

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
КАТАЛИЗАТОРОВСООБЩЕНИЕ I. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ
ПЕРЕСЫЩЕНИЙ [1]

С. З. Рогинский

Приготовление катализатора проходит через целый ряд последовательных химических, механических и физических операций. Конечный результат в некоторой мере определяется каждой из этих операций. В настоящей работе сделана попытка анализа относительного значения отдельных этапов и наиболее выгодных условий их проведения.

1. Требования, предъявляемые к техническим контактам

Сумма требований, предъявляемых к идеальному техническому контакту, довольно велика, причем некоторые из них частично или полностью несовместимы.

1. Хороший контакт должен иметь микроскопическую структуру и химический состав основной фазы, обеспечивающие достаточную удельную активность.

2. Хороший контакт должен обладать подходящей макроскопической структурой (пористостью, размером зерна), обеспечивающей, при надлежащей загрузке и расположении, хороший материальный обмен с окружающим газом или жидкостью и высокий коэффициент использования поверхности.

3. Контакт должен обладать необходимыми механическими свойствами (прочностью, малой распыляемостью).

4. В промышленных условиях идеальный контакт должен работать теоретически бесконечно долго без снижения активности и ухудшения прочих свойств; для этого, необходимо, чтобы

а) контакт выдерживал локальные и общие прогревы без понижения активности,

б) был возможно мало чувствителен к обычно присутствующим отравляющим примесям и быстро восстанавливал полную активность после удаления отравляющих примесей из реакционной среды.

5. В том случае, если пункт 4 не соблюдается, необходима быстрая и простая регенерация активности и прочих полезных свойств контакта.

Не столь категоричны требования выраженные в пунктах 6—9.

6. Контакт должен легко отделяться от продуктов реакции.

7. В случае, если это не осуществимо, он должен легко извлекаться химическим путем.

8. Методика приготовления должна быть проста и быстра.

9. Контакт должен выдерживать хранение и перевозку, для чего существенно, чтобы соприкосновение с воздухом и влагой не приводило к его необратимой порче.

К этим 9 требованиям, общим для всех реакций, добавляется для более сложных реакций требование 10.

10. Наличие селективности, обеспечивающей отсутствие побочных реакций и остановку процессов на нужном этапе. Только при выполнении его контакт будет удовлетворять 11-му условию.

11. Доведение выходов получаемого продукта до максимальных значений, допускаемых равновесиями.

Кроме перечисленных 11 общих требований, для некоторых групп катализаторов могут иметь существенное значение дополнительные, более частные требования. Так, например, во многих случаях желательна высокая теплопроводность, мешающая локальным перегревам. Однако требование это не является достаточно общим и в отдельных случаях высокая теплопроводность нежелательна и даже вредна. Последнее справедливо для катализаторов, применяемых при контактном горении.

Перечисленные требования имеют физико-химический и технологический характер. К ним присоединяется ряд требований экономического характера, как, например, доступность сырья, необходимого для приготовления катализатора, дешевизна этого сырья, методов его переработки и др.

При создании новых контактных производств при интенсификации старых, все эти условия необходимо в той или иной мере учитывать. В настоящей статье мы остановимся преимущественно на первом требовании, без выполнения которого теряют смысл все остальные.

2. Факторы, определяющие величину исходного пересыщения

В предыдущих работах [1, 2, 3] мы показали, какую важную роль при получении высокоактивных контактов должна играть величина пересыщения каталитической реакции. Конкретизируем это условие для типичных случаев.

Допустим, что приготовление катализатора состоит из стадий:

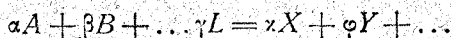


Начнем разбор с последнего этапа, которым заканчивается генезис.

За меру пересыщения мы попрежнему будем брать величину максимальной работы, которая может быть произведена реакцией в условиях приготовления катализатора на моль последнего.

Наиболее обширную группу генетических реакций образуют реакции, при которых твердая фаза катализатора образуется с участием фаз переменного состава — газообразной или жидкой.

Пусть приготовление катализатора протекает по уравнению:



где $\alpha, \beta, \gamma, \chi$ и φ — стехиометрические коэффициенты для веществ A, B, L, X, Y и т. д., участвующих в реакции. Максимальная работа реакции при постоянных T и v или T и p равна алгебраической сумме $\sum \epsilon \mu_e$, где ϵ — стехиометрический коэффициент, а μ_e — химический потенциал вещества E в условиях процесса.

Для веществ, подчиняющихся законам идеальных газов в условиях реакции при постоянных p и T , химический потенциал:

$$\mu_e = \mu_{e0} + RT \ln p_e. \quad (1)$$

и сходным образом для него же в условиях равновесия:

$$\mu_{\infty} = \mu_{0\infty} + RT \ln p_{\infty}. \quad (2)$$

Для максимальной работы реакции M мы вправе написать:

$$M = \sum_{\varepsilon}^{\infty \rightarrow \infty} \varepsilon RT \ln p_{\varepsilon} - \sum_{\varepsilon}^{\infty \rightarrow \infty} \varepsilon RT \ln p_{\infty} \quad (3)$$

$$M = RT \ln \frac{K}{K'}, \quad (3a)$$

где

$$K = \frac{\prod p_{X\infty}^z}{\prod p_{A\infty}^a} = \frac{\Pi_{2\infty}}{\Pi_{1\infty}} \quad (4)$$

и

$$K' = \frac{\prod p_X^z}{\prod p_A^a} = \frac{\Pi_2}{\Pi_1}. \quad (5)$$

В формуле (4) и (5) Π — знак произведения, K — константа равновесия реакции, а K' — аналогичная дробь, содержащая вместо равновесных текущие парциальные давления. Для фаз переменного состава, отклоняющихся от законов идеальных газов и растворов, в большинстве случаев можно пользоваться этими же выражениями, заменив парциальные давления фугативностями.

Как ясно из уравнений (3—5), разбор влияния различных факторов на величину пересыщения генетической реакции сводится в первую очередь к изучению влияния этих факторов на отношение концентрационных дробей.

Для создания высоких пересыщений это отношение должно максимально отличаться от единицы, т. е. должно максимально отличаться от равновесного K . Отсюда можно сделать следующие заключения:

1. Получая твердое тело кристаллизацией, надо работать с возможно более концентрированными растворами.

2. Проводя химическую реакцию с участием газов, брать газы с минимальным содержанием продуктов реакции и максимальным исходных веществ.

3. Когда процесс идет с изменением Δn — числа газовых молекул, M должно быть чувствительно к суммарному давлению P , причем, если $\Delta n > 0$, M падает с ростом P , если, напротив, $\Delta n < 0$, M растет с ростом P . (При росте суммарного давления P и при $\Delta n < 0$, K' уменьшается, при росте P и при $\Delta n > 0$, K' увеличивается). Это очевидно из уравнений (3—5). Нередко суммарное давление нельзя изменять, например, если аппаратура, в которой ведется реакция, приспособлена только к работе при определенном (в частном случае, при атмосферном) давлении и вблизи него.

4. В этом случае пересыщение реакции, в которой газообразно только одно из исходных веществ или один из продуктов реакции, не изменяется в ходе процесса. Примером может служить получение окисла присоединением кислорода к металлу или пиролизом карбонатов, гидроокисей, аммиаков и т. д.

5. Для более сложных реакций пересыщение можно изменять, меняя отношение двух (нескольких) концентраций при заданном суммарном давлении. Характерный пример — восстановление окислов металлов водородом и окисью углерода. В первом случае пере-

сыщение растет с ростом дроби $\frac{[H_2]}{[H_2O]}$, во втором — с ростом дроби $\frac{[CO]}{[CO_2]}$. Для обеих реакций $\Delta n = 0$, поэтому величина суммарного давления P не влияет на пересыщение.

Если $\Delta n \neq 0$ и вещества с переменной концентрацией имеются как среди исходных, так и среди конечных веществ, справедливы выводы пункта 3.

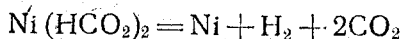
Особого рассмотрения заслуживают генетические реакции, при которых вещества с переменной концентрацией имеются только с одной стороны равновесия, но таких веществ несколько. Допустим, что при этом $\Delta n < 0$. В этом случае в выражении для K' может изменяться только произведение Π_1 , содержащее концентрации исходных веществ в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам $\Pi_1 = p_A^\alpha \cdot p_B^\beta \dots$. Чем больше Π_1 , тем выше пересыщение.

ба. Если при этом $p_A + p_B + p_C = \text{const}$, то, как легко показать повторным дифференцированием Π_1 по одной из концентраций, Π_1 и M достигают максимума при:

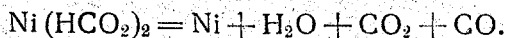
$$p_A : p_B : p_C = \alpha : \beta : \gamma,$$

т. е. для стехиометрической смеси.

Оптимальные условия существенно иные для реакций с $\Delta n > 0$, при которых вещества с переменной концентрацией имеются только среди продуктов разложения, как, например, это имеет место при разложении формиатов тяжелых металлов, в частности, формиата никеля, протекающем по уравнению:



и параллельно в качестве существенного побочного процесса [4]:



К этой группе относятся пиролиз нитратов, оксалатов, солей железосинеродистой кислоты и т. д.

бб. Для реакции такого типа переменна только произведение:

$$\Pi_2 = p_X^\alpha \cdot p_Y^\beta \dots$$

Пересыщение процесса тем больше, чем меньше Π_2 . Из сказанного в пункте ба ясно, что Π_2 тем меньше и M тем больше, чем сильнее отклонение состава продуктов от стехиометричности. Для увеличения пересыщения необходимо как можно сильнее отклоняться от стехиометрии [4].

7. Если в уравнение реакции разные вещества входят с разными ϵ , то пересыщение реакции будет тем чувствительнее к изменениям концентрации вещества, чем выше его стехиометрический коэффициент в соответствующей генетической реакции и наименее чувствительно к изменению концентрации вещества с минимальным ϵ . Это ясно из уравнения (3).

8. Для химических реакций в растворах все указанные выводы сохраняются с заменой парциальных давлений концентрациями или активностями.

Поддержание заданного пересыщения не вызывает никаких затруднений только в случае реакции типа:



как в прямом, так и в обратном направлении. Для этого достаточно нормировать давление.

9. В случае реакций, в которых участвует несколько газов, в особенности, когда газообразные вещества имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, необходимо, кроме создания желательных значений давления и концентраций в газовом объеме, обеспечить возможно полный отвод продуктов от поверхности, на которой идет реакция образования катализатора. Оставляя более подробный анализ условий увода продуктов до следующей статьи, мы подчеркиваем здесь только характер приемов, применяемых для этого. Наиболее распространенным является метод струи, обеспечивающий унос из зоны реакции.

10. В этом случае пересыщение в объеме непрерывно увеличивается с увеличением скорости струи. Это ясно уже из предельных случаев бесконечно большой скорости струи, при которой генетическая реакция заметно не отражается на составе продуваемого газа, и M_i на всем пути прохождения через прибор, служащий для получения катализатора, остается равным M_0 в месте впуска струи в прибор. Во втором предельном случае бесконечно медленной струи M_i во всем приборе равно нулю, так как генетическая реакция успевает остановиться, дойдя до равновесия, а диффузия успевает выравнивать концентрации во всем объеме. Промежуточные случаи тем ближе к первому, чем больше скорость струи (см. рис. 1). Закон увеличения пересыщения у поверхности,

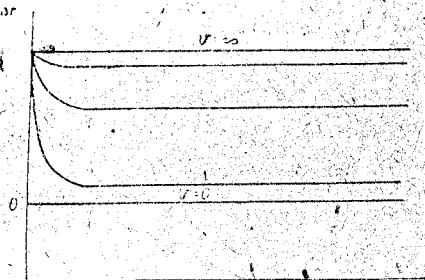


Рис. 1. Изменение пересыщения M по длине контактного аппарата для скоростей струи u от ∞ до 0

на которой образуется катализатор при увеличении скорости струи, различен для реакции с разными фазовыми условиями и с разной дисперсностью и структурой зерна. При этом пересыщение реакции у поверхности всегда меньше, чем в объеме, и возможная разница между этими двумя величинами тем больше, чем труднее идет выравнивание [5]. С увеличением скорости струи пересыщение на поверхности может стремиться к пределу и после достижения определенной скорости струи делается неизменным.

В процессе приготовления катализатора это должно приводить к независимости активности катализатора от скорости струи (при достаточно больших скоростях струи), как это наблюдали Маслянский и Шендерович для молибденовых катализаторов деструктивной гидрогенизации [6] и Лачинов для железных катализаторов аммиачного синтеза [7].

11. Важным фактором для реализации больших пересыщений является максимально возможное освобождение поступающего газа от продуктов реакции. Если реакция получения идет в струе, проходящей через слой твердого тела, то по мере движения струи в газе, уносимом ею, будет расти содержание продуктов реакции. Как это показано на рис. 2 и 3, чем длиннее слой, чем больше константа скорости реакции приготовления и чем меньше скорость струи, тем раньше начнутся заметные отклонения концентрации от начальной (C_0) и тем ближе к концентрации (C_∞) будет состав по выходе из прибора, в котором готовится катализатор. Закон $C = C(l)$ в общем случае весьма сложен, так как обычно это топочимический процесс, осложненный диффузией. Для вопроса о пересыщении существенно, что при значительном изменении C при прохождении газа через

слой разные части последнего будут находиться при существенно различных условиях пересыщения. Последнее максимально у входа и минимально у выхода. Если, как это бывает часто на производстве, в том же направлении будет идти струя при использовании контакта, то мы получаем более или менее резкое нарушение принципа противотока, так как реагирующий газ, имеющий у входа

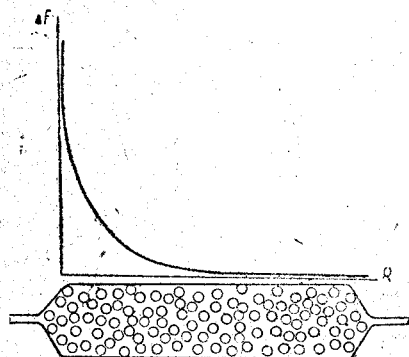


Рис. 2. Изменение пересыщения по длине контактного аппарата в процессе приготовления катализатора

в прибор состав, далекий от равновесия, при таком составе реагирует над самым активным слоем; напротив, самый трудный участок реакции вблизи равновесия будет протекать над наименее активным контактом. Отсюда можно сделать два вывода:

12. В тех случаях, когда отравлением контакта при получении и другими побочными процессами можно пренебречь, целесообразно для повышения выходов реагирующую смесь пропускать через реакционный аппарат в направлении, противоположном направлению струи при приготовлении. Это представит интерес для аммиачного синтеза.

13. Для обеспечения высоких пересыщений по всей длине слоя надо путем уменьшения длины l , увеличения скорости дутья и подбора прочих параметров (температуры, состава продуваемого газа и т. д.) стремиться обеспечить практическое равенство концентраций продуктов на входе и выходе или, если на входе $C_x = 0$, то и на выходе добиваться $C_x \approx 0$. Этот момент пока не учитывается в генезисе и очень часто C_x на выходе равно C_{x0} равновесному.

Все рассуждения п. 11 и 12 относятся к случаю, когда во всем диапазоне изменений пересыщений последнее действует в сторону повышения активности. В силу затруднений с выравниванием в твердой фазе, случаи избыточного пересыщения в объеме должны быть крайне редки.

Второе обстоятельство, ослабляющее категоричность выводов п. 12 и 13, имеет существенно иной характер и связан с особенностями механизма топохимических реакций.

Скорость топохимического процесса $W = W_0 e^{-\alpha/\Delta\mu^2}$ для реакции, лимитируемой обычным зародышеванием, и $W = W_0 e^{-\beta/\Delta\mu}$ для реак-

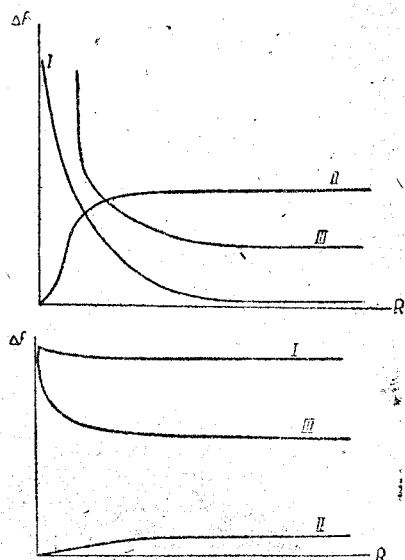


Рис. 3. Изменение концентрации компонентов реакции и пересыщения по длине контактного аппарата в процессе приготовления катализатора. Кривая I — изменение концентрации исходных веществ; кривая II — изменение концентрации продуктов реакции; кривая III — изменение пересыщения.

Рис. 3а. Быстрые реакции (верхний.)

Рис. 3б. Медленные реакции (нижний.)

ций, лимитируемых плоским зародышеванием. При достаточно больших значениях α (или соответственно β) уже небольшие изменения значения $\Delta\mu$ сильно отражаются на скорости процесса. В сочетании с обычной трудностью начала топохимической реакции, обусловленной трудностью возникновения первых центров реакции, это может приводить к резкому обрыву зоны реакции, в направлении струи*.

В результате для больших α в каждый данный момент главная часть процесса получения будет протекать в узкой зоне от l_i до $l_i + \Delta l_i$. Позади l_i будет только „догорание“ в наименее доступных частях зерна, а перед этой зоной небольшая переходная область, тем более узкая, чем больше α . В утрированном виде этот случай изображен на рис. 4. Вывод 11 полностью сохраняет свою силу.

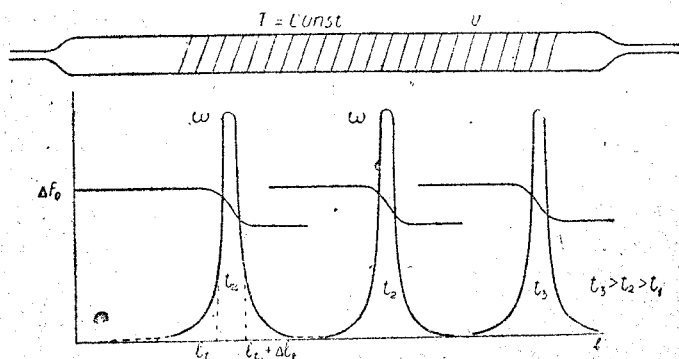


Рис. 4. Изменение скорости реакции по длине контактного аппарата для топохимического процесса с резкой зависимостью скорости от пересыщения

Анализируя вопрос о влиянии скорости струи на пересыщение и активность, необходимо учитывать также гидромеханические условия и критерии. В зависимости от скорости струи, диаметра и формы реакционного прибора, коэффициента шероховатости и т. п. параметров, будут изменяться условия выравнивания концентрации между поверхностным слоем и объемом газа (жидкости).

14. При этом одна зависимость от скорости дутья будет наблюдаться в области ламинарного движения и другая — в области турбулентного движения. Поэтому при анализе генетических условий существенно на основе критериев, принятых в гидромеханике, и в первую очередь на основе критерия Рейнольдса Re установить характер движения массы газа (жидкости) в приборе, служащем для получения катализатора. Движение ламинарно при $0 < Re < 30$ и турбулентно при $Re > 200$:

$$Re = \frac{vd}{\nu}$$

где v — скорость потока, d — диаметр зерна, ν — кинематический коэффициент вязкости [14].

* Здесь мы предпочитаем пользоваться схематическими уравнениями скорости зародышевания с недифференцированными W_0 , а не более детальным уравнением. Всякая детализация W_0 базируется на определенных гипотезах о механизме возникновения критических зародышей, от чего свободна отравная теория критических зародышей Гиббса. Применение к W_0 наиболее вероятной теории Беккера и Деринга [8, 9] увеличит резкость обрыва процесса по направлению струи, так как по этой теории для объемного зародышевания W_0 содержит в скрытом виде $e^{-E_{пл}/kT}$. Заметим, что применение теории Беккера и Деринга и в других частных случаях делает выводы теории пересыщения более категоричными.

15. Турбулирование может оказывать весьма важное положительное действие как фактор, интенсифицирующий вещественный обмен между поверхностью, на которой происходит образование катализатора, и объемом струи. В то же время вредной может оказаться тенденция турбулентного движения к выравниванию концентрации и химических потенциалов по потоку. Это последнее обстоятельство должно сказываться тем меньше, чем меньше изменяется $\Delta\mu$ за время прохождения газа (жидкости) через реакционный прибор. При приготовлении катализаторов важно использовать положительное влияние турбулирования, избегая его нежелательных особенностей.

Сходные вопросы возникают и при использовании катализаторов, но там дело идет об ослаблении обратного контактного процесса, для которого зависимость от $\Delta\mu$ иная и, как правило, более слабая, чем для топохимических процессов приготовления катализаторов.

16. Во время приготовления катализаторов в растворах максимальная интенсификация перемешивания является методом увеличения пересыщения в зоне образования катализатора. Для растворов существенно еще следующее обстоятельство, поскольку максимальные концентрации задаются растворимостью.

17. При приготовлении контактов из растворов, при прочих равных условиях, следует выбирать растворители с максимальной растворяющей способностью по отношению к исходным веществам и минимальной по отношению к продуктам реакции*. Разобранные примеры дают достаточное представление о методах вариации пересыщения при постоянстве температуры, в зоне образования катализатора.

Следующим существенным параметром является температура процесса. Постоянная равновесия химического или агрегатного процесса приготовления может быть записана в следующем виде:

$$K = \frac{\prod Z_X^z}{\prod Z_A^z} e^{+Q_0/RT} \quad (6)$$

В это выражение входят Z_A , Z_X и т. д. — статистические суммы всех компонентов реакции. Основным множителем для реакции, в большинстве случаев определяющим влияние температуры, является экспоненциальный множитель с теплотой реакции при абсолютном нуле (Q_0) в показателе. Кроме этого, $\prod Z_X^z$ и $\prod Z_A^z$ также изменяются с T , как правило, пропорционально некой невысокой степени T ; наконец, и статистические суммы твердых тел оказывают влияние особенно при наличии переходов со скрытой теплотой.

Все эти влияния учтены в дифференциальной формуле:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{Q_T}{RT^2}, \quad (7)$$

где Q_T — тепловой эффект при заданной температуре T . Выразив Q_T как функцию температуры $Q = Q(T)$, мы получаем уравнение,

* С первого взгляда может показаться, что в случае растворов выводы теории пересыщения стоят в противоречии с правилом Веймарна, согласно которому образованию высокодисперсных систем способствуют не только очень высокие, но и очень малые пересыщения.

Кинетический смысл правила Веймарна был нами разобран в другом месте [2]. Отметим здесь, что если дисперсность осадков, полученных при очень малых пересыщениях, может быть, действительно, высокой, то отклонения решетки твердого тела от идеального состояния в этих условиях всегда малы. Появлению наиболее важных для катализа структурных и химических нарушений способствуют только высокие пересыщения.

справедливое для любой температуры. Обычно Q медленно меняется с температурой и поэтому при больших абсолютных значениях Q можно для качественного анализа пользоваться как Q_0 , так и Q_{298} . По уравнению (3) при заданном K' пересыщение растет с ростом K .

18. Из уравнений (6) и (7) очевидно, что для экзотермических реакций при постоянстве K' пересыщение падает с ростом температуры. Напротив, при $Q < 0$ при тех же условиях пересыщение растет с ростом температуры K . При прочих совпадающих условиях константа равновесия для реакций экзотермических больше, чем для реакций эндотермических. Для экзотермических реакций K тем больше, чем больше Q .

19. Поэтому при прочих равных условиях выгодно пользоваться для получения пересыщенных систем экзотермическими реакциями с возможно большими тепловыми эффектами.

20. В случае реакций, изменяющих в температурной области генезиса катализатора знак теплового эффекта, возможно появление экстремальных точек — оптимальной температуры приготовления в одном случае и наименее выгодной температуры приготовления в другом случае. Подчеркнем, что пока мы рассматривали изменение температуры только как фактор, изменяющий пересыщение, в то время, как изменение температуры может производить и ряд других эффектов, существенных для активности приготовляемого контакта, например, ускорять рекристаллизацию.

В выражение для K под знаком произведения входят статистические суммы веществ, участвующих в реакции приготовления. Логарифм каждой из них содержит в виде независимого от температуры слагаемого величину, эквивалентную химической постоянной Нернста. Легко показать, что в силу этого при прочих равных условиях для приготовления активных контактов выгодно выбирать реакции, идущие с максимальным увеличением числа молекул в фазе переменного состава.

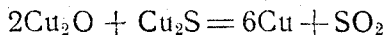
21. Наиболее выгодно совпадение $Q \gg 0$ с сильным увеличением суммы химических постоянных при реакции.

22. Эндотермичность реакции может быть частично или полностью скомпенсирована большим увеличением суммы химических постоянных.

Все сказанное выше основано на учете влияния компонентов, находящихся в фазе переменного состава. Однако на величину K значительное влияние может оказывать и состояние твердых фаз. Если исходные вещества, участвующие в генезисе в твердом состоянии обладают свободной энергией, отличной от свободной энергии идеальной твердой фазы, то разница в свободных энергиях исходных твердых тел суммируется с M реакции приготовления, рассчитанной для идеального твердого тела [1,10]. Напротив, эта же разница для твердых продуктов реакции вычитается из M . Из различных факторов, изменяющих свободную энергию твердых компонентов реакции, особого рассмотрения заслуживают добавки, дающие твердые растворы и тем самым понижающие M .

23. Для осуществления высоких пересыщений генетической реакции выгодно присутствие добавок, дающих твердые растворы с продуктами реакции и не выгодно присутствие добавок, дающих твердые растворы с исходными веществами.

Интересные примеры резкого изменения гетерогенного равновесия под влиянием добавок, дающих твердые растворы, были описаны Шенком и его сотрудниками [11]. В частности, для реакций приготовления металлической меди из смеси закиси меди с сульфидом:



равновесное давление сернистого газа может изменяться в сотни и тысячи раз. Экспериментальным путем нелегко выяснить влияние примесей на активность катализатора, связанное с их влиянием на пересыщение генетической реакции, так как параллельно с таким влиянием имеет место прямое влияние растворенных примесей на активность катализатора, вызванное изменением параметров решетки, и другие сильные эффекты, не связанные непосредственно с изменением пересыщения. Сформулированные выше выводы не исчерпывают всех возможностей. Так, например, мы не касались возможности химического поглощения продуктов реакции, происходящего в фазе переменного состава и т. п. Однако они дают достаточное представление о характере указаний, которые может дать для выбора реакций и условий ее проведения положение о желательности высокого пересыщения генетической реакции. Все основные рассуждения проводились для газообразной фазы переменного состава. Часть выводов непосредственно применима к случаю жидкой фазы переменного состава. Нетрудно видоизменить формулировку остальных выводов, учитывая особенности равновесий в растворах.

Применяя теорию пересыщения к приготовлению катализаторов из растворов, следует учитывать специфические особенности кинетики этих реакций.

1. В растворах при атмосферном и более низких давлениях для хорошо растворимых веществ легко осуществимы абсолютные концентрации, которые в газе потребовали бы давлений в десятки и сотни атмосфер. Благодаря этому легко осуществимы высокие абсолютные значения пересыщения генетической реакции.

2. Одновременно затрудняется выравнивание концентраций между зоной генезиса и объемом раствора*.

3. Различия в каталитических свойствах осадков, полученных при разных пересыщениях и при заметной растворимости катализатора в растворителе могут быть легко нивелированы рекристаллизацией через раствор с поеданием мелких кристаллов крупными и плохо упорядоченных кристаллов хорошо упорядоченными.

4. В большинстве растворов и в особенности в водных растворах приходится считаться с возможностью выделения в твердом виде из одной и той же маточной системы нескольких (или даже многих) химических форм: средних и основных солей, комплексных соединений, сольватов и т. д.

5. Выделение из растворов способствует захвату катализатором посторонних веществ, которые в зависимости от количества и природы способны промотировать, отравлять, стабилизировать контакт.

Реакции с участием фаз переменного состава являются важнейшей группой. Наряду с ними могут иметь значение реакции иных типов, при которых в реагирующей системе таких фаз нет. Примерами могут служить фазовые переходы в твердом теле, реакции, идущие между твердыми телами путем перемены мест в решетке и диффузии, кристаллизация жидкостей, не сопровождающаяся значительным изменением химического состава. В подобных случаях величина пересыщения определяется иными факторами.

Характерным для большей части реакций этой группы является существование температур перехода, по две стороны которой устойчивы разные фазы. При заданном направлении перехода свободная энергия последнего тем больше, чем дальше находится система от точки перехода.

Уравнение для M при постоянной температуре принимает вид:

$$M = \frac{T_f - T}{T_f} Q_f$$

где Q_f — скрытая теплота перехода, а T_f — температура перехода.

* Подробнее будет сообщено в статье II (ЖПХ, 3, 1944).

24. Из этой формулы ясна выгодность процессов с большими тепловыми эффектами, низких температур и максимального удаления от точки перехода, т. е. максимальных значений величины $\Delta T = T_f - T$ (где ΔT — функция теплоотвода).

Увеличение теплового эффекта и снижение температуры перехода возможно путем изменения генетического процесса или путем изменения свободной энергии исходного твердого тела прибавлением примесей, образующих с ним твердые растворы или нарушением нормальной структуры решетки.

25. Для того, чтобы практически весь процесс происходил возможно дальше от равновесной температуры перехода, необходимы максимальный быстрый подвод (или соответственно увод) тепла и хорошая теплопроводность.

Разобранные выше примеры дают достаточное представление о способе установления параметров, определяющих величину пересыщения для определенной группы реакций, и о характере этих параметров.

3. Химические факторы и накопление пересыщений нескольких стадий

Кроме разобранных физических факторов, для использования пересыщений имеют немалое значение химические факторы. Мы видели уже, что выбор исходной системы для получения нужного контакта и подходящей реакции может играть немалую роль среди факторов, определяющих величину пересыщения. Пересыщения, связанные с химическими отклонениями, играют выдающуюся роль в создании активности [12]. Для их создания необходимо, кроме высокого пересыщения генетической реакции, наличие определенных веществ, способных захватываться решеткой, сообщая ей нужные свойства, или способных генерировать подходящие примеси. Поскольку селективность захвата при высоких пересыщениях невелика, а характер действия неодинаков, состав и количественные соотношения примесей к реагирующим веществам крайне важны. Эти примеси могут до захвата находиться в фазе переменного состава, в исходной твердой фазе, если таковая имеется, проникать извне в аппаратуру или, наконец, содержаться в материале, из которого изготовлена аппаратура, служащая для приготовления контакта.

Кроме промотирования, примеси могут играть существенную роль в стабилизации первичных структур, в отравлении готового контакта и как фактор, влияющий на кинетику генетической реакции.

Большинство генетических реакций сложны и многостадийны. В образовании активной поверхности непосредственно участвует только последняя кристаллизационная или топохимическая стадия. Поэтому, как правило, она является наиболее важной*. Если в последней стадии участвуют твердые тела, то в силу аддитивности пересыщений будет существенна величина свободной энергии этого тела. Избыточная свободная энергия, обусловленная фазовыми, химическими и прочими видами пересыщений может быть полностью использована для увеличения пересыщения последней топохимиче-

* Роль последней стадии генезиса перестает быть столь существенной, если, как это нередко бывает, окончательное формирование активной поверхности происходит во время каталитической реакции (платина в случае $H_2 + O_2$). В этом случае последняя стадия приготовления, в сущности, является предпоследней, так как приготовление катализатора заканчивается в процессе катализа. В большей или меньшей степени это обстоятельство надо учитывать всегда.

ской стадии. По этой причине пересыщение предшествующего этапа, служащего для получения „предпоследнего“ твердого тела, может приобретать значение, соизмеримое с пересыщением последней стадии. Предпоследнее твердое тело может так же возникать из каких-нибудь других твердых тел и т. д. Из этого вытекает следующий вывод.

26. Для создания пересыщения в контакте во время процесса его приготовления существенно пересыщение последнего этапа, связанного с образованием новых фаз и непосредственно примыкающих к нему предшествовавших этапов. Перерывы в этой схеме стадий не допускаются, иными словами, не должны приниматься во внимание этапы, начиная с этапа, ближайшего к концу, идущего без образования или изменения твердой фазы, и до первого включительно. Накопление пересыщений с успехом использовалось Эттинбургом при его изысканиях улучшенных катализаторов для гидрирования жиров [13].

Наиболее непосредственно применима схема использования пересыщения предшествующих этапов к дисперсионным пересыщениям. Действительно, при топохимических реакциях, как правило, процесс идет локально и независимо в каждом кристаллике. Поэтому первичная дисперсность конечного твердого продукта обычно равна или выше дисперсности предпоследнего твердого тела; дисперсность предпоследнего совершенно таким же образом связана с дисперсностью предшествовавшего ему и т. д.

Кроме влияния на структурные пересыщения и дисперсность, предшествовавшие этапы существенны для химического состава конечной системы. Чистота исходных веществ и характер примесей, обусловленных побочными реакциями, в значительной мере определяют чистоту и примеси конечного продукта. В этом отношении могут быть существенны и далекие от конца этапа и при этом гомогенные в той же мере, что и гетерогенные.

Выводы

При многообразии и обилии методов приготовления катализаторов не реально пытаться охватить простой схемой все многообразие явлений. Однако приведенный выше анализ факторов, определяющих полноту использования пересыщения, дает, как нам кажется, возможность ориентироваться в этом многообразии и намечает рациональные подходы к выбору реакции приготовления и условий их проведения.

При господстве эмпирики в этой важнейшей области такой подход представляет определенный интерес, несмотря на очевидную схематичность и односторонность. Систематически применяя его к конкретным катализаторам и процессам, можно одновременно надеяться на выявление новых факторов, важных для генезиса, но пока ускользающих от научного анализа, а также и на получение практически ценных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский. ЖФХ, 15, 708 (1940).—2. С. З. Рогинский. Теоретические основы гетерогенного (контактного) катализа, II, М. (1936); Acta, 4, 729 (1936); 3. С. З. Рогинский. ЖФХ., 12, 427 (1938); Trans. Far. Soc. (1938); Конференция по кинетике реакций в твердой фазе.—4. Д. П. Добычин, С. З. Рогинский и Т. Ф. Целинская. ЖФХ., 13, 1367 (1940).—5. С. З. Рогинский, ДАН, 27, 453 (1940).—6. Г. И. Маслянский и Ф. С. Шендерович. ЖФХ, 14, 1301

(1940).—7. С. С. Лачинов. ЖФХ, 14, 1260 (1940).—8. R. Becker und W. Döring. Ann. Phys., 24, 719 (1935).—9. M. Volmer. Kinetik der Phasenbildung (1939), разд. 4E и 4F.—10. Д. П. Добычин. ЖФХ, 15, 942 (1941).—11. Schenk u. Keuth Zs. f. Elektr., 46, 298; 309 (1946).—12. С. З. Рогинский. ЖФХ, 13, 1 (1941).—13. Е. Я. Эттингбург. Труды ВНИИПС (1940).—14 I. Damköhler. Der Chemie Ingenieur. Eucken-Jakob, B. III, 1, 427 (1937).

Поступило в редакцию
26 января 1943 г.

THEORETICAL PRINCIPLES OF CATALYSTS PREPARATION

I. THE METHODS OF CREATION AND REGULATION OF SUPERSATURATION

S. Z. Roginsky

Conditions for the creation of high supersaturation are analysed in detail. These conditions are necessary but not unique for the preparation of active catalysts. Parameters to be changed are shown as well as the direction of the change needed for increasing the supersaturation in the preparation process.