Pretraktowanie w helu powyżej temperatury 250°C całkowicie usuwa pozostałe ligandy NH_3 , co objawia się przesunięciem pasma przy 341 nm do 391 nm (rys. 22B, widmo b). Z usunięciem ligandów amoniakalnych związany jest również zanik pasm NIR przy 2007 i 2041 nm, charakterystycznych dla NH_3 .

Widma TPD(He)-MS przedstawione na rys. 21 pokazują, że ewolucja amoniaku (masa 16 i 17) rozpoczyna się już w temperaturze 100°C i kończy ok. 350°C . Pik poniżej 100°C pochodzi od masy 16, będącej składową sygnału wody.

Najbardziej intensywne wydzielanie amoniaku, między 300 a 360°C , jest połączone z jednoczesną ewolucją azotu (masa 28 i 14). W temperaturze ok. 350°C , amoniak ulega rozkładowi, gdyż właśnie w tej temperaturze obserwuje się również ewolucję wodoru, którego najbardziej intensywne wydzielanie przypada w temperaturze ok. 450°C . Można więc przypuszczać, że wodór jest silniej adsorbowany przez powierzchnię katalizatora niż azot. Jednocześnie, nie stwierdzono obecności tlenków azotu, zgodnie z danymi literaturowymi⁶⁶.

Prekalcyonacja w atmosferze tlenowej, a dokładnie w 1% O_2/He , prowadzi do zgoła odmiennych rezultatów. Po prekalcyonacji do 250°C , w widmie UV-VIS-NIR (rys. 22A) nie stwierdzono obecności pasm przypisanych ligandom amoniakalnym. Obserwację tę potwierdziły widma TPD(O)-MS (rys. 20), takich mas jak 16 i 17. Widmo masy 16, w temperaturze ok. 250°C , jest zniekształcone przez konsumpcję tlenu, zidentyfikowaną, ale nie pokazaną na rys. 20. W tym samym obszarze obserwuje się również ewolucję azotu (masa 28 i 14). Należy również wspomnieć, że wydzielanie N_2 jest równoległe z konsumpcją O_2 . Ponieważ jednocześnie w tym obszarze pojawia się woda (masa 18), utlenianie ligandów amoniakalnych można zilustrować równaniem zaproponowanym przez Homeyera i Sachtlera⁶⁹ dla prekalcyonacji układu $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{NaY}$:



W przypadku prekalcytacji w atmosferze tlenowej obserwuje się również wydzielanie N_2O i NO . Jest to widoczne na rys. 20, gdzie desorbują N_2O (masa 44) i NO (masa 30). Należy przypomnieć, że masy te nie pojawiają się w trakcie prekalcytacji w helu (rys. 21). Zarówno w przypadku prekalcytacji w atmosferze tlenowej jak i beztlenowej nie stwierdzono obecności NO_2 (masa 46). W tabeli 5 przedstawiono bilans masowy azotu w postaci takich indywidualów chemicznych jak: NH_3 , N_2 , N_2O i NO dla próbek prekursora $[Pd(NH_3)_4]^{2+}/SiO_2$ poddanych prekalcytacji w tlenie i helu. Obliczeń dokonano uwzględniając stosunek sygnałów jonów macierzystych do sygnału jonu macierzystego n-butanu. Podczas obliczeń korzystano również z rozkładów mas poszczególnych związków chemicznych, umieszczonych w bazie NIST (USA). Widać, że w przypadku pretraktowania w helu prekursor amoniakalny ulega rozkładowi głównie do NH_3 . Inaczej, z punktu chemicznego, wygląda proces kalcytacji w atmosferze tlenowej, tutaj oprócz NH_3 stwierdza się obecność produktów jego utlenienia.

Obecność tlenków azotu jest całkiem prawdopodobna, ponieważ w stosunkowo niskiej temperaturze, poniżej $300^\circ C$, na palladzie zachodzi utlenianie NH_3 do N_2 i N_2O ⁷⁰. Z drugiej strony Hoost i współprac.⁷¹ obserwowali adsorpcję NO na Pd/Al_2O_3 za pomocą spektroskopii FTIR. Stwierdzili oni adsorpcję mostkową NO (ang. *bridge-bonded*) w temperaturze $300^\circ C$, intensyfikowaną obecnością jonów palladawych. Można zatem przypuszczać, że NO jest przytrzymywany przez powierzchnię katalizatora aż do temperatury $300^\circ C$, powyżej której następuje jego desorpcja. Na rys. 20 widać ewolucję NO (masa 30) powyżej $330^\circ C$.

Widma TPR próbek prekursora poddanych prekalcytacji w 1% O_2/He przedstawiono na rys. 23A. Widać, że wraz ze wzrostem temperatury prekalcytacji zmniejsza się ilość trudno redukowalnej fazy, szczególnie widocznej po prekalcytacji do $250^\circ C$. Wraz ze wzrostem temperatury kalcytacji zwiększa się natomiast ilość fazy łatwo redukowalnej, której piki redukcyjne znajdują się w obszarze $0\div 100^\circ C$. Po prekalcytacji do $500^\circ C$ mamy do czynienia z redukcją małych, łatwo redukowalnych, cząstek PdO . Widać jedynie intensywny pik w obszarze niskich temperatur.

Widma TPR próbek prekursora poddanych pretraktowaniu w helu przedstawiono na rys. 23B. Widać, że wraz ze wzrostem temperatury traktowania maleje intensywność pików redukcyjnych. Pretraktowanie do temp. $500^\circ C$ prowadzi do całkowitego wyredukowania palladu, co objawia się zanikiem pików redukcyjnych w widmie d na rys. 23B. Obserwacja ta, jest zgodna z danymi literaturowymi⁵¹ i widmami TPD(He)-MS przedstawionymi na rys. 21, na których widać ewolucję wodoru w temperaturze powyżej $400^\circ C$. Właśnie ten wodór redukuje jony palladawe podczas procesu kalcytacji. Słabo zaznaczone, negatywne piki obserwowane w widmie TPR w temperaturze ok. $90^\circ C$, po prekalcytacji w helu do 400 i $500^\circ C$, świadczą o rozkładzie

β -PdH^{72,73}. Ilość β -PdH jest raczej niewielka, charakterystyczna dla wysoko zdyspergowanych katalizatorów palladowych⁶⁷, a takimi są próbki 1.1% Pd/SiO₂.

Jak widać w tabeli 7, dyspersje palladu ulegają tylko niewielkim wahaniom wraz ze zmianą warunków prekalcytacji, a średnia wielkość cząstek palladu wynosi 1.6 nm, gdyż $1.12/0.7 = 1.6$ ⁷⁴. Widać, że próbki prekalcytowane w atmosferze tlenowej posiadają trochę wyższą dyspersję niż te, prekalcytowane w helu. Z tego wniosek, że indywidualne chemiczne (produkty rozpadu prekursora) znajdujące się po prekalcytacji na powierzchni nośnika nie wpływają znacząco na końcową dyspersję palladu. Dzieje się tak zapewne dlatego, że łatwo one ulegają wyredukowaniu w trakcie temperaturowo-programowanej redukcji.

6.3.2. Badania katalityczne

Wyniki konwersji 2,2-dimetylobutanu z wodorem przedstawiono w tabeli 8. Po wysokotemperaturowej redukcji (8% H₂/Ar w 600°C przez 17 h) selektywność do izomeryzacji wzrasta z ok. 67% do 100%. Jednocześnie, po takim traktowaniu spada aktywność katalizatora objawiająca się spadkiem wartości TOF. Po regeneracji w tlenie w 500°C przez okres 1 h i niskotemperaturowej redukcji w 320°C przez 0.5 h, selektywność do izomeryzacji spada do wartości ~72%, niewiele różniące się od tej po niskotemperaturowej redukcji. Bez wątplenia, po wysokotemperaturowej redukcji zachodzi silne oddziaływanie palladu z krzemionką prowadzące do wytworzenia krzemku palladu Pd₃Si^{2,3,75}. W tym przypadku krzemek palladu jest odpowiedzialny za własności izomeryzacyjne układu katalitycznego.

Wyniki reakcji konwersji n-heksanu, przedstawione w tabeli 9, uwidaczniają zdecydowanie mniejszy niż w przypadku konwersji 2,2-dimetylobutanu (tabela 8), wzrost selektywności do izomeryzacji. Podobnie jak w przypadku konwersji 2,2-dimetylobutanu, pod wpływem wysokotemperaturowej redukcji następuje spadek aktywności katalizatora. Aktywność częściowo powraca do poziomu wyjściowego po „regeneracji” i redukcji wodorem w temp. 320°C. Głównym produktem reakcji jest metylocyklopentan - produkt dehydrocyklizacji. Takie zachowanie bardzo przypomina katalizator Pd/SiO₂^{1,2,3} w konwersji 2,2-dimetylopropanu.

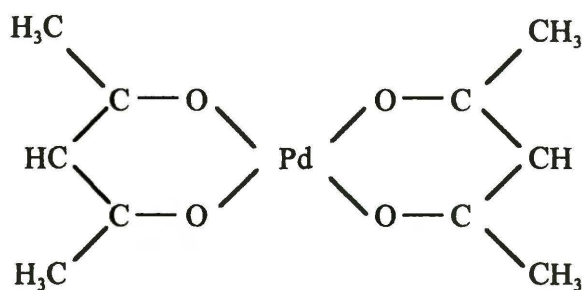
W przypadku konwersji metylocyklopentanu, której wyniki przedstawiono w tabeli 10 widać, że po niskotemperaturowej redukcji w mieszaninie poreakcyjnej przeważają produkty otwarcia pierścienia (n-heksan, 2-metylopentan i 3-metylopentan). Z kolei po wysokotemperaturowej redukcji wzrasta selektywność do aromatyzacji (benzen i cykloheksan) z ok. 2% do ok. 60%. Paál i współprac.⁷⁶ odkryli, że w wyniku rozkładu (CH₃)₄Si może następować nakrzemowywanie czerni platynowej, w wyniku czego podczas badania reakcji konwersji n-heptanu z wodorem następuje znaczny

wzrost selektywności do aromatyzacji. Najwyraźniej w przypadku konwersji metylocyklopentanu na katalizatorze 1.1% Pd/SiO₂ mamy do czynienia z podobnym zjawiskiem. W wyniku rozbicia wytworzonego krzemku palladu, za pomocą tlenu i redukcji, następuje powrót do stanu przed wysokotemperaturowym traktowaniem. Tak więc, po wysokotemperaturowej redukcji próbek 1.1% Pd/SiO₂, eksperymenty katalityczne w sposób jednoznaczny świadczą o wystąpieniu silnych oddziaływań między palladem a krzemionką. Z tego wniosek, że niezależnie od tego czy zastosowano prekursor chlorkowy^{1,2,3}, czy też bezchlorkowy, po wysokotemperaturowej redukcji występuje zjawisko silnego oddziaływania palladu z krzemionką z wytworzeniem krzemku palladu odpowiedzialnego za własności izomeryzacyjne w reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu.

Badania z użyciem spektroskopii UV-VIS-NIR z odbiciem rozproszonym i spektroskopii masowej dowodzą tworzenia się tlenków azotu w trakcie kalcynacji prekursora amoniakalnego w atmosferze tlenowej. W przypadku pretraktowania w helu obserwowano rozkład ligandów amoniakalnych do azotu i wodoru. Przy czym wodór był silniej wiązany przez powierzchnię nośnika, co powodowało redukcję jonów palladawych już w trakcie procesu kalcynacji. Wielkość krystalitów palladu określona za pomocą chemisorpcji wodoru świadczy o jej niezależności od rodzaju indywidualów chemicznych obecnych w czasie procesu kalcynacji. Wynika to zapewne z tego, że ulegają one łatwo wyredukowaniu podczas procesu redukcji. Badania katalityczne, z kolei, dowodzą tworzenia się krzemku palladu w trakcie wysokotemperaturowej redukcji. Jego obecność powoduje wzrost własności izomeryzacyjnych w reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu i wzrost aromatyzacji w reakcji konwersji metylocyklopentanu.

6.4. Charakteryzacja układu 1.6% Pd/SiO₂

Podobnie jak w przypadku układu [Pd(NH₃)₄]²⁺/SiO₂, wiele zagadnień związanych z preparatyką katalizatorów z Pd(acac)₂/SiO₂ nie jest wyjaśnionych.



Pd(acac)₂

Na podstawie doniesień literaturowych nadal nie wiadomo jakie warunki prekalcytacji należy zastosować, aby uzyskać w miarę wysoką dyspersję przy całkowitym rozkładzie prekursora. Na tej podstawie przystąpiono do badań warunków prekalcytacji prekursora $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{SiO}_2$, stosując katalizator 1.6% Pd/SiO_2 .

Sprawdzono wpływ depozytów węglowych, pochodzących z niecałkowicie rozłożonego prekursora, na reakcję konwersji 2,2-dimetylopropanu i n-heksanu. Jednocześnie, badania katalityczne pozwoliły wyjaśnić naturę tych depozytów.

6.4.1. Badania strukturalne

Widma masowe temperaturowo-programowanej dekompozycji (TPD-MS) w strumieniu 1% O_2/He przedstawione na rys. 24 pokazują, że ewolucja mas pochodzących od acetyloacetonu, ewentualnie produktów jego rozpadu (masa 100 ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3^+$), 85 ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}^+$), 44 (CO_2), 43 (CH_3CO^+), 28 (CO), 15 (CH_3^+)) kończy się w temperaturze 250°C. Wynik ten został również potwierdzony za pomocą spektroskopii UV-VIS-NIR z odbiciem rozproszonym (rys. 26). Widać, że prekalcytacji do 250°C powoduje zanik pasma przy 1683÷1726 nm pochodzącego od acetyloacetonianu. Prekalcytacji powyżej 250°C powoduje całkowity rozkład prekursora acetyloacetonianowego. Również w temperaturze powyżej 250°C obserwuje się na rys. 26 tworzenie PdO , przejawiające się stopniowo rozrastającym pasmem przy 440÷450 nm. Pasma to przypisano małym klasterom PdO dla układu $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ³⁸. Dlatego też można przypuszczać, że po prekalcytacji powyżej 250°C w atmosferze utleniającej katalizator nie zawiera depozytów węglowych. Inaczej się dzieje w przypadku pretraktowania w atmosferze beztlenowej. Takie masy jak 43, 85 i 100 nie znikają nawet po pretraktowaniu powyżej temperatury 250°C, a ewolucja mas 28 i 44 nie kończy się nawet w temperaturze 500°C (rys. 25). Z powyższych badań wynika, że atmosfera tlenowa jest niezbędna do całkowitego usunięcia pozostałości prekursora acetyloacetonianowego z powierzchni katalizatora.

Wynik powyższy potwierdzają również widma TPR, na których widać, po prekalcytacji w O_2/He do 400 i 500°C (rys. 27A), typową konsumpcję wodoru dla redukcji PdO , objawiającą się ostrymi, niskotemperaturowymi pikami. Dodatkowo, w widmach tych istnieją ujemne piki przy ok. 90°C, świadczące o rozkładzie $\beta\text{-PdH}$ ⁷⁷. Z kolei widmo TPR po prekalcytacji do 250°C pozwala przypuszczać, że w tym przypadku na powierzchni katalizatora mogą znajdować się depozyty węglowe, ponieważ nie obserwuje się wyraźnego pików redukcyjnego PdO . Widmo jest raczej płaskie.

Interpretacja widm TPR, po prekalcytacji w helu, przedstawionych na rys. 27B nastrocza wiele trudności z powodu obecności depozytu węglowego, który skutecznie

zniekształca piki pochodzące od redukcji części palladowej. Widmo TPR katalizatora pretraktowanego do 500°C, posiada w zasadzie tylko ostry ujemny pik rozkładu β -PdH, co sugeruje, że po takim pretraktowaniu pallad jest zredukowany za pomocą węgla albo wodoru. Widma próbek pretraktowanych w niższych temperaturach są raczej płaskie, bez ujemnych pików rozkładu β -PdH, stąd wniosek, że powierzchnia palladu jest bardziej efektywnie niż w przypadku prekalcytacji do 500°C, blokowana przez depozyt węglowy uniemożliwiający tworzenie się β -PdH. W przypadku pretraktowania w helu do 500°C, przypuszczalnie mamy do czynienia z innym typem koksu zawierającym mniej wodoru od koksu powstałego po prekalcytacji w niższych temperaturach, a więc bardziej przypominającym węgiel. Jednakże tworzenie β -PdH w takich warunkach jest możliwe, ponieważ wiadomo, że faza węglkowa (PdC_x , gdzie $x < 0.13$) jest zdolna do absorpcji wodoru⁷⁷. Z tego wniosek, że pretraktowanie w helu do 400°C i poniżej tej temperatury, prowadzi do wytworzenia depozytu węglowego, który jest w mniejszym stopniu związany z palladem. Po pretraktowaniu do 500°C, następuje silne oddziaływanie wytworzonego koksu z palladem, prowadzące do tworzenia węglika palladu.

Katalizatory palladowe znane są z bardzo dużej aktywności w reakcjach uwodornienia związków nienasyconych. Sugerowałoby to łatwość usuwania depozytów węglowych w trakcie TPR. Jednakże dodatkowe eksperymenty temperaturowo-programowanej redukcji i utleniania z użyciem spektrometru masowego (TPR-MS i TPD(O)-MS) pokazały, że próbki prekursora $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{SiO}_2$ poddane prekalcytacji w helu i redukcji w 8% H_2/Ar do 500°C wciąż zawierają węgiel. Na rys. 28a widać, że temperaturowo-programowana redukcja usuwa jedynie część węgla (w postaci metanu), ponieważ obserwuje się ewolucję masy 15 (CH_3^+) nawet w temperaturze 500°C. Po redukcji, próbkę poddano temperaturowej kalcynacji w 1% O_2/He (TPD(O)-MS), która wykazała obecność węgla objawiającą się na rys. 28b ewolucją masy 44 (CO_2). Próbka pretraktowana w helu do 500°C trudniej ulega utlenieniu (widmo utleniania przesunięte w kierunku wyższych temperatur o ok. 20°C), co potwierdza wyniki wcześniejszych pomiarów świadczących o silniejszym oddziaływaniu węgla z palladem po takiej obróbce termicznej. Na rys. 28b obserwuje się również ewolucję CO_2 powyżej temp. 450°C. Jest to dopalanie pozostałości węglowych, których ilość, jak widać, jest mniejsza dla próbki pretraktowanej do 500°C. Bowiem część węgla została zużyta na wytworzenie węglika palladu, trudniej redukowanego od powierzchniowego depozytu. Na tej podstawie można stwierdzić, że atmosfera utleniająca jest bez wątpienia niezbędna podczas procesu prekalcytacji prekursora acetyloacetonianowego. Zastosowanie do tego celu gazów inertnych wiąże się niekompletnym rozłożeniem prekursora i wytworzeniem depozytu węglowego.

W tabeli 12 przedstawiono wyniki pomiarów chemisorpcyjnych. Wynika z nich, że dyspersja palladu próbek prekalcyonowanych w helu jest około dwukrotnie niższa niż po pretraktowaniu w tlenie, w analogicznych warunkach termicznych. Pomiar wielkości cząstek palladu za pomocą mikroskopii elektronowej nie potwierdziły takiej różnicy w dyspersji (rys. 29). Z porównania wyników chemisorpcji (tabela 12) i wyników badań transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM (rys. 29) widać, że po prekalcyonacji w helu połowa atomów palladu nie adsorbuje wodoru. Z pomiarów TEM wynika, że próbki prekalcyonowane w tlenie do 400°C i helu do 500°C cechują się podobnymi wielkościami cząstek palladu, ok. 3 nm. Wynik ten potwierdzono również za pomocą analizy poszerzenia widm XRD, nie prezentowanych w niniejszej pracy. Można więc przypuszczać, że po pretraktowaniu w helu i następującej po niej redukcji, powierzchnia palladu jest blokowana przez znajdujący się na niej depozyt węglowy. Porównując dyspersje układów 1.1% Pd/SiO₂ z [Pd(NH₃)₄]²⁺/SiO₂ (tabela 7) i 1.6% Pd/SiO₂ z Pd(acac)₂/SiO₂ (tabela 12), prekalcyonowanych w warunkach tlenowych, można wyciągnąć wniosek, że katalizator preparowany z acetyloacetonianu posiada niższą dyspersję spowodowaną aglomeracją prekursora Pd(acac)₂ na powierzchni krzemionki. Z kolei ta aglomeracja spowodowana jest słabym oddziaływaniem prekursora z nośnikiem.

6.4.2. Badania katalityczne

Podczas badań strukturalnych stwierdzono, podczas pretraktowania w helu prekursora Pd(acac)₂/SiO₂, odkładanie się depozytu węglowego. Dlatego też postanowiono określić naturę tego depozytu za pomocą reakcji konwersji alkanów z wodorem. Zastosowanie reakcji chemicznej czulej strukturalnie wydaje się być w tym przypadku bardzo uzasadnione. Reakcje konwersji 2,2-dimetylopropanu i n-heksanu pokazały wpływ depozytów węglowych na katalityczne własności palladu. Depozyty te pochodzą od częściowo rozłożonego prekursora Pd(acac)₂.

W tabeli 13 przedstawiono wyniki konwersji 2,2-dimetylopropanu z wodorem. Widać, że niezależnie od warunków pretraktowania katalizatora 1.6% Pd/SiO₂ produktem dominującym jest i-butan (produkt hydrogenolizy). Wyniki konwersji 2,2-dimetylopropanu pokazują również, że prekalcyonacja w O₂/He do 250 i 500°C daje zbliżone wartości TOF, selektywności i pozornej energii aktywacji (65÷70 kcal/mol). Można więc przypuszczać, że po takim traktowaniu reakcja zachodzi na w pełni zredukowanym katalizatorze palladowym charakteryzującym się podobnym stopniem dyspersji metalu. Porównując rozkłady produktów reakcji w zależności od warunków pretraktowania widać, że po prekalcyonacji w O₂/He w produktach reakcji znajduje się więcej i-pentanu (produktu izomeryzacji) niż w przypadku pretraktowania w helu. Jest

to spowodowane zapewne tym, że po pretraktowaniu w helu powierzchnia katalizatora jest pokryta depozytem węglowym utrudniającym transport wodoru niezbędnego do izomeryzacji cząsteczki 2,2-dimetylopropanu.

W trakcie reakcji samozatruwanie utrzymywało się na pomijalnym poziomie. Z drugiej zaś strony, katalizator pretraktowany w helu i poddany następnie redukcji cechuje się dużo niższą, więcej niż jeden rząd, aktywnością od katalizatora wytworzonego w wyniku prekalcytacji w O_2/He i redukcji. Interesujące jest również to, że próbka prekalcytowana w helu do $500^\circ C$ jest mniej aktywna od próbki traktowanej do $250^\circ C$, chociaż wyższa temperatura powinna raczej sprzyjać usuwaniu depozytu węglowego z powierzchni katalizatora. Przypuszczać więc można, że natura depozytu węglowego wpływa istotnie na własności katalityczne badanego układu.

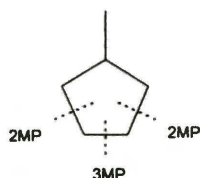
Pretraktowanie w helu do $250^\circ C$ może rozkładać $Pd(acac)_2$, ale na powierzchni katalizatora nadal pozostaje koks, którego struktura wydaje się być dość luźna. Aktywność całkowita takiego układu jest niższa od pozbawionego zanieczyszczeń węglowych Pd/SiO_2 , ale pozorne energie aktywacji są zbliżone, więc można wnioskować, że reakcja przebiega na eksponowanych atomach palladu. W przypadku prekursora $Pd(acac)_2$ pretraktowanego w helu do $500^\circ C$, powierzchnia katalizatora zdaje się być bardziej węglkowa, czego dowiodły badania TPR i TPD-MS, i atomy palladu lub ich zespoły są zablokowane. Skutkiem tego jest obniżona aktywność (TOF). Tworzenie węglików palladu podczas reakcji alkinów, w stosunkowo niskich temperaturach jest dobrze znanym zjawiskiem^{78,79}. Tak więc, koks pochodzący z rozkładu $Pd(acac)_2$ może również ulegać przemianie do węgliku palladu, w temperaturze ok. $500^\circ C$.

Wyniki reakcji konwersji n-heksanu przedstawiają się odmiennie (tabela 15). W tej reakcji, dla wszystkich próbek, obserwuje się wyraźne samozatruwanie objawiające się drastycznym spadkiem wartości TOF podczas powrotu z wyższych temperatur reakcji. Efekt ten jest prawdopodobnie związany z kumulowaniem się depozytu węglowego. Jak wspomniano wcześniej, katalizatory prekalcytowane w helu i poddane redukcji już zawierają depozyt węglowy pochodzący od prekursora. W trakcie reakcji ilość depozytu węglowego zwiększa się w wyniku nieuniknionej dehydrocyklizacji, prowadzącej do tworzenia koksu. Interesującą rzeczą w konwersji n-heksanu jest to, że prekursor prekalcytowany w helu, zarówno do 250 i $500^\circ C$ wykazują, po stabilizacji, podobną aktywność, niższą jednak od próbek prekalcytowanych w $1\% O_2/He$. Niewielkie różnice wartości TOF konwersji n-heksanu sugerują, dla różnie prekalcytowanych próbek w helu, podobieństwo centrów aktywnych występujących w różnych próbkach. Nasuwa się więc wniosek, iż reakcja konwersji n-heksanu zachodzi na zawęglonych powierzchniach, niezależnie czy przykrywają one czysty pallad, czy zwęglikowany.

Jak widać w tabeli 15, olefiny pojawiają się w mieszaninie poreakcyjnej jedynie w przypadku prekursora prekalcyonowanego w helu, nawet podczas obniżania temperatury reakcji. Można więc wnioskować, że zawęglony pallad jest mniej wydajny w dostarczaniu wodoru niezbędnego do uwodornienia nienasyconych związków przejściowych w reakcji konwersji n-heksanu. Widać również, że w przypadku pretraktowania w helu przeważa hydrogenoliza. W konwersji 2,2-dimetylopropanu na katalizatorze Pd/SiO₂ stwierdzono bardziej ujemny rząd reakcji względem wodoru dla hydrogenolizy (-3.6) niż izomeryzacji (-0.8)⁸⁰. Zatem zmniejszenie stężenia aktywnego wodoru będzie bardziej faworyzować hydrogenolizę niż izomeryzację.

Wartości pozornej energii aktywacji, współczynników rozszczepienia (M_f) i fragmentacji (ζ) oraz selektywności prezentowane w tabeli 15 niewiele się zmieniają wraz ze zmianą warunków prekalcyonacji katalizatora. Z tego kolejny wniosek, że mechanizm reakcji jest podobny dla wszystkich próbek. Wartości współczynników fragmentacji ($\zeta \approx 2.5$) sugerują dominację pojedynczego rozszczepienia. Z kolei, wartości współczynników rozszczepienia (~ 1.0) sugerują dominację terminalnej demetylacji. Wyniki powyższe są zgodne z danymi literaturowymi^{81,82,83,84}.

Stosunek izomerów 2MP/3MP (2-metylopentan/3-metylopentan) przeważnie niewiele wyższy od 2 sugeruje mechanizm izomeryzacji poprzez pierścień C₅. Wartość ta wynika z dwukrotnie wyższego prawdopodobieństwa tworzenia 2MP od 3MP, w przypadku gdy kompleksem przejściowym jest metylocyklopentan.



Tak więc, badania katalityczne potwierdzają wyniki uzyskane metodami fizycznymi, o występowaniu zjawiska odkładania na powierzchni katalizatora pozostałości z rozpadu prekursora acetyloacetonianowego. Kalcynacja w atmosferze utleniającej (powyżej 250°C) powoduje całkowite utlenienie prekursora bez pozostałości węglowych.

Katalizator 1.6% Pd/SiO₂ badano również w reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu z wodorem. Wyniki tej reakcji przedstawiono w tabeli 14. Widać bardzo silny wzrost izomeryzacji (produkty izomeryzacji: 2-metylopentan, 3-metylopentan i 2,3-dimetylobutan) po wysokotemperaturowej redukcji. Po takim traktowaniu jednocześnie spada aktywność (TOF). Po regeneracji w tlenie selektywność do izomeryzacji częściowo powraca do stanu przed wysokotemperaturową redukcją. Takie zachowanie bardzo przypomina zachowanie układu Pd/SiO₂ (preparowanego z PdCl₂) w reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu^{1,2,3}, co tłumaczono tworzeniem się

krzemku palladu. Również w przypadku katalizatora 1.6% Pd/SiO₂ własności izomeryzacyjne można tłumaczyć obecnością krzemku palladu.

Wyniki reakcji konwersji metylocyklopentanu z wodorem na katalizatorze 1.6% Pd/SiO₂ przedstawiono w tabeli 16. Widać duży wzrost selektywności do aromatyzacji (do ok. 60%) pod wpływem wysokotemperaturowej redukcji z jednoczesnym spadkiem aktywności (TOF). Po regeneracji w tlenie, selektywności powracają do stanu po niskotemperaturowej redukcji, tzn. z przewagą produktów otwarcia pierścienia (n-heksan, 2-metylopentan, 3-metylopentan). Takie zachowanie w reakcji konwersji metylocyklopentanu bardzo przypomina zachowanie się katalizatora 1.1% Pd/SiO₂. Stąd można wnioskować, że również w tym przypadku mamy do czynienia ze zjawiskiem tworzenia się krzemku palladu odpowiedzialnego za wzrost własności aromatyzacyjnych układu katalitycznego.

Badania układu Pd(acac)₂/SiO₂ prowadzone z użyciem spektroskopii masowej i UV-VIS-NIR dowiodły, że atmosfera utleniająca jest niezbędna podczas prekalcytacji tego prekursora. Użycie helu jako gazu pretraktującego wiąże się z odkładaniem pozostałości węglowych pochodzących z acetyloacetonianu palladu. Natura tych pozostałości powiązana jest z warunkami termicznymi pretraktowania. Pretraktowanie w 500°C powoduje silniejsze oddziaływanie depozytu węglowego z palladem z wytworzeniem węgla palladu. W przypadku pretraktowania do niższych temperatur, depozyt węglowy jedynie przykrywa krystalicyt palladu. Natura depozytu węglowego również została odzwierciedlona w reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu i n-heksanu.

Zachowanie katalizatora 1.6% Pd/SiO₂ w reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu i metylocyklopentanu przypomina aktywność katalizatorów chlorkowych w tych reakcjach. Pod wpływem wysokotemperaturowej redukcji tworzy się krzemek palladu odpowiedzialny za własności izomeryzacyjne w reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu i własności aromatyzacyjne w reakcji konwersji metylocyklopentanu.

6.5. Charakteryzacja układu 0.39% Pd/Al₂O₃

Podobnie jak w przypadku bezchlorkowego katalizatora 1.1% Pd/SiO₂, procesy kalcynacji i redukcji prekursora [Pd(NH₃)₄]²⁺/Al₂O₃ wymagają wyjaśnienia. Dlatego też spreparowano katalizator 0.39% Pd/Al₂O₃ metodą wymiany jonowej w celu podjęcia badań wspomnianych procesów.

Badania prowadzone w Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN wykazały, że katalizator Pd/Al₂O₃ preparowany z PdCl₂ jest bardziej aktywny w reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu od katalizatora Pd/SiO₂⁴. Z kolei zmiany w Pd/Al₂O₃ pod wpływem wysokotemperaturowej redukcji nie były tak wyraźne jak w przypadku

Pd/SiO₂, gdzie obserwowano tworzenie krzemku palladu powodującego wzrost selektywności do izomeryzacji 2,2-dimetylopropanu ^{2,3}. Katalizator Pd/Al₂O₃ preparowany z Pd(acac)₂ (rozpatrywany w niniejszej pracy) pod wpływem wysokotemperaturowej redukcji cechował się wysoką selektywnością do izomeryzacji 2,2-dimetylopropanu powodowaną tworzeniem się stopu Pd-Al. Z drugiej strony, katalizator preparowany z PdCl₂ poddany wysokotemperaturowej redukcji wykazał bardzo wysoką selektywność do hydrogenolizy wyjaśnioną obecnością jonów Pd⁺ ⁴. Obserwację tę potwierdziły badania adsorpcji CO ⁴ i spektroskopii EPR różnie pretraktowanych próbek Pd/Al₂O₃ ⁸⁵, jak również badania reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu ⁸⁶.

6.5.1. Badania strukturalne

Widma UV-VIS-NIR (rys. 33) próbek prekursora [Pd(NH₃)₄]²⁺/Al₂O₃ pokazują, że podwplywem pretraktowania w O₂/He i helu usuwanie ligandów NH₃ jest bardziej intensywne niż w przypadku identycznego traktowania prekursora [Pd(NH₃)₄]²⁺/SiO₂. Ponieważ jednym z etapów preparatyki badanego układu było suszenie w powietrzu w temperaturze 60°C przez 8 h, należało się spodziewać pewnych zmian układu. Tak rzeczywiście się stało, podobnie jak dla układu [Pd(NH₃)₄]²⁺/SiO₂, w widmie UV-VIS-NIR wykazano obecność pasma przy ok. 340 nm, które można przypisać kompleksowi [Pd(NH₃)₂(H₂O)₂]²⁺ ⁶⁸. Pretraktowanie w helu do temperatury 300°C usuwa pozostałe grupy NH₃, co objawia się przesunięciem wspomnianego pasma w kierunku dłuższych fal (rys. 33B). Pretraktowanie do wyższych temperatur, 400 lub 500°C, powoduje dalsze powiększanie się pasma znajdującego się przy ok. 435 nm. Pasma to można przypisać wysoce zdyspergowanym klasterom palladu związanym poprzez jony tlenu z tlenkiem glinowym. Analiza widm UV-VIS-NIR badanego prekursora jest utrudniona z powodu słabego sygnału pochodzącego od soli kompleksowej palladu. Jest to spowodowane niską zawartością palladu w próbce (0.39%).

Widma temperaturowo-programowanej kalcynacji z użyciem spektrometru masowego (TPD(He)-MS) pokazane na rys. 31, uwiadcniają ewolucję amoniaku (masa 16), rozpoczynającą się w ok. 200°C i kończącą się w temperaturze ok. 360°C. Niewielki pik znajdujący w temperaturze poniżej 100°C jest składową sygnału wody.

W temperaturze między 300 a 360°C, ewolucja NH₃ (masa 16) jest sprzęgnięta z ewolucją N₂ (masa 28). Jest to szczególnie widoczne na rys. 32, na którym przedstawiono sygnały NH₃, N₂ i H₂, po odpowiednim ich rozseparowaniu (biorąc pod uwagę dane rozkładów mas poszczególnych indywiduów chemicznych oraz stosunki sygnałów macierzystych do sygnału n-butanu w celu bezwzględnego ujęcia ilościowego) od sygnałów CO i H₂O. W temperaturze ok. 350°C następuje rozkład

NH_3 , gdyż w widmie TPD(He)-MS na rys. 31 obserwuje się ewolucję wodoru (masa 2), której maksimum przypada powyżej 400°C . Podobnie jak w przypadku prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$, świadczy to o tym, że wodór jest silniej niż azot wiązany na powierzchni katalizatora. Również tutaj, wodór jest zdolny redukować pallad w trakcie procesu pretraktowania. Potwierdzają to widma TPR (rys. 34B) na których widać, że w trakcie pretraktowania w helu do 500°C nastąpić musiało wyredukowanie palladu, ponieważ nie obserwuje się konsumpcji, ani wydzielania wodoru. Dlatego też można wysunąć wniosek, że po pretraktowaniu w helu do 500°C mamy do czynienia z całkowicie wyredukowanym palladem, na dodatek wysoce zdyspergowanym, nie zdolnym do tworzenia $\beta\text{-PdH}$ ⁶⁷. W przypadku pretraktowania w helu do temp. 200°C , w widmie TPR obserwuje się wyraźny, szeroki pik (maksimum w temp. 200°C) pochodzący od redukcji palladu $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Po pretraktowaniu do 300°C widać zanik tego piku. W widmie TPR widać również ujemny pik w temperaturze 300°C , będący sygnałem desorpcji NH_3 . Zaraz zanim pojawia się pik redukcyjny niewielkich ilości NO, silnie związanego z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁷¹. Dlatego w widmie TPD(He)-MS, nie obserwuje się ewolucji tlenków azotu (N_2O i NO), podobnie jak w przypadku $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$ ⁵¹. W widmach TPR po pretraktowaniu w O_2/He i helu do 200 , 300 i 400°C istnieje pik konsumpcji wodoru związany z migracją wodoru na powierzchnię $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁸⁷ (ang. *spillover*). Po pretraktowaniu w helu do 400°C obserwuje się istnienie tylko tego piku, co potwierdza wyniki badań za pomocą UV-VIS-NIR o istnieniu wysoko zdyspergowanych klasterów palladu po takim traktowaniu. W przypadku pretraktowania do 500°C widmo TPR jest płaskie, świadczące o obecności wysoko zdyspergowanych klasterów palladu związanych poprzez atomy tlenu z nośnikiem, nie zdolnych do tworzenia $\beta\text{-PdH}$ ⁶⁷.

W przypadku prekalcytacji w O_2/He widma UV-VIS-NIR, przedstawione na rys. 33A, pokazują tworzenie utlenionych cząstek palladu rozpoczynające się w temperaturze 300°C (widmo b). Dalsze podnoszenie temperatury kalcynacji prowadzi do tych samych wyników jak w przypadku prekalcytacji w helu. To znaczy, podnoszenie temperatury kalcynacji powoduje usuwanie ligandów NH_3 , co się wiąże z powiększaniem pasma znajdującego się przy ok. 435 nm , pasma przypisanego wysoce zdyspergowanym klasterom palladu związanym poprzez jony tlenu z tlenkiem glinowym.

Po prekalcytacji w O_2/He do 500°C , w widmie TPR (rys. 34A), nie obserwuje się wyraźnych pików redukcyjnych, ani minimów od rozkładu $\beta\text{-PdH}$. Zatem, prekalcytacji w $1\% \text{ O}_2/\text{He}$ do 500°C i następująca po niej redukcja prowadzi do wytworzenia bardzo małych cząstek palladu, nie zdolnych do tworzenia $\beta\text{-PdH}$. Z kolei prekalcytacji do 200 , 300 i 400°C prowadzi do tworzenia utlenionych cząstek palladu,

ulegających redukcji w trakcie TPR. Takie zachowanie się prekursora jest zgodne z rezultatami Bonivardiego i Baltanása⁵¹ dla układu $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$.

Podobnie jak w przypadku pretraktowania w helu, w widmach TPR (rys. 34A) widać zanikanie pików, którego maksimum znajduje się w temp. ok. 200°C, wraz ze wzrostem temperatury pretraktowania. Jest to pik redukcyjny PdO, którego intensywność maleje wraz ze wzrostem temperatury pretraktowania. Ujemny pik znajdujący się w temperaturze ok. 280°C pochodzi prawdopodobnie od desorpcji samego amoniaku, który po takim pretraktowaniu jest obecny w układzie (rys. 30). Po pretraktowaniu do 400°C nie widać jego obecności, co potwierdza to przypuszczenie. Piki obecne w temperaturze powyżej 400°C można powiązać z migracją wodoru na powierzchnię $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁸⁷.

W trakcie prekalcytacji w O_2/He (TPD(O)-MS) (rys. 30) obserwowano również znaczne wydzielanie się tlenków azotu, takich jak N_2O (masa 44) i NO (masa 30). Jak wspomniano wcześniej, traktowanie w helu nie powodowało wydzielania się tychże tlenków (rys. 31). Jednocześnie, nie stwierdzono wydzielania się NO_2 (masa 46). Obecność tlenków azotu w czasie kalcytacji w atmosferze tlenowej jest całkiem prawdopodobna, gdyż utlenianie amoniaku zachodzi na palladzie w stosunkowo niskiej temperaturze, poniżej 300°C, dając N_2 i N_2O ⁷⁰.

Pojawienie się dość nieoczekiwanego pików desorpcyjnego NO powyżej 400°C wymaga komentarza. Hoost i współprac.⁷¹ badali adsorpcją NO na $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ za pomocą spektroskopii FTIR i stwierdzili istnienie mostkowej formy NO w temp. 300°C. Dlatego można przyjąć, że w trakcie prekalcytacji prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w atmosferze utleniającej w temp. $\geq 300^\circ\text{C}$ następuje utlenianie NH_3 do NO, którego usuwanie z powierzchni katalizatora jest obserwowane w postaci ewolucji masy 30 (NO) powyżej 400°C (rys. 30).

W tabeli 21 przedstawiono bilans związków azotu, po prekalcytacji prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w O_2/He i helu. Widać wyraźnie, że podczas prekalcytacji w O_2/He ligandy amoniakalne zostają utlenione do azotu i wodoru. W trakcie pretraktowania w helu, tylko niewielka część amoniaku ulega utlenieniu. Ewolucję tlenków azotu stwierdzono również podczas prekalcytacji prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$ w atmosferze tlenowej (p. 5.2).

Dyspersja palladu w układzie $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, przedstawiona w tabeli 23, w zależności od warunków prekalcytacji prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nie ulega większym zmianom, podobnie jak w przypadku prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$. Nawet jeżeli prekursor nie uległ rozkładowi podczas prekalcytacji, to redukcja do 500°C działa dopełniająco. Należy również wspomnieć, że pomiary chemisorpcyjne prowadzono po redukcji i płukaniu helem w 500°C przez 1 h, a takie warunki wpływają niekorzystnie na wielkość dyspersji palladu. Z pomiarów temperaturowo-programowanej redukcji

wynika, że PdO wytworzony podczas prekalcytacji do temperatury 400°C i wyżej, jest bardzo dobrze zdyspergowany.

Prekalcytacja prekursora $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w atmosferze utleniającej i inertej, powyżej 300°C, prowadzi do wytworzenia wysoko zdyspergowanej fazy tlenku palladowego. Następująca po tym redukcja może jedynie ograniczyć stopień rozdystrybucji palladu.

6.6. Charakteryzacja układu 1.45% Pd/Al₂O₃

Podobnie jak w przypadku układu Pd/SiO₂ preparowanego z Pd(acac)₂, wiele zagadnień związanych z aktywacją tego typu katalizatorów nie zostało wyjaśnionych. Na podstawie doniesień literaturowych nadal nie jest jasne jakie warunki prekalcytacji należy zastosować, aby uzyskać w miarę wysoką dyspersję, przy całkowitym rozkładzie prekursora. To skłoniło do podjęcia badań związanych z procesami prekalcytacji i redukcji układu Pd(acac)₂/Al₂O₃. W tym celu spreparowano katalizator 1.45% Pd/Al₂O₃ przez zaszczepianie acetyloacetonianu palladowego na γ -Al₂O₃.

W przypadku tego katalizatora badano również oddziaływanie Pd-Al₂O₃ wywołane wysokotemperaturową redukcją. Badania te były zainspirowane doniesieniami o tworzeniu stopów Pt-Al^{88,89,90} po redukcji układu Pt/Al₂O₃ w temperaturze 500÷700°C. Z kolei badania prowadzone w Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN nad układem Pd/Al₂O₃ z PdCl₂ dowodzą tworzenia się jonów Pd⁺, powodujących drastyczny wzrost selektywności do hydrogenolizy⁴.

Badania Kępińskiego i współprac. świadczą o tworzeniu się stopu Pd_xAl_{1-x} z 10% Pd/Al₂O₃ po redukcji wodorem w temp. 700 i 800°C przez 40 h⁹¹.

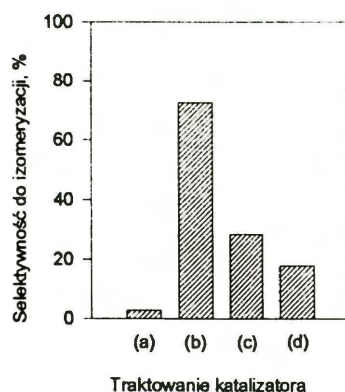
Według doniesień Bonda i współprac.⁹² silne oddziaływanie w przypadku układu metal/TiO₂ (ang. *SMSI*), mogą być poważnie ograniczone przez obecność jonów chlorkowych. Ponieważ, jak wspomniano wcześniej, w Zakładzie Katalizy na Metalach badano układ Pd/Al₂O₃ preparowany z PdCl₂, w którym po wysokotemperaturowej redukcji mógł znajdować się chlor⁴, przystąpiono do badań mających wyjaśnić wpływ jonów chlorkowych na tworzenie się silnych oddziaływań Pd-Al₂O₃. W tym celu spreparowano katalizator bezchlorkowy 1.45% Pd/Al₂O₃ z Pd(acac)₂. Badania prowadzono wykorzystując reakcję konwersji 2,2-dimetylopropanu z wodorem i dyfrakcją promieni X.

Dzięki zastosowaniu dwóch bezchlorkowych, cechujących się podobną dyspersją palladu katalizatorów, 0.39% Pd/Al₂O₃ i 1.45% Pd/Al₂O₃, podjęto również próbę charakteryzowania centrów aktywnych katalizatora Pd/Al₂O₃ w reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu, heksanu i metylocyklopentanu z wodorem.

6.6.1. Badanie oddziaływań Pd-Al

Przedstawione w tabeli 30 wyniki reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu z wodorem, pokazują duże zmiany własności katalitycznych w zależności od warunków traktowania katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃. Selektywność w kierunku izomeryzacji, rozpatrywana jako parametr określający silne oddziaływania palladu z nośnikiem^{2,3} jest raczej niska (< 20%) przypominając katalityczne zachowanie układu Pd/Al₂O₃ preparowanego z PdCl₂. Wpływ jonów chlorkowych na własności katalityczne katalizatorów (metal z grupy platynowców naniesiony na Al₂O₃) jest nadal sprawą otwartą. Bernard i Primet zaobserwowali wpływ tychże jonów na izomeryzację n-butanu na katalizatorze Pt/Al₂O₃⁹³.

Z drugiej strony, duże różnice między katalizatorami obserwowano po wysokotemperaturowej redukcji, tzn. w temp. 600°C i 17 h. Katalizator Pd/Al₂O₃ preparowany z chlorku wykazał wysoką, chociaż przejściową, aktywność w niskiej temperaturze reakcji (150÷200°C), dając głównie metan i izobutan⁴. Z kolei, katalizator 1.45% Pd/Al₂O₃ preparowany z Pd/(acac)₂ cechował się znacznym wzrostem selektywności do izomeryzacji, aż do 78.5% w 254°C, tabela 30. Ta zmiana selektywności pod wpływem wysokotemperaturowej redukcji bardzo przypomina katalityczne zachowanie się katalizatora Pd/SiO₂ redukowanego w 600°C, w przypadku którego stwierdzono obecność krzemku palladu^{2,3}. Pod wpływem utleniania i redukcji w 300°C selektywność częściowo powraca do stanu po niskotemperaturowej redukcji, a bardziej zdecydowanie po utlenianiu w 500°C i redukcji w 300°C (tabela 30). Na rys. 41 przedstawiono zmiany selektywności do izomeryzacji w zależności od warunków traktowania katalizatora.



Rys. 41. Selektywność do izomeryzacji w reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu w 270 °C na różnie pretraktowanych próbkach katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃: (a) po LTR, w 300°C, (b) po HTR, w 600°C, (c) po HTR, utlenianiu w 300°C i LTR, (d) po HTR, utlenianie w 500°C i LTR.

W tabeli 30 widać również duże zmiany pozornej energii aktywacji w reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu. Typowa wartość $E_a = 55 \div 65$ kcal/mol charakterystyczna dla katalizatorów palladowych ⁵⁶ spada do 22 kcal/mol po wysokotemperaturowej redukcji, aby powrócić do wartości wyjściowej po utlenieniu i niskotemperaturowej redukcji. Powyższy wzrost selektywności do izomeryzacji można tłumaczyć tworzeniem się stopu Pd-Al.

Zmiany katalitycznych własności spowodowane obecnością jonów chlorkowych przypominają wyniki dla układu Ru/TiO₂, w którym stwierdzono zmniejszenie silnych oddziaływań (ang. *SMSI*) pod wpływem obecności chloru ⁹². Zaproponowano, że jony chlorkowe mogą przemieszczać się między metalem a nośnikiem. Efekt silnych oddziaływań w przypadku katalizatorów na bazie TiO₂ jest rozumiany jako wpełzywanie cząstek TiO_x na powierzchnię cząstek metalu ⁹⁴. Wydaje się, że ta migracja jest ograniczana przez jony chlorkowe, prawdopodobnie przez ograniczanie ruchliwości wodoru ⁹². Zmniejszenie strumienia aktywnego wodoru powoduje ograniczenie redukcji TiO₂ do TiO_x, gdzie $x < 2$.

Ponieważ wysokotemperaturowa redukcja układu Pd/Al₂O₃ preparowanego z PdCl₂, nie powodowała wzrostu selektywności do izomeryzacji można wnioskować, że w tym przypadku nie powstaje układ Pd-Al ⁴. Podobnie jak dla katalizatorów na bazie TiO₂, migracja wodoru może być ograniczona przez obecne w układzie jony chlorkowe.

Z danych literaturowych wynika, że podczas wysokotemperaturowej redukcji katalizatora Pt/Al₂O₃ tworzy się stop Pt-Al ^{88,89,90}. Badania rentgenowskie, które mogłyby stwierdzić ewentualne powstawanie stopu Pd-Al z Pd/Al₂O₃, musiałyby być przeprowadzone na katalizatorze o znacznej zawartości palladu. Wynika to z nakładania się odpowiednich pików dyfrakcyjnych pochodzących od palladu i γ -Al₂O₃ (rys. 39).

Aby móc badać tworzenie się stopu Pd-Al za pomocą dyfrakcji promieni X, spreparowano katalizator 10% Pd/Al₂O₃ z PdCl₂.

Badania dyfrakcji promieni X katalizatora 10% Pd/Al₂O₃ potwierdziły tworzenie się stopu Pd-Al podczas łagodniejszych warunków redukcji niż w pracy Kępińskiego i współprac. (redukcja w temp. 700÷800°C przez 40 h) ⁹¹. Takie oddziaływanie palladu z γ -Al₂O₃ nastąpiło dopiero po usunięciu jonów chlorkowych z katalizatora. Redukcja katalizatora w temperaturze 600°C, preparowanego z PdCl₂, wciąż pozostawia znaczne ilości jonów chlorkowych ⁸⁷. Być może właśnie te jony, inhibują tworzenie się stopu Pd-Al. Sytuacja zmieniła się diametralnie, gdy katalizator poddano płukaniu wodą w celu wymycia jonów chlorkowych i redukcji w 600°C przez 33 h. W tym przypadku zaobserwowano znaczną inkorporację atomów Al do siatki krystalicznej Pd (rys. 38, widmo (d) i rys. 40), ujawniającą się przesunięciem pików palladu (220) (przy $2\theta = 68.2^\circ$) o ok. 0.5° w kierunku wyższych kątów. To przesunięcie jest dużo większe od odchylenia standardowego pomiarów środków ciężkości równego $\pm 0.03^\circ$ i wskazuje na

skurczenie się siatki palladu o prawie 0.03 Å. Według Ellnera, inkorporacja glinu redukuje parametr sieciowy palladu z 3.8907 Å do 3.868 dla Pd₃₂Al₁₈. Oczywiście, można spodziewać się, że w przypadku katalizatorów o wyższej dyspersji oddziaływania metalu z nośnikiem będą silniejsze i inkorporacja bardziej intensywna.

Niektórzy badacze sugerują, że silne oddziaływania metal-nośnik mają miejsce jedynie, gdy w układzie obecne są pewne zanieczyszczenia, np. siarka w γ -Al₂O₃⁹⁴. W niniejszej pracy użyto γ -Al₂O₃ o czystości 99.99% z żelazem jako głównym zanieczyszczeniem (30 ppm), tak więc należy wykluczyć obecność siarki. Badania katalizatorów preparowanych z dwóch różnych prekursorów dowodzą, że obecność jonów chlorkowych inhibuje tworzenie się stopu Pd-Al, a co za tym idzie wpływa w sposób znaczący na własności katalityczne układu Pd/Al₂O₃.

6.6.2. Badania strukturalne

Analiza widm UV-VIS-NIR (rys. 37) próbek prekursora Pd(acac)₂/Al₂O₃ pokazuje, że po prekalcytacji w O₂/He do temperatury 400°C zaczyna tworzyć się tlenek palladowy. Tlenek ten daje stopniowo rozrastające się pasmo przy 440÷450 nm przypisane małym klasterom PdO dla układu Pd(acac)₂/Al₂O₃³⁸. W przypadku Pd(acac)₂/SiO₂, utlenianie palladu rozpoczynało się wcześniej, tj. w temperaturze ok. 250°C (p. 6.4). Jednocześnie, badania TPD(O)-MS (rys. 24) dowiodły, że próbka poddana prekalcytacji w atmosferze tlenowej do temperatury 250°C nie powinna zawierać depozytów węglowych. W przypadku układu Pd(acac)₂/Al₂O₃ sprawa wygląda inaczej, tutaj nośnik (γ -Al₂O₃) oddziałuje z Pd(acac)₂ zdecydowanie silniej. Nie obserwuje się ewolucji takich mas jak 85 i 100 podczas TPD(O)-MS (rys. 35), mas charakterystycznych dla acetyloacetonu, co obserwowano dla układu Pd(acac)₂/SiO₂ (rys. 24). Zamiast tego, podczas rozkładu w atmosferze tlenowej daje się zauważyć ewolucję mniejszych mas, tj. 15 i 43, do temperatury 350°C, sugerując silniejsze, od SiO₂, oddziaływanie γ -Al₂O₃ z prekursorem. W tym przypadku prekursor acetyloacetonianowy łatwiej ulega rozkładowi niż desorpcji. Również w trakcie TPD(He)-MS, układ Pd(acac)₂/Al₂O₃ nie uwalnia acetyloacetonu (rys. 36) a ewolucja mas 15 (CH₃⁺), 28 (CO) i 44 (CO₂), nie kończy się nawet w temperaturze 500°C. Można więc przypuszczać, że po pretraktowaniu w helu do 500°C pozostałości węglowe nadal znajdują się na powierzchni katalizatora.

Wyniki pomiarów TPR (rys. 38) próbek prekursora Pd(acac)₂/Al₂O₃ są zgodne z badaniami TPD(O)-MS i UV-VIS-NIR dowodząc, że po prekalcytacji w O₂/He do 500°C mamy do czynienia z PdO, gdyż obserwuje się wyraźny pik redukcyjny w temperaturze ok. 50°C. Widmo próbki prekalcytnowanej do 350°C posiada również piki w wyższych temperaturach, sugerując obecność trudno redukowalnych cząstek (rys. 38,

widmo a). W tych warunkach również obecność pozostałości węglowych nie jest wykluczona. Po prekalcytacji do 400°C najbardziej wysokotemperaturowe piki zanikają, przypominając widmo po prekalcytacji do 500°C. Powtarzające się na rozpatrywanych widmach, ujemne piki w temp. ~90°C świadczą o rozkładzie β -PdH^{72,73}.

W widmie TPR próbki pretraktowanej w helu do 500°C (rys. 38, widmo d), obserwujemy jedynie rozkład β -PdH, objawiający się ujemnym pikiem w temperaturze ok. 90°C. Znaczne podniesienie się sygnału na końcu widma wynika z rozpoczynającej się redukcji depozytu węglowego.

Dyspersje palladu, określone za pomocą chemisorpcji wodoru, próbek katalizatora pretraktowanych w helu są zdecydowanie niższe od tych po prekalcytacji w tlenie (tabela 29). Pomiar wielkości cząstek metalu za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, w próbce poddanej prekalcytacji w helu do 500°C i redukcji do 500°C, dowiódł, że przygotowany katalizator posiada bardzo małe cząstki palladu, rzędu 1.5 nm ($H/Pd = 0.75$) (rys. 41). Wynika z tego, że wielkość cząstek palladu jest zdecydowanie niższa od uzyskanej za pomocą chemisorpcji wodoru (tabela 29). Na tej podstawie można przypuszczać, że w przypadku próbki prekalcytnowanej w helu do 500°C i redukowanej do 500°C, część atomów powierzchniowych palladu jest przysłonięta przez depozyt węglowy pochodzący z rozkładu acetyloacetanu.

Z porównania tabel 23 i 29 wynika, że układy 0.39% Pd/Al₂O₃ i 1.45% Pd/Al₂O₃ prekalcytnowane w O₂/He do 500°C i redukowane do 500°C, cechują się podobną dyspersją palladu. To podobieństwo było zachętą do przebadania tych próbek w konwersji 2,2-dimetylopropanu z wodorem. Posiadając próbki o różnej zawartości palladu, podobnej dyspersji, można było określić wpływ γ -Al₂O₃ na reakcję konwersji alkanów.

6.7. Badania katalityczne katalizatorów 0.39% Pd/Al₂O₃ i 1.45% Pd/Al₂O₃

Jeszcze do niedawna sądzono, że nośnik zasadniczo pełni rolę materiału dyspergującego aktywny metal. Jednak coraz częściej można spotkać się z jego wpływem na ostateczną aktywność układu katalitycznego. Dysponując katalizatorami palladowymi o różnej zawartości metalu i podobnej dyspersji postanowiono zbadać wpływ nośnika na własności katalityczne katalizatorów palladowych. Należy również dodać, że przeprowadzono również eksperyment wykazujący nieaktywność czystego γ -Al₂O₃ w reakcji konwersji n-heksanu.

W celu określenia aktywności katalitycznej γ -Al₂O₃ przeprowadzono badania reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu, 2,2-dimetylobutanu i metylocyklopentanu z wodorem.

Z porównania tabel 24 i 30 wynika, że po niskotemperaturowej redukcji (do 300°C), katalizatory 0.39% Pd/Al₂O₃ i 1.45% Pd/Al₂O₃ wykazują duże podobieństwo (podobne wartości TOF i selektywności), co sugeruje, że γ -Al₂O₃ nie bierze udziału w reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu. Dodatkowo, aktywność i selektywność są podobne do tych, które uzyskano dla układu Pd/SiO₂ z PdCl₂. Wynik ten jest przeciwny do tego jaki uzyskano dla układu Pd/Al₂O₃ z PdCl₂⁴, który cechował się wyższą aktywnością niż układ Pd/SiO₂. Stąd wniosek, że obecność chloru w takim układzie jak Pd/Al₂O₃ drastycznie zmienia jego własności katalityczne. Potwierdzają to również wyniki badań Bernarda i Primeta, którzy stwierdzili bardzo silny wzrost selektywności do izomeryzacji n-butanu pod wpływem dodania HCl do układu Pt/Al₂O₃⁹³.

Po wysokotemperaturowej redukcji, tzn. w temp. 600°C przez 17 h, zachowanie badanych katalizatorów znacznie się zmieniło. Katalizator o większej zawartości palladu wykazał wyższą selektywność w kierunku izomeryzacji ($S_{izo} \approx 70\%$) od katalizatora o mniejszej zawartości palladu ($S_{izo} \approx 30\%$), co można obserwować w tabelach 24 i 30. Obliczając TOF dla izomeryzacji w określonej temperaturze, np. 225°C i porównując jego wartość dla rozpatrywanych katalizatorów, widać niewielkie różnice. Można zatem stwierdzić, że izomeryzacja 2,2-dimetylopropanu w przeważającym stopniu przebiega na cząstkach palladu i być może na sąsiadujących z nimi powierzchniach nośnika. Z kolei cząstki γ -Al₂O₃ znajdujące się dalej od krystalitów palladu biorą udział w reakcji hydrokrakingu. Stąd też wniosek, że selektywność do izomeryzacji układu Pd/Al₂O₃ jest uzależniona od obecności centrów bogatych w pallad. Biorąc te obserwacje pod uwagę postanowiono określić naturę centrów aktywnych w reakcji konwersji alkanów.

Pod wpływem wysokotemperaturowej redukcji następuje intensywniejsze oddziaływanie palladu z nośnikiem, prowadzące do wzrostu selektywności do izomeryzacji. Tworzenie się stopu Pd-Al stwierdzono wcześniej dla katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃ poddanego redukcji w 600°C. Dlatego proponuje się, że centra Pd-Al ulokowane na granicy faz Pd-Al₂O₃ mogą być miejscami aktywnymi w reakcji izomeryzacji. Z kolei hydrokraking powinien przebiegać na γ -Al₂O₃, który pod wpływem wysokotemperaturowego traktowania uzyskuje własności kwasowe^{95,96}. Kwasowe własności Al₂O₃ nie mogą powodować izomeryzacji 2,2-dimetylopropanu. Skądinąd wiadomo, że izomeryzacja 2,2-dimetylopropanu do izopentanu może zachodzić jedynie w obecności bardzo silnych superkwasów (SbF₅/HSO₃F/SO₂ClF)⁹⁷. Na słabszych superkwasach (SbF₅/HSO₃F) reakcja nie przebiega albo prowadzi do powstania metanu i jonów tert-butyłowych, a zatem do krakingu. Również zmiany pozornej energii aktywacji z ok. 55 (po redukcji w 300°C) do ok. 22 kcal/mol (po redukcji w 600°C), sugerują zmianę mechanizmu z metalicznego na kwasowy. W interpretacji aktywności katalitycznej γ -Al₂O₃ również należy brać pod uwagę migrację

wodoru na powierzchnię nośnika. W bezpośrednim sąsiedztwie palladu mamy do czynienia z wyższą koncentracją aktywnego wodoru niż w miejscach bardziej oddalonych. Taki gradient stężenia aktywnego wodoru może być istotny dla reakcji izomeryzacji (przebiegającej poprzez przeniesienie wiązania), która wymaga wyższego ciśnienia wodoru niż reakcja krakingu^{19,81}. Tam, gdzie jest niższe stężenie aktywnego wodoru i istnieją centra kwasowe, zachodzi reakcja krakingu.

W tabelach 24 i 30 widać, że wraz z podniesieniem temperatury reakcji następuje również niewielki wzrost selektywności do izomeryzacji. Z drugiej strony, dla punktów eksperymentalnych podczas obniżania temperatury reakcji selektywność do izomeryzacji jest wyższa niż w trakcie podnoszenia temperatury, jednocześnie malejąca w czasie. Taka „histereza” skłania do stwierdzenia, że następują zmiany stężenia aktywnych związków przejściowych. Te zmiany mogą dotyczyć aktywnego wodoru migrującego z palladu na γ -Al₂O₃. Należy również dodać, że rola migrującego wodoru w katalizie jest znana. Lin i Vannice, badając uwodornienie benzenu⁹⁸ i toluenu⁹⁹ na katalizatorze Pd/Al₂O₃ spostrzegli, że migracja wodoru na bardziej kwasowych nośnikach jak SiO₂-Al₂O₃ jest odpowiedzialna za wyższe wartości TOF w reakcji wodoru z benzenem. Biorąc pod uwagę powyższe obserwacje można stwierdzić, że część reakcji może przebiegać na nośniku, a nie wyłącznie na metalu.

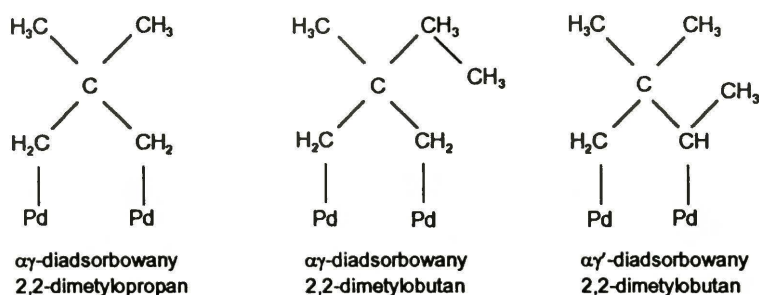
Udział aktywowanego γ -Al₂O₃ testowano w reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu z wodorem na mechanicznej mieszaninie katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃ z γ -Al₂O₃. Ilości składników mieszaniny dobrano tak, aby uzyskać zawartość palladu równą 0.39% (tj. zawartość palladu taką samą jak w przypadku katalizatora Pd/Al₂O₃ preparowanego z [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂). To pozwoliło na porównanie aktywności katalitycznej układów zawierających taką samą ilość palladu, lecz inaczej ułożonego w stosunku do nośnika. Wyniki reakcji konwersji przedstawiono w tabeli 34. Widać że, po niskotemperaturowej redukcji wartości TOF i selektywności są podobne do tych dla konwersji na katalizatorze 0.39% Pd/Al₂O₃ (tabela 24) i 1.45% Pd/Al₂O₃ (tabela 30). Zatem, rezultat ten wyklucza katalityczną aktywność γ -Al₂O₃ poddanego uprzednio niskotemperaturowej redukcji. Z drugiej strony, wysokotemperaturowa redukcja (H₂, temp. 600°C przez 17 h) powoduje jedynie niewielki wzrost wartości TOF i selektywności do hydrokrakingu. W przypadku konwersji na katalizatorze 0.39% Pd/Al₂O₃ obserwuje się wzrost selektywności do izomeryzacji z kilku do ok. trzydziestu procent. Można więc przypuszczać, że w przypadku mechanicznej mieszaniny (1.45% Pd/ γ -Al₂O₃ + γ -Al₂O₃) ruchliwość wodoru jest ograniczona względami przestrzennymi. Dlatego nie obserwuje się wzrostu selektywności do izomeryzacji - wymagającej stosunkowo wysokiego ciśnienia wodoru.

Reakcje konwersji węglowodorów o bardziej złożonej strukturze niż 2,2-dimetylopropan, z powodu istnienia wielu możliwych kierunków reakcji, wydają się

być bardziej czułe na zmiany strukturalne katalizatorów palladowych. Z tego też powodu przeprowadzono badania konwersji 2,2-dimetylobutanu, n-heksanu i metylocyklopentanu z wodorem. Poniżej zostaną rozpatrzone poszczególne reakcje konwersji.

W czasie reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu nie obserwowano, podobnie jak dla 2,2-dimetylopropanu, dezaktywacji katalizatora, co przemawia za słusnością użycia tego węglowodoru do badań związanych ze zmianą wielkości cząstek metalu, oddziaływań metalu z nośnikiem, czy też udziału samego nośnika w reakcji.

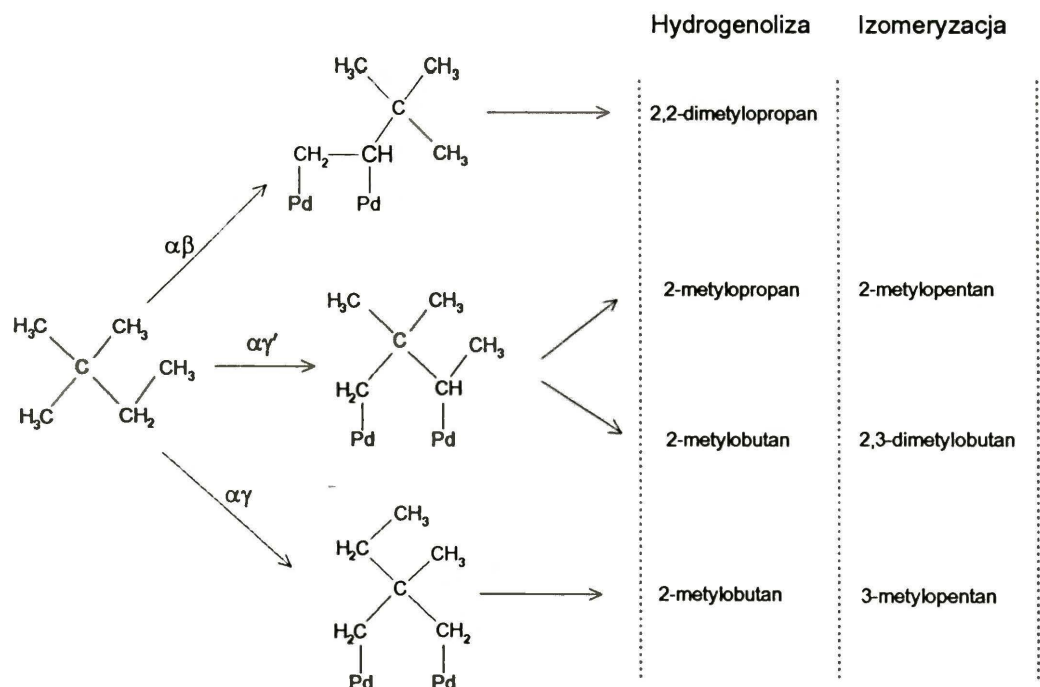
Po niskotemperaturowej redukcji oba katalizatory, tzn. 0.39% Pd/Al₂O₃ i 1.45% Pd/Al₂O₃, wykazały podobne własności katalityczne (tabela 25 i 31). Widać zbliżone wartości TOF i selektywności do hydrogenolizy oraz izomeryzacji. W wyższych temperaturach reakcji przeważa hydrogenoliza. Ponieważ aktywność katalityczną wyrażono za pomocą TOF (liczba cząsteczek 2,2-dimetylobutanu przereagowanych na atom powierzchniowy palladu na sekundę) jest oczywiste, że γ -Al₂O₃ obecny w różnych ilościach w obu katalizatorach w przeliczeniu na gram palladu, po niskotemperaturowej redukcji nie bierze udziału w reakcji konwersji. Sytuacja drastycznie ulega zmianie po wysokotemperaturowej redukcji (w temp. 600°C przez 17 h). Tabele 25 i 31 pokazują, że wysokotemperaturowa redukcja powoduje bardzo duży wzrost selektywności do izomeryzacji dla obu katalizatorów ($S_{izo} > 90\%$), której głównym produktem jest 2,3-dimetylobutan. Należy w tym miejscu przypomnieć, że redukcja w wysokiej temperaturze wywołała podobny wzrost selektywności do izomeryzacji S_{izo} do ok. 70% w przypadku konwersji 2,2-dimetylopropanu na katalizatorze 1.45% Pd/Al₂O₃ i tylko przeciętny wzrost (do ok. 30%) dla katalizatora 0.39% Pd/Al₂O₃. Jak wspomniano wcześniej, pod wpływem wysokotemperaturowej redukcji następuje aktywacja γ -Al₂O₃ w kierunku krakingu 2,2-dimetylopropanu. W przypadku 2,2-dimetylobutanu, wraz z podniesieniem temperatury redukcji obserwuje się wzrost własności izomeryzacyjnych układu Pd/Al₂O₃. Aktywność izomeryzacyjna katalizatora 0.39% Pd/Al₂O₃ przewyższa aktywność katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃ (rys. 43). To znaczy, że aktywowany γ -Al₂O₃, nieaktywny w izomeryzacji 2,2-dimetylopropanu, posiada własności izomeryzacyjne w konwersji 2,2-dimetylobutanu. Te różnice można tłumaczyć możliwością tworzenia kompleksu przejściowego typu α' (rys. 45)^{100,101} dla cząsteczki 2,2-dimetylobutanu. W przypadku cząsteczki 2,2-dimetylopropanu istnieje jedynie możliwość tworzenia kompleksu przejściowego typu $\alpha\gamma$.



Rys. 45. Kompleksy przejściowe dla 2,2-dimetylopropanu i 2,2-dimetylobutanu

Brak drugorzędowego węgla w cząsteczce 2,2-dimetylopropanu uniemożliwia jej izomeryzację na powierzchni nośnika. Zamiast tego możliwy jest kraking, prawdopodobnie dzięki insercji centrów kwasowych Lewisa między fragmenty metylowe i tert-butyłowe w 2,2-dimetylopropanie ¹⁰². Centra kwasowe Lewisa z trygonalnie koordynowanymi atomami glinu, są miejscami na których zachodzić może: uwodornienie, odwodornienie i izomeryzacja (w pewnych warunkach również hydrogenoliza) alkanów ¹⁰³.

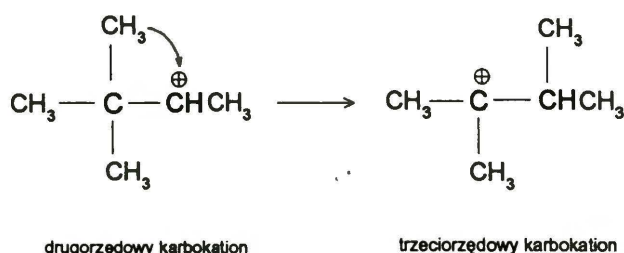
W zależności od rodzaju oddziaływań 2,2-dimetylobutanu z palladem, mogą tworzyć się różne produkty reakcji konwersji.



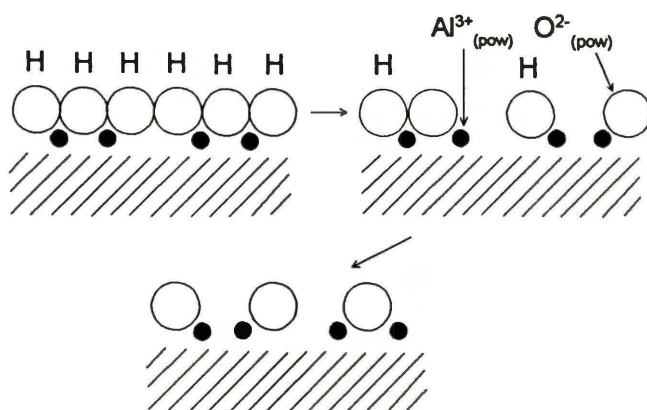
Rys. 46. Produkty konwersji 2,2-dimetylobutanu w zależności od rodzaju kompleksów przejściowych

Na podstawie których można wnioskować o kompleksach przejściowych, a te z kolei pozwalają określać centra aktywne katalizatora.

Z tabel 25 i 31 wynika, że selektywność do izomeryzacji w kierunku 2,3-dimetylobutanu przesłania selektywności do innych produktów izomeryzacji. Można to przypisać aktywności metalu i nośnika, podobnie jak w przypadku Pt na zeolicie ¹⁰⁴. Tworzenie się 2,3-dimetylobutanu jest faworyzowane, gdyż przebiega przez trzeciorzędowy jon karbeniowy (trwalszy od niżej rzędowych karbokationów), tworząc uprzednio kompleks powierzchniowy $\alpha\gamma'$. Reakcję przeniesienia grupy metylowej w przypadku izomeryzacji 2,2-dimetylobutanu można przedstawić następująco:



Ponieważ układ przejściowy zawiera karbokation, musiał on być wytworzony w wyniku działania centrum kwasowego. Centrum takie może znajdować się na powierzchni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Może ono zostać wytworzone w wyniku dehydroksylacji ¹⁰⁵, prowadzącej do niewysycenia koordynacyjnego jonów glinowych (kwasowe centrum Lewisa). Dehydroksylację $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ przedstawiono schematycznie na poniższym rysunku.



Duży spadek pozornej energii aktywacji z ok. 50 kcal/mol (po niskotemperaturowej redukcji) do 20 kcal/mol (po wysokotemperaturowej redukcji) sugeruje zmianę mechanizmu reakcji na kwasowy.

Wzrost TOF po wysokotemperaturowej redukcji jest z grubsza proporcjonalny do stosunku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$, sugerując tym samym uczestniczenie nośnika w reakcji.

Przyjęcie możliwości przebiegu izomeryzacji zarówno na centrach Lewisa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i mieszanych zespołach atomów Pd-Al, zasugerowało podjęcie starań, aby określić udziały obu tych centrów aktywnych.

Udziały tych centrów można, przynajmniej szacunkowo, określić porównując aktywność do izomeryzacji dwóch katalizatorów o różnej zawartości palladu i podobnej dyspersji, poddanych redukcji w 600°C i następnie „regeneracji” czyli utlenieniu i niskotemperaturowej redukcji (rys. 43).

Aktywność katalityczną określono za pomocą TOF, który liczono na atom powierzchniowy metalu. Dlatego, jeśli dyspersje palladu są podobne dla dwóch katalizatorów, zmiany wartości TOF będą związane z modyfikacją związaną z dodatkowym działaniem innych centrów, tu aktywowanego $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Zgrubna korelacja $\text{TOF}_{0.39}/\text{TOF}_{1.45} \approx 1.45/0.39 \approx 4$, świadczy o tym, że w przypadku katalizatora o niższej zawartości metalu, udział nośnika jest większy w przeliczeniu na jeden atom powierzchniowy palladu. W ten sposób różnica w aktywności do izomeryzacji obu katalizatorów powinna odzwierciedlać udział aktywowanego $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Zjawisko to obserwowano i przedstawiono na rys. 43. Po wysokotemperaturowej redukcji, katalizator 0.39% Pd/ Al_2O_3 cechuje się dwukrotnie wyższą aktywnością izomeryzacyjną niż katalizator 1.45% Pd/ Al_2O_3 . Ponieważ własności izomeryzacyjne układu Pd/ Al_2O_3 mogą wynikać z obecności stopu Pd-Al, poddawano go „regeneracji” (utlenianie w temp. 500°C i niskotemperaturowa redukcja), odtwarzając układ Pd/ Al_2O_3 . Tym sposobem, stosując utlenianie pozbywano się konkurencyjnych centrów aktywnych katalizatora (Pd-Al), pozostawiając kwaśne centra, których stężenie pod wpływem utleniania w powyższych warunkach może nie ulegać znacznemu zmniejszeniu. Z doniesień literaturowych wynika, że kalcynacja $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w powietrzu, w temp. powyżej 500°C powoduje wzrost jego kwasowości⁹⁶. Na rys. 43 widać, że w wyniku „regeneracji” aktywność do izomeryzacji katalizatora 0.39% Pd/ Al_2O_3 nie spadła tak bardzo jak w przypadku układu 1.45% Pd/ Al_2O_3 . Z tego wniosek, że „regeneracja” katalizatora powoduje znaczną dezaktywację układu zawierającego więcej metalu (większy udział Pd-Al). W przypadku układu 0.39% Pd/ Al_2O_3 obserwuje stosunkowo nieznaczny spadek aktywności. Prawdopodobnie, spadek ten jest związany z dezaktywacją części aktywnego $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, znajdującej się w najbliższym sąsiedztwie cząstek palladu. W tabeli 25 widać, że po „regeneracji” moc centrów kwasowych nośnika w układzie 0.39% Pd/ Al_2O_3 jest nawet podwyższona. Podwyższona kwasowość objawia się tym, że zasadniczym produktem izomeryzacji jest 2,3-dimetylobutan, który tworzy się poprzez karbokation trzeciorzędowy. W przypadku katalizatora 1.45% Pd/ Al_2O_3 nie obserwuje się takiej zmiany, co sugeruje w tym przypadku mniejszy udział centrów kwasowych.

Do badania zjawisk strukturalnych katalizatorów Pd/Al₂O₃ zastosowano również reakcję konwersji n-heksanu. Podobnie jak poprzednia, posiada ona cechy pozwalające na zastosowanie jej do śledzenia zmian strukturalnych katalizatorów palladowych.

W trakcie reakcji, po niskotemperaturowej redukcji, obserwowano umiarkowaną dezaktywację katalizatora. Natomiast po wysokotemperaturowej redukcji dezaktywacja była do pominięcia (rys. 42b).

Po niskotemperaturowej redukcji, w przypadku obu katalizatorów obserwuje się przewagę hydrogenolizy (tabele 26 i 32). W wyniku wysokotemperaturowej redukcji obserwuje się duży wzrost wartości TOF i bardzo duży wzrost selektywności do izomeryzacji, z 10÷15% do > 90% (tabele 26 i 32). Po takiej obróbce znacznie spada wartość pozornej energii aktywacji, co świadczy o zmianie mechanizmu reakcji. Wielkość ta częściowo powraca do wartości wyjściowej po „regeneracji” (utlenianie + niskotemperaturowa redukcja). Podobnie jak w przypadku poprzedniej reakcji, po wysokotemperaturowej redukcji, układ Pd/Al₂O₃ uzyskuje wysoką aktywność do izomeryzacji. Tę aktywność katalizator traci w wyniku utleniania i niskotemperaturowej redukcji, a to można tłumaczyć rozbiciem układu Pd-Al w wyniku „regeneracji”. Efekt ten jest szczególnie widoczny na rys. 44, na którym przedstawiono aktywność do izomeryzacji w funkcji pretraktowania katalizatora. Po „regeneracji” własności izomeryzacyjne obu katalizatorów ulegają zdecydowanemu osłabieniu, szczególnie katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃. Na podstawie powyższych obserwacji można zatem twierdzić, że reakcja izomeryzacji n-heksanu biegnie głównie na centrach mieszanych Pd-Al. Wniosek taki jest zgodny z wynikami den Ottera i Dautzenberga⁸⁸, którzy tłumaczyli wzrost selektywności izomeryzacji n-heksanu tworzeniem się stopu Pt-Al w wyniku wysokotemperaturowej redukcji (w temp. 500°C) układu Pt/Al₂O₃. Porównując tabele 26 i 32 widać, że w przypadku katalizatora 0.39% Pd/Al₂O₃ selektywność do izomeryzacji nie powraca do stanu wyjściowego, sugerując silniejszy wpływ aktywowanego γ -Al₂O₃.

Stosunek 2-metylopentan/3-metylopentan (2MP/3MP) w produktach reakcji, który odzwierciedla zależność udziałów mechanizmu typu przeniesienia wiązania (ang. *bond-shift*) i mechanizmu cyklicznego C₅ (p. 6.4.2), ulega dużemu obniżeniu po wysokotemperaturowej redukcji. Stosunkowo wysoka jego wartość po niskotemperaturowej redukcji (ok. 4, w tabelach 26 i 32) oznacza przewagę mechanizmu typu *bond-shift*. Takiego wniosku nie potwierdzają wyniki uzyskane przez innych autorów^{82,83,83}, sugerujących działanie mechanizmu cyklicznego w przypadku układu Pd/Al₂O₃. Jednocześnie należy zaznaczyć, że w niniejszej pracy reakcję prowadzono w stosunkowo niskiej temperaturze (280°C i niżej), gdzie mechanizm cykliczny jeszcze nie mógł przeważać. W przypadku mechanizmu cyklicznego wymagana jest bowiem wyższa energia aktywacji^{106,107}. W wyniku

wysokotemperaturowej redukcji stosunek 2MP/3MP spada do wartości ok. 1.4 (tabele 26 i 32). Interesującym jest fakt, że po utlenianiu w temp. 500°C i niskotemperaturowej redukcji, stosunek 2MP/3MP ulega jeszcze obniżeniu poniżej 1 (tabela 26). Ta nadzwyczaj niska wartość oznacza, że po utlenianiu centra kwasowe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ przesłaniają udział centrów metalu prowadząc do wzrostu ilości tworzonego 3-metylopentanu poprzez bardziej wewnętrzne atakowanie łańcucha n-heksanu. W przypadku katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃, gdzie własności katalityczne, takie jak aktywność, selektywność do izomeryzacji i hydrogenolizy, są odtwarzane po utlenianiu i redukcji niskotemperaturowej, interpretacja stosunku 2MP/3MP (1.37 w temp. reakcji 280°C) jest utrudniona. Dla tej próbki stosunek 2MP/3MP zmniejsza się w czasie prowadzenia reakcji, od wartości 2 do wspomnianej wartości 1.37 po 150 minutach. To może oznaczać, że centra aktywne palladu są dezaktywowane w czasie, powodując przewagę udziału centrów pochodzących od aktywnego $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Kolejną reakcją testującą, jaką zastosowano do badania centrów aktywnych katalizatorów palladowych na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ była reakcja konwersji metylocyklopentanu z wodorem. Pomimo tego, że reakcję konwersji metylocyklopentanu prowadzono w niższej temperaturze niż reakcję 2,2-dimetylobutanu i n-heksanu, zanotowano zdecydowaną dezaktywację w czasie (rys. 42c). Ta obserwacja, wraz z tym, że aktywność po wysokotemperaturowej redukcji spada, sugeruje mniejsze korzyści z zastosowania tej reakcji do badania układu Pd/Al₂O₃ (tabele 27 i 33).

Spadek aktywności po wysokotemperaturowej redukcji i powrót do wartości wyjściowej po utlenianiu, dla obu tych katalizatorów, oznacza, że aktywowany $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pełni zdecydowanie mniejszą rolę niż w przypadku dwóch poprzednich reakcji.

Podobne aktywności i wysokie selektywności do produktów otwarcia pierścienia ($S_{\text{ROP}} \approx 90\%$) po niskotemperaturowej redukcji, dla obu katalizatorów, zgadzają się z wynikami publikowanymi przez grupę ze Strasbourga^{82,83,84}, świadczącymi o katalitycznej aktywności palladu w tej reakcji.

Po różnych traktowaniach, selektywność do produktów otwarcia pierścienia w najwyższej temperaturze reakcji (260°C) ulega znacznym zmianom, co prawdopodobnie jest związane ze zmianami strukturalnymi Pd/Al₂O₃. Porównując wartości stosunku 2MP/3MP/nH (2-metylopentan/3-metylopentan/n-heksan) z tabel 27 i 33, widać że odtwarzalność tego stosunku po „regeneracji” jest wyższa w przypadku katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃. Relatywnie duże ilości n-heksanu po wysokotemperaturowej redukcji dla obu katalizatorów i po „regeneracji” dla 0.39% Pd/Al₂O₃, pełnią rolę wskaźnika kwasowości tych katalizatorów¹⁰⁸. Przymuszczenie, również układ Pd-Al bierze udział w reakcji konwersji, powodując otwieranie pierścienia metylocyklopentanu do n-heksanu. Po utlenianiu i niskotemperaturowej

redukcji wpływ ten maleje, objawiając się prawie całkowitym (dla 1.45%) lub tylko częściowym (0.39%) przywróceniem wyjściowych własności. Stąd wniosek, że po rozbiciu układu Pd-Al (w wyniku utlenienia) istnieje dodatkowy czynnik powodujący otwieranie pierścienia metylocyklopentanu. Czynnikiem tym mogą być centra kwasowe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

W przypadku obu katalizatorów, selektywność w kierunku produktów krakingu jest niska, a jej zmiany raczej trudno interpretowalne. Lepsze podstawy dla porównania daje selektywność do produktów zwiększenia pierścienia (benzen i cykloheksan). Selektywności do aromatyzacji rozpatrywano za pomocą ich stosunku po niskotemperaturowej redukcji, wysokotemperaturowej redukcji i „regeneracji”. W przypadku katalizatora 1.45 % Pd/Al₂O₃ stosunek ten wygląda następująco: 0.7/25.3/3.0 (niskotemp. red./wysokotemp. red./„regeneracja”). Zatem, w przypadku tego katalizatora wyjściowe własności ulegają prawie całkowitemu przywróceniu. Inaczej się dzieje w przypadku katalizatora 0.39% Pd/Al₂O₃, stosunek ten (0.7/32.5/14.3) świadczy o bardzo niepełnym odtworzeniu własności wyjściowych (tzn. po niskotemperaturowej redukcji). Stąd kolejny wniosek, że kwasowość $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ poddanego wysokotemperaturowej redukcji prowadzi do wzrostu selektywności do produktów zwiększenia pierścienia. Powyższa obserwacja znalazła potwierdzenie w materiale opublikowanym przez Dossiego i współprac. ¹⁰⁹, którzy pokazali, że w reakcji konwersji metylocyklopentanu, w temperaturze 300°C, zeolit Pd/NaY (o niskiej kwasowości) powodował głównie otwieranie pierścienia, podczas gdy dwufunkcyjny Pd/NaHY (o zwiększonej kwasowości) powodował tworzenie produktów zwiększenia łańcucha.

Pozorna energia aktywacji reakcji konwersji metylocyklopentanu zmienia się w sposób podobny jak dla dwóch poprzednich reakcji. Z wartości ok. 40 kcal/mol, typowej dla reakcji katalizowanej przez pallad, po wysokotemperaturowej redukcji następuje obniżenie do ok. 20 kcal/mol. Regeneracja, z kolei, powoduje przywrócenie jej wyjściowej wartości. Podobnie jak w przypadku poprzednich reakcji, zmiany te sugerują zmianę mechanizmu reakcji na kwasowy.

Obserwacje opisane powyżej świadczą o występowaniu dwufunkcyjnego mechanizmu, mimo prowadzenia reakcji w stosunkowo niskich temperaturach. Użycie dwóch katalizatorów o różnej zawartości palladu pozwoliło określić udział $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w reakcji konwersji.

Można przypuszczać, że centra kwasowe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, poddanego uprzednio wysokotemperaturowej redukcji są zdolne do aktywacji cząsteczek alkanów, a wodór który „spłynął” z palladu jest konieczny do hydrogenacyjnej desorpcji. Podobny mechanizm zasugerowali Lin i Vannice dla uwodornienia związków aromatycznych na Pt/Al₂O₃ ^{98,99}.

Badania reakcji konwersji alkanów z wodorem świadczą o bardzo dużym wpływie rodzaju węglowodoru na informacje uzyskiwane tą metodą. Zastosowanie reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu i metylocyklopentanu (mimo znacznego zatrucia) pozwoliło na określenie aktywności stopu Pd-Al w izomeryzacji tego węglowodoru. Wysokotemperaturowa redukcja powodowała tworzenie układu Pd-Al odpowiedzialnego za własności izomeryzacyjne katalizatorów Pd/Al₂O₃. Z kolei konwersja 2,2-dimetylobutanu wykazała swoją przydatność w określaniu roli centrów kwasowych γ -Al₂O₃ w izomeryzacji tego alkanu. Wysokotemperaturowa redukcja powodowała wzrost selektywności do izomeryzacji wywołany tworzeniem się centrów kwasowych γ -Al₂O₃.

Tak więc, stosując odpowiednio dobrane reakcje próbkujące jesteśmy w stanie badać wiele złożonych zjawisk związanych ze strukturą katalizatorów heterogenicznych.

6.8. Porównanie własności katalitycznych katalizatorów palladowych

Porównując aktywność katalityczną katalizatorów Pd/SiO₂, preparowanych z różnych prekursorów, w reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu można zauważyć duże podobieństwo. W przypadku katalizatorów 1.1% Pd/SiO₂ i 1.6% Pd/SiO₂, wysokotemperaturowa redukcja powodowała wzrost selektywności do izomeryzacji i spadek aktywności katalitycznej (TOF). Podobny efekt obserwowano w reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu na katalizatorze preparowanym z chlorku palladowego. Wzrost własności izomeryzacyjnych można tłumaczyć tworzeniem się krzemku palladu, którego aktywność w tego typu reakcji jest znana^{2,3,75}. Po „regeneracji” własności izomeryzacyjne obu katalizatorów ulegają osłabieniu, co można tłumaczyć rozkładem krzemku palladu. Wartości, jak i zmiany pozornej energii aktywacji są bardzo zbliżone dla obu katalizatorów, co sugeruje podobieństwo centrów aktywnych. W przypadku konwersji n-heksanu, katalizatory Pd/SiO₂ również wykazują duże podobieństwo. Po niskotemperaturowej redukcji, przeważającym produktem reakcji jest metylocyklopentan świadczący o mechanizmie poprzez pierścień pięcioczłonowy. W przypadku konwersji metylocyklopentanu z wodorem oba katalizatory zachowują się bardzo podobnie. W wyniku wysokotemperaturowej redukcji tworzy się krzemek palladu, odpowiedzialny za wzrost selektywności do aromatyzacji z kilku do ok. 60%. Po „regeneracji” zostają odtworzone wyjściowe własności, prowadzące do produktów otwarcia pierścienia, a wywołane aktywnością palladu.

Katalizatory Pd/Al₂O₃ badano w reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu z wodorem. Katalizator preparowany z chlorku palladowego wykazał zdecydowane własności izomeryzacyjne już po niskotemperaturowej redukcji. Takie zjawisko jest

zapewne związane z tworzeniem układu AlCl_3 (kwas Lewisa), znanego z bardzo dobrych właściwości izomeryzacyjnych⁹⁷. Katalizatory bezchlorkowe (preparowane z $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ i $\text{Pd}(\text{acac})_2$) właściwości izomeryzacyjne uzyskiwały dopiero po wysokotemperaturowej redukcji, w wyniku wytworzenia centrów kwasowych $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (nie do pominięcia był również wpływ stopu Pd-Al). Regeneracja w przypadku katalizatorów chlorkowych jak i bezchlorkowych, nie prowadziła do zmniejszenia właściwości izomeryzacyjnych. Zatem w przypadku katalizatorów bezchlorkowych należy brać pod uwagę aktywność centrów kwasowych $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, które nie ulegają dezaktywacji pod wpływem utleniania⁹⁶. W przypadku katalizatora chlorkowego aktywność izomeryzacyjna jest spowodowana obecnością AlCl_3 , powstałego podczas preparatyki tego katalizatora⁹³. Kolejną reakcją jaką zastosowano do badania aktywności katalitycznej katalizatorów Pd/ Al_2O_3 była konwersja n-heksanu z wodorem. Podobnie jak w przypadku poprzedniej reakcji, katalizator chlorkowy cechował się właściwościami izomeryzacyjnymi już po niskotemperaturowej redukcji. Katalizatory bezchlorkowe takie właściwości uzyskują dopiero po wysokotemperaturowym traktowaniu. Za taki stan rzeczy odpowiedzialne są centra kwasowe Lewisa i w pewnym stopniu układ Pd-Al (mogący się tworzyć w katalizatorach bezchlorkowych). W przypadku katalizatora chlorkowego wytworzone podczas preparatyki, a w przypadku katalizatora bezchlorkowego wytworzone w wyniku wysokotemperaturowej redukcji. W wyniku „regeneracji” następuje rozbitcie układów AlCl_3 i Pd-Al, co obserwuje się w postaci wzrostu aktywności w kierunku hydrogenolizy kosztem izomeryzacji. Jedynie w przypadku katalizatora 0.39% Pd/ Al_2O_3 , gdzie stwierdzono aktywność centrów kwasowych $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, właściwości izomeryzacyjne nie ulegają tak znacznemu obniżeniu.

Jeszcze ciekawsze zmiany obserwuje się w przypadku konwersji metylocyklopentanu z wodorem. W przypadku katalizatora chlorkowego, już niskotemperaturowa powoduje aktywność do aromatyzacji. Wysokotemperaturowa redukcja nie zmienia tych właściwości. Po regeneracji ma miejsce jedynie niewielkie obniżenie selektywności do aromatyzacji, na korzyść produktów otwarcia pierścienia. Inaczej wygląda rozkład produktów reakcji w przypadku katalizatorów bezchlorkowych (0.39% i 1.45% Pd/ Al_2O_3). Po niskotemperaturowej redukcji dominują produkty otwarcia pierścienia, podobnie jak w przypadku katalizatorów Pd/ SiO_2 . Wzrost selektywności do aromatyzacji ma miejsce dopiero po wysokotemperaturowej redukcji, i jest wywołany obecnością centrów kwasowych Lewisa oraz obecnością stopu Pd-Al (co stwierdzono podczas badań tych katalizatorów). Katalizator 0.39% Pd/ Al_2O_3 poddany regeneracji, w mniejszym stopniu niż w przypadku pozostałych katalizatorów, odtwarza swoje wyjściowe właściwości (tzn. po niskotemperaturowej redukcji). Jest to zapewne związane z przewagą centrów kwasowych $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, nie ulegających

dezaktywacji w wyniku utleniania. Katalizatory 1.45% i 1.6% Pd/Al₂O₃ odtwarzają swoje własności wyjściowe. Jest to spowodowane nietrwałością układu Pd-Al w warunkach „regeneracji” (utlenianie i redukcja).

Powyższe badania dowodzą, że wysokotemperaturowa redukcja katalizatorów palladowych na krzemionce i γ -Al₂O₃ wywołuje w tych układach przemiany prowadzące do drastycznych zmian własności katalitycznych. W przypadku katalizatorów preparowanych z chlorku palladowego jest istotne, czy mamy do czynienia z układem na krzemionce, czy też z γ -Al₂O₃. Bowiem w przypadku tego ostatniego, podczas preparatyki wytwarza się AlCl₃ (kwas Lewisa), którego własności izomeryzacyjne są znane. Utrzymują się one nawet po wysokotemperaturowej redukcji i następującej po niej „regeneracji”.

Z kolei katalizatory preparowane z prekursorów bezchlorkowych ([Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ i Pd(acac)₂) poddane wysokotemperaturowej redukcji wytwarzają układy Pd-Si i Pd-Al, odpowiedzialne za ich własności izomeryzacyjne. W przypadku katalizatorów na γ -Al₂O₃ należy brać również pod uwagę możliwość generacji centrów kwasowych Lewisa, których własności izomeryzacyjne są znane.

7. PODSUMOWANIE DYSKUSJI I KOŃCOWE WNIOSKI

Opis zależności między strukturą a reaktywnością układów zawierających pallad na krzemionce i γ - Al_2O_3 zawarty w niniejszej rozprawie doprowadził do wysunięcia następujących wniosków końcowych:

1. Wybór metody preparatyki katalizatorów jest istotnym elementem projektowania układów zawierających wysokodyspergowany pallad na nośniku. Jest to związane z rodzajem oddziaływań pallad-nośnik. W przypadku zastosowania p_1 oddziałujących chemicznie z nośnikiem należy spodziewać się wyższych α_{p_1} palladu. Nie bez znaczenia są również warunki prekalcynacji i redukcji prekursora palladowego. Śledząc przemiany chemiczne zachodzące w trakcie tych procesów można dobrać optymalne ich warunki prowadzenia i świadomie konstruować fazy aktywne katalizatora.
2. W przypadku katalizatora 0.6% Pd/SiO₂ preparowanego z PdCl₂ stwierdzono istotny wpływ atmosfery kalcynującej na dyspersję palladu. Prekursor pretraktowany w tlenie do temperatury 400÷500°C cechował się stosunkowo wysoką dyspersją. Zjawisko to wyjaśniono inkorporacją tlenu do sfery koordynacyjnej pallad stwierdzoną za pomocą dyfrakcji promieni X i spektroskopii UV-VIS z odbiorem rozproszonym. Badanie konwersji 2,2-dimetylopropanu z wodorem potwierdziło aktywność charakterystyczną dla układu Pd/SiO₂.
3. Wyniki badań katalizatora 1.1% Pd/SiO₂ preparowanego z kompleksu amoniakalnego dowodzą niezależności dyspersji palladu od rodzaju produktu rozkładu prekursora. W przypadku tego katalizatora, stwierdzono obecność tlenku azotu podczas kalcynacji w atmosferze utleniającej. Ich obecność nie wpływa na wielkość dyspersji palladu, ponieważ w trakcie procesu redukcji ulegają wyredukowaniu. Badania reakcji konwersji alkanów na tym katalizatorze świadczą o tworzeniu się krzemku palladu podczas wysokotemperaturowej redukcji.
4. W przypadku katalizatora 1.6% Pd/SiO₂ preparowanego z Pd(acac)₂ stwierdzono, że kalcynacja w atmosferze tlenowej w temperaturze do ok. 250°C, w przeciwieństwie do atmosfery helowej, powoduje pełne usunięcie organicznej części prekursora. Tym samym, eliminuje się tworzenie się pozostałości węglowych obciążających katalizator po kalcynacji w helu nawet do temp. 500°C (rys. 25).

5. Stosując dyfrakcję promieni X stwierdzono tworzenie się stopu Pd-Al podczas wysokotemperaturowej redukcji katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃. Taki układ katalityczny jest wysoko selektywny w kierunku izomeryzacji 2,2-dimetylopropanu.
6. W przypadku katalizatora 0.39% Pd/Al₂O₃, podobnie jak w przypadku katalizatora 1.1% Pd/SiO₂ stwierdzono obecność tlenków azotu po kalcynacji w atmosferze tlenowej. Również w tym przypadku nie zaobserwowano wpływu ich obecności na wielkość dyspersji metalu. Katalizator ten badano w reakcjach konwersji alkanów, z których wynika, że wysokotemperaturowa redukcja generuje centra kwasowe Lewisa w γ -Al₂O₃. Miejsca te, podobnie jak mieszane centra Pd-Al wydają się być odpowiedzialne za własności izomeryzacyjne katalizatora 0.39% Pd/Al₂O₃ w reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu.
7. Badania katalizatora 1.45% Pd/Al₂O₃ preparowanego z Pd(acac)₂ dostarczyły danych na temat warunków pretralkalnacji tego typu prekursora. Zarówno prekalcynacja w mieszaninie O₂/He, jak i samym helu prowadziła do rozrywania wiązań węglowych w acetyloacetonianie palladu. Podczas prekalcynacji w mieszaninie O₂/He całkowite usunięcie części węglowej prekursora następowało w temperaturze 370°C. Należy w tym miejscu przypomnieć, że w przypadku katalizatora na krzemionce, taki efekt uzyskiwano już w temperaturze 240°C. Świadczy to o silnych oddziaływaniach tego prekursora z γ -Al₂O₃. Pretraktowanie w helu, podobnie jak w przypadku katalizatora na krzemionce prowadziło do odkładania się depozytu węglowego na powierzchni katalizatora.
8. Na podstawie badań porównawczych aktywności katalitycznej katalizatorów 0.39% i 1.45% Pd/Al₂O₃ stwierdzono aktywność w reakcjach konwersji alkanów z wodorem. Pod wpływem wysokotemperaturowej redukcji w γ -Al₂O₃ następuje generacja centrów kwasowych Lewisa (należy również brać pod uwagę możliwość tworzenia układu Pd-Al). Centra te są odpowiedzialne za aktywność hydrogenolityczną w reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu, izomeryzacyjną w reakcji konwersji 2,2-dimetylobutanu i aktywność w kierunku produktów otwarcia pierścienia w reakcji konwersji metylocyklopentanu. W przyszłych badaniach należałoby określić stężenie i moc rozważanych centrów kwasowych za pomocą miareczkowania amoniakiem albo pirydyną.

8. LITERATURA

1. W. Juszczyk, Z. Karpiński, J. Pielaszek, I. Ratajczykowa, Z. Stanasiuk, *Proc. 9th Int. Congr. Catal., Calgary 1988* (red. M.J. Phillips, M. Ternan), Vol. 3, p. 1238. The Chemical Institute of Canada, Ottawa, (1988)
2. W. Juszczyk, Z. Karpiński, *J. Catal.*, **117**, 519 (1989)
3. W. Juszczyk, Z. Karpiński, J. Pielaszek, J.W. Sobczak, *New J. Chem.*, **17**, 573 (1993)
4. W. Juszczyk, Z. Karpiński, I. Ratajczykowa, Z. Stanasiuk, J. Zieliński, L.-L. Sheu, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, **120**, 68 (1989)
5. Z. Karpiński, W. Juszczyk, J. Herbich, J. Michalik, *Catal. Lett.*, **5**, 197 (1990)
6. H.W. Willard, L.L. Merritt, Jr, J.A. Dean, F.A. Settle, Jr, „Instrumental Methods of Analysis”, 6th Edition, D. Van Nostrand Company (1981)
7. G. Kortüm, „Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods and Applications”. Aspringer-Verlag, Berlin and New York (1969)
8. N.W.Hurst, S.J. Gentry, A.Jones, B.D. McNicol, *Catal. Rev.Sci.Eng.*, **24**, 233(1982)
. O.J.Wimmers, P.Arnoldy, J.A. Moulijn, *J.Phys.Chem.*, **90**, 1331 (1986)
10. D.A.M. Monti, A. Baiker, *J.Catal.*, **83**, 323 (1985)
11. G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, G. Moretti, P. Porta, R. Llavecchia, *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*, Budapest, Hungary 1992
12. J. Zieliński, *Catal. Lett.*, **12**, 389 (1992)
13. E. Miyazaki, *J. Catal.*, **65**, 84 (1980)
14. B. Grzybowska-Świerkosz, „Elementy Katalizy Heterogenicznej”, PWN, Warszawa (1993)
15. R.L. Burwell, *Catal. Lett.*, **5**, 237 (1990)
16. A. Cimino, M. Boudart, H. Taylor, *J.Phys. Chem.*, **58**, 796 (1954)
17. J.H. Sinfelt, W.F. Taylor, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 3086 (1968)
18. J.H. Sinfelt, *J. Catal.*, **27**, 468 (1977)
19. Z. Paál, P. Tétényi, *Nature*, **267**, 234 (1977)
20. J.R.H. Van Schaik, R.P. Dessing, V. Ponec, *J. Catal.*, **38**, 273 (1975)
21. F.G. Gault, *Adv. Catal.*, **30**, 1 (1981)
22. J.R. Anderson, N.R. Avery, *J. Catal.*, **5**, 446 (1966)
23. M.A. McKervey, J.J. Rooney, N.G. Samman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **21**, 1185 (1972)
24. J.M. Muller, F.G. Gault, *J. Catal.*, **24**, 361 (1972)
25. Y. Barron, D. Cornet, G. Maire, F.G. Gault, *J. Catal.*, **2**, 152 (1963)
26. M. Che, C.O. Bennett, *Adv. Catal.*, **36**, 55 (1989)
27. A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, *J. Catal.*, **125**, 243 (1990)

28. J.P. Boitiaux, J. Cosyns, S. Vasudevan, *Proc. 3rd Int. Symp. on the Scientific Bases for the Preparation of Heterogenous Catalysts*, p. 123, Elsevier, Amsterdam 1982
29. Ch. Sivaraj, Cr. Contescu, J.A. Schwarz, *J. Catal.*, **132**, 422 (1991)
30. S.I. Ginzburg, N.A. Yezeskaja, I.K. Prokofieva, „Analiz Platinovych Metalov”, Nauka Moskva, 1972
31. Z. Marczenko „Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków”, Warszawa 1968
32. R.K. Nandi, R. Pitchai, S.S Wong, J.B. Cohen, R.L. Burwell, *J. Catal.*, **70**, 298 (1981)
33. V. Eskinazi, R.L. Burwell, Jr., *J. Catal.*, **79**, 118 (1983)
34. B. Dannecker, G. Thiele, *Z. Naturforsch.*, **41b**, 1363 (1986)
35. D. Spielbauer, H. Zeilinger, H. Knözinger, *Langmuir*, **9**, 460 (1993)
36. C.C. Perry, X. Li, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 761, (1991)
37. A.V. Kiselev, V.I. Lygin, „Infrakrasnye Spektiry Poverhnostnykh Soedisenii i Adsorbirovannykh Veshchestv”, str. 238, Nauka, Moskwa 1972
38. A. Rakai, D. Tessier, F. Bozon-Verduraz, *New J. Chem.*, **16**, 8 (1992)
39. H. Miura, H. Hondou, K. Sugiyama, T. Matsuda, R. D. Gonzalez, *Proc. 9th Int. Congr. on Catalysis, Calgary 1988* (red. M. J. Phillips, M. Ternan), Vol. 3, p. 1307. The Chemical Institute of Canad, Ottawa 1988
40. „Gmelins Handbook d. anorg. Chem.”, 8 Aufl., Bd. 65, Palladium 2, Weinheim, 1942
41. T.A. Dorling, B.W.J. Lynch, R.L. Moss, *J. Catal.*, **20**, 190 (1971)
42. W. Juszczak, Z. Karpiński, D. Łomot, J. Pielaszek, J.W. Sobczak, *J. Catal.*, **151**, 67 (1995)
43. (a) P.C. Aben, *J. Catal.*, **10**, 224 (1968) (H/Pd = 0.4); (b) R.F. Hicks, A.T. Bel, *J. Catal.*, **90**, 205 (1984) (H/Pd = 0.35)
44. (a) S.C. Chuang, Y.H. Tian, J.G. Goodwin, I. Wender, *J. Catal.*, **96**, 396 (1985) (H/Pd = 0.27); (b) S. Ladas, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, *J. Catal.*, **53**, 356 (1978) (H/Pd = 0.8)
45. J. Inukai, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **143**, 22 (1993) (H/Pd = 0.12)
46. G. Gubitosa, A. Berton, M. Camia, N. Penicone, *Preparation of Catalysts III* (red. G. Poncelet, P. Grange, P. Jacobs), **431**, Elsevier, Amsterdam 1983
47. M. Bouchemoua, M. Che, D. Olivier, D. Delafosse, M. Kermarec, *Reactivity of Solids, Material Science Monographs* (red. P. Barnet, L.C. Dufour), **28B**, 1083, Elsevier, Amsterdam 1985
48. A. Bonivardi, M.A. Baltanás, *J. Catal.*, **138**, 500
49. W. Zou, R.D. Gonzalez, *Catal. Lett.*, **12**, 73 (1992)
50. W. Zou, R.D. Gonzalez, *Catal. Today.*, **15**, 443 (1992)
51. A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, *Thermochim. Acta.*, **177**, 3 (1991)
52. T. Lopez, M. Asomoza, P. Bosch, E. Garcia-Figueras, *J. Catal.*, **138**, 463 (1992)

53. D. Tessier, A. Rakai, F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 741 (1992)
54. J.H. Choi, W.Y. Lee, *Appl. Catal.*, **98**, 21 (1993)
55. N.K. Nag, *Catal. Lett.*, **24**, 47 (1994)
56. Z. Karpiński, J.B. Butt, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, **119**, 521 (1989)
57. H. Miura, H. Hondou, K. Sugiyama, T. Matsuda, R. D. Gonzalez, *Proceedings 9th International Congress on Catalysis, Calgary 1988* (red. M. J. Phillips, M. Ternan), **3**, 1307. Chemical Institute of Canada, Ottawa 1988
58. W.M.H. Sachtler, Z. Zhang, *Adv. Catal.*, **39**, 129 (1993)
59. „Gmelins Handbook d. Anorg. Chem.”, 8 Aufl. Bd. 65, Palladium 2, Weinheim, 1942:(a) 272-273, (b) 262, prężność PdO w 700°C równa się ok. 10 Torr
60. J. Michalik, M. Narayama, L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4553 (1985)
61. F. Bozon-Verduraz, A. Omar, J. Escard, B. Pontvianne, *J. Catal.*, **53**, 126 (1978)
62. J. R. Soulen, W. H. Jr. Chappell, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3669 (1965)
63. JCPDS Data File, Card No. 1-228
64. S. Chan, A. T. Bell, *J. Catal.*, **89**, 433 (1984)
65. Z. Karpiński, *Nouv. J. Chem.*, **4**, 561 (1980)
66. R. Pitchai, S.S. Wong, N. Takahashi, J.B. Butt, R.L. Burwell, Jr, J.B. Cohen, *J. Catal.*, **94**, 478 (1985)
67. M. Boudart, H.S. Hwang, *J. Catal.*, **39**, 44 (1975)
68. L. Rasmussen, Chr. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2313 (1968)
69. S. T. Homeyer, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **117**, 91 (1989)
70. N.I. Il'chenko, G. I. Golodets, I. M. Avilova, *Kinet. Kataliz*, **16**, 1455 (1975)
71. T. E. Hoost, K. Otto, K. A. Laframboise, *J. Catal.*, **155**, 303 (1995)
72. G. Lietz, M. Nimz, J. Völter, K. Lázár, L. Gucci, *Appl. Catal.*, **45**, 71 (1988)
73. T. C. Chang, J. J. Chen, C. T. Yeh, *J. Catal.*, **96**, 51 (1985)
74. S. Ichikawa, H. Poppa, M. Boudart, *J. Catal.*, **91**, 1 (1985)
75. L.-L. Sheu, Z. Karpiński, W. M. H. Sachtler, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4890 (1989)
76. Z. Paál, H. Zimmer, P. Tétényi, *J. Mol. Catal.*, **25**, 99 (1984)
77. J. Stachurski, praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa (1983)
78. J. Stachurski, A. Frąckiewicz, *J. Less-Common Met.*, **108**, 241 (1985)
79. S. B. Ziemecki, G. A. Jones, D. G. Swartzfager, R. L. Harlow, J. Faber, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4547 (1985)
80. W. Juszczyk, Z. Karpiński, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **37**, Nr 2, 367 (1988)
81. Z. Paál, P. Tétényi, *Appl. Catal.*, **1**, 9 (1981)
82. F. Le Normand, K. Kili, J. L. Schmitt, *J. Catal.*, **139**, 234 (1993)
83. M. Hajek, S. Corolleur, G. Maire, A. O'Cinneide, F. G. Gault, *J. Chim. Phys.*, **71**, 1329 (1974)

84. A. O'Conneide, F. G. Gault, *J. Catal.*, **37**, 311 (1975)
85. Z. Karpiński, W. Juszczyk, J. Herbich, J. Michalik, *Catal. Lett.*, **5**, 197 (1990)
86. M.A. Tolbert, M.L. Mandich, L.F. Halle, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5675 (1986)
87. F. Frusteri, F. Arena, A. Parmaliana, N. Mondello, N. Giordano, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **51**, 331 (1993)
88. G.J. Den Otter, F.M. Dautzenberg, *J. Catal.*, **53**, 116 (1978)
89. J.W. Sprys, Z. Mencik, *J. Catal.*, **40**, 290 (1975)
90. R.T.K. Baker, „Metal-Support and Metal Additive Effects in Catalysis” (red. B. Imelik i współpr.), 37, Elsevier, Amsterdam 1982
91. L. Kepiński, M. Wołczyr, J.M. Jabłoński, *Appl. Catal.*, **54**, 267 (1989)
92. G.C. Bond, R.R. Rajaram, R. Burch, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4877 (1986)
93. P. M. Bernard, M. Primet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 567 (1990)
94. G. L. Haller, D. E. Resasco, *Adv. Catal.*, **36**, 173 (1989)
95. H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **17**, 31 (1978)
96. J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3168 (1966)
97. H. Pines, „The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions”, Academic Press, New York 1981
98. S. D. Lin, M. A. Vannice, *J. Catal.*, **143**, 539 (1993)
99. S. D. Lin, M. A. Vannice, *J. Catal.*, **143**, 554 (1993)
100. M. W. Vogelzang, M. J. P. Botman, V. Ponec, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **72**, 33 (1981)
101. R. Burch, Z. Paál, *Appl. Catal.*, A, General, **114**, 9 (1994)
102. M. A. Tolbert, M. L. Mandich, J. F. Halle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5675 (1986)
103. V.B. Kazansky, V.Yu. Borovkov, A.V. Zaitsev, *Proceedings 9th International Congress on Catalysis Calgary, 1988* (red. M. J. Phillips, M. Ternan), Vol. 3, Characterization and Metal Catalysts
104. K. Foger, J. R. Anderson, *J. Catal.*, **54**, 318 (1978)
105. R.L. Burwell, *J. Catal.*, **86**, 301 (1984)
106. F.G. Gault, *Adv. Catal.*, **30**, 1 (1981)
107. G.L.C. Maire, F.G. Garin, „Catalysis - Science and Technology” (red. J.R. Anderson, M. Boudart), **6**, 180. Akademie-Verlag, Berlin 1985
108. S.G. Braundenberger, W.L. Callender, W.K. Meerbot, *J. Catal.*, **42**, 282 (1976)
109. C. Dossi, R. Psaro, R. Ugo, Z.C. Zhang, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, **149**, 92 (1994)

9. WYKAZ PUBLIKACJI ZAWIERAJĄCYCH WYNIKI NINIEJSZEJ ROZPRAWY

1. D. Łomot, W. Juszczyk, J. Pielaszek, Z. Kaszukur, T. N. Bakuleva, Z. Karpiński
„Structure and Reactivity of Supported Palladium Catalysts”, *New J. Chem.*, **19**, 263 (1995)
2. W. Juszczyk, D. Łomot, Z. Karpiński, J. Pielaszek
„Neopentane Conversion over Pd/ γ -Al₂O₃”, *Catal. Lett.*, **31**, 37 (1995)
3. D. Łomot, W. Juszczyk, J. Pielaszek, Z. Karpiński
„C₆ Hydrocarbon Conversions over Silica and Alumina-Supported Palladium Catalysts”, *Polish J. Chem.*, **69**, 1551 (1995)
4. D. Łomot, W. Juszczyk, Z. Karpiński
„Alkane Isomerization in Probing Pd/Al₂O₃ Catalysts”, *Polish J. Chem.*, **70**, 1610 (1996)
5. D. Łomot, W. Juszczyk, Z. Karpiński
„Reforming Reactions on Pd/Al₂O₃. Active Sites in Various Pretreated Catalysts”, *Appl. Catal., A: General* (zaakceptowany)
6. D. Łomot, W. Juszczyk, Z. Karpiński, F. Bozon-Verduraz
„Evolution of Pd/SiO₂ Catalysts Prepared from Chlorine-Free Precursors”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, XXX (1997), po korekcie szrotkowej; przewidziany do druku w maju 1997
7. D. Łomot, W. Juszczyk, Z. Karpiński, F. Bozon-Verduraz
„Evolution and Catalytic Activity of Pd/ γ -Al₂O₃ Prepared from Chlorine-Free Compounds”, *New J. Chem.* (zaakceptowany, przewidziany do druku we wrześniu 1997)

B 326/97



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

B.326/1997



00000000277396