

УДК 542.941.73+546.621+546.71

СВЯЗЬ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНОЙ d -ХАРАКТЕРИСТИКОЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗНОГО СОСТАВА

О. К. ДАВТЯН, Э. Г. МИСЮК, Н. Ф. СЕМИЗОРОВА и А. Н. СОФРОНКОВ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт
 комплексного электрооборудования

Поступило 10 IV 1969

Исследована структура никель-алюминиевых катализаторов переменного состава рентгенографическим и электронографическим методами; установлено, что они представляют собой твердые растворы, постоянная кристаллической решетки которых изменяется в зависимости от содержания алюминия и имеет минимальное значение при 1 ат. % алюминия. На основе результатов химического анализа сделано заключение, что наряду с внедрением алюминия в никель происходит также поглощение кислорода, количество которого растет с увеличением содержания алюминия до 7,5 ат. %, а затем остается неизменным.

Каталитическая активность катализатора в реакции жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты зависит от его состава и определяется величиной постоянной кристаллической решетки поверхностного слоя, $a_{\text{пов.}}$. В зависимости от состава катализатора наблюдается симбатная зависимость между величиной поверхностной d -характеристики катализатора, рассчитанной на основе $a_{\text{пов.}}$, и величиной смещения его потенциала в процессе гидрирования, характеризующей активность катализатора.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 9.

В работе [1] излагается несколько новый подход к объяснению каталитической активности переходных металлов:

Введенное Полингом понятие d -характеристики как константы, характеризующей природу переходного металла, видоизменено в том смысле, что для каждого переходного металла d -характеристика рассматривается не как постоянная величина, а как зависящая от его структуры (а именно, изменения постоянной кристаллической решетки) и дисперсности. В связи с этим вводится понятие дифференциальной поверхностной d -характеристики, которая может иметь разное значение на отдельных участках поверхности катализатора и определять тем самым разную активность активных центров.

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния изменения постоянной кристаллической решетки (а поэтому и d -характеристики) на каталитическую активность никель-алюминиевых катализаторов в реакции гидрирования малеиновой кислоты. Чтобы установить связь между каталитической активностью и d -характеристикой можно использовать зависимость между радиусом r одинарной связи атомов в кристалле и d -характеристикой δ , полученную Полингом [2] для пе-

переходных металлов. Для металлов первого переходного периода она имеет следующий вид:

$$r = 1,825 - 0,043z - (1,6 - 0,1z)\delta, \quad (1)$$

где z — число электронов сверх оболочки аргона. Изменение параметра кристаллической решетки a является следствием изменения r , благодаря чему по данным изменения a может быть вычислено r и, следовательно, δ .

Приготовление катализаторов, методики исследования

Для приготовления системы Ni—Al различного состава использовались основная углекислая соль никеля и азотнокислая соль алюминия марки «ч. д. а.». Соотношение их варьировалось таким образом, чтобы содержание алюминия составляло 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10 ат. %. Навеска соли алюминия растворялась в таком количестве воды, чтобы при обработке соответствующего количества соли никеля образовалась однородная каша. После сушки смеси солей разлагались в электропечи на воздухе при 600° в течение 2 часов, а затем восстанавливались в токе водорода в течение 5—7 часов при 600°. Порошки растирались в ступке и просеивались через сито № 004.

Полученные катализаторы разного состава исследовались различными методами: определялась их структура рентгенографическим и электронографическим методами, производился количественный анализ химическим путем, исследовалась каталитическая активность в реакции гидрирования малеиновой кислоты.

Рентгенографические исследования производились методом порошка на установке УРС-60 на трубке с железным антикатодом в камерах РКД, напряжение составляло 40 кВ, ток—8 мА, время экспозиции—6 часов. Использовалась пленка типа XX, осуществлялась ее асимметричная закладка. Промер расстояний между соответствующими отражениями производился на микроскопе МИР-12. Идентификация рентнограмм производилась с помощью микрофотометра МФ-4. На основе рентгенографических исследований вычислялась постоянная кристаллической решетки всех образцов катализатора и по формуле Селякова-Шеррера [3] определялась дисперсность.

Электронографическое исследование образцов проводилось по известной методике [4] на электронографе ЭГ-100М при напряжении 40 кВ, что соответствует длине волны $\lambda_0 = 0,0599 \text{ \AA}$. Поскольку пробы находились в спрессованном состоянии и имели довольно сглаженную поверхность, последняя подвергалась травлению азотной кислотой (с последующей промывкой дистиллированной водой). Исследуемый образец устанавливался почти параллельно лучу. Расчет межплоскостных расстояний d производился по формуле:

$$d \cdot D = 2L\lambda, \quad (2)$$

где D — диаметр кольца на фотопластинке, мм; λ — длина волны при соответствующем напряжении, Å; L — расстояние от объекта до фотопластинки, равное 640 мм.

Промер линий на электронограммах производился с помощью микроскопа МИР-12. Для вычисления дисперсности образцов по данным электронографического исследования использовалась формула:

$$\varepsilon = \frac{L \cdot \lambda}{\frac{1}{2} \Delta l}, \quad (3)$$

где ε — размер кристаллов, Δl — ширина линии на электронограмме.

Количественный химический анализ образцов проводился следующим образом. Никель определялся по Чуфазу [5] и трилометрическим методом с индикатором мурекидом [6], алюминий — только трилометрическим методом в присутствии индикатора хромогена черного ЕТ-00 [7].

Исследование каталитической активности катализатора проводилось по методу жидкофазного гидрирования Сокольского. В качестве гидрируемого вещества использовалась малеиновая кислота. Гидрирование проводилось при 18° в 0,1 *н* растворе КОН и скорости качания «утки» 450—500 колебаний в минуту. Поскольку ставилась задача определения относительной активности катализаторов в зависимости от содержания в них алюминия, необходимо было исключить влияние побочных факторов. Таким фактором, в частности, является адсорбция на катализаторе продуктов гидрирования малеиновой кислоты, обуславливающая медленную последующую адсорбцию водорода. Поэтому гидрирование проводилось не в стационарных условиях, обеспечивающих непрерывное пополнение водорода на поверхности из газовой фазы, а за счет водорода, предварительно хемосорбированного на катализаторе. Наряду с потенциметрическим методом был проведен контроль процесса гидрирования количественным анализом малеиновой кислоты йодометрическим методом. Так как процесс гидрирования протекал очень быстро и, кроме того, необходимо было сохранить идентичность условий в обоих методах, количество негидрировавшего вещества в разные промежутки времени определялось в отдельных пробах. Во всех случаях навеска катализатора составляла 1 г, малеиновой кислоты — 0,4 г, объем электролита — 100 мл.

Полученные результаты и их обсуждение

Результаты исследования состава и структуры образцов приведены в таблице. В столбце 1 приводится концентрация алюминия в исходной смеси в ат. %. Фактическое содержание компонентов в вес. %, установленное химическим анализом, приводится в 2 и 3 столбцах. В 4 столбце указана концентрация алюминия в ат. %, вычисленная на основе дан-

Таблица

C_{Al} , ат. %	Химический анализ			Рентгенограф. метод				Электроннографич. метод			
	C_{Ni} , вес. %	C_{Al} , вес. %	C_{Al} , ат. %	θ°	a , Å	β , мм	ε , Å	r , мм	a , Å	Δl , мм	ε , Å
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	—	—	—	70,5	3,528	0,93	210	35,8	3,526	—	—
0,5	99,87	0,23	0,50	72,1	3,527	0,95	210	36,5	3,463	1,02	50,2
1,0	97,53	0,43	0,96	73,1	3,492	0,81	240	37,1	3,420	0,99	52,2
2,5	94,63	1,03	2,37	72,2	3,512	1,03	190	36,2	3,494	0,83	62,0
5,0	87,03	2,11	5,06	72,3	3,515	0,90	220	35,9	3,524	0,75	69,0
7,5	82,18	3,13	7,64	72,1	3,520	0,89	220	35,4	3,580	0,74	69,0
10,0	80,95	4,17	10,04	71,0	3,540	1,06	180	35,2	3,591	0,70	73,0

ных тригонометрического метода анализа. На основе рентгенографических данных рассчитаны постоянная кристаллической решетки (6 столбец) и дисперсность (8 столбец). Данные электронографического исследования приведены в столбцах 9—12. Результаты определения каталитической активности образцов изображены на рисунке 1а и б. На рисунке 1а приведены кривые изменения потенциала образцов разного состава от времени гидрирования на них малеиновой кислоты, а на рисунке 1б—кривые изменения количества малеиновой кислоты от времени гидрирования на трех образцах, содержащих 0; 7,5 и 10 ат. % Al.

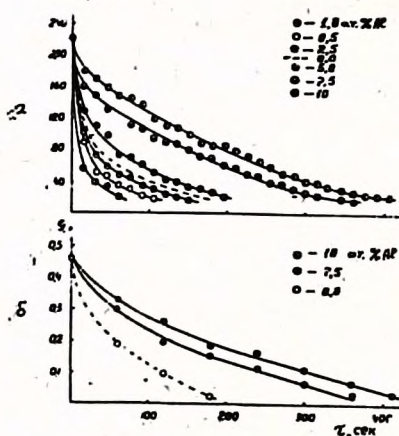


Рис. 1. Изменение со временем; а—потенциала катализатора; б—концентрации малеиновой кислоты. Обозначения кривых соответствуют содержанию алюминия.

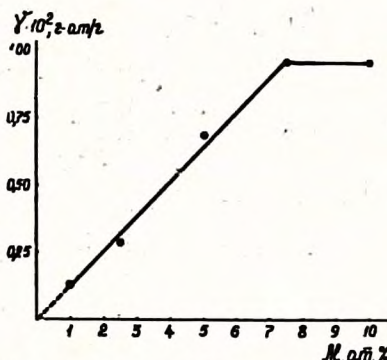


Рис. 2. Зависимость содержания кислорода в никель-алюминиевых катализаторах от концентрации в них алюминия.

Сопоставление столбцов 1 и 4 показывает, что почти не наблюдается отклонения фактического содержания алюминия от задаваемого. Весовые соотношения компонентов, как видно из 2 и 3 столбцов, в сумме не составляют 100%, за исключением данных на 2 строке. По мере уве-

личения содержания алюминия отклонение от 100% становится все большим. Этот факт мы объясняем тем, что введение алюминия способствует хемосорбции кислорода, возрастающей с ростом его содержания. Если на основе указанного отклонения суммы компонентов от 100% рассчитать содержание предполагаемого кислорода в долях грамм-атома на грамм катализатора в зависимости от количества алюминия в нем, то получается зависимость, представленная на рисунке 2. Как видим, содержание кислорода прямо пропорционально количеству алюминия в никеле до значения 7,5 ат. % Al, после чего оно остается неизменным. Прямая проходит через начало координат, свидетельствуя о том, что при отсутствии алюминия в никеле кислород не хемосорбируется. Расчет показывает, что на один атом алюминия в интервале концентраций его 1—7,5 ат. % приходится 8 атомов кислорода. Обнаруженный факт хемосорбции столь значительного количества кислорода очень важен. Он объясняет изменение внешнего вида образцов с ростом содержания алюминия и будет рассматриваться в дальнейшем при обсуждении ряда свойств изучаемой системы.

Рентгенограммы всех образцов четко указывают на то, что с изменением состава образцов происходит изменение межплоскостных расстояний никеля; нет данных о наличии фаз окиси никеля и окиси алюминия. Расчет постоянной кристаллической решетки показал (см. табл.), что в зависимости от исходного содержания алюминия постоянная решетки вначале уменьшается, достигая минимума при $C_{Al}^0 = 1,0$ ат. %, затем начинает увеличиваться, несколько превышая при $C_{Al}^0 = 10,0$ ат. % постоянную решетки чистого никеля. Факт изменения постоянной решетки никеля свидетельствует об образовании твердых растворов никеля с алюминием. Согласно литературным данным [8,9], следовало ожидать плавного уменьшения постоянной решетки с ростом содержания алюминия до 10 ат. %. Между тем, полученные данные показывают, что наблюдается минимум, соответствующий 1 ат. % Al. Это можно объяснить кинетическими затруднениями при взаимодействии твердых фаз. Увеличение концентрации алюминия на поверхности зерен никеля может препятствовать его внедрению с образованием твердого раствора. В данном случае не исключено также влияние кислорода, который присутствует в катализаторе. Таким образом, нельзя четко установить, является ли показателем расширения решетки внедрение алюминия в междоузлия (а не замещение атома никеля в узлах) или хемосорбция кислорода. При этом надо учесть тот факт, что при наличии в системе больше 7,5% ат. Al, когда постоянная решетки системы приближается к таковой чистого никеля, содержание кислорода уже не увеличивается, решетка никеля как бы предельно насыщена им.

Приведенные соображения остаются в силе и при интерпретации данных электронографического исследования. Изменение структуры поверхностного слоя исследуемых образцов имеет такой же ход с возрастанием концентрации алюминия, как и в объеме, но в этом случае он

выражен более резко (см. рис. 3). Более резкое уменьшение и возрастание постоянной решетки на поверхности образцов объясняется более резким изменением концентрации алюминия на поверхности. Факт столь резкого отличия структуры поверхностного слоя от объемных является очень важным для теории катализа и будет нами рассмотрен ниже.

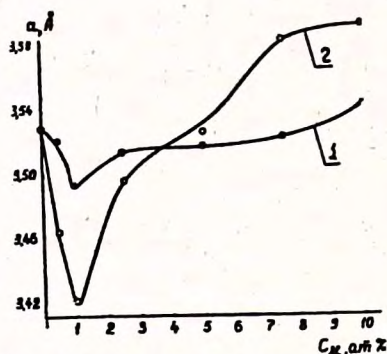


Рис. 3. Изменение постоянной кристаллической решетки никель-алюминиевых катализаторов в зависимости от содержания алюминия по данным: 1—рентгенографического; 2—электронографического исследований.

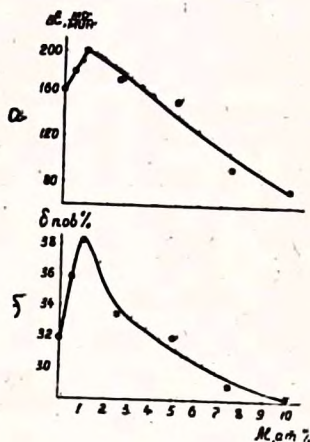


Рис. 4. Зависимость от содержания алюминия в никель-алюминиевых катализаторах: а—скорости изменения их потенциала за первую минуту в процессе гидрирования малеиновой кислоты; б—поверхностной d -характеристики образцов, рассчитанной по формуле (1).

Каталитическая активность образцов, как отмечалось, изучалась в реакции гидрирования малеиновой кислоты за счет хемосорбированного заранее на них водорода. Несмотря на то, что образцы хранились в атмосфере водорода, исходные потенциалы у них низкие, 120 мВ по отношению к нормальному водородному электроду. Это указывает на наличие небольшого числа центров адсорбции водорода. В данном случае, по-видимому, сказывается наличие в образцах прочно связанного хлорода. Характерно, что изменение его содержания не влияет на потенциал образцов при хемосорбции водорода. Смещение потенциала всех образцов, независимо от содержания в них алюминия, происходит в процессе гидрирования на 200 мс, но с различной скоростью для разных образцов (см. рис. 1а). Эта скорость изменения потенциала фактически равна скорости гидрирования малеиновой кислоты, как это следует из сопоставления кривых для одних и тех же образцов на рисунках 1а и б. Из рисунка 1а следует, что скорость гидрирования изменяется почти на порядок в зависимости от состава образцов. На рисунке 4а

представлена зависимость скорости изменения потенциала за первую минуту при гидрировании малеиновой кислоты на образцах разного состава. С изменением состава это отношение проходит через максимум, соответствующий наличию 1 ат. % Al в образце, а потом резко падает. Ход этой зависимости антибатен ходу изменения постоянной кристаллической решетки поверхностного слоя образцов. Полученные данные объясняются на основе представлений, приведенных в [1], т. е. основываясь на понятии поверхностной дифференциальной d -характеристики катализатора. Последняя должна зависеть от дисперсности катализатора и величины постоянной кристаллической решетки. d -Характеристика в зависимости от дисперсности образцов с изменением их состава практически не меняется. В связи с этим поверхностная d -характеристика будет зависеть только от величины постоянной решетки. Расчет поверхностной d -характеристики по уравнению (1) на основе электронографических данных (а) позволил получить зависимость, приведенную на рисунке 4б. При сопоставлении кривых на рисунке 4а и б видно, что они аналогичны.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что каталитическая активность действительно обусловлена величиной поверхностной d -характеристики и полностью подтверждают высказанную ранее гипотезу [1]. Они показывают также, каким образом можно изменять поверхностную d -характеристику и как целенаправленно получать катализаторы с более высокой каталитической активностью.

ՏԱՐԲԵՐ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ Ni—Al ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ d -ԲՆՈՒԹԱԳՐԻ ԵՎ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԻՋԵՎ ԵՂԱԾ ԿԱՊԸ

Հ. Կ. ԴԱՎԺՅԱՆ, Է. Գ. ՄԻՍՅՈՒԿ, Ն. Ֆ. ՍԵՄԻՉՈՐՈՎԱ և Ա. Ն. ՍՈՅՐՈՒԿՈՎ

Ա մ փ ա փ ո լ մ

Էլեկտրոնագրաֆիկ և ունետգենապրաֆիկ մեթոդներով հետազոտված է փոփոխական բաղադրություն ունեցող նիկել-ալյումինիում կատալիզատորի կառուցվածքը: Հայտնաբերված է, որ նրանք իրենցից ներկայացնում են պինդ լուծույթներ, որոնց բյուրեղային ցանցի հաստատունը փոփոխվում է Al-ի քանակության փոփոխվելու հետ միասին և հասնում է նվազագույնի 1 ատ. % Al-ի դեպքում: Քիմիական անալիզի արդյունքների հիման վրա արված է եզրակացություն, որ Ni-ի մեջ Al մտնելու հետ միասին տեղի է ունենում նաև թթվածնի կլանում, որի քանակը աճում է Al-ի քանակության մինչև 7,5 ատ. % ավելանալը, որից հետո մնում է անփոփոխ:

Կատալիզատորի ակտիվությունը մալեինաթթվի հեղուկ ֆազում հիդրման ունակցիայի դեպքում կախված է նրա բաղադրությունից. նա որոշվում է մակերեսային շերտի բյուրեղային ցանցի հաստատունի մեծությունով (α -մակերես):

Հիդրման պրոցեսի ընթացքում, նայած կատալիզատորի բաղադրությանը, նկատվում է սիմբատ կախվածություն կատալիզատորի մակերեսային d -բնութագրի և նրա պոտենցիալի միջև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. К. Давтян, Р. И. Кривченко, Электрохимия (в печати).
2. L. Pauling, Proc. Roy. Soc., A 196, 343 (1949).
3. Н. Селяков, ЖРФХО, 56, 70 (1924).
4. Э. Г. Пинскер, Дифракция электронов, Изд. АН СССР. Москва-Ленинград, 1949.
5. А. К. Бабко, И. В. Пятницкий, Количественный анализ, Химиздат, Москва, 1956.
6. Р. Пришибил, Комплексоны в химическом анализе, Изд. ИЛ, Москва, 1960, стр. 338.
7. В. Д. Конкин, В. И. Жихарева, Комплексометрический анализ, Госиздат, техн. лит., Киев, 1962, стр. 74—76.
8. М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов, Металлург. изд., Москва, 1962.
9. A. J. Bradley, A. Taylor, Proc. Roy Soc., A 159, 56 (1937).