

С. Ф. СУЗДАЛЬЦЕВА, Е. И. СКВОРЦОВА, Л. Я. МАРГОЛИС,
Е. Д. ЩУКИН, академик П. А. РЕБИНДЕР

ВЛИЯНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ НА ПРОЧНОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР КАТАЛИЗАТОРОВ

Разрушение катализаторов под действием механических напряжений в ходе катализа может усиливаться адсорбцией компонентов реакции, взаимодействием реагирующих веществ на поверхности катализаторов, фазовыми превращениями катализатора, термоупругими напряжениями, возникающими вследствие градиента температуры в объеме гранулы, и т. д. Среди перечисленных факторов адсорбционное понижение прочности ⁽¹⁾, т. е. понижение прочности, вызванное уменьшением свободной поверхностной энергии пористого тела при адсорбции на нем компонентов и продуктов реакции, может рассматриваться в качестве одной из наиболее общих, постоянно действующих при катализе причин разрушения гранул ⁽²⁾. Так, соответствующие экспериментальные исследования, проведенные на примере окисно-магниевого катализатора ^(3, 4) позволили оценить падение механической прочности пористой структуры катализатора в ходе каталитического превращения изопропилового спирта.

Для дальнейшего развития представлений о механизме разрушения катализаторов необходимо изучить действие адсорбции компонентов реакции на прочность катализатора при повышенных температурах, когда имеет место хемосорбция компонентов и продуктов реакции (имеющиеся данные об адсорбционном понижении прочности пористых тел ⁽⁵⁾ относятся к физической адсорбции).

Между тем при повышенных температурах процесс имеет свою специфику: понижение поверхностной энергии при хемосорбции (вследствие образования более прочных химических связей адсорбата с поверхностью твердого тела) может быть значительно большим, чем при физической адсорбции; однако миграционная подвижность хемосорбированных молекул, по-видимому, меньше, чем адсорбированных физически.

Данная работа была поставлена с целью изучения закономерностей изменения прочности и долговечности катализаторов в условиях хемосорбции на них веществ различной природы. Объектом исследования служил кобальт-молибденовый катализатор неполного окисления пропилена ^(6, 7), на котором в зависимости от условий проведения процесса продуктами реакции могут быть акролен, двуокись углерода, вода и др. Образцы кобальт-молибденового катализатора в виде цилиндров (диаметр и высота 5 мм) готовились прессованием увлажненного порошка с дальнейшим высушиванием таблеток при 110° в течение 6 час. и прокаливанием при 500° в течение 10 час.

Влияние хемосорбции веществ из окружающей среды на прочность и долговечность катализатора оценивалось двумя способами: по изменению прочности образцов после адсорбции в зависимости от количества адсорбированного вещества и по определению времени до разрушения (длительной прочности) в ходе адсорбции. По первому способу адсорбция проводилась на образцах катализатора, предварительно прогретых при 450° в течение 30 час. в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ тор). После проведения адсорбции (в течение 30 мин.) производилась откачка ампулы с катализатором (в течение 30 мин.), а затем образцы охлаждались до комнатной температуры и переносились на прибор МП-2С для измерения прочности. За величину проч-

ности принималось усилие, необходимое для разрушения вертикально расположенной таблетки, отнесенное к поперечному сечению. Прочность рассчитывалась как среднее из 10 измерений. Средняя квадратичная ошибка среднего арифметического значения прочности составляла $\pm 5\%$.

Длительная прочность⁽⁸⁾ катализатора определялась в реакторе, описанном⁽⁴⁾. В проточный реактор загружалось 9 таблеток в горизонтальном положении (по 3 образца между плоскими перфорированными пластинами), подавался поток азота, затем производился подогрев реактора до температуры, при которой изучалось действие адсорбции. Одновременно

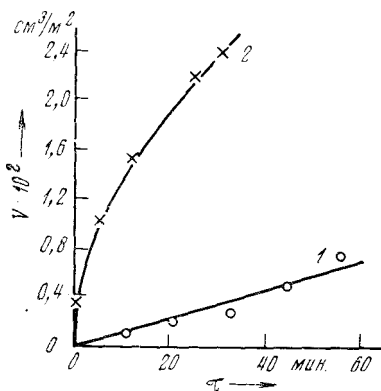


Рис. 1

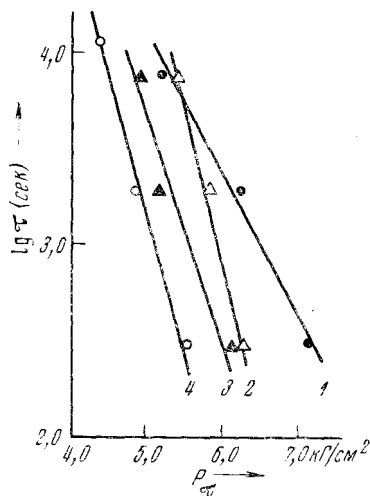


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические изотермы адсорбции пропилена 0,5 тор (1) и ацетальдегида 0,5 тор (2) на кобальт-молибденовом катализаторе при 200°

Рис. 2. Временная зависимость прочности кобальт-молибденового катализатора в различных средах при 200° . 1 — азот; 2 — углекислый газ, парциальное давление 350 тор; 3 — ацетальдегид, парциальное давление 60 тор; 4 — акролеин, парциальное давление 60 тор

менно с установлением определенного сжимающего напряжения на таблетки через реактор начинал подаваться исследуемый адсорбат в потоке азота. За величину прочности (точнее — критического напряжения, отвечающего данному времени до разрушения) принималось такое напряжение P_τ , под действием которого в течение выбранного промежутка времени (τ) происходило разрушение половины образцов.

Хемосорбция изучалась объемным методом в статистической вакуумной установке и в импульсном хроматографическом реакторе. Полученные результаты показали, что при 200° пропилен и альдегиды (акролеин и ацетальдегид) адсорбируются практически необратимо (80—90%). Адсорбируемость двуокиси углерода меньше адсорбируемости альдегидов. На рис. 1 представлены кинетические изотермы адсорбции пропилена и ацетальдегида при 200° , из которых следует, что скорость адсорбции ацетальдегида значительно превышает скорость адсорбции пропилена. Таким образом, сорбционная способность катализатора по отношению к ацетальдегиду значительно выше. Определение прочности образцов катализатора после проведения на них адсорбции пропилена и ацетальдегида показало, что пропилен (200 тор) практически не вызывает изменения прочности, тогда как при хемосорбции ацетальдегида (50 тор) обнаружено понижение прочности на 15%, при этом заполнение поверхности ацетальдегидом в 2 раза больше, чем заполнение пропиленом и составляет примерно 50% от величины монослоя. Предварительная адсорбция кислорода на поверхности катализатора (200 тор, 30 мин.) приводит примерно к трехкратному увеличению адсорбции пропилена. Это вызывает, в свою очередь, падение проч-

эти образцов на 15%. Таким образом, наблюдается симбатная зависимость степени разрушения твердого тела со степенью заполнения поверхности хемосорбированным веществом.

На рис. 2 сопоставлены кривые длительной прочности катализатора в условиях хемосорбции продуктов реакции окисления пропилена при 200°.

Напряжение, отложенное по оси абсцисс, — это отношение усилия, приходящегося на одну таблетку, к площади сечения по вертикали, по которой и происходит разрушение. Как видно из рис. 2, время до разрушения катализатора уменьшается в присутствии хемосорбирующихся веществ по сравнению с временем до разрушения в азоте; этот эффект особенно ярко проявляется при больших напряжениях. При этом кривые $P_\tau - \lg \tau$ идут с меньшим углом наклона, что говорит о специфическом «охрупчивании» пористого тела под действием хемосорбции. Наименьшей долговечностью катализатор обладает при хемосорбции акролеина. Соответствующие кривые для ацетальдегида и двуокиси углерода различаются не сильно, однако, в связи с тем, что давление паров ацетальдегида значительно меньше, чем двуокиси углерода, влияние ацетальдегида на прочность катализатора, очевидно, больше. Это следует из рис. 3, где показано, что увеличение давления паров ацетальдегида с 60 до 300 тор усиливает действие адсорбата — кривая $\lg \tau - P_\tau$ еще сильнее сдвигается влево и идет еще круче. Поскольку с увеличением давления паров величина покрытия поверхности адсорбированным веществом возрастает, обнаруженный эффект согласуется с представлениями об адсорбционной природе уменьшения долговечности катализатора. Таким образом, исследованные адсорбаты в порядке возрастания их влияния на понижение прочности катализатора располагаются в последовательность: двуокись углерода, ацетальдегид, акролеин.

В таблице сопоставлены величины заполнения поверхности катализатора ацетальдегидом и акролеином при давлении 0,5 тор и прочность катализатора при адсорбции этих веществ в условиях изучения длительной прочности (из рис. 2) при $\tau = 5$ мин.

Среда	Азот	Ацетальдегид	Акролеин
Заполнение поверхности в % монослоя	—	13	47
Прочность, кг/см ²	7,0	6,0	5,5

Большее заполнение поверхности акролеином приводит к большему падению прочности катализатора при одинаковом времени воздействия адсорбата.

Вместе с тем различное влияние адсорбатов на прочность катализатора, по-видимому, проявляется и в зависимости от характера хемосорбции, т. е. прочности хемосорбционной связи. Ненасыщенный альдегид в отличие от насыщенного может, по-видимому, связываться с поверхностью катализатора не только карбонильной группой, но и образовывать устойчивые π -комплексы благодаря размыканию π -связи. О более прочной связи акролеина с поверхностью свидетельствует меньшая скорость его окис-

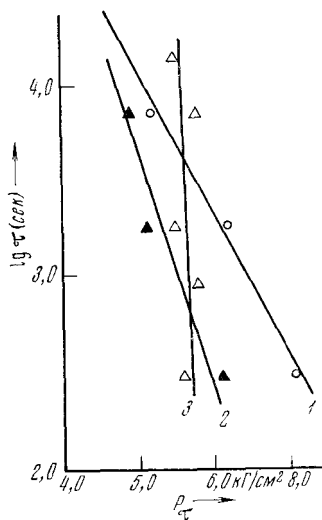


Рис. 3. Временная зависимость прочности кобальт-молибденового катализатора в присутствии ацетальдегида при различных парциальных давлениях. 1 — азот, 200°; 2 — ацетальдегид, 200°, 60 тор; 3 — ацетальдегид, 200°, 300 тор

ления по сравнению с окислением ацетальдегида на висмут-молибденовом катализаторе (⁹).

Следовательно, увеличение степени разрушения катализатора в ряду двуокись углерода, ацетальдегид, акролеин вызвано увеличением в этом ряду энергий взаимодействия адсорбата с поверхностью пористого тела и величиной заполнения адсорбированными формами, т. е. в конечном счете понижением свободной поверхностной энергии.

Проведенное исследование показывает, что хемосорбция так же, как и физическая адсорбция, может вызывать понижение прочности пористых тел — катализаторов и сорбентов.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность С. И. Конторович за ценные советы и помощь в работе.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
20 V 1971

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, в Юбилейн. сборн. посвящен. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции, Изд. АН СССР, 1947, стр. 533. ² П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин, Л. Я. Марголис, ДАН, 154, № 3, 696 (1964); Е. Д. Щукин, Кинетика и катализ, 6, № 4, 641 (1965). ³ Е. Д. Щукин, С. И. Конторович, М. В. Дукаревич, ДАН, 175, № 4, 882 (1967). ⁴ Е. Д. Щукин, М. В. Дукаревич и др., ДАН, 182, № 2, 394 (1968). ⁵ D. Dollimore, S. I. Gregg, Trans. Brit. Ceram. Soc., 54, 257 (1955); D. Dollimore, G. R. Neal, J. Appl. Chem., 11, 459 (1961). ⁶ К. И. Грובה, В. А. Селекова, Химич. пром., № 3, 201 (1969). ⁷ Авт. свид. № 184839, 1964; Бюлл. изобр., № 16, 30 (1966). ⁸ С. Н. Журков, Неорганические материалы, 3, № 10, 1767 (1967). ⁹ А. П. Горшков, Автореф. диссертации, М., 1970.