

МОДИФИЦИРОВАНИЕ, КАК КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Н. Д. ТЮТЕВА

Об активной поверхности

С. З. Рогинский [1], исследуя природу активной поверхности и роль различных типов неоднородностей активной поверхности, объясняет своеобразные свойства активных контактов существованием на поверхности особых активных структур. В теории катализа активность катализатора обычно связывается с различными видами отклонений структуры твердого тела от идеального состояния без заметного изменения химического состава твердого тела.

„Если приписывать решающую роль в катализе неравновесным активным состояниям, то следует иметь в виду, что состояния и структуры, неравновесные в заданных условиях, будут равновесными при других условиях“ [1].

С. З. Рогинский [1] различает физические неоднородности—физические нарушения идеальной структуры и химические неоднородности—структуры, возникающие внутри твердого тела или на его поверхности при локальном внедрении частиц постороннего вещества.

Химическими нарушениями называются структуры, у которых химический состав твердой фазы в целом отличается от термодинамически наиболее устойчивого, каким в большинстве случаев является состав, соответствующий стехиометрии. При отливке в кокиль весьма вероятно появление нарушений, обычных для быстрорастущих кристаллов, например, незаконченных или аномальных граней. Следовательно, можно говорить о физических неоднородностях со всеми переходами от структуры идеальной решетки к аморфному скоплению атомов.

Кроме того, мы в расплав вводим модификатор; следовательно, можно говорить о влиянии химических включений.

В отношении влияния химической неоднородности на активность С. З. Рогинский указывает на положительное действие перехода от чистых, однокомпонентных катализаторов к катализаторам многокомпонентным.

„Смешанные и промотированные катализаторы для самых разнообразных групп контактов и для различных катализируемых процессов оказываются более совершенными, чем простые контакты. Особенности сложных контактов в большинстве случаев связаны с образованием границ раздела между твердыми фазами разного химического состава и внедрением примесей в поверхностный слой твердого тела в месте соприкосновения фаз“ [1].

Еще в 1935 г. С. З. Рогинскому [2] удалось для одного случая прямым опытом показать существенную роль захвата примеси твердым телом в создании высокой активности.

Небольшие отклонения от стехиометричности также положительно влияют на активность. „Положительное влияние химических примесей само по себе не исключает возможности положительных эффектов, связанных с чисто физическими нарушениями идеальной структуры“ [1].

Физические нарушения обычно очень неустойчивы. Физические нарушения более устойчивы в образцах, которые в момент создания нарушения

способны захватывать примеси. Наличие примесей в большой мере затрудняет укрупнение кристаллов.

На основании перечисленных теоретических положений С. З. Рогинского можно объяснить измельчение зерна при модифицировании именно таким характером влияния примесей.

„Вывод о малой устойчивости физических объемных нарушений, а fortiori применим к поверхностным структурам, так как подвижность атомов поверхностного слоя, как правило, выше подвижности атомов, находящихся внутри твердого тела“ [1]. Химические примеси и химические нарушения очень устойчивы.

Активированно адсорбированные примеси так же, как и растворенные в решетке или застрявшие по межкристаллическим границам, требуют для своего удаления более эффективных методов.

Активированно адсорбированные примеси удаляются многочасовой откачкой при температурах, близких к температуре плавления кристаллического тела. Большие трудности представляет, например, удаление металлургических примесей в стали.

С. З. Рогинский подчеркивает, что чем меньше примеси остается в металле, тем упорнее она удерживается им. Сильное влияние малых примесей нами объясняется их особым распределением в металле, особыми условиями адсорбции или растворения.

Модифицирующее действие малой примеси объясняется иным, особым характером электронной связи между ионом примеси и решеткой кристалла. Чем меньше примеси, тем сильнее она держится. Сила электронной связи обратно пропорциональна концентрации примеси.

На этом основании можно сделать предположение: всякие малые примеси являются модификаторами, пока они присутствуют в сплаве в малых концентрациях. Увеличение концентрации приводит к перемодифицированию, и положительного влияния мы уже не замечаем.

С. З. Рогинский указывает также, что „Сохранение примесей в конденсированной фазе не означает, конечно, сохранения в неизменном виде определенного расположения примесей и неизменной структуры этих нарушений. Возможны разнообразные процессы миграции, химические превращения и т. д.“ [1]. При ускоренном охлаждении (кристаллизация модифицированного сплава в кокиле) все же не исключена возможность миграции примесей и протекания химических реакций.

С. З. Рогинский отмечает влияние фазовых превращений на захват примесей (усиление захвата примесей вблизи точек фазовых превращений). Если под словом „примеси“ понимать не только однородное включение, но стехиометрически лишние атомы основного вещества решетки, то вблизи точек фазовых превращений возможно протекание процессов с образованием стехиометрически лишних атомов (увеличение количества примеси). В своей работе С. З. Рогинский [1] не рекомендует строго разграничивать физические и химические нарушения, так как в месте физических отклонений, имеющих в твердом теле, могут захватываться химические примеси.

Итак, нам кажется, мы имеем основание рассматривать процесс модифицирования, как каталитический процесс. Активность поверхности (каталитическая) зависит от нарушения стехиометрии, образования стехиометрически лишних атомов в процессе течения реакции образования карбидов и твердого раствора.

Стехиометрически лишние атомы и атомы модификатора, адсорбируясь на решетке растущих кристаллов, промотируют протекающие реакции. Химическая неоднородность (появление стехиометрически лишних атомов) получается в результате быстрого охлаждения сплава в металлической форме (кокиле); можно при этом говорить о модифицировании охлаждением.

При введении модификатора он захватывается решеткой, как примесь, создает дополнительную химическую неоднородность, появляются стехиометрически лишние атомы, которые, адсорбируясь совместно с атомами модификатора, вызывают дополнительное модифицирование. При ускоренном охлаждении сплава в металлической форме мы получаем неравновесную систему. Степень неравновесности увеличивается (значительно) введением модификатора.

Получение неравновесной системы при модифицировании доказано фазовым анализом. В модифицированных сплавах мы имеем совершенно иное распределение легирующих элементов между карбидами и твердым раствором. Это говорит об ином характере реакции образования карбидов и твердого раствора, чем при медленном охлаждении сплава. Можно также предположить, что поверхностный слой решетки деформирован адсорбированными атомами примеси (модификатора и стехиометрически лишними атомами адсорбента), и эта деформация вызывает изменение концентрации твердого раствора (степень легированности), а следовательно, и состава карбидов в процессе их образования. Фазовый состав сплава при этом меняется.

Зависимость каталитической активности от удельного содержания примеси

Каталитическая активность зависит от удельного содержания примеси. Кривые зависимости каталитической активности от удельного содержания примеси впервые были получены С. З. Рогинским и Аблезовой [2] в 1935 г. для никеля и водорода.

В результате исследования сделан вывод: каталитическая активность металлических слоев—прямая функция содержания примеси. Изменение количества примеси превращает общеизвестные контакты никель и платину в каталитически неактивные материалы. Напротив, металлический вольфрам при соответствующей дозировке примесей неожиданно превращается в высокоактивный катализатор. „Можно думать, что для гидрирования этилена простых и одновременно активных металлических контактов не существует. Встречаются лишь контакты, явно и скрыто промотированные. Промотирование является необходимым условием появления высокой активности“ [1].

Аналогично наличию максимума на кривой зависимости K (каталитической активности) от γ (атомная доля примеси) при модифицировании мы тоже имеем оптимум на кривых, связывающих то или иное свойство литого сплава с количеством модификатора. Такие свойства, как микротвердость отдельных структурных составляющих, режущие свойства оптимальны при оптимальном количестве модификатора. Примеси захватываются твердым телом (как указывает С. З. Рогинский) в момент образования кристаллов.

Примеси могут входить в твердые растворы, могут быть вкраплены в решетку в виде коллоидных включений, могут концентрироваться по межкристаллическим границам поликристаллического агрегата.

„Для металлов изучение электрических свойств поверхности также указывает на возможность нескольких форм расположения примеси. По отношению к поперечному сечению слоя возможно нахождение на поверхности, накопление на глубине нескольких слоев „подкожного слоя“, подлезание под внешний слой и равномерное распределение на толще металла“ [1].

О механизме действия промоторов

Удельная активность контактов находится в функциональной зависимости от количества промотирующих примесей.

Основным кинетическим эффектом для промотирования является более значительное снижение теплоты активации катализируемого процесса в присутствии промотора.

„Наиболее простое предположение, объясняющее кривые промотирования, это предположение об изменении теплоты активации с изменением γ , $E = E(\gamma)$.

При γ_{opt} это E падает настолько, что соответствующая стадия перестает быть самой медленной и лимитирующей делается некая новая стадия, для которой E растет с ростом γ . Таковы кинетические предпосылки появления резкого максимума активности по γ [1].

При изменении активности с ростом γ изменяется качество поверхности. Можно предположить, что по мере увеличения содержания примеси в поверхностном слое решетки меняются расстояния между атомами решетки наподобие растяжения решетки палладия при растворении в ней водорода.

В этом случае H (теплота адсорбции) и E (энергия активации) зависят бы непосредственно от параметров решетки, меняющихся с изменением γ . При этом примесь считается равномерно распределенной в решетке. Второй моделью могло бы служить пятнистое расположение примесей, по нарушениям кристалликов или по межкристаллическим границам, при условии, что степень искажения поверхности увеличивается с ростом среднего числа атомов во включении.

Для выбора между двумя приведенными моделями распределения промоторов в слое нужны прямые опыты по изучению структуры промотированных слоев.

В литературе имеются указания на перестройку слоя вблизи $\gamma = \gamma_{opt}$. На это указывает намек на минимум работы выхода вблизи γ_{opt} . Для металлических слоев наблюдается одна и та же картина промотирования и один и тот же тип кривых с резким максимумом активности.

Изучая зависимости свойств модифицированных сплавов (режущие свойства, изменение микротвердости отдельных составляющих, изменение фазового состояния сплава, изменение химического состава фаз) от количества добавки, мы тоже имеем максимум на кривых, построенных в координатах свойство—количество добавки (модификатора-промотора).

Классификация действия добавок, вводимых в катализаторы

В одной из последних работ С. З. Рогинский [3] предлагает оригинальную, рациональную классификацию добавок.

Все добавки могут быть разбиты на четыре больших класса.

I класс объединяет добавки, изменяющие характер и скорость химически обязательных этапов контактного процесса. Такими этапами являются: специфическая адсорбция; химические реакции в адсорбционном слое и между адсорбированными молекулами жидкой или газовой фазы; десорбция с поверхности; объемные химические стадии для контактных процессов гетерогенно-гомогенного типа. Все добавки, влияющие на химические этапы катализа, мы предлагаем называть модифицирующими, расширяя содержание понятия, введенного ранее для добавок, изменяющих одновременно энергию активации E и предэкспоненциальный множитель k_0 контактных процессов.

II класс объединяет добавки, регулирующие посредством соответствующего изменения вторичной структуры и теплопроводности контактного зерна скорость и характер физических микроскопических процессов, обеспечивающих материальный транспорт и подвод энергии при контактном процессе. Эти добавки мы называем структурообразующими, имея в виду вторичные структуры, или распределяющими.

К III классу относим все добавки, увеличивающие сопротивление контакта механическому и химическому разрушению, называя эти добавки укрепляющими.

К IV классу мы относим блокирующие контактные яды, влияние которых на контакт сводится к выключению части поверхности блокировкой отдельных участков или затруднением доступа к поверхности в целом или к отдельным ее участкам, благодаря созданию пленок или „пробок“, затрудняющих материальный транспорт. В данной классификации считается нерациональным употребление термина „промотор“ и „контактный яд“ в широком и расплывчатом смысле, так как наиболее сильно действующие добавки могут для одной и той же реакции, в зависимости от внешних условий и дозировки, вызывать как повышение, так и понижение скорости. Поэтому распространенное деление на промоторы и яды устарело.

Каждый из 4 классов включает более узкие группы. Для модифицирующих добавок это: 1) акцепторно-донорная группа, в основном регулирующая окислительно-восстановительные свойства контакта; 2) кислотно-щелочная группа, регулирующая его кислотно-щелочные свойства; 3) группа добавок, влияющих на первичные химические этапы процесса, по преимуществу путем изменения форм ограничения кристаллов и параметров решетки, что, как показано работами школы Н. Д. Зелинского, весьма сильно влияет на свойства контактов при многих органических реакциях; 4) добавки, действующие благодаря образованию новых химических форм, в случае, когда характер, вызванный этим изменением, не может быть отнесен к 1-й или 2-й группе.

Во II классе выделены группы: 1) носители, основными функциями которых является выгодное распределение активного материала в виде изолированных и доступных мелких частиц; 2) парообразующих добавок, регулирующих пористость зерна катализатора, и 3) добавок, изменяющих термические свойства контакта. Введение добавок каждой из этих групп может привести к изменению режима процесса с переходом от диффузионного к смешанному или кинетическому или от изотермического к неизотермическому.

В III классе добавок мы выделяем в качестве отдельных групп: 1) добавки, повышающие механическую прочность контакта; 2) добавки, повышающие химическую стойкость контакта к корродирующему действию реагирующих веществ и каталитической реакции; 3) добавки, замедляющие спекание и рекристаллизацию частиц при повышенной температуре. Нередко добавки могут влиять также и на агрегацию частиц контакта при низких температурах, вызывая диспергирование или спекание.

В IV классе выделены группы: 1) микроблокирующих добавок и 2) блокирующих слоев. В природе не существует абсолютных границ, и всякая классификация всегда до некоторой степени условна. В нашем случае предельные крайние случаи хорошо различаются друг от друга, но при этом встречаются затруднения тройного порядка: а) добавки, вводимые в контакт, могут оказывать одновременно двойное или даже еще более сложное действие; так, они могут быть одновременно носителем, модификатором и замедлять спекание.

Модифицирующие микродобавки, изменяющие в основном акцепторно-донорные свойства поверхности, как правило, изменяют в некоторой более слабой степени и кислотно-щелочные свойства и т. д., т. е. во всех случаях следует говорить об одном преобладающем или о двух преобладающих действиях добавки, учитывая возможность более слабых действий других типов. Преобладающее действие одной и той же добавки может быть различным по отношению к разным реакциям, а иногда и по отношению к одной и той же реакции при резко различных условиях ее проведения.

Характер действия добавки зависит от ее метода введения и от количественного содержания.

Выводы

1. Поверхностная химическая активность зависит от нарушения стехиометрии. Чем больше нарушение стехиометрии, тем больше активность.

2. Стехиометрия нарушается при быстром охлаждении слитка. При отливке с ускоренным охлаждением (отливке в металлические формы) создаются условия для образования активной поверхности, на которой адсорбируются атомы разных примесей, стехиометрически лишние атомы (ионы) и атомы (ионы) модификатора. Стехиометрически лишние атомы адсорбируются поверхностью кристалла. В этом случае мы предполагаем возможность каталитического влияния стехиометрически лишних атомов.

3. Модификатор вызывает химические нарушения в решетке, химическую неоднородность и активность поверхности. Модификатор промотирует каталитическую реакцию образования карбидов и реакцию образования твердого раствора.

4. При ускоренном охлаждении (в кокиле) кристаллизация идет по неравновесной диаграмме. Модификатор дополнительно увеличивает степень неравновесности.

5. Аналогично наличию максимума на кривой зависимости $k_0(\gamma)$ при модифицировании мы тоже имеем оптимум на кривых, построенных в координатах свойство сплава—количество модификатора.

6. Поверхностный слой решетки деформирован адсорбированным атомом модификатора, и эта деформация вызывает изменение концентрации твердого раствора, степени его легированности в процессе образования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогинский С. З. Активные контакты, их образование и природа. Журнал физ. химии, вып. 1, стр. 6, 1941.
2. Аблезова и Рогинский С. З. Доклады Академии наук, 487, 1935.
3. Рогинский С. З. Классификация действия добавок, вводимых в катализаторы. Доклады Академии наук СССР, т. 87, № 6, 1952.