

С. З. РОГИНСКИЙ, член-корреспондент Академии Наук СССР

**О ФАКТОРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ
КОНТАКТОВ К ПЕРЕСЫЩЕНИЮ**

Несколько лет назад нами была выдвинута теория, по которой пригодность того или иного метода приготовления для получения активных контактов в значительной мере определяется величиной пересыщения на основном этапе приготовления. Величина пересыщения этого процесса определяет дисперсность получающегося твердого тела и вероятность появления любых отклонений решетки от наиболее устойчивой формы. А это в свою очередь определяет каталитическую активность твердого тела по отношению к простым реакциям, при которых не существенно соотношение скоростей параллельных стадий (¹).

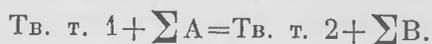
Опытная проверка теории в основном шла по линии изменения абсолютной величины пересыщения при заданной генетической реакции, так как при этом легче добиться сравнимости прочих условий.

Объектами служили: 1) Металлические никелевые контакты, полученные восстановлением окиси никеля и пиролизическим разложением его солей. Активность этих контактов испытывалась по отношению к реакциям гидрирования олефинов и метанирования углекислого газа. 2) Далее исследовались оксидные контакты, полученные пиролизом солей, из них в первую очередь окись никеля, в качестве катализатора для простейших окислительных реакций. 3) По отношению к этой же группе реакций исследовалась активность различным образом приготовленных платины и палладия.

Во всех исследованных случаях в согласии с теорией увеличение пересыщения увеличивает активность контакта, однако чувствительность контактов к пересыщению генетической реакции весьма различна и наряду с сильными вариациями активности наблюдаются случаи весьма небольших изменений активности при больших изменениях пересыщения. Представлялось интересным проанализировать природу факторов, определяющих чувствительность разных контактов к пересыщению, и объяснить наблюдаемые резкие вариации чувствительности.

Процессы, применяемые для приготовления катализаторов, в подавляющем большинстве относятся к категории топохимических процессов, при которых реакция локализована на межфазовой границе, отделяющей вновь образуемую фазу—контакт от материнской фазы. При идущей реакции физико-химические условия у этой границы раздела в большей или меньшей мере отличаются от физико-химических условий, имеющих место в материнской фазе. Свойства образующейся фазы

непосредственно зависят от состояния системы у межфазовой границы, а между тем обычно непосредственно измеряется и регулируется макроскопическое состояние системы в целом. Поэтому пересыщение у поверхности раздела всегда отличается от непосредственно регулируемого пересыщения, и одной из причин разной чувствительности может быть большее или меньшее сглаживание различий в величине пересыщения для разных типов реакций. Рассмотрим под этим углом зрения основные типы генетических реакций. Весьма большое число реакций приготовления контактов в основной стадии сводится к образованию одной кристаллической фазы из другой с участием фазы переменного состава—газа или раствора:



Величина пересыщения, задаваемого в пределах фазы переменного состава, определяется факторами двух типов. Факторы первой группы мы не в силах изменять, не меняя генетической реакции. Это факторы, связанные с природой процесса. Их действие определяет тепловой эффект реакции при абсолютном нуле и алгебраическую сумму химических постоянных. Факторы второй группы мы вольны изменять по своему желанию и тем самым при заданной реакции изменять величину пересыщения. Это в первую очередь соотношение концентраций компонентов реакции и температура, при которой проводится процесс; далее к этой же категории относится растворитель, в котором производится реакция, и суммарное давление.

Чаще всего мы регулируем пересыщение концентрацией компонентов в фазе переменного состава и температурой. Как концентрация, так и температура у межфазовой границы отличаются от таковых же величин в объеме и при этом обычно в невыгодную сторону с точки зрения теории пересыщения, поэтому эффективность изменения пересыщения будет зависеть в первую очередь от механизма выравнивания концентраций и температуры. Кроме самых первых моментов межфазовая граница отделена от фазы переменного состава твердым слоем продуктов реакции. Выравнивание концентраций и температур происходит через этот слой. Это определяет значение структуры слоя. Общим для выравнивания концентраций и температур является выгодность тонкослойного распределения материнской фазы, в этом одно из преимуществ трегерных контактов. Далее можно в общей форме сказать, что чем меньше разрывы и щели в оболочке продуктов, а это в значительной степени функция отношения удельных объемов твердых тел, тем труднее идет выравнивание концентраций и тем легче выравнивание тепла. В этом отношении условия, благоприятствующие выравниванию температур и концентраций, различны. Как правило, обеспечить выравнивание температур легче, чем выравнивание концентраций, поэтому в большинстве случаев лимитировать будет выравнивание концентраций. Механизм этого выравнивания существенно различен в зависимости от сложности гомогенной фазы.

Пусть генетическая реакция относится к типу простых пиролитических процессов, при которых газообразные компоненты имеются только среди продуктов реакции:



Тогда на границе раздела Тв. 1—Тв. 2 будет некоторое избыточное, по сравнению с объемом, давление газообразных продуктов реакции. Если посторонние газы и растворитель отсутствуют, выравнивание происходит гидростатическим путем.

Такое выравнивание будет иметь место и в случае реакции типа

$$\text{Тв. 1} + \text{газ} = \text{Тв. 2.}$$

Если в системе имеются посторонние газы, то чисто гидростатическое выравнивание заменится смешанным, с участием диффузий.

Диффузионное выравнивание в чистом виде является доминирующим для всех реакций, в которых газообразные компоненты реакции имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции:

$$T_{в.1} + \text{газы} = T_{в.2} + \text{газы}.$$

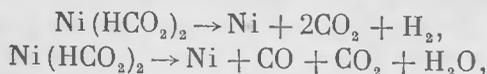
В этом случае простое гидростатическое выравнивание невозможно. К этой же категории относятся все реакции получения контакта из твердых тел с участием веществ, растворенных в жидкости.

Гидростатическое выравнивание в порошкообразных и пористых телах происходит значительно проще и легче диффузионного; в этом отношении реакции первой группы выгоднее реакций второй группы. Это различие до известной степени скрадывается в силу преимущественного участия в катализе наиболее доступных участков контакта.

В технологии приготовления катализаторов преобладают реакции второго типа. Приведу для примера получение железных контактов восстановления магнетитовых пластов водородом и азото-водородной смесью по уравнению: $Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftharpoons 3Fe + 4H_2O$.

Пересыщение зависит от величины отношения $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$ у поверхности раздела Fe_3O_4/Fe , а это функция скорости диффузии водяного пара от этой поверхности сквозь слой железа или соответственно сквозь слой азото-водородной смеси. К этой же категории относятся почти все прочие реакции получения металлических контактов из окисей, получение низших окисей из высших, например двуокиси молибдена из трехокиси, и ряд других.

Менее распространены процессы второго типа. Упомянем только получение никеля распадом формиата никеля в жировой промышленности по уравнению:



или первый этап приготовления активных медных контактов последовательным многократным окислением и восстановлением: $2Cu + O_2 = 2CuO$ и $2CuO + 2H_2 = 2Cu + 2H_2O$.

С развитой выше точки зрения процессы такого типа более выгодны, и вероятно не случайно, что именно к этой группе относятся уже упомянутые формиатные никелевые контакты, дающие наилучшие результаты в области гидрирования жиров и железные низкотемпературные контакты аммиачного синтеза, полученные пкролизом комплексных солей, по литературным данным отличающиеся исключительной активностью.

В обоих разобранных случаях выравнивание происходит в гетерогенной системе по порам и каналам слоя. При заданных реакции, дисперсности исходной твердой фазы и структуре слоя продукта реакции основным методом ускорения концентрационного объема является создание струи и изменение суммарного давления. Струя может заметно ускорить выравнивание в диффузионном случае, и особенно в случае материала, не обладающего микропористостью. На скорость гидростатического выравнивания струя не должна оказывать непосредственного влияния. Изменение абсолютного давления должно оказывать влияние в обоих случаях, однако в случае гидростатического выравнивания величина давления одновременно непосредственно влияет на пересыщение, характеризуемое максимальной работой:

$$A = -RT \ln \frac{P_{\infty}}{P},$$

где p_{∞} — равновесное давление газообразного продукта реакции, а p — его же давление, заданное в объеме газа.

Условие проще для реакций, при которых контакт образуется из гомогенной фазы, без участия твердых тел по крайней мере в виде исходных веществ:

Газы = Тв. тело (+газы),

Раств. вещ. = Тв. тело (+Раств. вещ. или газы).

В этом случае выравнивание происходит внутри гомогенной фазы без участия корки твердых продуктов, т. е. в более простых и более благоприятных условиях. Поэтому при диффузионном механизме выравнивания чувствительность к изменению пересыщения должна быть больше, чем для реакций первой группы с диффузионным выравниванием. Для газов при низких давлениях и для растворов при сильном перемешивании можно практически свести на-нет перепад концентраций от поверхности к объему. Однако и в этом случае имеется фактор, снижающий чувствительность системы к пересыщению, — буферное действие адсорбционного слоя. Если равновесие задается объемными концентрациями, то кинетика, а следовательно, и реализуемые концентрации определяются весьма часто плоскими концентрациями в поверхностном слое всех или некоторых компонентов реакции. При больших теплотах адсорбции на активных поверхностях зависимость поверхностных концентраций от объемных будет слабее линейной и в больших интервалах может вообще не изменяться при изменении объемной концентрации (насыщение). С этой точки зрения выгодно работать при малых абсолютных концентрациях и высоких температурах. Типичными примерами реакции второй группы являются реакции получения металлического никеля из карбонила никеля) и получение контактов при реакции в растворах: Pt из Pt^{++} и формиата и т. д.

Во всех разобранных выше случаях труднее обеспечить концентрационное выравнивание, чем выравнивание тепловое. Последнее делается ведущим фактором для третьей группы реакций, при которых контакт образуется без участия фаз переменного состава. Примером может служить образование твердых тел при застывании плавов и при некоторых типах фазовых превращений в твердом теле. В таких случаях величина пересыщения целиком задается разностью между фактической температурой выделения новой фазы и температурой перехода. Препятствием к использованию больших пересыщений в таких случаях служит выделение скрытой теплоты фазового превращения на границе раздела фаз, причем последняя может иметь температуру точки перехода при очень сильно отличной внешней температуре. Условием реализации пересыщения является поэтому форсировка теплоотвода, достигаемая приемами, обычными для таких случаев.

Разобранные три группы генетических реакций не исчерпывают их многообразия, однако на их примере ясен характер физико-химических факторов, определяющих эффективность вариации пересыщения. Эти факторы связаны не столько с элементарным механизмом генетической реакции, сколько с ее фазовыми условиями и макроскопическими процессами, осуществляющими выравнивание тепла и концентраций. Характерным для этой точки зрения является перенос центра тяжести с контакта на генетическую реакцию, поскольку чувствительность к пересыщению определяется не природой контакта, а типом генетической реакции.

Поступило
10 II 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. З. Рогинский, Теоретические основы гетерогенного (контактного) катализа, ч. II (1935); Acta Physicochimica, 4, 729 (1936).