

# LOW-TEMPERATURE IR SPECTRAL INVESTIGATIONS OF THE INTERACTION OF COBALT VAPOURS WITH TOLUENE

T. S. KURTIKIAN

It has been shown by IR spectroscopy that at low temperatures (80°K) cobalt vapours interact with toluene forming *bis* (toluene) cobalt unknown till now. The latter is stable at temperatures as low as -90°.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Т. Алексанян, Т. С. Куртикян, Коорд. хим., 3, 1548 (1977).
2. Т. С. Куртикян, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2298.
3. E. O. Fischer, H. H. Lindner, J. Organomet. Chem., 2, 222 (1964).
4. A. Kant, B. Strauss, J. Chem. Phys., 41, 3806 (1964).
5. B. J. Nicholson, H. C. Lonquent-Higgins, Mol. Phys., 9, 461 (1965).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 146—150 (1983 г.)*

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128 : 542.973 : 546.98

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ НОЕМБЕРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРМ. ССР В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН, А. М. АЙКАЗЯН, А. Ш. ГРИГОРЯН и И. А. ДАВТЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 28 V 1982

Установлено, что предварительная кислотная обработка и последующая термобработка цеолитов повышает активность Pd (0,2%) /цеолит катализаторов. Выяснено, что удельная активность палладиевых катализаторов на единицу поверхности цеолита получается гораздо выше, чем в случае носителей  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ .

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 8.

Синтетические цеолиты широко применяются в качестве носителей катализаторов для проведения разнообразных химических процессов [1]. Применение у-цеолита в качестве носителя платинового или палладиевого катализатора позволяет вести процесс изомеризации примерно на 150° ниже (до 315—245°) по сравнению с таким же катализатором, нанесенным на окись алюминия. Осаждение платины на мордените позволяет поддерживать активность катализатора при еще более низкой температуре (260°), причем минимальные содержания платины обеспечивают высокую активность [1]. Катализаторы на базе синтетических цеолитов обладают высокими дегидрирующими свойствами [2]. В [3] была изучена возможность использования природных цеолитов Ноемберянского месторождения Арм. ССР для получения катализаторов каталитического крекинга и гидрокрекинга.

В настоящей работе изучена возможность использования этих цеолитов в качестве носителей для приготовления палладиевых адсорбционных катализаторов в разбавленном слое, используемых в разнообразных процессах нефтепереработки: изомеризации, гидрирования и дегидрирования.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Результаты химического (табл. 1), рентгеноструктурного (рис. 3, 1) и оптического исследований показали, что цеолиты Ноемберянского месторождения являются природными алюмосиликатами с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6,19$ , состоящими на 70—75% из бесцветной аморфной и на 20—25% из кристаллической фазы. Кристаллическая фаза в основном представляет собой кварц (3,33 Å) и клиноптилолит (9,00 Å), т. е. богатая кремнеземом разновидность гайландита [4]. Присутствуют также плагиоклаз (3,18 Å), пироксен (2,98 Å) и карбонат кальция (3,04 Å).

Таблица 1

Химический состав природных цеолитов Ноемберянского месторождения (в %)

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	TiO	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SO}_2$	ппп + вл.	Всего
66,81	12,53	1,61	0,34	3,02	1,59	0,50	2,71	сл.	10,68	99,67

Для приготовления носителя катализаторов после измельчения и просеивания отбиралась фракция цеолитов 0,2÷0,3 мм. Приготовление и изучение активностей Pd/цеолит катализаторов проводилось по методике, описанной в [5]. Удельная поверхность цеолитов определялась по методике [6], а также хроматографическим методом. В обоих случаях получены идентичные результаты. Природный цеолит с удельной поверхностью 11 м<sup>2</sup>/г не проявлял каталитической активности при реакции гидрирования бензола. Палладий—цеолитовый катализатор (0,1% Pd) имел активность 5,05%, а при 0,2% Pd—7,18%.

Для обезвоживания и активации цеолитовая проба обжигалась при 300, 400, 500, 700° при выдержке 30 мин, что, как было установлено, было достаточно для полного обезвоживания. Из катализаторов, приготовленных на основе этих проб, максимальную активность показал катализатор на цеолите, обожженном при 300° (рис. 1). Для определения оптимального времени обжига цеолитовая порода обжигалась при 300° в течение 10, 20, 30, 40 и 60 мин. Максимальную активность показал катализатор, приготовленный на основе пробы цеолита, обожженного при 300° и выдержке 20 мин (рис. 2). При обжиге в оптимальном режиме проба цеолита теряет в весе 6,33% по сравнению с исходным и удельная поверхность уменьшается до 9 м<sup>2</sup>/г (табл. 2), но происшедшие фазовые изменения (рис. 3,3) обеспечивают с палладием (0,2%) максимальную удельную активность на единицу поверхности носителя 0,0544 · 10<sup>3</sup> моль/ч · м<sup>2</sup>, в 2,4 раза больше Pd (0,2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8] и в 18,1 раз больше Pd (0,2)/SiO<sub>2</sub> [7] (табл. 2).

Снижение активности катализаторов, приготовленных на цеолитах, обработанных при более высоких температурах (рис. 1, 2) и с большей выдержкой, чем 20 мин, видимо, является следствием сокращения удельных поверхностей из-за спекания.

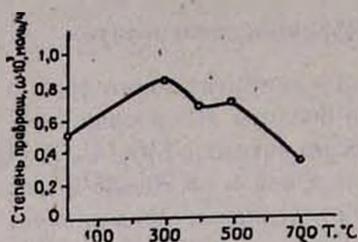


Рис. 1. Зависимость активности катализатора от температуры обжига носителя (цеолитов); выдержка 30 мин.

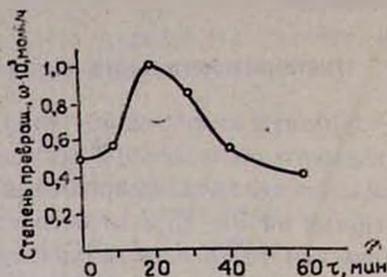


Рис. 2. Зависимость активности катализатора от выдержки обжига носителя (цеолитов) при 300°.

Таблица 2

Зависимость удельных активностей палладиевых катализаторов от химического и физического состояния поверхности носителей

Носитель	Удельная поверхность, м²/г	% содержания Pd	Степень преобразования, ω · 10³, моль/ч	Удельная активность на ед. поверхности, ω · 10³, моль/ч · м²
Цеолиты природные	11	0,2	0,5	0,0227
Цеолиты, обожжен. при 300° 20 мин	9	0,2	0,98	0,0544
Цеолиты, обраб. 5% HCl и обожжен. при 300° 20 мин	29	0,2	1,26	0,047
SiO₂	210	0,2	1,41	0,0030 [7]
Al₂O₃	60	0,2	2,92	0,0240 [8]

С целью улучшения качества цеолита как носителя была проведена его кислотная обработка ( $C_{HCl} = 5\%$ ,  $t = 50^\circ C$ ,  $\tau = 60$  мин). Затем цеолит был вымыт дистиллированной водой до полного исчезновения  $Cl^-$  ионов. Потеря веса составила 12,64%. Катализатор, полученный на его основе, показал активность 6,11%. Обжиг цеолита (300°, в течение 20 мин), полученного после кислотной обработки, повысил активность палладиевого катализатора до 18,01%, при этом удельная поверхность носителя составила 29 м²/г. Рентгенофазовое изучение показало (рис. 3, 3), что заметного фазового изменения цеолитовой породы после обжига при 300° и кислотной обработки с последующим обжигом по сравнению с исходным цеолитом не наблюдается [4].

Однако сушка и удаление карбонатной составляющей цеолитовой породы значительно улучшает физико-химические характеристики получаемого продукта, почти в 3 раза увеличивается удельная поверхность. Рентгенограмма палладиевого катализатора на цеолите, обрабо-

танном соляной кислотой и обожженном при  $300^{\circ}$  в течение 20 мин (рис. 3,4), является повторением рентгенограммы носителя. Это означает, что количество палладия находится вне области чувствительности метода анализа.

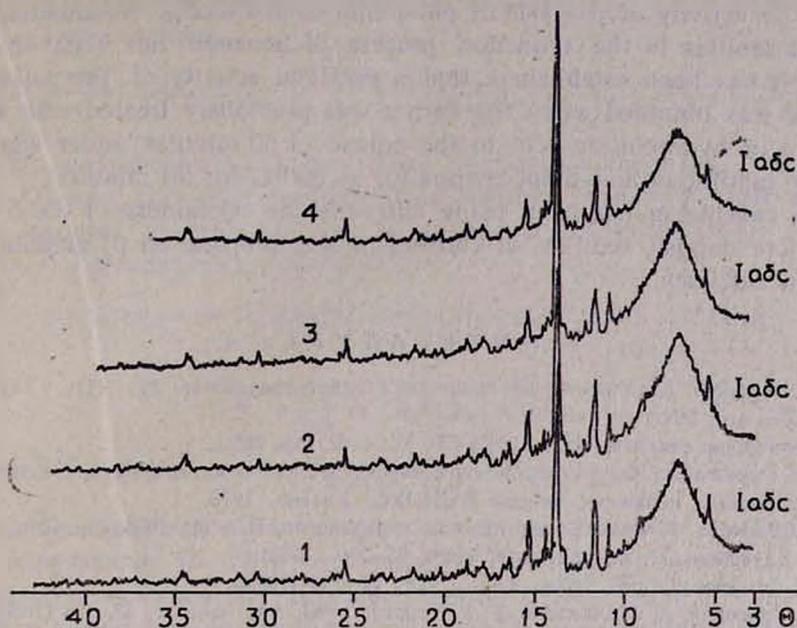


Рис. 3. Рентгенограммы: 1 — природных цеолитов Ноемберянского месторождения Арм.ССР; 2 — цеолитов, обработанных при  $300^{\circ}$  в течение 20 мин; 3 — цеолитов, обработанных соляной кислотой, а затем обожженных при  $300^{\circ}$  в течение 30 мин; 4 — катализатора 0,2% Pd, нанесенного на цеолиты, обработанного соляной кислотой, а затем обожженного при  $300^{\circ}$  в течение 20 мин.

**ՆԱՏԵՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴՒՈՒՄԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ ՈՐՊԵՍ ԿՐԻՉ ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՄՀ ՆՈՅԵՄԲԵՐՅԱՆԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՆ ՀԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա. Ա. ԳՅՈՒԶԱԴՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ, Ա. Շ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ  
և Ի. Ա. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են Հայկ. ՍՄՀ նոյեմբերյանի հանքավայրի ցեոլիտների վրա նստեցված պալադիումական (0,2%) կատալիզատորների ակտիվությունը բենզոլի հիդրման պրոցեսում: Հաստատված է, որ պալադիումական կատալիզատորի մաքսիմալ ակտիվություն է ստացվում, երբ կրիչը նախապես մշակված է 5% աղաթթվով 60 րոպեի ընթացքում ինտենսիվ խառնման պայմաններում և հետագա շերմային մշակման դեպքում՝  $300^{\circ}\text{C}$ -ում 20 րոպեի ընթացքում:

Արված է եզրակացություն՝ Հայկ. ՍՄՀ նոյեմբերյանի հանքավայրի ցեոլիտները պիտանի են որպես կրիչներ մետաղական ադսորբցիոն կատալիզատորներ պատրաստելու համար:

# THE POSSIBILITY OF USING THE NOEMBERIAN ORE DEPOSIT ZEOLITES AS CARRIERS FOR PALLADIUM CATALYSTS

A. A. GUYLZADIAN, A. M. AYKAZIAN, A. Sh. GRIGORIAN and I. A. DAVTIAN

The activity of catalysts of palladium coated (0,2%) Noemberian ore deposit zeolites in the reduction process of benzene has been investigated. It has been established that a maximal activity of the palladium catalyst was obtained when the carrier was previously treated with a 5% solution of hydrochloric acid in the course of 60 minutes under vigorous mixing conditions and then, thermally, at 300°C for 20 minutes.

A conclusion has been made affirming the usefulness of the Noemberian ore deposit zeolites as carriers in the preparation of metallic adsorption catalysts.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. П. Сухенов, Каталитические процессы в нефтепереработке, М., Изд. «Химия», 1973, стр. 394.
2. Синтетические цеолиты, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 260.
3. А. М. Окуджанов, Физико-химическая характеристика и каталитическая активность природных цеолитов, Фонды ВНИИУС, Казань, 1973.
4. Л. И. Винчелл, Г. Винчелл, Оптическая минералогия, ИЛ, М., 1953, стр. 326.
5. А. А. Алчуджян, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
6. В. М. Самойлов, А. Н. Рябов, Кн. и кат., 19, 250 (1978).
7. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Е. Т. Крестостурян, Арм. хим. ж., 33, 278 (1980).
8. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Арм. хим. ж., 34, 533 (1981).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 150—167 (1983 г.)*

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.1+66.095.25+661.528

### КАТАЛИЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТ-Н КИСЛОТ

А. Т. БАБАЯН и Г. Г. ГЕКЧЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 XII 1982

В статье приводится предыстория открытия катализа четвертичными аммониевыми солями реакций алкилирования органических элемент-Н кислот. После обзора работ, выполненных авторами в 1953—1959 гг., кратко излагаются результаты исследований, начатых после длительного перерыва, в 1978 г.

Каталитическое действие солей четырехзамещенного аммония, широко изучаемое в настоящее время под названием межфазный или двухфазный катализ [1, 2], было открыто Жаррусом [3] и, независимо от него, одним из нас совместно с Наталией и Ниной Гамбарян [4]. Пред-