

## ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОННО-ГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПАЛЛАДИЙ-МЕДНЫХ НА СИЛИКАГЕЛЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

А. Ш. ГРИГОРЯН, А. М. АЙКАЗЯН и В. Р. ИСРАЕЛЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Армянский институт строительства и архитектуры, Ереван

Показано, что добавление меди на 0,3% Pd/SiO<sub>2</sub> катализатор приводит к резкой активации последнего. Металлы на поверхности носителя находятся в виде кристаллических образований. В катализаторах с высокой активностью, содержащих 8 и 15 ат. % Cu, металлы осаждены в более диспергированном виде. При больших содержаниях меди наблюдаются более крупные металлические образования и новые палладий-медные фазы. Полученные данные хорошо объясняют наблюдаемое изменение каталитической активности 0,3% Pd-Cu/SiO<sub>2</sub> катализаторов при изменении соотношения Pd : Cu.

Рис. 2, библиографические ссылки 7.

В работе [1] было показано, что добавление до 30 ат. % меди на осажденный на окиси алюминия палладиевый катализатор приводит к увеличению его каталитической активности. Электронно-микроскопический и электроннографический анализ этих катализаторов [2] показал, что причиной активации является более диспергированное осаждение палладия в присутствии меди.

В работе [3] было показано, что медь проявляет промотирующее действие также и на палладиевые (0,2%) на силикагеле катализаторы. Исходя из того, что взаимодействие палладия с носителем проявляется наиболее сильно при содержании 0,3% Pd от веса носителя [4, 5], в настоящей работе изучено влияние меди на свойства 0,3% Pd/SiO<sub>2</sub> катализаторов.

Предполагалось, что аморфное состояние носителя даст возможность получить более четкие данные по электронно-микроскопическому анализу.

### Экспериментальные данные

Способ приготовления катализаторов, метод изучения их активности, аппаратура, носитель, условия восстановления катализаторов водородом и гидрирования бензола описаны в [3, 6].

Были изучены катализаторы, содержащие 0,3% Pd от веса носителя. Добавление меди приводит к резкому увеличению каталитической активности 0,3% Pd/SiO<sub>2</sub> катализатора. При содержании 15 ат. % Cu активность растет в 8 раз. Дальнейшее добавление меди приводит к постепенному снижению активности (рис. 1).

Электронно-микроскопический анализ осуществлен методами реплик и суспензий с целью изучения форм осаждения металлов на поверхности носителя. Суспензия для осуществления анализа в режиме дифракции электронов готовилась также и из кислотной (HF) и щелочной вытяжки материала с целью обогатления металлической фазы. Для расчета микроэлектроннограмм в качестве стандарта на высушенный препарат напылялся алюминий.

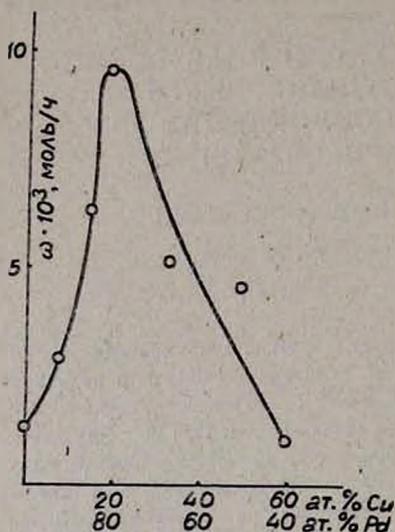


Рис. 1. Зависимость каталитической активности 0,3% Pd—Cu/SiO<sub>2</sub> катализаторов от состава.

Электронно-микроскопическому анализу были подвергнуты образцы 0,3% Pd/SiO<sub>2</sub> (1), 0,3% Pd—8 ат. % Cu/SiO<sub>2</sub> (2), 0,3% Pd—15 ат. % Cu/SiO<sub>2</sub> (3), 0,3% Pd—35 ат. % Cu/SiO<sub>2</sub> (4) и 0,3% Pd—50 ат. % Cu/SiO<sub>2</sub> (5).

В образце № 1 частицы палладия распределены на неровной поверхности носителя почти равномерно, часто они скоплены в агрегаты (рис. 2а). Поверхность образца № 2 характеризуется распределением мелких частиц металла на поверхностных неровностях носителя. Размеры частиц

по сравнению с образцом № 1 заметно уменьшаются и составляют примерно 0,01 мкм. Наблюдаются также агрегации частиц (рис. 2б). В образце № 3 агрегации почти полностью отсутствуют, частицы распределяются по дендритоподобным неоднородностям поверхности. Размеры частиц колеблются в пределах 0,03—0,1 мкм (рис. 2в). Дальнейшее увеличение количества меди приводит к укрупнению частиц, у которых появляется стремление к определенной форме. В образцах № 4 заметны агрегации цепочного типа, намечается срастание в игольчато-призматическую форму (рис. 2г), а в образце № 5 уже появляются призматические кристаллы (рис. 2д). Наряду с этим имеются хорошо оформленные гексагональные кристаллы, обладающие плотной каймой.

### Обсуждение результатов

Измерение каталитической активности 0,3% Pd—Cu/SiO<sub>2</sub> катализаторов показывает, что медь проявляет сильное промотирующее влияние на 0,3% Pd/SiO<sub>2</sub> катализатор, которое максимально выражается при содержании 15 ат. % меди. В работе [3] было показано, что добавление меди не активизирует 0,1% Pd/SiO<sub>2</sub> катализатор и приводит к небольшому активированию 0,2% Pd/SiO<sub>2</sub> катализатора (около 2 раз). Данные по влиянию серебра на нанесенный на силикагеле палладиевый катализатор [6] показывают, что такая активация возможна до содержания 1,0% Pd от веса носителя.

Изучение суспензионных препаратов в режиме микродифракций показало, что основными фазами являются палладий и медь. Однако в образцах, содержащих большие количества меди (образцы № 3, 4 и 5), появляются также рефлексы, принадлежащие оксидам меди — куприту ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )  $d(\text{Å})=2,46; 2,13; 1,499$  и тенориту ( $\text{CuO}$ )  $d(\text{Å})=2,52; 2,31; 1,85$ . В образцах № 4 и 5 появляются рефлексы 3,68 и 3,00, принадлежащие интерметаллическому соединению  $\text{PdCu}_3$  [7]. Рассчитываются также рефлексы с  $d(\text{Å})=1,38$  и 1,24, которые могут принадлежать новой фазе твердый раствор палладий-медь или возможной новой фазе металл-носитель.

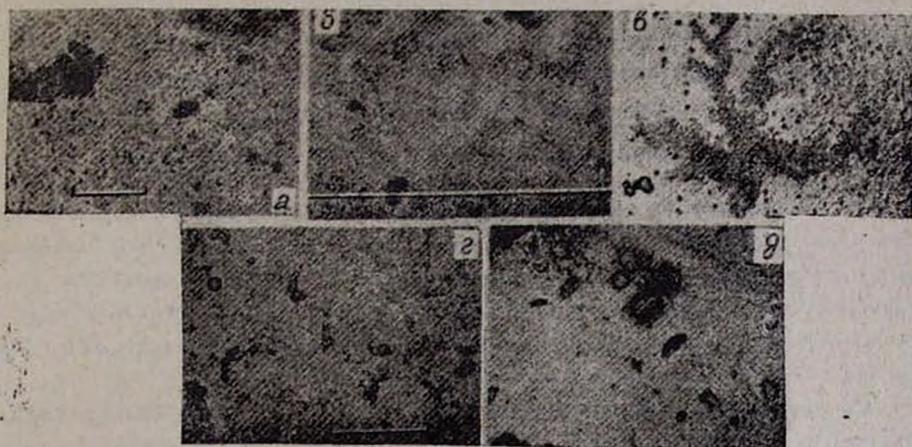


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки катализаторов: а) 0,3% Pd/SiO<sub>2</sub>, б) 0,3% Pd 8 ат. % = Cu/SiO<sub>2</sub>, в) 0,3% Pd — 15 ат. % Cu/SiO<sub>2</sub>, г) 0,3% Pd — 35 ат. % Cu/SiO<sub>2</sub>, д) 0,3% Pd — 50 ат. % Cu/SiO<sub>2</sub>.

Наличие оксидов меди является следствием частичного окисления дисперсной меди после снятия катализатора из реактора. Окисление меди было заметно и визуально по постепенному потемнению цвета катализаторов, хорошо наблюдаемому у катализаторов, содержащих небольшие количества меди (8—25 ат. %).

Однако после повторного восстановления катализаторов в токе водорода их каталитическая активность полностью воспроизводится. Это показывает, что после снятия из реактора частично окисляется та часть меди, которая свободно осаждена на поверхности носителя и не влияет на каталитическую активность.

Сравнение данных по электронно-микроскопическому анализу показывает, что добавление начальных количеств меди в 0,3% Pd/SiO<sub>2</sub> катализатор приводит к увеличению дисперсности палладия на носителе (рис. 2б и 2в). Это вызывает увеличение удельной поверхности палладия, вследствие чего активность катализатора резко увеличивается (рис. 1). Увеличение дисперсности палладия может быть следствием конкуренции при осаждении металлов на поверхности носителя в процессе приготовления катализаторов. В присутствии меди, которая, осаждая, блокирует часть активных адсорбционных центров носителя, палладий вынужден осаждаться и на менее активных центрах носите-

ля, где больших скоплений не образуется. Получается более дисперсный палладий с развитой удельной поверхностью.

При больших содержаниях меди (больше 35 ат.%) на поверхности силикагеля наблюдаются более крупные металлические образования. В этом случае из-за больших количеств меди возможность совместного осаждения и с палладием на адсорбционный центр носителя увеличивается, металлы больше соприкасаются на поверхности носителя, образуя новую, каталитически неактивную фазу Pd—Cu, что приводит к дезактивации катализаторов (рис. 1). Каемки вокруг кристаллов гексагонального типа на рис. 2д, видимо, относятся к этой новой фазе палладий—медь.

**ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄԱՅԻՆ ԵՎ ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄ-ՊՂԵՁԱՅԻՆ ՀԻՐԻՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆ-ՄԻԿՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱՆ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐՈՆՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԸ**

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ Լ Վ. Ռ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ

*Ցույց է տրված, որ պղնձի ավելացումը 0,3% Pd SiO<sub>2</sub> կատալիզատորի վրա բերում է վերջինիս կտրուկ ակտիվացման: Մեծ ակտիվություն ունեցող կատալիզատորներում, որոնք պարունակում են 8 և 15% Cu, մետաղները գրտնվում են կրողի մակերեսին ավելի մանրահատիկ վիճակում: Պղնձի մեծ քանակների դեպքում դիտվում են ավելի խոշոր մետաղական առաջացումներ և ի հայտ է գալիս նոր պալադիում-պղնձային ֆազ:*

*Ստացված տվյալները լավ բացատրում են Pd:Cu հարաբերության փոփոխումից կատալիզատորների ակտիվության դիտված փոփոխությունը:*

**ELECTRON MICROSCOPE AND ELECTRONOGRAPHIC ANALYSIS OF PALLADIUM AND PALLADIUM-COPPER HYDROGENATION CATALYSTS ON SILICA**

A. Sh. GRIGORIAN, A. M. HAYKAZIAN and V. R. ISRAELIAN

It has been shown that the addition of copper to the 0.3% Pd/SiO<sub>2</sub> catalyst increases sharply its catalytic activity. In catalysts which contain 8 and 15% of copper and possess high activity, the metals on the surface carrier are found in a more minute particle state, while in the case of larger amounts of copper larger metal formation are observed and a new palladium-copper phase comes forth. The observed changes in the catalytic activity of the catalysts arising from changes in Pd:Cu ratios are well explained by the data obtained.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Е. Т. Крестостурян, Арм. хим. ж., 33, 811 (1980).
2. А. Ш. Григорян, В. Р. Израелян, А. М. Айказян, Н. В. Маилян, Арм. хим. ж., 38, 430 (1983).
3. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Е. Т. Крестостурян, Арм. хим. ж., 33, 278 (1980).
4. С. Г. Гагарин, А. Б. Воль-Энштейн, В. П. Шифрин, В. С. Қортов, М. Б. Шпильберг, С. С. Макаров, Кин. в кат., 19, 1961 (1978).
5. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Арм. хим. ж., 34, 531 (1981).
6. А. А. Алчуджан, М. А. Мантукян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
7. М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов, Металлургияиздат, 1962, стр. 655.