

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик Г. Г. УРАЗОВ, Л. М. КЕФЕЛИ и С. Л. ЛЕЛЬЧУК

СТРУКТУРА СКЕЛЕТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ ПОЛУЧЕНИЕ

Получение скелетной структуры является одним из методов создания большей поверхности для сплавных катализаторов. В основу получения скелетной структуры положен принцип селективного удаления одного из компонентов сплава. Приготовление скелетных катализаторов известно еще с 1924 г., когда Реней предложил новый метод приготовления активных форм никеля, кобальта, железа и меди сплавлением этих металлов с алюминием и кремнием и последующим удалением алюминия и кремния щелочью⁽¹⁾.

Была предложена также обработка сплавов паром или водой в том случае, если удаляемый компонент принадлежит к металлам I или II групп. Таковы сплавы медь — кальций, платина — натрий^(2,3).

Джонес⁽⁴⁾ предложил способ получения „скелетной“ структуры прогреванием окиси металла, сформованной в шарики, при температуре несколько выше температуры спекания. В этом случае происходит частичное спекание компонентов и образование пористой структуры.

Однако, если катализатор Реней и ему подобные можно назвать скелетными, то катализаторы, полученные в результате частичного спекания, резко отличаются по своей структуре и, как будет ясно из дальнейшего, ничего общего со скелетными катализаторами не имеют.

Пытаясь объяснить активность скелетных катализаторов с точки зрения их структуры, Реней указывает на то, что после удаления атомов алюминия остается та же решетка Ni_2Al_3 (его катализатор по своему составу отвечал приблизительно химическому соединению Ni_2Al_3). Реней отрицал возможность перегруппировки атомов. Обработывая сплав щелочью, он считал, что активность создается в результате образования так называемой дефектной решетки, т. е. решетки с пустотами в тех местах, где ранее в Ni_2Al_3 находились атомы алюминия.

Аналогичные высказывания мы находим у Шваба⁽⁵⁾. Особое каталитическое действие скелетов и другими авторами объясняется также образованием пустот в решетке, и в результате этого — неполным насыщением валентностей оставшихся атомов никеля.

Наши исследования выщелоченного медно-алюминиевого катализатора, отвечающего твердому раствору на основе интерметаллического соединения $CuAl^*$, и никель-алюминиевого сплава, отвечающего по составу соединению Ni_2Al_3 , дали нам возможность объяснить процессы, происходящие в результате селективного удаления одного из компонентов сплава, а также выяснить, за счет чего создается активность катализатора⁽⁶⁾.

Во-первых, мы можем утверждать, что в результате селективного удаления одного из компонентов интерметаллического соединения оставшиеся атомы второго компонента перегруппировываются в кристал-

* Д. А. Петров, Л. М. Кефели и С. Л. Лельчук, Исследование структуры медного скелетного катализатора.

лическую решетку оставшегося элемента. Так, в результате удаления алюминия из CuAl_2 оставшиеся атомы меди перегруппировываются в кубическую решетку меди, и никакой дефектной решетки не образуется. Оставшиеся атомы никеля при удалении атомов алюминия из Ni_2Al_3 перегруппировываются и образуют кубическую решетку никеля. Ниже мы приводим рентгенограммы выщелоченных Ni_2Al_3 и CuAl_2 , представляющих рентгенограммы Ni и Cu с несколькими линиями исходного вещества (рис. 1 и 2).

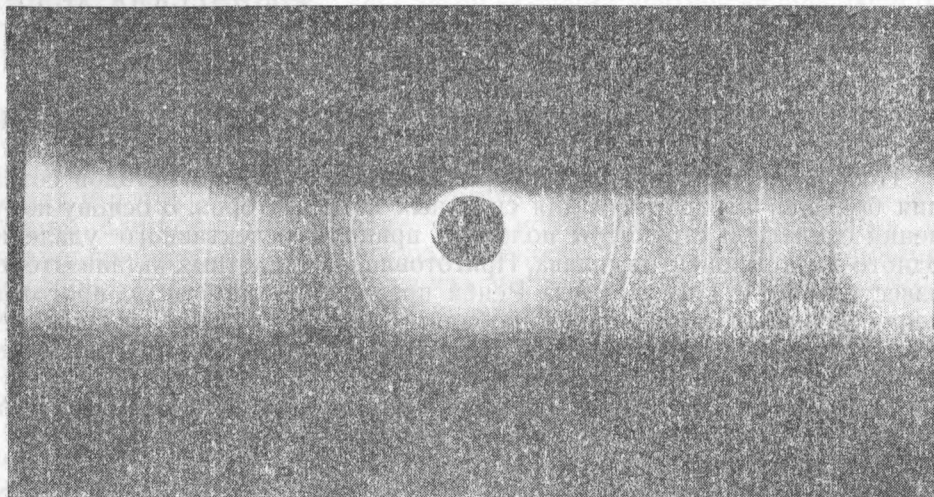


Рис. 1. Рентгенограмма монокристалла CuAl_2 , выщелоченного

Во-вторых, отдельные кристаллики CuAl_2 и Ni_2Al_3 распадаются на множество маленьких кристалликов величиной порядка 10^{-6} – 10^{-7} , т. е. в результате выщелачивания происходит диспергирование катализатора.

При такой перегруппировке атомов в CuAl_2 создаются отдельные ячейки меди. Полной же рекристаллизации не происходит, так как мы получаем рыхлую структуру, а не пластичную обычную медь. Между создавшимися ячейками меди остаются пустоты — каналы, величина которых зависит, вероятно, от степени выщелачивания и характера удаляемого компонента, его атомного радиуса и температуры, при которой велось выщелачивание. При удалении атомов одного из компонентов интерметаллического соединения происходит изменение внутренней энергии вещества и, естественно, потому медь, образовавшаяся в результате такой перегруппировки, значительно активнее. То же происходит и со сплавом Ni_2Al_3 при удалении атомов алюминия.

Теперь нам становится понятным механизм образования губчатой платины. Последняя, как известно, получается в результате разложения ее комплексной соли, хлорплатината аммония, при котором происходит также удаление атомов водорода и группы NH_3 из сложной молекулы и дальнейшая перегруппировка атомов в решетку платины. Такую перегруппировку атомов с образованием отдельных ячеек меди, с пустотами между ними можно объяснить термодинамически.

Для катализатора, повидимому, было бы выгоднее, если бы осталась дефектная решетка, обеспечивающая большую поверхность и, стало быть, большой запас свободной энергии. Однако всякая система стремится перейти в такое состояние, при котором свободная энергия будет иметь наименьшее значение. В силу этого атомы меди, если рассматривать процесс выщелачивания соединения CuAl_2 , сдвигаются друг относительно друга, образуя участки обычной решетки меди.

Для заполнения всего объема, ранее занимаемого CuAl_2 , одних

атомов меди недостаточно. Естественно, или должны образоваться каналы, пустоты между ячейками меди, или должен уменьшиться объем настолько, чтобы заполнилось все пространство. Однако этот процесс не идет самопроизвольно, и только подвод внешнего тепла способствует некоторой рекристаллизации и, стало быть, изменению пористости.

Возможно, что сближению отдельных ячеек меди препятствует адсорбированный водород, выделившийся в процессе выщелачивания, или что расстояние между ячейками настолько велико, что для их

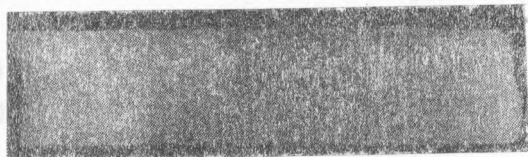


Рис. 2. Рентгенограмма Ni_2Al_3 , выщелоченного

сближения нужна дополнительная энергия. Вот почему для получения более активных структур катализатора нежелательно приготовление его при высоких температурах, при которых возможен уже процесс рекристаллизации.

Действительно, при приготовлении железного катализатора Дюпон и Пиванциоль, выщелачивая железно-алюминиевый сплав при температуре выше 100° , получили неактивную окись железа, а Поль и Гилли, обрабатывая этот же сплав щелочью при $80-90^\circ$ в течение часа, получили активный скелетный катализатор ⁽⁷⁾.

Из всего сказанного выше можно сделать вывод, что для приготовления активных скелетных катализаторов необходимы следующие условия.

1. Исходный сплав должен содержать один из компонентов, легко удаляемый растворением его в щелочи, кислоте или воде или прокаливанием.

2. Второй компонент по своей химической природе должен активировать проводимую реакцию.

3. Оба эти компонента должны быть связаны химически в виде интерметаллического соединения. В этом случае при разрушении кристаллической решетки соединения селективным удалением одного из компонентов происходит перегруппировка атомов и образование новой кристаллической решетки.

4. Нужно учитывать структуру исходного сплава, возможный характер решетки, получающейся в результате перегруппировки атомов, радиусы атомов выщелачиваемого компонента и количество второго компонента в интерметаллических соединениях.

5. Выщелачивание должно вестись при максимально низких температурах.

Поступило
18 XI 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Paul, Bull. Soc. Chem., 7, 296 (1940). ² Английский патент 309743, 20 IV 1928. ³ O. Vieli, Французский патент 814296, 9 X 1936. ⁴ L. G. Jennes, Американский патент 2136509, 15 XI 1938. ⁵ O. M. Schwab u. H. Zorn, Z. phys. Chem., 32, 169 (1936). ⁶ Г. Г. Уразов, Л. М. Кефели и С. Л. Лельчук, Исследование структуры никелевого катализатора, ДАН, 55, № 7 (1947). ⁷ R. Paul et G. Hilly, Bull. Soc. Chem., 6, 218 (1939).