

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128+542.941.73+546.57+549.98

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НОСИТЕЛЯ НА ПАЛЛАДИЕВЫЕ
 КАТАЛИЗАТОРЫ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ИХ
 ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ СВОЙСТВ

А. Ш. ГРИГОРЯН и А. М. АЙКАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 28 X 1980

Показано, что дифениламин образует катион-радикалы на поверхности окиси алюминия. Сравнением электроноакцепторных свойств носителя и нанесенных палладиевых катализаторов, содержащих палладий от 0,1 до 0,5% веса носителя, показано существование электронного взаимодействия между палладием и носителем, которое достигает максимума при содержании 0,3% Pd. Предполагается, что на поверхности нанесенных катализаторов в зависимости от содержания палладия могут существовать два вида активных центров: Pd-носитель и Pd-металлический. Количество активных центров Pd-носитель максимально при содержании 0,3% палладия от веса носителя.

Рис. 2, библиографические ссылки 4.

В предыдущих работах [1, 2] были изучены электронодонорные [1] и электроноакцепторные [2] свойства алюмосиликата, окиси алюминия и силикагеля. Если нанесенный металл взаимодействует с носителем, образуя примесные уровни [3], то электроноакцепторные свойства носителя должны меняться. Следовательно, сравнение электроноакцепторных свойств окиси алюминия и палладиевых на окиси алюминия катализаторов должно дать конкретную информацию о существовании взаимодействия между носителем и металлом и о роде такого взаимодействия.

При низком содержании палладия (0,1÷0,5% от веса носителя) он покрывает ничтожную долю развитой поверхности носителя и, следовательно, нет опасения предполагать, что механическое покрытие носителя металлом может влиять на его электроноакцепторные свойства.

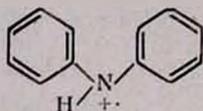
Экспериментальная часть

Методы приготовления катализаторов и изучения их каталитической активности по реакции гидрирования бензола описаны в [4]. Носителем служила безводная γ -окись алюминия с удельной поверхностью 60 м²/г.

Количество палладия составляло 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 и 5,0% от веса носителя. Способ приготовления образцов и методика ЭПР измерений описаны в [2]. Использовался 0,005 М раствор дифениламина (ДФА) в бензоле. Исследованию подвергались образцы катализаторов, откаченные в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм при 250° в течение 10 ч. Относительные интенсивности спектров ЭПР были измерены по высоте спектров*.

Обсуждение результатов

Оксид алюминия, как сама по себе, так и погруженная в бензол не давала спектра ЭПР. Наблюдался лишь слабый сигнал ионов Fe^{2+} ($g \approx 3$), который не изменялся в течение эксперимента. Добавление ДФА на оксид алюминия приводило к появлению ЭПР сигналов радикалов $ДФА^{+ \cdot}$ (рис. 1) с $g=2$.



При этом поверхность оксид алюминия приобретает темно-синий цвет, причем, чем интенсивнее цвет, тем интенсивнее сигналы ЭПР. Образовавшиеся на поверхности сигналы не менялись в течение суток и более. Добавление ДФА на Pd/Al_2O_3 катализаторы привело к образованию тех же радикалов и появлению характерных для них ЭПР сигналов.

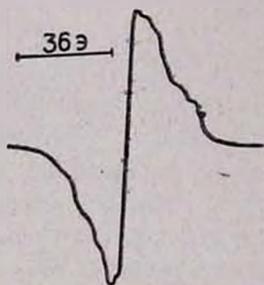


Рис. 1. ЭПР спектр $ДФА^{+ \cdot}$ катион-радикалов.

Таблица
Интенсивности сигналов ЭПР для Al_2O_3
и Pd/Al_2O_3 катализаторов

Состав образцов	Относительная интенсивность спектров ЭПР
Al_2O_3	1,45
$Pd (0,1\%) / Al_2O_3$	1,65
$Pd (0,2\%) / Al_2O_3$	3,40
$Pd (0,3\%) / Al_2O_3$	4,30
$Pd (0,4\%) / Al_2O_3$	3,10
$Pd (0,5\%) / Al_2O_3$	1,17
$Pd (5\%) / Al_2O_3$	0,03

Из данных таблицы можно сделать вывод о том, что добавление палладия на носитель меняет его электроноакцепторные свойства, при этом начальные количества палладия приводят к увеличению электроноакцепторных свойств носителя, достигающим максимума при содержа-

* ЭПР измерения сделаны в Институте химической физики АН Арм.ССР Симоняном Т. Р., за что выражаем свою благодарность.

нии 0,3 % Pd. По-видимому, палладий образует новые примесные уровни с носителем, имеющие более сильные электроноакцепторные свойства, чем локальные уровни носителя.

Изучая экзоэлектронную эмиссию Pd/Al₂O₃ катализаторов, авторы работы [3] показали, что, занимая определенного типа дефектные места поверхности и расщепляя энергию своих *d*-орбиталей в поле решетки носителя, палладий создает вакантный уровень в запрещенной зоне. Интенсивность максимума пика эмиссии образцов с возрастанием количества палладия на окиси алюминия до 0,3% быстро увеличивается, а затем снижается. С увеличением количества палладия число примесных уровней приближается к определенному пределу, достигаемому при содержании 0,3% Pd. Дальнейшее его увеличение должно привести к росту кристаллов палладия, и число атомов палладия, создающих примесные уровни, должно снизиться. Вероятно, эти уровни обусловлены взаимодействием атомов металла с носителем в докристаллическом состоянии, поэтому дальнейшее увеличение количества металла приводит к уменьшению электроноакцепторных свойств катализаторов. При больших содержаниях палладия определенную роль может играть и механическое покрытие поверхности носителя кристаллами палладия.

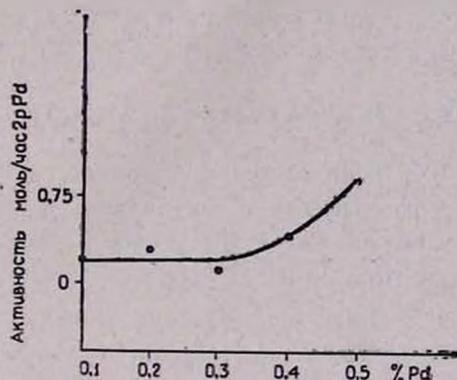


Рис. 2. Зависимость удельной активности Pd/Al₂O₃ катализаторов от содержания палладия.

Удельная активность катализаторов для реакции гидрирования бензола на единицу веса палладия остается примерно постоянной до содержания 0,3% Pd, после чего она возрастает (рис. 2). Это, видимо, означает, что в пределах содержания палладия до 0,3% на носителе ответственными за каталитическую активность в основном являются примесные активные центры Pd-носитель. В области больших содержаний палладия, находящихся за максимумом экзоэлектронной эмиссии и электроноакцепторных свойств (больше 0,3%), на носителе могут образоваться и активные центры, состоящие из металлического палладия, что может привести к увеличению активности.

ՊԱԼԼԱԴԻՒՄԻՄԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ ԿՐՈՂԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱՆՑ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱԿՑՆՊՏՈՐ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԶԱՓՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Մ. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիֆենիլամինը առաջացնում է կատիոն-ռադիկալներ ալյումինիումի օքսիդի մակերեսի վրա: Ալյումինիումի օքսիդի 0,1—0,5% պալադիում պարունակող կատալիզատորների և կրողի էլեկտրոնակցեպտոր հատկությունների համեմատումով ցույց է տրված պալադիումի և կրողի միջև էլեկտրոնային փոխազդեցության առկայություն, որը մաքսիմալ շահույթ արտահայտվում է կրողի վրա 0,3% պալադիումի պարունակության դեպքում: Ընթացում է, որ կրողի մակերեսին, կախված պալադիումի քանակից կարող են գոյություն ունենալ երկու տիպի ակտիվ կենտրոններ՝ պալադիում կրող և մետաղական պալադիում: Պալադիում կրող խառը ակտիվ կենտրոնների քանակը մաքսիմալ է 0,3% պալադիումի պարունակության դեպքում:

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF SUPPORTERS
ON PALLADIUM CATALYSTS BY THE EVALUATION OF
THEIR ELECTRON ACCEPTOR PROPERTIES

A. Sh. GRIGORIAN and A. M. AYKAZIAN

Diphenylamine has been shown to produce cation-radicals on the surface of alumina. A comparison of the electron acceptor properties of Pd/Al₂O₃ and Al₂O₃ catalysts shows the presence of an electronic effect between palladium and alumina which becomes maximum in the case of catalysts with a 0,3% Pd/Al₂O₃ content.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. C. Khulbe, A. Sh. Grigoryan, R. S. Mann, React. Kinet. Catal. lett., 9, 9 (1978).
2. A. Մ. Григорян, Арм. хим. ж., 34, 103 (1981).
3. С. Г. Гагарин, А. Б. Воль-Эпштейн, В. П. Шифрин, В. С. Кортов, М. Б. Шпильберг, С. С. Макаров, Кин. и кат., 19, 1961 (1978).
4. А. А. Алчуджан, А. Մ. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 487 (1967).