

ДИСПЕРСНОСТЬ И УДЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Ni И Ni/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ФОРМИАТА НИКЕЛЯ

М. А. МЕЛКУМОВ, А. Ш. ГРИГОРЯН и В. М. САФРОНОВ

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 15 II 1988

В реакции гидрирования бензола установлена определенная незначительная зависимость удельной каталитической активности от условий получения Ni и Ni/SiO₂ катализаторов из формиата никеля в интервале достаточно крупной дисперсности, что связано с ограниченной возможностью различной координации. Установлено влияние условий получения на величину дисперсности катализаторов и процентное содержание частиц по размерам.

Полученные результаты подтверждают представление о том, что при достижении критического размера дисперсности катализатора удельная каталитическая активность мало зависит от условий его получения.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 6.

Известно, что в зависимости от условий приготовления катализатора данного химического состава его удельная каталитическая активность (УКА) в одних случаях переменная величина, в других — постоянная. Согласно существующим представлениям, одна из причин отклонения УКА от постоянства связана с достижением некоторой критической дисперсности.

Условия приготовления влияют на распределение металла, что должно влиять на его дисперсность [1]. Количество же поверхностных атомов, их расположение и координационное число зависят от размеров кристаллов.

В связи с этим, а также учитывая представления об электронном строении металла, можно ожидать зависимости УКА от дисперсности катализатора данного химического состава, связанной с условиями его приготовления. Эта зависимость должна обуславливаться возможностью различной координации поверхностных атомов.

Если размер частиц больше некоторого критического, соответствующего завершённому кристаллу, возможность различной координации ограничивается и УКА должна мало зависеть от дисперсности, т. е. координация атомов практически одинакова.

В интервале же достаточно высокой дисперсности, в особенности, когда кристалл незавершен и его размер меньше критического, возможность различной координации, в зависимости от условий приготовления, дающих разную степень незавершенности, возрастает. Тогда можно ожидать зависимости УКА от дисперсности.

В работах [1, 2] указано, что наиболее вероятная зависимость УКА от условий получения должна быть в интервале дисперсности частиц 0.10^{-10} — $4 \cdot 10^{-9}$ м.

Согласно работе [3], УКА не зависит от размеров частиц в интервале $8 \cdot 10^{-10}$ — $6,5 \cdot 10^{-9}$, а в работе [2] указывается на постоянство УКА при размере частиц больше $3 \cdot 10^{-9}$ м.

Как видим, существующие в литературе сведения по этому вопросу неоднозначны и порой противоречивы, вопрос же о воздействии дисперсности металла на УКА требует дальнейшего изучения.

В настоящей работе изучено влияние дисперсности на УКА широко применяемых в гидрогенизационной промышленности Ni и Ni/SiO₂ катализаторов, полученных из формата никеля, в реакции гидрирования бензола.

Экспериментальная часть

Исследование активности катализаторов проводилось в реакции парофазного гидрирования бензола в интервале достаточно крупной дисперсности. Способ приготовления катализаторов и метод изучения активности описаны в работах [4, 5]. Степень заполнения поверхности носителя никелем 0,18.

Определены дисперсность ранее изученных [4, 6] Ni и Ni/SiO₂ катализаторов и распределение частиц в зависимости от их диаметров, а также взаимосвязь между дисперсностью и УКА в зависимости от условий приготовления. Размеры частиц определены электронно-микроскопическим методом (электронный микроскоп марки ЭВМ-100 ДМ), а процентное распределение частиц по размерам—методом кондуктометрии¹.

Данные по распределению частиц получены с помощью математической вычислительной машины Coultronics TA П. Диаметры частиц определялись диаметрами проточных каналов, каждый из которых имел свой размер. Для контроля правильности результатов для каждого образца сделаны по три параллельных измерения с последующей обработкой ультразвуком—для предотвращения возможного слипания частиц. Каждое измерение отличалось величиной навески образца.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, при всех условиях получения катализаторов 95% составляют частицы с размером от $0,75 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ м, для металлического Ni—частицы от $4 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ м, а для Ni/SiO₂—от $0,75 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ м. С увеличением скорости продувания газов размер частиц максимального содержания на Ni/SiO₂ уменьшается. Таким образом, размер частиц максимального содержания зависит от наличия носителя и условий приготовления катализатора: от природы газов и скорости их продувания.

¹ Определение проведено в лаборатории А. Б. Фасмана в Институте органического катализа и электрохимии АН КазССР, в чем выражаем благодарность.

Как видим, помимо других факторов, условия приготовления катализаторов также влияют на дисперсность частиц, в частности, на размер частиц максимального содержания, а следовательно, должны влиять и на активность катализаторов.

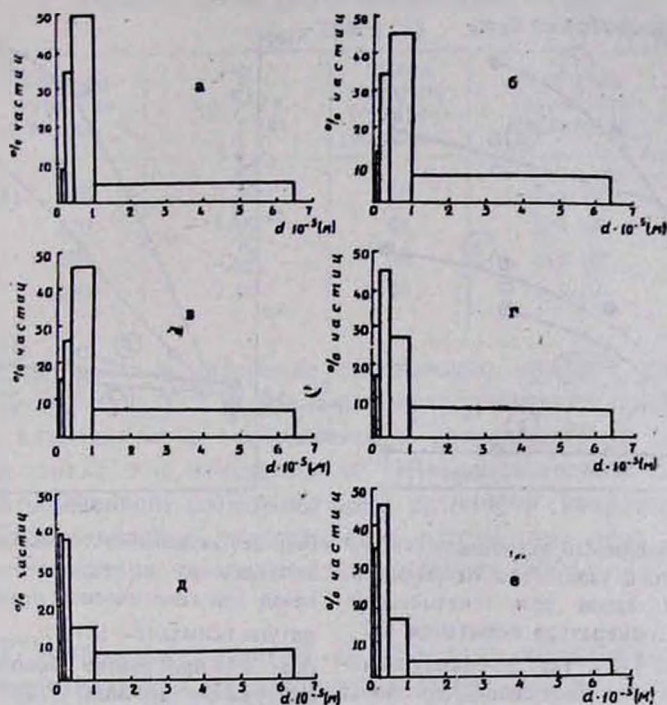


Рис. 1. Процентное содержание частиц по размерам:

- (а) — Ni, полученный при $v_{H_2} = 2.00$ л/ч и $t = 240^\circ$;
- (б) — Ni, полученный при $v_{H_2} = 2.00$ л/ч и $t = 300^\circ$;
- (в) — Ni, полученный при $v_{H_2} = 2.00$ л/ч и $t = 240^\circ$;
- (г) — Ni/SiO₂, полученный при $v_{H_2} = 0.25$ л/ч и $t = 300^\circ$;
- (д) — Ni/SiO₂, полученный при $v_{H_2} = 2.00$ л/ч и $t = 300^\circ$;
- (е) — Ni/SiO₂, полученный при $v_{H_2} = 2.00$ л/ч и $t = 300^\circ$.

Известно, что отклонения от постоянства УКА могут быть связаны как с малой скоростью достижения стационарного состава катализатора, так и с достижением некоторой критической дисперсности. Поэтому для выяснения роли дисперсности изучение активности катализаторов проводилось нами в условиях малой скорости достижения стационарного состава, когда имеются предпосылки к изменению УКА в связи с условиями получения.

Нами была ранее определена температурная область (120°), в которой установлена малая скорость достижения стационарного состава Ni и Ni/SiO₂ катализаторов в реакции гидрирования бензола [6]. Было установлено влияние условий получения на УКА Ni и Ni/SiO₂ катализаторов и сделана попытка установить связь между УКА и дисперсностью этих катализаторов.

На рис. 2 и 3 приведены данные относительно влияния условий получения на общую активность Ni и Ni/SiO₂ катализаторов. При расчете УКА были использованы данные работ [4, 6].

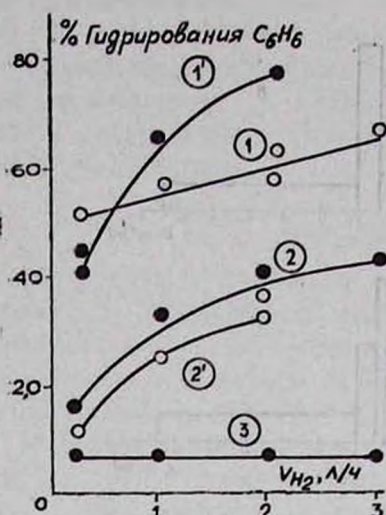


Рис. 2. Зависимость активности Ni-металлического катализатора от скорости продувания газов при генетической реакции (температура испытания 120°, $v_{\text{смеси}} 21367 \text{ ч}^{-1}$). (кр. 1 — продувание водородом, 1' — продувание аргонном, $t 240^\circ$; 2 — продувание водородом, 2' — продувание аргонном, $t 300^\circ$; 3 — продувание водородом, $t 350^\circ$).

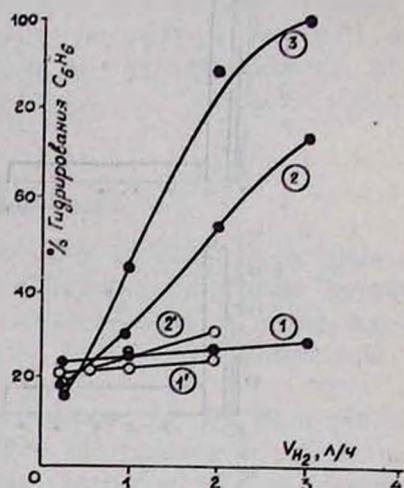


Рис. 3. Зависимость активности Ni/SiO₂ катализатора от скорости продувания газов при генетической реакции (температура испытания 120°, $v_{\text{смеси}} 2848 \text{ ч}^{-1}$). (кр. 1 — продувание водородом, 1' — продувание аргонном, $t 240^\circ$; 2 — продувание водородом, 2' — продувание аргонном, $t 300^\circ$; 3 — продувание водородом, $t 350^\circ$).

Сопоставление данных табл. 1 и 2 относительно влияния газовой среды и скорости продувания газов при получении катализаторов на их УКА позволяет заключить, что УКА Ni-металлического катализатора заметно зависит от условий получения: с увеличением скорости продувания газов она растет, а с увеличением температуры уменьшается. В случае Ni/SiO₂ катализаторов изменения УКА незначительны.

Таблица 1

Зависимость удельной каталитической активности Ni-металлического катализатора от скорости продувания водорода, аргона и температуры при разложении формата никеля (масса никеля 0,453 г, $t 120^\circ$, $v_{\text{смеси}} 21367 \text{ ч}^{-1}$)

Температура разложения, °C	Удельная активность						
	Скорость продувания водорода, л/ч				Скорость продувания аргона, л/ч		
	0,25	1,00	2,00	3,00	0,25	1,00	2,00
240	1,5	1,44	2,34	2,25	1,1	1,9	3,1
300	0,6	1,4	1,8	—	0,5	0,92	1,5
350	—	0,41	—	0,41	—	—	—

Таблица 2

Зависимость удельной каталитической активности катализатора от скорости продувания водорода и температуры при разложении нанесенного на силикагель формиата никеля (масса никеля 0,118 г, t 120°, смесь 2848 $ч^{-1}$)

Температура разложения, °C	v_{H_2} , л/ч	Выход продукта (% превращения)	Удельная активность (условная)
350	0,25	18	$2,3 \cdot 10^3$
350	1,00	45	$3,0 \cdot 10^3$
350	2,00	90	$3,3 \cdot 10^3$
240	2,00	24	$3,3 \cdot 10^3$

Таким образом, в интервале достаточно крупной дисперсности частиц $0,75 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-5}$ м удельная каталитическая активность Ni и Ni/SiO₂ катализаторов изменяется в зависимости от условий их получения, однако эти изменения не столь значительны, вероятно, в связи с ограниченной возможностью различной координации, подтверждая существующее представление о том, что при достижении критического размера дисперсности изменения УКА маловероятны.

ՆԻԿԵԼԻ ՖՈՐՄԻԱՏԻՑ ՍՏԱՅՎԱԾ Ni ԵՎ Ni/SiO₂ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԴԻՍԳԵՐՍԿՈՒԹՅՈՒՆՆ ՈՒ ՏԵՍԱԿԱՐԱՐ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆՆԸ

Մ. Ա. ՄԵԼԿՈՄՈՎ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ և Վ. Մ. ՍԱԽՈՆՈՎ

Ցույց է տրված, որ Ni և Ni/SiO₂ կատալիզատորների տեսակարար կատալիտիկ ակտիվությունը բնագույն հիդրման ռեակցիայում խոշոր դիսպերսվածության տիրույթում որոշ չափով կախված է նրանց պատրաստման պայմաններից: Դա կապված է տարբեր կոորդինացման սահմանափակ հնարավորության հետ: Պարզված է ստացման պայմանների ազդեցությունը կատալիզատորների դիսպերսվածության վրա և հատիկների տոկոսային պարունակությունը ըստ չափերի: Ստացված տվյալները հաստատում են այն պատկերացումը, որ դիսպերսվածության կրիտիկական չափերին հասնելիս կատալիզատորի տեսակարար կատալիտիկ ակտիվությունը քիչ է կախված նրա ստացման պայմաններից:

THE DISPERSITY AND SPECIFIC CATALYTIC ACTIVITY OF Ni AND Ni/SiO₂ CATALYSTS OBTAINED FROM FORMIATE OF NICKEL

M. A. MELKUMOV, A. Sh. GRIGORIAN and V. M. SAKHONOV

It has been shown that within the area of large dispersity the specific catalytic activity shows low dependence from preparation conditions.

The influence of preparation conditions on dispersity of catalysts and distribution of particles by their size has been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Закумбасян Г. Д., Закарина Н. А., Бекетаева Л. А., Найдик Н. А. — Металлические катализаторы. Алма-Ата, Наука, 1982, 288 с.
2. Маршинева В. И., Боресков Г. К., Панкратов Г. А., Соломенников А. А. — Кин. и кат., 1982, т. 23, № 6, с. 1349.
3. Борисова М. С., Кузнецов Б. Н., Дзисько В. А. — Кин. и кат., 1975, т. 16, № 4, с. 1028.
4. Алчуджян А. А., Мелкумов М. А. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 4, с. 332.
5. Алчуджян А. А., Мелкумов М. А. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 12, с. 979.
6. Григорян А. Ш., Алчуджян А. А., Мелкумов М. А. — Тезисы докладов второго республиканского совещания по неорганической химии, Ереван, 1973, с. 31.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 624—629 (1989 г.)

УДК 553.6:546.621

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

I. УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

Г. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 III 1988

Показано, что при взаимодействии нефелинового концентрата с сульфатом алюминия (при использовании нитрата и хлорида алюминия образуется гелеобразная масса) натрий и калий из нефелина переходят в раствор в виде сульфатов, а осадок расслаивается на легкую (продукт реакции) и тяжелую фракции.

Установлены оптимальные параметры процесса: концентрация раствора сульфата алюминия 48—50 г/л, температура 80°, продолжительность процесса 90 мин и соотношение $R_2O:Al_2O_3$ (где R_2O —сумма оксидов натрия и калия в пересчете на Na_2O).

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Сульфат алюминия широко используется в текстильной, бумажной, кожевенной отраслях промышленности, а также для очистки вод в качестве коагулянта [1].

В связи с развитием промышленности и ростом городов увеличивается водопотребление, а следовательно, предъявляются жесткие требования к качеству сточных и питьевых вод. На этой основе расширяется сфера применения коагулянтов, в частности, сульфата алюминия.

В настоящее время сульфат алюминия в основном получают из серной кислоты и гидроокиси алюминия.

Ограниченность ресурсов бокситов и растущее потребление алюминия делают гидроокись алюминия дефицитным продуктом. Поэтому необходимость разработки новых технологических процессов получения сульфата алюминия с использованием доступного природного материала—нефелинового концентрата—является актуальной задачей.