

**ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА Al_2O_3 И Pd/Al_2O_3
КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ АКТИВНОСТЬ**

А. Ш. ГРИГОРЯН

Армянский национальный политехнический университет (фонд)
Армения, 0009, Ереван, ул. Теряна, 105
E-mail: grig.41@mail.ru

Поступило 2 II 2016

Показано, что электроноакцепторные свойства окиси алюминия, измеренные по образованию на ней метилфентиазин катион-радикалов, постепенно увеличиваются при осаждении на её поверхности палладия до содержания 0.3% палладия от веса носителя. Дальнейшее увеличение количества палладия приводит к снижению электроноакцепторных свойств. Удельная активность Pd/Al_2O_3 катализаторов по отношению к гидрированию бензола остается примерно постоянной до содержания 0.3% палладия. Сделано заключение, что при низких содержаниях палладия активными являются смешанные центры Pd -носитель.

Рис 2, табл 1, библи. ссылок 9.

Важной проблемой в катализе является выяснение роли носителя в активности нанесенных металлических катализаторов. Носитель является просто подкладкой или участвует в составе активных центров, образуя примесные уровни, тем самым влияя на его активность.

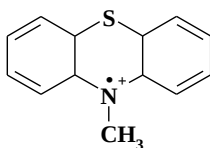
Ранее нами было показано [1], что окись алюминия проявляет электроноакцепторные свойства по отношению к метилфентиазину (МефТЗ). Вследствие перехода электрона от МефТЗ к электроноакцепторным центрам Льюиса носителя [2] на поверхности последнего образуются устойчивые катион-радикалы. Следовательно, если нанесённый на поверхность окиси алюминия палладий вступает в электронное взаимодействие с носителем, то это должно влиять на электроноакцепторные свойства последнего. В настоящей работе нами изучены электроноакцепторные свойства Pd/Al_2O_3 катализаторов по образованию на них МефТЗ катион-радикалов.

Экспериментальная часть

Способ образования МефТЗ катион-радикалов на поверхности катализаторов описан в [3]. Использовались окись алюминия с удельной поверхностью $180 \text{ м}^2/\text{г}$ и 0.06 М раствор МефТЗ в бензоле. Образцы катализаторов предварительно обрабатывались в вакууме при 500°C . Спектры ЭПР сняты на спектрометре "ПЭ-1301" с рабочей частотой 9400 МГц при комнатной температуре. Относительные интенсивности измерялись по величине площади.

Обсуждение результатов

Добавление раствора МефТЗ к дегазированной в вакууме окиси алюминия и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторам приводило к появлению сигналов, характерных для МефТЗ радикалов с $g = 2$ (рис. 1).



При образовании катион-радикалов поверхность окиси алюминия приобретает коричнево-розовый цвет, причем, чем ярче цвет, тем интенсивнее сигналы ЭПР. Образовавшиеся радикалы на поверхности очень устойчивы, интенсивность их сигналов не меняется в течение суток и более.

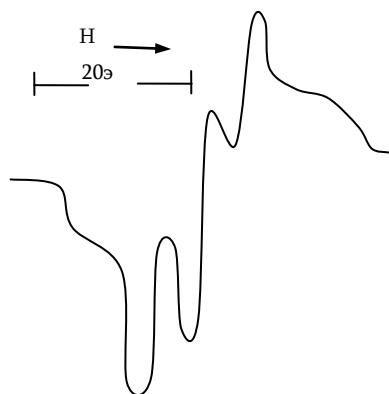


Рис. 1. Спектр ЭПР МефТЗ катион-радикалов на окиси алюминия и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

Добавление МефТЗ к $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторам привело к образованию тех же радикалов и появлению характерных для них ЭПР сигналов (таблица). Данные таблицы показывают, что добавление палладия к носителю меняет его электроноакцепторные свойства, при этом начальные количества палладия приводят к увеличению его электроноакцепторных свойств, достигающих максимума при содержании $0.3\% \text{ Pd}$. По-

добное влияние добавления палладия обнаруживалось и в случае измерения электроноакцепторных свойств с помощью образования дифениламин (ДФА) катион-радикалов [4], однако в данном случае электроноакцепторные свойства усиливаются в два раза, тогда как в случае ДФА – почти в три раза.

Таблица

Интенсивность сигналов ЭПР МефТЗ катион-радикалов на Al_2O_3 и Pd/Al_2O_3 катализаторах

Состав образцов	Относительная интенсивность сигналов ЭПР
Al_2O_3	350
$Pd(0.1\%)/Al_2O_3$	390
$Pd(0.2\%)/Al_2O_3$	520
$Pd(0.3\%)/Al_2O_3$	710
$Pd(0.4\%)/Al_2O_3$	490
$Pd(0.5\%)/Al_2O_3$	370
$Pd(1.0\%)/Al_2O_3$	150
$Pd (5\%)/Al_2O_3$	50

Повышение электроноакцепторных свойств окиси алюминия вследствие добавления начальных количеств палладия, по-видимому, является следствием образования новых примесных уровней палладий-носитель, имеющих более сильные электроноакцепторные свойства, чем локальные уровни носителя. Увеличение электроноакцепторных свойств окиси алюминия вследствие нанесения на него палладия и максимальное значение этих свойств при содержании 0.3% Pd по методу измерения их экзоелектронной эмиссии описаны и в [5]. В работе сделан вывод о том, что, занимая определенного типа дефектные места поверхности и расщепляя энергию своих d-орбиталей в поле решетки носителя, палладий создает вакантные уровни в запрещенной зоне. Дальнейшее увеличение количества палладия приводит к росту его кристаллов, и число атомов палладия, создающих примесные уровни, снижается. При больших содержаниях палладия определенную роль может играть и механическое покрытие поверхности носителя кристаллами палладия. Участие носителя в формировании каталитически активных центров нанесенных металлических катализаторов установлено и в случаях молибденовых [6] и кобальтовых [7] катализаторов, нанесенных на цеолит.

Удельная активность Pd/Al_2O_3 катализаторов для реакции гидрирования бензола на единицу веса палладия остаётся примерно постоянной до содержания 0.3% Pd, после чего возрастает [8] (рис. 2).

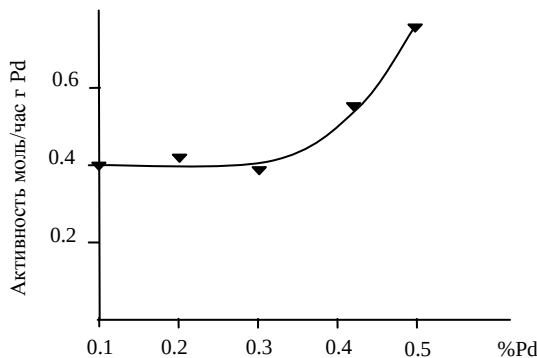


Рис. 2. Зависимость каталитической активности $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов от содержания палладия (по [8]).

По-видимому, это означает, что в пределах содержания палладия до 0.3% ответственными за каталитическую активность являются примесные активные центры Pd-носитель. В области больших содержаний палладия на носителе могут образоваться и активные центры, состоящие из металлического палладия, вследствие чего активность может расти. Инжекция электронов от носителя к палладию соответствует данным по работе выхода электрона, которая для Al_2O_3 составляет 4.7, а для палладия — 4.8 эВ [9].

Al_2O_3 -ի եւ $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱԿՅԵՊՏՈՐ ՆԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ալյումինի օքսիդի էլեկտրոնակցեպտոր հատկությունները, չափված մեթիլֆենիթիազին կատիոն-ռադիկալների առաջացնելու մեթոդով, աճում են դրա մակերեսին պալադիում նստեցնելով մինչև վերջինիս 0.3% պարունակությունը: $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ կատալիզատորների տեսակարար ակտիվությունը մինչև այդ պարունակությունը մնում է հաստատուն: Արված է եզրակացություն, որ պալադիումի ցածր պարունակությունների դեպքում կատալիտիկ ակտիվ կենտրոններ են հանդիսանում Pd-կրիչ խառը կենտրոնները:

ELECTRON ACCEPTOR PROPERTIES OF Al_2O_3 AND $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYSTS AND THEIR ACTIVITIES

A. Sh. GRIGORYAN

National Polytecnic University of Armenia (Foundation)
 105, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
 E-mail: grig.41@mail.ru

It has been shown that methylpheniazine produces cation-radicals on the surface of alumina and $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. The presence of electron effect between palladium and alumina is observed. The addition of palladium results in increase of electron acceptor properties, which becomes maximum in the case of 0.3% Pd content. The specific activity of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts per unit of palladium mass remains approximately constant

till 0.3% Pd content. A conclusion has been made that in case of low contents of palladium, the mixed palladium-alumina centers are catalytically active.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян А.Ш. // Арм.хим.ж., 1981, т.34, №2, с. 103.
- [2] Peri J.B. // J. Catal., 1976, v. 41, p. 227.
- [3] Grigoryan A.Sh., Aykazyan A.M. // React Kinet Catal., 1982, v. 20, №1-2, p.129
- [4] Григорян А.Ш. // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №3, с 17.
- [5] Гагарин С.Г., Воль-Эйштен А.Б., Шифрин В.П., Кортон В.С., Шпильберг М.Б., Макаров С.С. // Кинетика и катализ, 1978, т.19, с. 1961.
- [6] Маманов Н.А., Фадеева Е.В., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Кустов Л.М., Алхимов С.А. // Успехи химии, 2013, т.82, №6, с. 567.
- [7] Синева Л.В., Асалиева Е.В., Мордкивич В.Э. // Успехи химии, 2015, т.84, №11, с. 1176.
- [8] Григорян А.Ш., Айказян М.А. // Арм.хим.ж., 1981, т. 34, с. 531.
- [9] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства элементов и химических соединений. Киев, Наукова думка, 1964.