

3. Тимченко А. П. Равновесные потенциалы меди в расплаве $KCl-LiCl$. — Укр. хим. журн., 1978, 44, № 7, с. 768—770.
4. Sieruberg S. P., Petrescu V. The chronopotentiometric study in the molten system $AgCl-KCl+(dissolved)Cl_2$. — Rev. Roum. Chim., 1975, 20, № 9—10, p. 1231—1241.
5. Ивановский Л. Е., Некрасов В. Н. Определение коэффициентов диффузии хлора в расплавленных хлоридах. — Тр. Ин-та электрохимии Уральск. науч. центра АН СССР, 1972, вып. 18, с. 57—63.
6. Укше Е. А., Леонова Л. С., Букур Н. Г. Газы в расплавленных солях. — В кн.: Ионные расплавы. Вып. 1. — Киев: Наук. думка, 1974, с. 21—42.
7. Насонов Ю. В. Растворимость хлора в хлоридных расплавах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Свердловск, 1971.—18 с.
8. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. — М.: Наука, 1974.—352 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 13.11.82

УДК 542.973:649.57

ПАССИВАЦИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИКЕЛЬЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. А. Галинский, П. Н. Галич

При исследовании влияния условий получения на свойства никельцеолитных катализаторов нами было установлено, что в процессе разложения адсорбированного цеолитом NaX карбонила никеля образующийся металл находится в высокодисперсном состоянии главным образом внутри цеолитных полостей, а его поверхность достигает 410—445 м²/г никеля [1, 2]. Однако при обработке полученных катализаторов в токе водорода при температуре полного разложения карбонила никеля происходит интенсивное спекание металла с уменьшением его поверхности до 80,5 м²/г никеля. Одним из методов сохранения первоначальной поверхности металлических катализаторов на носителях является ее пассивация и последующее восстановление в мягких условиях.

Цель настоящей работы — изучить влияние условий пассивации и восстановления никельцеолитных катализаторов, полученных через карбонил никеля, на дисперсность и поверхность введенного в цеолит металла. Для приготовления никельцеолитных катализаторов использовали цеолит NaX зернением 0,63—1,0 мм, гранулированный без связующих веществ (производство опытного завода ГрозНИИ). Методика введения карбонила никеля в цеолит и его разложение описаны в работах [3, 4]. Содержание никеля в образцах определяли комплексометрическим методом [5], а его поверхность — хроматографически по величине хемосорбции кислорода. Специальным исследованием нами показано, что на цеолите NaX хемосорбция кислорода из потока гелия при комнатной температуре отсутствует. Дисперсность никеля рассчитывали, исходя из кубической и полусферической формы его кристаллов [6]. Процесс окисления и восстановления введенного металла исследовали на весовой установке с использованием кварцевых весов Мак Бена-Бакра (постоянная спирали 21,2 мг/мм). Точность взвешивания составляла 0,0002 г. При восстановлении образцов скорость подъема температуры до заданной составляла 10 град/мин, расход водорода — 4,0 л/ч. На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения кислорода на никельцеолитных катализаторах с различным содержанием металла. Давление кислорода при этом составляло 5 мм. рт. ст. Из рисунка видно, что процесс окисления никеля протекает очень быстро, причем в течение первых минут окисляется основное количество никеля, а через пять минут устанавливается равновесие. Соответствующее отношение O/Ni равно 1, то есть весь введенный металл полностью окисляется до окиси никеля. Легкость окисления никеля в цеолите служит косвенным подтверждением

его высокой дисперсности. Восстановление водородом введенного в цеолит никеля осуществляли по изотермическому и ступенчатому режимам. В изотермическом режиме образцы восстанавливали при 300°, а при ступенчатом — сначала при 200°, а затем — 250° и 300°. Степень восстановления окисленного никеля рассчитывали по убыли веса образца при условии, что вода, образующаяся по реакции $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$, при температурах восстановления полностью удаляется из цеолита. Расчет осуществляли по формуле

$$\alpha = \frac{m_{\text{Ni}^0}}{m_{\text{Ni}}} \cdot 100,$$

где α — степень восстановления окисленного никеля, %; m_{Ni^0} — количество восстановленного никеля, мг/г цеолита; m_{Ni} — первоначальное количество окисленного никеля, мг/г цеолита.

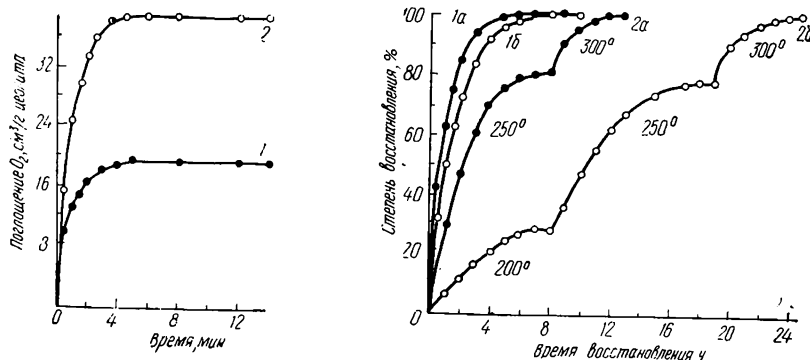


Рис. 1. Окисление никеля на цеолите NaX: 1 — 9,1 вес. % Ni; 2 — 16,5 вес. % Ni.

Рис. 2. Восстановление окиси никеля в цеолите NaX в изотермическом (1) и ступенчатом (2) режимах: а — 9,1 вес. % Ni; б — 16,5 вес. % Ni.

На рис. 2 представлены результаты восстановления никельцеолитных катализаторов. Температура начала восстановления окиси никеля в цеолитах, определенная как начало изменения веса при подъеме температуры до заданной, для образца, содержащего 9,1 вес. % никеля, составляет 245°, а для образца с 16,5 вес. % никеля — 190°. Чистая окись никеля начинает восстанавливаться водородом при температуре около 150° [7]. Более высокие температуры начала восстановления NiO в цеолите NaX, очевидно, связаны с влиянием носителя. На образце 9,1 % Ni/NaX при 250° степень восстановления достигает 81,0 %, а на образце 16,5 % Ni — 78,3 %. Полное восстановление окиси никеля в образцах и в случае изотермического, и ступенчатого режимов достигается лишь при 300°. Восстановление водородом изолированных катионов никеля, введенных в цеолит ионным обменом, происходит при температурах 300—600° [8].

В таблице приведены данные влияния природы пассивирующего агента на величину поверхности металлического никеля и его дисперсность. Образцы после пассивации восстанавливали водородом при 300° в течение 6 ч. Из таблицы видно, что наименьшая поверхность никеля образуется при пассивации воздухом, что связано с сильным разогревом и спеканием металла или его окиси в процессе интенсивного окисления кислородом воздуха. В образцах 1—4 разложение адсорбированного карбонила никеля проводили по ступенчатому режиму, сначала при 120° — 1 ч, а затем при 300° — 3 ч. Такой режим разложения обеспечивает наибольшую первоначальную поверхность металла [2].

Пассивация кислородом в потоке гелия без последующей гидратации способствует увеличению поверхности, которая все же значительно меньше, чем поверхность никеля непосредственно после разложения карбонила. Гидратация образцов после обработки кислородом в потоке гелия или пассивация их водой с последующим выдерживанием их на

Влияние природы пассивирующего агента на величину поверхности никеля и его дисперсность

Номер образца	Условия разложения карбонила никеля и последующей пассивации	Содержание Ni, вес. %	O/Ni	Поверхность Ni		Дисперсность Ni, Å	
				м ² /г катализатора	м ² /г никеля	Куб	Полусфера
1	Воздух	9,1	0,06	2,2	24,1	231	176
2	O ₂ из потока He при 20° без гидратации на воздухе	9,1	0,29	10,6	116,7	48	36
3	O ₂ из потока He при 20° с гидратацией на воздухе	9,1	0,18	6,6	72,4	77	59
4	Пассивация парами воды при 20° с последующим выдерживанием на воздухе	9,1	0,18	6,6	72,4	77	59
5	Разложение карбонила при 140°—3 ч, пассивация аналогична образцу 4	9,1	0,35	12,8	140,8	40	30
6	Разложение карбонила при 120°—5 ч, пассивация аналогична образцу 4	9,7	0,41	16,0	165,0	34	26
7	Разложение карбонила при 150°—5,5 ч, пассивация водой с последующим выдерживанием на воздухе	9,7	0,40	15,8	164,9	45	26

воздухе уменьшает поверхность металла (образцы 3 и 4). Пассивация образцов парами воды [9] в случае неполного разложения карбонила никеля при 120—180°, когда образующийся металл находится в атомарном состоянии, а степень удаления окиси углерода составляет 80—84 % [2, 4], увеличивает поверхность металла до 141—165 м²/г никеля. Средняя дисперсность кристаллов никеля для полусферической модели составляет соответственно 26—30 Å.

В процессе хранения этих образцов в течение месяца их цвет из черного переходит в салатный, причем дисперсность металла после восстановления такая же, как и сразу же после пассивации. Изменение цвета, по-видимому, связано с образованием при пассивации парами воды атомов никеля аквакомплекса $[\text{Ni}(\text{OH}_2)]^{2+}$, имеющего ярко-зеленую окраску.

В случае образцов 5—7 отношение числа хемосорбированных атомов кислорода к числу восстановленных атомов никеля составляет около 0,4, что должно соответствовать, согласно [5], стехиометрическому коэффициенту хемосорбции O/Ni, равному 1,7. С учетом этого были рассчитаны соответственно величины поверхности и дисперсности никеля. Однако в случае цеолитов не исключено образование замкнутых в цеолитные полости агрегатов металла [9], а это приведет к тому, что часть поверхностных атомов никеля блокируется атомами каркаса цеолита и будет недоступна для молекул адсорбата в процессе определения поверхности. Истинная дисперсность и поверхность таких замкнутых в структуре цеолита агрегатов из атомов никеля, вероятно, гораздо больше, чем в случае их определения по данным хемосорбции кислорода.

1. Галинский А. А., Самченко Н. П., Галич П. Н. Влияние условий приготовления на свойства никельцеолитных катализаторов, полученных через карбонил никеля. — В кн.: Гетерогенные каталитические процессы во взвешенном и фильтрующем слое. — Ленинград: 1977, с. 86—89.
2. Galich P. N., Guturva V. S., Galinski A. A. Modification of NaX zeolites with nickel carbonyl—preparation, metal state, and catalytic properties.— In: Materials of the 5th International Conference on Zeolites. Italy, Naples, 1980, p. 661—667.

3. Галинский А. А., Самченко Н. П., Галич П. Н. Исследование закономерностей адсорбции и карбонила никеля на различных носителях.— В кн.: Катализ и катализаторы. Киев : Наук. думка, 1976, с. 61—65.
4. Галинский А. А., Самченко Н. П., Галич П. Н. Разложение карбонила никеля, адсорбированного на катионных формах цеолита типа X.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 1, с. 32—34.
5. Стукалова М. М. Анализ минерального сырья.— Л. : Изд-во хим. литературы, 1959.— 1055 с.
6. Раздельное определение поверхности сложных катализаторов хроматографическим методом / Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухов, Л. М. Кефели и др. — Кинетика и катализ, 1967, 8, вып. 4, с. 868—877.
7. Власенко В. М. Каталитическая очистка газов.— Киев : Техника, 1973.—199 с.
8. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Металлсодержащие цеолиты в катализе.— М. : Наука, 1976.—111 с.
9. Галинский А. А. Влияние условий восстановления никельсодержащих цеолитов на формирование поверхности никеля и его каталитическую активность.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1978, № 9, с. 806—809.

Отделение нефтехимии
Института физико-органической химии
и углехимии АН УССР, Киев

Поступила 18.01.83

УДК 541.183

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОРГАНОЗАМЕЩЕННОМ ВЕРМИКУЛИТЕ

С. В. Бондаренко, А. И. Жукова, Ю. И. Тарасевич

В работах [1, 2] показано, что селективность органопроизводных минералов с повышенной плотностью слоевого заряда (бейделлит, нонтронит, вермикулит) по отношению к гомологам и изомерам углеводородов выше, чем у органомонтмориллонита. В связи с этим интересно было изучить природу селективности названных сорбентов и количественно оценить ее с помощью термодинамических параметров адсорбции. Термодинамические параметры адсорбции углеводородов достаточно информативны и при сопоставительном анализе образцов с различной степенью химического модифицирования поверхности, так как позволяют оценить роль базальных и боковых граней кристаллов минерала в процессах разделения. Вермикулит в этом плане является удобным объектом, поскольку органические катионы в межслоевых промежутках минерала располагаются наклонно, и увеличение доли боковых граней в суммарной внешней поверхности вермикулита за счет внедрения органических катионов особенно значительно.

В настоящей работе газохроматографическим методом исследована термодинамика адсорбции *n*-, *изо*- и циклопарафинов на образцах природного и модифицированного длинноцепочечными органическими катионами вермикулита Ковдорского месторождения.

Условия проведения газохроматографического эксперимента следующие: размер колонки 60×0,6 см, объемная скорость газа-носителя (азот) 30—55 мл/мин, величина газовой пробы 0,1—0,2 мл, жидкой — 0,04—0,1 мкл, интервал рабочих температур 100—220±0,1°. Удельную поверхность сорбентов по аргону определяли методом тепловой десорбции. Количество сорбированного модификатора находили методом сжигания.

Термодинамические функции адсорбции рассчитывали, исходя из определяемого экспериментально удельного объема удерживания углеводородов V_s . Вычисленный для нулевой пробы значение V_s в принципе не зависит ни от условий эксперимента, ни от количества сорбента или его поверхности, а определяется лишь природой взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом и может рассматриваться как константа в