

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕОЛИТОВ НОЕМБЕРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРМЯНСКОЙ ССР И Pd/ЦЕОЛИТ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН, А. Ш. ГРИГОРЯН, Г. С. АПРАПЕТЯН и А. М. АПҚАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 30 XII 1987

Найден рациональный режим кислотной и последующей термической обработки цеолитов, приводящий к резкому повышению их удельной поверхности и увеличению активности Pd (0,2%)/цеолит катализаторов. Показано, что термическая обработка Pd/цеолит катализаторов в атмосфере воздуха приводит к резкому увеличению их активности, достигающей максимального значения при 250°. Удельная активность Pd/цеолит катализаторов на единицу поверхности носителя превосходит активность Pd/SiO₂ катализаторов.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Ранее нами было показано [1], что предварительная кислотная обработка и последующая термическая обработка цеолитов Ноемберянского месторождения АрмССР увеличивают удельную поверхность цеолита и активность 0,2% Pd/цеолит катализаторов, применяемых при гидрировании бензола.

Настоящая работа предпринята с целью увеличения удельной поверхности цеолитов и тем самым улучшения их каталитических свойств. Наряду с этим установлено, что каталитическую активность палладиевых на цеолитах катализаторов можно увеличить также термической обработкой в атмосфере воздуха в процессе их приготовления.

Экспериментальная часть

Результаты химического и рентгеноструктурного анализов цеолитов Ноемберянского месторождения приведены в работе [1]. Показано, что кислотная обработка цеолита 5% раствором HCl при 50° в течение 60 мин и последующая термическая обработка при 300° в течение 20 мин приводят к увеличению удельной поверхности цеолита и активности Pd/цеолит катализаторов (табл. 1).

В продолжение этих исследований фракция цеолита с размерами частиц 0,3 ÷ 1,25 мм обрабатывалась 6 н раствором HCl при 90° в течение 6 ч. Образец промывался дистиллированной водой до полного исчезновения Cl⁻-ионов, затем высушивался и подвергался термической обработке при 300° с выдержкой 20 мин. Удельная поверхность цеолита, определенная по методике [2], резко возросла и составила 140 м²/г.

Активность катализатора, приготовленного по методике [3], содержащего 0,2% Pd на вышеописанном цеолите массой 1 г, составила $1,47 \cdot 10^{-3}$ моль/ч. Однако это увеличение активности незначительно по сравнению с увеличением удельной поверхности цеолита (табл. 1).

Таблица 1

Активность Pd/цеолит катализаторов и физико-химическое состояние поверхности цеолита

Носитель	Удельная поверхность, м ² /г	Содержание Pd, %	Активность, $\omega \cdot 10^3$ моль/ч	Удельная активность на единицу поверхности, $\omega \cdot 10^3$ моль/ч · м ²
Природный цеолит	11	0,2	0,5	0,0227 [1]
Цеолиты, обраб. 5% HCl, 1 ч обожжен, при 300° 20 мин	20	0,2	1,26	0,045 [1]
Цеолит, обраб. 6 н HCl, 6 ч обожжен, при 300° 20 мин	140	0,15	1,12	0,0080
SiO ₂	210	0,2	1,47	0,0104
Al ₂ O ₃	60	0,2	1,45	0,024 [6]

Длительное выщелачивание цеолитов соляной кислотой при более жестком режиме увеличивает их пористость и тем самым удельную поверхность. Однако кинетический диаметр этих пор составляет 0,34 нм [4]. Они доступны для комплексного иона аммиака палладия (0,26 нм), но недоступны для крупной молекулы бензола (~ 0,6 нм). Поэтому каталитическая активность катализаторов возрастает гораздо меньше, чем удельная поверхность носителя. Вследствие этого удельная активность на единицу поверхности носителя падает. Однако активность 0,2% Pd/цеолит катализаторов и по абсолютной величине, и по отношению к единице поверхности носителя оказывается больше активности палладиевых катализаторов на силикагеле.

Приготовление 0,2% Pd/цеолит катализаторов по новой методике резко увеличивает их активность. После осаждения соли палладия на носителе, перед восстановлением водородом, образец подвергался термической обработке в атмосфере воздуха при 250° в течение 3 ч. Активность катализатора в этом случае составляет $4,34 \cdot 10^{-3}$ моль/ч, т. е. увеличивается в 3 раза. Такая закономерность наблюдается и для Pd/цеолит катализаторов, содержащих разные количества палладия (табл. 2). Увеличение активности Pd/цеолит катализаторов при их термической обработке зависит от температуры обработки. Термическая обработка на воздухе влияет на активность катализаторов, начиная с ~ 200°. На примере 1,0% Pd/цеолит катализаторов была установлена максимальная активность при 250° (рис.). Дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому снижению активности. Аналогичное увеличение активности наблюдается и для 0,2% Pd/SiO₂ катализатора, термическая обработка которого при 200° дает максимальную активность $5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/ч (табл. 2). Сравнение ак-

тивностей 0,2% Pd/цеолит и 0,2% Pd/SiO₂ катализаторов, приготовленных по новой методике, показывает, что предварительная термическая обработка в обоих случаях повышает удельную каталитическую активность на единицу поверхности носителя, причем на цеолите она выше.

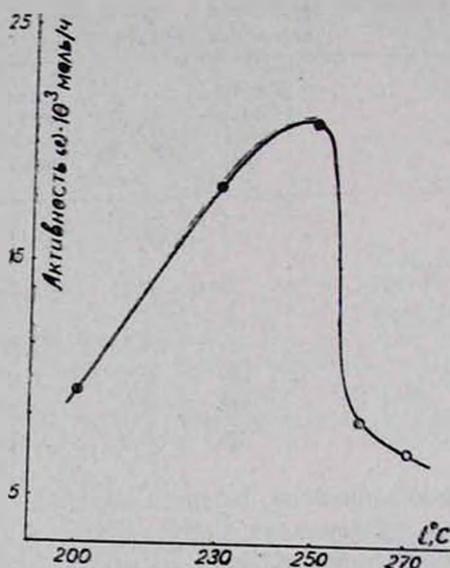


Рис. Зависимость каталитической активности 1,0% Pd/цеолит катализатора от температуры термической обработки.

Причиной такого увеличения активностей Pd/цеолит катализаторов является разложение аммиачного нитрита палладия в атмосфере воздуха. Это, видно, приводит к увеличению дисперсности палладия и, следовательно, к повышению каталитической активности. Повышение температуры более 250° приводит к постепенному спеканию палладия и увеличению его миграции на поверхности носителя. Частицы палладия укрупняются, что и приводит к снижению активности.

Таблица 2
Зависимость активности Pd/цеолит и Pd/SiO₂ катализаторов от термической обработки катализаторов

Катализатор	Температура обработки, °C	Уд. поверхность носителя, м²/г	Активность, ω · 10³ моль/ч	Уд. активность на ед. поверхности, ω · 10³ моль/ч
0,15% цеолит	250	140	3,36	0,024
1,0% цеолит	250	140	22,6	0,161
0,2% цеолит	250	140	4,34	0,031
0,2% SiO ₂	200	210	5,6	0,027

ՋԵՐՄԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄՇԱԿԿԱՆ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԵՅՉ ՆՈՅԵՄԲԵՐՅԱՆԻ
ՇՐՋԱՆԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՑԵՆՈՒՏՆԵՐԻ ԵՎ Pd/ՑԵՆՈՒՏ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ
ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ա. ԳՅՈՒԶԱԴՅԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ա. Ծ. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ

Գտնված է ցեոլիտների թթվային և հաշորդող ջերմային մշակման ուս-
ցիոնալ ուժիմ, որը հանգեցնում է նրանց տեսակարար մակերեսի խիստ մե-
ծացմանը և Pd/ցեոլիտ կատալիզատորի ակտիվության մեծացմանը: Ցույց է
տրված, որ օդի միջավայրում Pd/ցեոլիտ կատալիզատորների ջերմային մշա-
կումը խիստ մեծացնում է նրանց ակտիվությունը:

THE INFLUENCE OF THERMOCHEMICAL PROCESSING OF
NOYEMBERIAN ORE DEPOSIT ZEOLITES AND Pd/ZEOHITE
CATALYSTS ON THEIR ACTIVITY

A. A. GUYLZADIAN, A. Sh. GRIRORIAN, G. S. HAYRAPETIAN
and A. M. HAYKAZIAN

The optimum of conditions of acid and subsequent thermal pro-
cessing of zeolites leading to sharp increase of specific surface area, as
well as activity of Pd (0,2%) /zeolite catalysts have been found. Spe-
cific activity of catalysts thus obtained is superior to Pd/SiO₂ catalysts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гюльзаян А. А., Айказян А. М., Григорян А. Ш., Давтян Н. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 146.
2. Самойлов В. М., Рябов А. Н. — Кин. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 250.
3. Алчуджан А. А., Мантикян М. А. — ЖФХ, 1959, т. 33, № 4, с. 780.
4. Брек Д. — Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с. 153.
5. Григорян А. Ш., Айказян А. М., Крестостурян Е. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 278.
6. Григорян А. Ш., Айказян А. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 533.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 446—450 (1989 г.)

УДК 535.37:666.112.6

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ МАГНИЕВООБОРАТНОЙ
СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФТОРИДЫ

Е. В. КУМКУМАДЖЯН, Н. Б. КНЯЗЯН и К. А. КОСТАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

Исследованы некоторые свойства фторсодержащих боратных систем. Показано, что свойства стекол изменяются в зависимости от ионного радиуса вводимого со-
фтором катнона. Сделаны предположения о встраивании фтора в каркас сетки
стекла.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 4.