

Влияние среды на механические свойства катализаторов

Е.Д.Щукин, Л.Я.Марголис, С.И.Конторович, З.М.Полукарова

*Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 952–5308*

*Институт химической физики им.Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул.Косыгина, 4, факс (095) 938–2156*

Рассмотрены явления понижения прочности и долговечности катализаторов в процессе их эксплуатации, которые находят объяснение в свете представлений о взаимном влиянии твердой фазы и среды в ходе катализа. Анализ механизма и комплекса условий, вызывающих эти явления, позволяет разработать методы существенного повышения качества катализатора. Показано, что возникновение на поверхности катализатора множества подвижных адсорбированных атомов при разрыве химических связей в ходе каталитической реакции может вызвать многократное ускорение поверхностной самодиффузии, что способствует существенному понижению температуры спекания порошковых материалов.

Библиография — 105 ссылок.

Оглавление

I. Введение	881
II. Влияние адсорбции на прочность катализаторов	883
III. Воздействие каталитической реакции на прочность катализаторов	885
IV. Контакты между частицами и внутренние напряжения	886
V. Спекание и упрочнение катализаторов	888
VI. Заключение	889

I. Введение

При изучении механизмов каталитических реакций весьма важен учет взаимодействия катализатора с реакционной средой, а также природы поверхности и объема твердого катализатора.

Чтобы обеспечить длительную работу катализатора, необходимо создать условия, предотвращающие его разрушение, и повысить механическую прочность. Используемые в катализе пористые твердые тела разной химической природы обычно разрушаются под влиянием реакционной среды, химических процессов, протекающих на их поверхности, термических и внутренних напряжений.^{1–5}

Известно много примеров воздействия каталитического процесса на механические и структурные характеристики

катализаторов: разрушение контактов между зернами корунда,⁶ отрыв и унос макрочастиц кварцевого стекла при пиролизе бензола,⁷ распыление алюмосиликатного катализатора,⁷ разрушение никелевого катализатора при разложении *n*-гексилового спирта.⁸ Разрушение катализаторов (отрыв макрочастиц твердого тела и другие виды диспергирования пористой структуры) может быть связано с адсорбционным понижением прочности (АПП). Этот вопрос впервые был поставлен еще в 60-е годы.^{9,10} Было высказано предположение об аналогии между АПП катализаторов в реальных условиях их работы и явлением, которое наблюдается при контакте металлов и других твердых тел (ионных, ковалентных соединений, молекулярных кристаллов, аморфных материалов и др.) с поверхностно-активными веществами.¹¹ Это явление обусловлено уменьшением свободной поверхностной энергии гранул твердого тела под влиянием окружающей среды, которая — таково условие катализа — обязательно содержит адсорбционно-активные компоненты.

Подобные явления могут сопровождаться (но могут и не сопровождаться) коррозией, растворением, конденсацией новой фазы и образованием пленок или иными фазовыми и химическими превращениями (в том числе реконструкцией поверхности, перестройкой решетки, формированием разнообразных структурных дефектов), которые влияют на прочность катализатора. Так, существует явление «каталитической коррозии»,¹² выражающееся в изменении топографии поверхности платины, палладия или никеля под действием каталитических реакций окисления водорода и аммиака при сравнительно низких температурах. Исследована динамика каталитической коррозии, интенсивность и механизм перестройки поверхности платинового катализатора.¹³ Различные аспекты взаимного влияния реакционной среды и химического (фазового) состава, структуры поверх-

Е.Д.Щукин. Доктор физико-математических наук, академик РАН, заведующий лабораторией физико-химической механики ИФХ РАН.

Область научных интересов: физическая химия, коллоидная химия, физико-химическая механика.

Л.Я.Марголис. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетерогенного катализа ИФХ РАН.

Область научных интересов: катализ, физическая химия.

С.И.Конторович. Доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химической механики ИФХ РАН.

Область научных интересов: физико-химическая механика.

З.М.Полукарова. Научный сотрудник той же лаборатории. Телефон (095) 955–4415.

Область научных интересов: физико-химическая механика.

Дата поступления 27 февраля 1995 г.

ности, активности и избирательности катализаторов рассмотрены в работах ^{14–16}. Опубликованы многочисленные данные о миграции атомов и ионов на поверхности гетерогенных катализаторов во время катализа, об образовании и росте взаимодействующих между собой кластеров, которые представляют зародыши фазовых образований и структурной реконструкции. ^{17–32}

Катализ и понижение механической прочности твердого тела — это разные стороны одного и того же явления, а именно взаимодействия твердого тела с реакционной средой, которое вызывает изменение связей в твердом теле и реагентах. Протекающие одновременно каталитические превращения исходных веществ и изменения в строении катализатора могут вести к разрушению последнего.

В работах ^{9,10} впервые было показано, что прочность и долговечность катализаторов [†] в значительной степени зависят от числа, распределения и прочности индивидуальных контактов между частицами катализатора и от величины остаточных внутренних напряжений, возникающих в условиях формирования структур. Кинетика АПП в дисперсных пористых структурах с открытой пористостью имеет свою специфику: поры легко доступны для активной среды, и скорость ее проникновения в зону разрыва связей не является лимитирующим фактором, как при распространении макротрещины в сплошном материале. Поэтому влияние среды на параметры пористого катализатора должно проявляться относительно быстро и определяться термодинамическими факторами.

Работы ^{9,10} и последующие систематические теоретические и экспериментальные исследования ^{33–88} послужили основой для создания физико-химической теории прочности дисперсных пористых структур. Термодинамическая природа АПП (частичная компенсация энергии разрываемых связей за счет взаимодействия с соответствующей «родственной» средой) на макроскопическом уровне проявляется в уменьшении работы образования новых поверхностей, т.е. работы разрушения, и, следовательно, в падении прочности. В близких к равновесным условиям эффект АПП может быть количественно выражен через понижение свободной поверхностной энергии. Экспериментально обнаружено, что связь между понижением поверхностной энергии (σ) и прочностью (P) любых твердых тел в соответствующей среде описывается известным соотношением Гриффитса

$$\frac{P_0}{P_c} = \sqrt{\frac{\sigma_0}{\sigma}},$$

где величины P_0 и σ_0 относятся к инертной, а P_c и σ — к адсорбционно-активной среде.

Вместе с тем каждому конкретному случаю реального понижения прочности отвечает определенный микромеханизм облегчения перестройки и разрыва связей в твердом теле, для описания которого используют либо парный потенциал Ван-дер-Ваальса для сферически симметричных молекул (атомов благородных газов), либо представления о донорно-акцепторных взаимодействиях и изменениях в строении приповерхностных зон. ^{78–80} Итогом всех этих исследований стало установление закономерностей и механизма разрушения каталитических структур в процессах адсорбции и катализа и создание научных основ регулирования прочности дисперсных пористых тел и управления процессами сцепления и структурообразования ^{1–5, 64, 66} Был разработан комплекс методов и несколько серий приборов

для всесторонней оценки механических свойств материалов, находящихся в разных напряженных состояниях (в статических и динамических условиях), а также в процессе истирания (в разных средах). ^{34,35} Существуют и другие разработки. Например, предложено оценивать деформации и уровень напряжений разрушения с использованием акустической эмиссии. [‡] Выбор метода оценки прочности в условиях каталитической реакции определяется типом реактора, в котором осуществлялся процесс (реакторы с неподвижным кипящим или движущимся слоем катализатора). ³⁶ Были созданы оригинальные методики для определения прочности катализатора непосредственно в условиях катализа, ³⁷ а также для определения внутренних микронапряжений в пористых структурах до и после катализа. ^{38,39} Вопросам прочности и долговечности катализаторов посвящен ряд публикаций. Например, Фенелоновым ⁸¹ предложена текстурно-геометрическая модель механической прочности пористых тел, которая отличается от модели Ребиндера, Шукина и Марголис ⁹ (РЦМ) учетом реальной статистической упаковки частиц. Им же получено уравнение для расчета удельной прочности единичного контакта при различных методах испытаний механической прочности, которое было проверено с использованием результатов различных исследований. ⁸²

В работе ⁸⁷ рассмотрена применимость положений статистической теории к данным о прочности катализаторов и сорбентов (модели «слабого звена», «пучка волокон» — каната). Там же представлены результаты испытаний пористых материалов в разных напряженных состояниях, проведена проверка и подтверждена справедливость уравнения $PV = \text{const}$ (P — напряжение, V — деформация).

В работах ^{88,89} исследовано влияние на прочность гранул катализатора их пористости (в том числе в «критическом» сечении) и условий приготовления (температуры и длительности прокаливания). Изучена степень зависимости механических свойств катализаторов (и вытекающая отсюда возможность использования этих свойств для своеобразного контроля за методами испытания прочности) от ряда технологических факторов (например, от времени проявлявания, гидротермального синтеза в горячей воде и сушки). ⁹⁰ Изменение фазового состава (при термообработке) и перестройка структуры катализаторов под воздействием реакционной среды повышают механическую прочность гранул цементосодержащих систем, применяемых для хлорорганического синтеза, ⁹¹ что свидетельствует о возникновении кристаллизационных контактов по границе раздела фаз. Причиной разрушения при эксплуатации медьсодержащих каталитических систем, предназначенных для окисления углеводородов и CO до CO₂, считают глубокое восстановление CuO до Cu⁰, сопровождающееся образованием высококристаллических фаз, что приводит к нарушению межчастичных контактов (точечных и фазовых). ⁹²

В настоящее время появилась потребность в создании теоретической базы для разработки технологии промышленных катализаторов и переходе к их конструированию. ^{93,94} При этом опять встает вопрос о прочности катализаторов. Прочностные свойства конкретных катализаторов могут определяться весьма разнообразными факторами.

Механические свойства твердых тел и материалов являются предметом многих фундаментальных и прикладных наук. Из физики твердого тела пришло понятие о термофлуктуационной природе разрушения. В этом случае зависимость долговечности под нагрузкой (t) от приложенного напряжения и температуры описывается известным уравнением Журкова

[†] Прочность — характеристика сопротивляемости твердых тел разрушению при постоянной скорости деформации. Прочность зависит от вида и способа приложения внешней механической нагрузки. Долговечность, или длительная прочность, характеризуется временем, которое требуется для разрушения материала при постоянной нагрузке.

[‡] Б.И.Малышев, О.В.Дмитрик, Р.В.Фишкин. В кн. *Научные основы приготовления катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1984. С. 249.

$$t = t_0 \exp \frac{U_0 - \gamma P}{kT},$$

где γ — константа материала, t_0 — период колебаний, U_0 — энергия разрыва межатомных связей.

В механике зернистых сред упругое поведение рассматривается с позиций упаковки частиц в моно- и полидисперсных системах и характера контактов. В статистической теории прочности для описания макроскопического поведения тел под нагрузкой используют схематизированные представления о параметрах статистического распределения дефектов в объеме материала. Реология изучает упруговязкое, вязкопластическое и др. механическое поведение тел (чаще всего без учета их внутреннего строения) и описывает изменения, происходящие во время их деформаций.

В физико-химической механике твердых тел и дисперсных материалов^{5,11} прочность и механическое разрушение материала рассматривают с позиций поверхностных физико-химических взаимодействий, поскольку именно разрыв межатомных (химических) связей ведет к образованию новых поверхностей, причем в самый момент их возникновения (*in statu nascendi*) они оказываются доступными физико-химическому воздействию среды, которое влияет на характер деформации и разрыва. Разрыв межатомных связей может осуществляться тремя способами (в той или иной пропорции):

1) за счет работы механических сил (внешних и внутренних напряжений), равной

$$Pb^2b\sqrt{\frac{L}{b}} = P\gamma,$$

где b — период решетки (b — путь, b^2 — площадь приложения силы), L — характерный линейный параметр, описывающий дефектную структуру тела, $\sqrt{L/b}$ — фактор концентрации напряжений;

2) в результате тепловых флуктуаций

$$kT \ln \frac{t}{t_0},$$

где t — время пребывания под нагрузкой, t_0 — период колебаний, величина $\ln(t/t_0)$ характеризует увеличение вероятности появления достаточно больших флуктуаций с течением времени;

3) за счет работы адсорбции ΔU (которая включает работу обратной физической адсорбции, хемосорбции и химической реакции),¹¹ снижающей U_0 до величины $U = U_0 - \Delta U$ и увеличивающей активационный объем (т. е. путь преодоления сил связи) до величины $\gamma' = \gamma + \Delta\gamma$; в этом случае

$$P\gamma' + kT \ln \frac{t}{t_0} = U.$$

Из последнего уравнения вытекает упомянутое выше универсальное соотношение Журкова.

Измерения методом молекулярной динамики длительной прочности индивидуальной связи под действием постоянной нагрузки показали,⁶⁷ что логарифм среднего времени жизни атомной (молекулярной) связи линейно уменьшается по мере возрастания приложенной нагрузки в строгом соответствии с уравнением Журкова.

Методом численного эксперимента динамического типа (ЧЭДТ) были исследованы деформация и разрушение двумерного кристалла с полостью-концентратором, адсорбция поверхностно-активного компонента на стенках этой полости, зарождение и рост трещины при нагружении кристалла в присутствии второго компонента и проникновение в растущую трещину инородных атомов, способствующих ее развитию.⁶⁸ Полученные результаты находятся в соответствии с представлениями о молекулярной природе эффекта Ребиндера.

II. Влияние адсорбции на прочность катализаторов

Одним из первых непосредственных свидетельств влияния адсорбции на прочность пористых структур явились результаты исследования пористых образцов гидроксида магния в присутствии паров различных жидкостей: воды, растворов серной кислоты разной концентрации (присутствие H_2SO_4 обеспечивало изменение парциального давления водяных паров), этилового спирта, бензола, циклогексана и др.^{40,41} Было установлено, что заполнение поверхности 1–4 монослоями адсорбата вызывает значительное уменьшение прочности образцов гидроксида магния (рис. 1). Основная доля падения прочности (в 1.5–2 раза) приходится на интервал увеличения содержания влаги до 1–1.5%, что соответствует образованию насыщенного монослоя молекул среды на внешней и внутренней поверхностях пористого образца. Падение прочности образцов не является следствием распределения молекул адсорбата между частицами твердого тела: методом ЯМР было показано отсутствие в гидроксиде магния фазовой воды (в пределах монослойной адсорбции). Истинная причина состоит в уменьшении поверхностной энергии твердого тела при адсорбции, т. е. в ослаблении связей между атомами (ионами) поверхности. Максимальное снижение прочности, достигаемое при 3–4% влажности, связано с дальнейшим уменьшением свободной поверхностной энергии при многослойной адсорбции. Последующее возрастание прочности, а затем ее новое снижение при больших содержаниях адсорбата объясняют тем, что в дисперсных пористых телах, в отличие от сплошных, понижению прочности могут мешать капиллярные стягивающие силы, которые возникают при конденсации паров жидкости в порах.

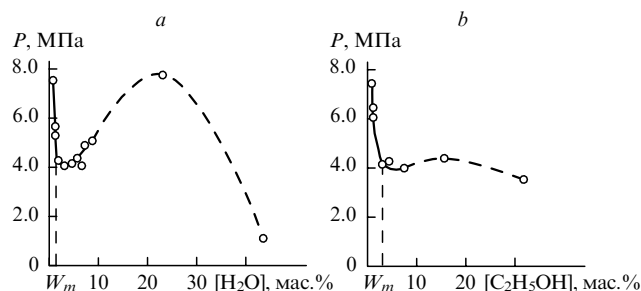


Рис. 1. Изменение прочности на сжатие образцов гидроксида магния при адсорбции воды (а) и этилового спирта (b).^{40,41}

В присутствии этилового спирта подъем кривой не столь значителен, как в присутствии воды, из-за ослабления сил капиллярной контракции вследствие меньшего, чем у воды, поверхностного натяжения на границе с воздухом. На адсорбционную природу понижения прочности образцов гидроксида магния в присутствии воды указывает и корреляция между относительным уменьшением прочности пористой структуры и уменьшением свободной поверхностной энергии этого материала ($\Delta\sigma$), которые были измерены в присутствии воды независимыми методами (рис. 2).^{42,43} Величина $\Delta\sigma$, на которую уменьшается поверхностная энергия

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = RT \int_0^p \Gamma \ln p$$

(p — давление водяного пара, при котором образцы увлажнялись), найдена из изотермы адсорбции (Γ) паров воды.

Полученная зависимость подтверждает справедливость соотношения Гриффитса, т. е. для этих структур соблюдается четкая пропорциональная зависимость между относительным

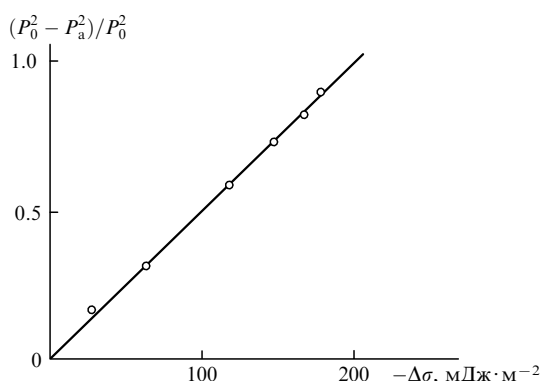


Рис. 2. Соотношение между уменьшением прочности и понижением поверхностной энергии высокодисперсных пористых образцов гидроксида магния⁴² в координатах уравнения Гриффитса.

понижением прочности $(P_0^2 - P_a^2)/P_0^2$ (P_0 и P_a — прочность сухого и увлажненного в равновесных условиях образцов соответственно) и уменьшением поверхностной энергии. Отсюда следует, что $P \sim \sigma^{1/2}$. Величина $\sigma_0 = 300 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$, найденная по наклону прямой, имеет приемлемое значение. Такая же корреляция наблюдается при адсорбции паров воды на силикагеле.⁹⁵ В работе⁴⁴ указано на связь между уменьшением поверхностной энергии и снижением прочности пористых тел. По уравнению Гриффитса найдены значения σ для цемента: при водотвердом (ВТ) отношении, равном 0.45, $\sigma = 1370 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$, а при ВТ = 0.60 величина $\sigma = 657 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$.

Эффект АПП при мономолекулярном покрытии поверхности адсорбатом наблюдался в опытах с ионными поликристаллами KCl и NaCl, погруженными в смеси вода – диоксан различного состава.⁴⁵ При этом уменьшение прочности не было связано с пропиткой жидкостью границ между кристаллами.

При исследовании влияния полярности адсорбата на прочность пористых структур на примере гидроксида магния было показано, что неполярные молекулы бензола и циклогексана, в отличие от полярных молекул воды и этилового спирта, практически не влияют на прочность гидроксида.⁴¹ Сходные закономерности были обнаружены при изучении снижения прочности прессованных образцов карбоната кальция, оксида цинка, хлористого натрия, угля и силикагеля в присутствии паров воды, бензола, четыреххлористого углерода, углекислого газа и азота.^{95–97} Наименьшую прочность имели образцы, на поверхности которых адсорбировался насыщенный монослой молекул среды. Эффект снижения прочности был тем больше, чем ближе были полярности адсорбента и среды (вода на силикагеле, бензол на угле). Это свидетельствует о снижении прочности с уменьшением свободной поверхностной энергии при адсорбции. Во всех указанных системах уменьшение прочности сопровождалось протеканием процессов растворения и химического взаимодействия. Прочность ионных поликристаллов галогенида натрия и калия в гептане, воде и диоксане снижалась тем сильнее, чем больше была полярность среды.⁴⁵ Так, в воде она составляла до 0.2 от первоначальной величины.

Дисперсность структурообразующих частиц, степень пористости молекул среды, характер индивидуальных контактов не влияли на степень понижения прочности при адсорбции на образцах гидроксида магния.⁴¹ Рентгенографическим методом было обнаружено, что при физической и химической адсорбции (например, изопропилового спирта на оксиде магния,⁴⁶ воды и этилового спирта на гидроксида магния⁴⁷) происходит рост микродеформаций (внутренних напряжений) и, как следствие, адсорбционное понижение прочности структуры. Возникновение внутренних напряжений объясняют изменением соотношения между сопротивле-

нием жесткого каркаса, состоящего из связанных друг с другом частиц, и сжимающим частицы давлением Лапласа (вследствие понижения свободной поверхностной энергии при адсорбции).

Переход силикагеля в сложное напряженное состояние происходил при его увлажнении и высыхании.⁹⁸ При полном погружении силикагеля в воду воздух оказывался блокированным в структуре и подвергался сжатию под действием капиллярного давления постепенно проникающей воды. В результате в структуре возникали высокие противодействующие напряжения, достигавшие предельных, разрушающих значений.

Явление АПП наблюдалось и на более сложных в химическом отношении пористых структурах: образцах глины различного минералогического состава (каолининовой, бентонитовой), цеолитах NaA и NaX,^{48,49} алюмосиликатном цеолитсодержащем катализаторе крекинга.⁵⁰ Прочность этих материалов резко уменьшается при адсорбции различных веществ. Адсорбция и особенно хемосорбция изопропанола вызывает заметное изменение блочной структуры кристаллов оксида магния (повышение плотности дислокаций).⁴⁶ Возможной причиной этого является неравномерность адсорбции в сочетании с механической анизотропией кристаллов. Релаксационные процессы, протекающие после проведения каталитической реакции, вновь приводят к укрупнению блоков и уменьшению плотности дислокаций.

Среди множества элементарных механизмов формирования текстуры катализаторов в различных условиях выделяют два наиболее общих механизма роста поверхности, в которых проявляются особенности термодинамики высокодисперсных систем, определяющие направление и движущую силу процесса.⁹¹ Одним из этих механизмов является рост поверхности при фазовых превращениях, когда понижение фазового потенциала компенсирует возрастание поверхностного потенциала, что соответствующим образом отражается на радиусе критического зародыша новой фазы.^{3,91} Второй механизм связан с изменением энтропии. Если межфазовая энергия мала, рост энтропии может компенсировать увеличение поверхностной энергии.³ Опираясь на эти механизмы, можно оценить минимальный размер зародыша или «максимальную величину поверхности, которая затем в отсутствие фазовых превращений или резкого снижения межфазовой энергии может только снижаться».⁸¹

Движущие силы и основные механизмы уменьшения поверхности (например, в результате коагуляции) также можно связать с локальным (в зонах контакта) снижением межфазовой поверхностной энергии.⁴ Конкретные же механизмы процессов, в том числе механизмы изменения пористости, могут быть весьма многообразны.⁸¹

Рассмотрение явлений АПП способствует пониманию механизмов некоторых промежуточных стадий новых процессов получения разнообразных алюмооксидных носителей и катализаторов с применением методов термохимической (ТХА) и механохимической (МХА) активации твердых тел (см., например,^{84,99–101}). Так, показано, что при переходе продуктов МХА и ТХА технического гидрата глинозема в результате гидратации из аморфного состояния в состояние псевдобемита (который легко перерабатывается в различные алюмооксидные носители или связующие для катализаторов) благодаря АПП и наличию расширяющего давления жидкой фазы на ограничивающие ее поверхности происходит нарушение связей между элементами слоистой структуры (пластинами).⁸⁴ В результате происходит расщепление грубодисперсных частиц продукта ТХА на тонкодисперсные (толщиной 2–5 нм) пластины и их последующая гидратация. Это явление наряду с другими было использовано при создании малоотходной технологии производства оксидов алюминия, применяемых в качестве носителей, адсорбентов и катализаторов.⁸⁴ Образование поверхностных соединений, которое происходит, например, при взаимодействии мета-

нола с оксидом магния,⁸⁵ сопровождается разрывом связей в молекуле спирта и выделением энергии. При хемосорбции этанола на Al_2O_3 ,⁸⁶ согласно квантово-химическим расчетам и данным ИК-спектроскопии, связи между ионами алюминия и кислорода ослабевают на 75–90%. Определенную роль в этом процессе играют образующиеся кластеры и их разновидности, участвующие в формировании поверхностных соединений.

Сравнение поведения адсорбатов с различным размером молекул (вода, бензол) позволило обнаружить, что заполнение внутренних полостей кристаллов цеолитов (в пределах сорбционной емкости) молекулами адсорбата препятствует понижению их прочности.^{48, 49} Если существуют стерические препятствия для проникновения молекул адсорбата в полости, прочность гранул цеолитов понижается уже при малых величинах адсорбции (порядка монослойного покрытия поверхности глиняного связующего). Аналогичный эффект «защиты» наблюдался при диспергировании бурого угля в присутствии воды и гептана.⁵¹

Приведенные данные относились к физической адсорбции, однако в каталитических процессах основную роль играет химическая адсорбция реагентов и продуктов реакции.

Влияние хемосорбции на кратковременную и длительную прочность дисперсных пористых структур подробно исследовано на примере поведения кобальт-молибденового катализатора в условиях изменения температуры и давления паров продуктов неполного окисления пропилена (диоксида углерода, ацетальдегида и особенно акролеина).^{52–54, 102, 103} Установлено, что степень разрушения катализатора зависит от степени заполнения поверхности хемосорбированными молекулами и от прочности хемосорбционной связи, т.е. от понижения свободной поверхностной энергии при хемосорбции (рис. 3).

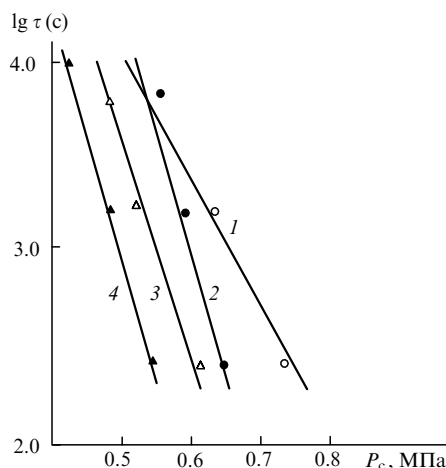


Рис. 3. Зависимости прочности кобальт-молибденового катализатора от времени пребывания в различных средах при 483 К: 1 — азот; 2 — диоксид углерода (парциальное давление 350 мм рт. ст.); 3 — ацетальдегид (60 мм рт. ст.); 4 — акролеин (60 мм рт. ст.).⁴⁹

Разрушение катализатора вследствие хемосорбции наблюдалось также в условиях истирания гранул алюмохромкалиевого катализатора в токе *n*-бутана и бутиленов при повышенных температурах.⁵⁵

III. Воздействие каталитической реакции на прочность катализаторов

Явление ускоренного разрушения структур катализаторов в условиях реакции было известно давно. В работах^{9, 10} впер-

вые указано, что основными причинами уменьшения прочности и долговечности катализаторов следует считать поверхностные явления на межфазных границах в пористых структурах. Такая же точка зрения была высказана при изучении поверхностных явлений, сопровождающих гетерогенную химическую реакцию, с использованием методов термодинамики необратимых процессов.¹⁰⁴ Если в процессе химического превращения образуется промежуточное соединение или ряд состояний,[§] которые обладают более высокой поверхностной активностью, чем начальное и конечное соединения, то их адсорбция на поверхности раздела фаз снижает межфазовую энергию и увеличивает поверхность раздела фаз. Следовательно, поверхностная энергия катализатора во время каталитического процесса должна понижаться. Экспериментально было обнаружено уменьшение твердости амальгамированных цинкового и латунного катализаторов при разложении водных растворов пероксида водорода, которое объясняли снижением поверхностного натяжения ртути в ходе катализа.¹⁰⁵ Согласно данным работы⁶⁴, активный промежуточный комплекс сильнее взаимодействует с поверхностью катализатора, чем исходные реагенты, и хемосорбция значительно ослабляет связь металл–металл. В результате при образовании связи с активными адсорбатами часто происходит отрыв поверхностных атомов металла.

Прочность катализаторов окисления диоксида серы в условиях реакции значительно отличается от их прочности вне реактора.⁷⁷

В работах^{37, 40, 46, 52, 56, 66, 67} систематически исследовано влияние катализа на прочность и долговечность пористых оксидно-магневых катализаторов в эндотермической реакции дегидрирования изопропилового спирта. Уже через 20–30 с после начала реакций, еще до установления стационарных условий, прочность катализатора на сжатие уменьшалась в 1.5–2 раза (испытания проводили после прекращения каталитической реакции и высушивания гранул).^{46, 56} Дальнейшее увеличение продолжительности работы катализатора вызывало лишь незначительное уменьшение его прочности. Методом рентгенографии было показано, что во время реакции внутренние напряжения в катализаторе уменьшаются из-за необратимого разрушения связей (контактов между частицами).

Многочисленные опыты показали, что прочность катализатора понижается по мере возрастания внутренних напряжений, связанных как с генезисом структуры (например, при прессовании порошка оксида магния или при дегидратации гидроксида магния), так и с условиями протекания катализа (термоупругие напряжения, обусловленные циклическим изменением температуры в ходе катализа). Прочность катализатора, измеренная непосредственно во время катализа с помощью динамометрического устройства, вмонтированного в специально сконструированный реактор,⁵⁷ оказалась ниже, чем после прекращения реакции, при одном и том же времени воздействия. Возможно, на понижение межфазовой энергии влияет неравновесная адсорбция промежуточных соединений в ходе катализа. Если условия катализа способствуют возникновению внутренних напряжений (например, вследствие циклических изменений температуры), то существенное уменьшение прочности происходит не только в начале процесса, но и на всем его протяжении. Понижение прочности может сопровождаться изменением удельной поверхности образцов, однако прямой связи между понижением прочности и дисперсностью не обнаружено.

Независимость снижения прочности от изменения удельной поверхности пористой структуры была подтверждена в

[§] Возможность возникновения в каталитических процессах промежуточных форм взаимодействия отмечалась еще Д.И. Менделеевым (см. Д.И. Менделеев. *Основы химии. Т.1.* Госхимиздат, Москва, Ленинград, 1947. С. 523; 524).

опытах по дегидрированию изопропилового спирта на образцах оксида алюминия.⁵⁸

Во время каталитической реакции уменьшается не только прочность, но и долговечность катализатора под нагрузкой. Так, время разрушения оксидно-магниевого катализатора при нагрузке 0.6 МПа составляет $\sim 6 \cdot 10^5$ мин, тогда как в реакционной среде оно уменьшается до 10 мин (время разрушения определяли из проекций соответствующих точек на зависимостях, изображенных на рис. 4, на ось ординат). Снижение долговечности в условиях катализа наблюдалось и для кобальт-молибденового катализатора неполного окисления пропилена.⁵²

Имеются данные о разрушении сернокислотных катализаторов в неподвижном и взвешенном слоях в процессе синтеза серной кислоты.^{59,60}

Для проверки предположения об ослаблении связей в твердом теле в условиях реакции было проведено окисление СО на дисперсных пористых образцах железа и никеля.⁶¹ Электронно-микроскопически было обнаружено увеличение площади контактов между частицами металлов.

Миграция кристаллитов, исчезновение малых и появление больших частиц с образованием нерегулярных форм наблюдались и при изучении поведения катализатора $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции окисления этилена.¹⁰³

Эти результаты, как и упоминавшиеся выше данные о понижении долговечности кобальт-молибденового катализатора при хемосорбции продуктов реакции,^{52,53} подтверждают гипотезу Шукина и др.^{9,10} согласно которой уменьшение прочности образцов в условиях катализа обусловлено одновременным действием внутренних напряжений в катализаторе и ослаблением связей между атомами (ионами) на поверхности твердого тела в результате адсорбции реагирующих компонентов, в том числе в результате неравновесной адсорбции промежуточных соединений.

В работе⁶² была изучена скорость поверхностной диффузии (самодиффузии) в железе в условиях катализа и в отсутствие реакционной среды. Использовался метод залечивания канавки-царапины: при заданном времени наблюдения уменьшение ширины канавки δ пропорционально коэффициенту поверхностной диффузии D в степени $1/4$. Было установлено, что в условиях синтеза аммиака при 800 К коэффициент диффузии атомов железа на поверхности катализатора возрастает в 10^5 раз по сравнению с величиной D при той же температуре в отсутствие катализа. Этот эффект обусловлен резким увеличением числа подвижных адсорбированных атомов в результате осуществления актов реакции (в данном случае — экзотермической). Сходные явления

были обнаружены при гидрировании бензола на никеле.⁵⁴ Сходство в поведении этих металлов в описанных выше реакциях обусловлено тем, что молекулярный водород диссоциирует на этих катализаторах, тогда как атомарный водород вызывает их охрупчивание.

Следует отметить, что в условиях опытов⁵⁴ с залечиванием царапины механизм миграции заведомо определялся поверхностным массопереносом на никеле, так как механизм переноса через газовую фазу невозможен из-за малого давления паров никеля, а механизм объемной диффузии — из-за значительного преобладания поверхностной самодиффузии над объемной при температуре опыта. В работе⁵⁴ были изучены экзотермическая реакция гидрогенизации бензола в циклогексан при 100°C и эндотермическая реакция дегидрогенизации циклогексана при 350°C. В контрольных опытах производился отжиг никелевых образцов с царапинами в токе водорода при 100°C и в токе гелия при 350°C. Сглаживание царапины оценивали по уменьшению ее начальной глубины. Оно происходило лишь в условиях экзотермической реакции гидрогенизации бензола в циклогексан. Как и в случае синтеза аммиака на железе, коэффициент диффузии никеля был в 10^4 – 10^5 раз больше величины D в отсутствие катализа. Поскольку коэффициент D увеличивался только при протекании экзотермической реакции, то очевидно, что для ускорения массопереноса необходима энергия химического превращения.

Предполагают, что этот эффект возможен и в эндотермической реакции, если какая-либо промежуточная стадия протекает с выделением энергии. Роль катализа в перестройке поверхности состоит именно в облегчении единичного акта адсорбции никеля за счет элементарного каталитического акта, а не в облегчении последующей миграции адсорбированного атома на тысячи межатомных расстояний. Иными словами, поскольку в эндотермической реакции залечивание царапины не происходит, увеличение D в ходе катализа можно связать с тепловым эффектом реакции: энергия, выделяющаяся в каждом каталитическом акте, расходуется преимущественно (или полностью) не на нагревание катализатора, а на локальный разрыв связей отдельных атомов (ионов) в поверхностном слое твердого тела (на которых или вблизи которых происходит каталитический акт), на «вырывание» атомов из дефектных областей кристаллической решетки (например, из изломов ступеней на поверхности), и на их перевод в состояние адсорбированных атомов. Поскольку абсолютный тепловой эффект исследованных реакций в расчете на 1 моль в 2–3 раза превышает энергию, необходимую для образования 1 моля адсорбированных атомов, авторы работы⁵⁴ предположили, что в каждом акте возникает два-три дополнительных адсорбированных атома, принимающих участие в диффузионном поверхностном массопереносе.

IV. Контакты между частицами и внутренние напряжения

Согласно представлениям физико-химической механики, механическая прочность твердого тела зависит от характера контактов между частицами. Прочность кристаллизационных контактов относительно велика, она составляет 10^{-6} Н и более. В зависимости от условий приготовления и химических свойств катализаторов число и прочность индивидуальных контактов могут изменяться, а следовательно, меняется и механическая прочность. На свойства пористых структур катализатора налагаются особенности структуры твердого тела (дефекты, дислокации и т. д.).

Было показано,^{37,63} что в ряде случаев адсорбционное понижение прочности при катализе, в отличие от понижения прочности при адсорбции, может резко ослабляться при увеличении прочности контактов в пористой структуре. Эти результаты были получены на образцах оксидно-магниевого

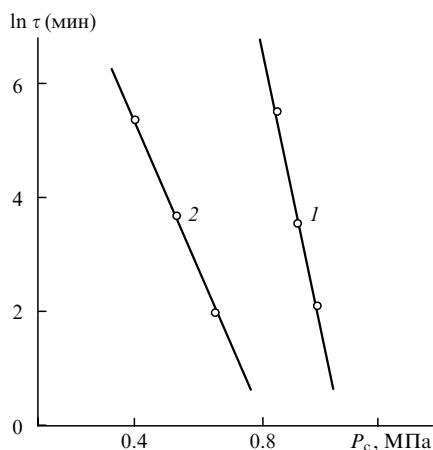


Рис. 4. Зависимости прочности оксидно-магниевого катализатора от времени пребывания при 668 К в среде азота (1) и в реакционной среде при дегидрировании изопропилового спирта (2).

катализатора с одинаковыми тонкой и общей пористостью, на которых каталитическая реакция протекает с одной и той же скоростью. Образцы с «малопрочными» контактами формовали из порошка оксида магния, полученного прокаливанием гидроксида магния при 1173 К. После формования их подвергали отжигу при 723 К. Образцы с «прочными» контактами формовали из оксида магния, полученного разложением порошка гидроксида магния при 723 К, а затем прокаливали при 1173 К. В обоих случаях режим тепловой обработки был одинаковым, изменялась лишь последовательность операций. «Прочные» контакты возникали в результате спекания контактирующих частиц при высокой температуре.

На рис. 5 приведены данные об относительном понижении прочности образцов оксида магния на сжатие (по образующей цилиндра) в зависимости от их пористости (Π), полученные в условиях дегидрирования изопропилового спирта при 653 К. Эти зависимости авторы работ^{37,63} связывают с меньшей подвижностью хемосорбированных молекул («кинетические затруднения») по сравнению с подвижностью молекул в состоянии физической адсорбции. В последнем случае молекулы успевают мигрировать вслед за устьем трещины, раскрывающейся под напряжением.

Кинетическими затруднениями, возникающими при увеличении прочности (площади) контактов, объясняют и повышение долговечности оксидно-магниевого катализатора, содержащего добавку 15 мас.% кремнезема, известного под названием белой сажи.^{56,62} В присутствии белой сажи длительная прочность этого катализатора через 50 мин после начала каталитической реакции падает значительно меньше, чем в ее отсутствие. При этом образец с добавкой обладает такой же, а в некоторых случаях и более высокой каталитической активностью. Упрочнение контактов связывают с улучшением спекания частиц оксида магния благодаря химическому взаимодействию с оксидом кремния.

В работах^{7,8} показана возможность реконструкции поверхности катализатора в условиях адсорбции и каталитической реакции. Движущей силой реконструкции решетки твердого тела является уменьшение свободной поверхностной энергии. Кинетические закономерности массопереноса, сопровождающего это явление, свидетельствуют,^{54,62} что при протекании экзотермических каталитических реакций происходит резкое — на 4–5 порядков — увеличение коэффициента поверхностной самодиффузии атомов металла на

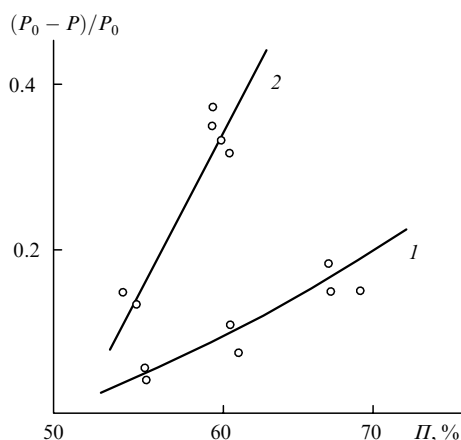


Рис. 5. Зависимости относительного понижения прочности «малопрочных» (1) и «прочных» (2) контактов от пористости оксидно-магниевого катализатора в условиях дегидрирования изопропилового спирта при 653 К.

P — прочность образца через 1 ч после начала реакции, P_0 — прочность исходного образца, выдержанного в реакторе при температуре катализа в токе сухого азота.

поверхности катализатора (теплого эффекта хемосорбции, который всегда положителен, недостаточно для заметного ускорения поверхностной диффузии). Это, как показали опыты с пористыми никелевыми и железными катализаторами, в 4–6 раз увеличивает прочность пористых структур в условиях катализа благодаря увеличению числа адсорбированных атомов и их направленной диффузии к местам с повышенным химическим потенциалом, в том числе к контактными областям. Достичь такой же, как при катализе, прочности в атмосфере инертного газа можно лишь при значительно более высокой (на 300°C) температуре. В условиях катализа, когда коэффициент самодиффузии увеличивается в 10^5 раз, рассчитанные температуры спекания ряда веществ (железа, никеля, оксида магния, оксида железа) понижаются на несколько сотен градусов; понижению температуры спекания способствует рост температуры и уменьшение энергии активации самодиффузии.⁶²

Взаимосвязь между элементарными актами катализа и адсорбционным механизмом понижения прочности была установлена при сопоставлении процессов синтеза аммиака на железном катализаторе, одной из стадий которого является диссоциативная хемосорбция водорода, и водородного охрупчивания железа.^{64–66} Ослабление межатомных связей в молекулярном водороде и железе — это две стороны единого процесса: железный катализатор способствует разрыву связи в молекуле H_2 , а атомарный водород, в свою очередь, облегчает разрыв связей $Fe-Fe$ в решетке железа. Аналогично ведет себя никель, являющийся катализатором экзотермических реакций гидрирования, и также подверженный водородной хрупкости.

Иными словами, наряду с «прямым» влиянием поверхности твердой фазы на кинетику реакции имеет место «обратное» воздействие среды на строение твердого тела — катализатора.

Возникновение и распад контактов в результате флуктуационных колебаний, механизмы элементарных актов деформации и разрушения и влияние среды на эти процессы были рассмотрены на атомно-молекулярном уровне с использованием метода молекулярной динамики (численный эксперимент динамического типа) в работах^{67,68}. Анализ длительной прочности индивидуальной связи под действием постоянной нагрузки показал, что логарифм среднего времени жизни связи линейно падает с ростом приложенной нагрузки, что находится в строгом соответствии с универсальным уравнением Журкова.

Этот подход позволил подтвердить и представления о молекулярной природе эффекта Ребиндера. Деформация и разрушение двумерного кристалла с полостью-концентратором при адсорбции поверхностно-активного компонента на стенках полости объясняются тем, что при нагружении кристалла происходит зарождение трещины, ее рост и проникновение в растущую трещину поверхностно-активных атомов, способствующих ее распространению.

Принцип взаимосвязи между элементарными актами катализа и адсорбционным понижением прочности,^{64–66} т.е. аналогия между разрывом межатомных связей, вызванных механическим разрушением и химической реакцией, получил подтверждение при теоретическом анализе процесса каталитического крекинга углеводородов.⁶⁹ Известно, что в процессах крекинга используют кислотные катализаторы, и реакция протекает через стадию образования карбокатиона. В этой связи было высказано предположение, что кислотные агенты должны облегчать и механическое разрушение углеводородной цепи. Для установления механизма эффекта Ребиндера и количественных закономерностей адсорбционного влияния среды был выполнен прямой квантово-механический расчет силовых и энергетических параметров простых и двойных связей $C-C$ в процессе их механического разрыва и дана оценка воздействию на этот процесс катиона водорода — активного начала кислотных катализаторов кре-

кинга углеводородов. Расчет показал, что присоединение протона уменьшает прочность связи C—C, причем величина эффекта существенно зависит от природы образующегося карбокатиона. Принцип взаимосвязи нашел подтверждение и в многочисленных экспериментальных наблюдениях перестройки поверхности катализаторов в условиях каталитической реакции.

Установлено, что напряжения в твердом теле, возникающие в процессе формирования структуры, могут как уменьшать, так и увеличивать их прочность.² Увеличение прочности твердых тел наблюдалось при прессовании порошков, когда в результате пластической деформации в контактной зоне возникали фазовые контакты. Наличие же остаточных внутренних напряжений в твердом теле всегда вызывает понижение прочности, особенно в присутствии каталитически активных сред, ускоряющих релаксацию напряжений благодаря ослаблению в результате хемосорбции связей между атомами (ионами) поверхности.^{2,3} Поэтому одним из важнейших условий повышения долговечности гетерогенных катализаторов, сорбентов и носителей является уменьшение остаточных внутренних напряжений путем оптимизации структурообразования.

Среди способов уменьшения остаточных внутренних напряжений называют, например, регулирование дисперсности исходного вяжущего вещества в структурах гидратационного отверждения оксидов кальция и магния, введение затравок в процессах кристаллизации, добавление ряда электролитов (т.е. создание условий, способствующих уменьшению пересыщения суспензий в водной фазе в процессе приготовления катализаторов).^{2,70} Для снятия внутренних напряжений используют также увеличение пористости и уменьшение жесткости кристаллизационных структур, например, путем введения небольших добавок высокодисперсного инертного наполнителя, затрудняющего на первых этапах образование фазовых контактов в объеме материала.

Особняком стоят катализаторы на основе силикагелей и алюмогелей, имеющие аморфную матрицу. Они приобретают особые функциональные (каталитические, адсорбционные и др.) свойства при введении кристаллического наполнителя, например, цеолита. В этих композиционных структурах, как и в кристаллизационных, внутренние напряжения достигают величин, близких к прочности самого материала ($\sim 10^7$ Н·м⁻²).^{4,71} Способом уменьшения остаточных напряжений в таких материалах является увеличение дисперсности кристаллов наполнителя и введение анизометрических частиц.² Так, введение в аморфный алюмосиликатный ксерогель (катализатор крекинга) добавок кристаллов флюорита меньшей дисперсности в качестве наполнителя более чем вдвое снижает внутренние напряжения, а небольшие добавки ($\sim 2\%$) волокон асбеста вдвое уменьшают микроискажения.²

Внутренние напряжения в катализаторах и сорбентах становятся меньше, если вместо статического прессования использовать вибрационное уплотнение.^{72,73} В этом случае одновременно с уменьшением внутреннего напряжения увеличивается плотность структуры, что вызывает повышение прочности,^{1,10} которая зависит от числа частиц на единицу сечения (гранулометрический состав в условиях статического и вибрационного уплотнений одинаков). Весьма положительно сказывается на повышении плотности уменьшение доли крупных пор, которые в условиях катализа при наличии остаточных напряжений могут играть роль зародышевых трещин. На примере висмутмолибденового катализатора окислительного аммонолиза пропилена показано, что полученная способом виброуплотнения более плотная структура с меньшими внутренними напряжениями, является и более долговечной.⁷³ Ее каталитические свойства остаются при этом неизменными.

V. Спекание и упрочнение катализаторов

Поскольку коэффициент D в ходе каталитической реакции увеличивается,⁶² можно было ожидать понижения температуры спекания (припекания), а следовательно, и повышения прочности пористой структуры порошковых прессованных катализаторов по сравнению с такими же образцами, прокаленными при температуре катализа, но в инертной среде. Гетерогенная каталитическая реакция протекает лишь на внешней или внутренней поверхности твердого катализатора, и поэтому следует ожидать, что причиной такого упрочнения является увеличение площади истинного контакта между частицами при неизменной пористости образцов.

Естественно, предполагаемый эффект упрочнения катализаторов в экзотермических реакциях может быть обнаружен лишь в том случае, если он превосходит эффект адсорбционного понижения прочности пористой структуры.

В работах^{61,75,76} было изучено окисление СО в проточной установке при атмосферном давлении в изотермических условиях, когда температура катализатора (карбонильного железа) повышалась в ходе реакции не более чем на 0.2°C. Реагирующие газы — кислород и монооксид углерода, взятые в стехиометрическом соотношении, — подавали в реактор в смеси с гелием. Выясняли, как влияет на прочность катализатора реакционная смесь и ее отдельные компоненты — СО (в смеси с гелием) и О₂ (в токе воздуха), а также Н₂. «Мягкие» условия приготовления образцов способствовали уменьшению остаточных внутренних напряжений и адсорбционному понижению прочности.

В таблице представлены результаты измерения прочности образцов карбонильного железа после их отжига в различных средах. В ходе реакции при 573 и 623 К происходит резкое (в 4–5 раз) увеличение прочности катализатора по сравнению с исходным образцом и образцами, отожженными в присутствии одного из компонентов реакции. Электронно-микроскопически было показано, что частицы катализатора образуют контактные хорды, формирующиеся в процессе отжига образца в условиях реакции. В отсутствие реакционной среды при той же температуре этот эффект выражен значительно слабее.

Возрастание прочности обусловлено увеличением площади контактов между частицами в результате поверхностной самодиффузии. Резкое упрочнение катализатора при неизменной пористости достигалось в той же реакции и на образцах электролитического никеля.

Экспериментально было установлено понижение температуры спекания железа и никеля во время каталитической реакции. Прочность пористых структур железа и никеля в инертной среде повышается лишь при более высоких (на 300–350°C) температурах.

Таким образом, в условиях экзотермической каталитической реакции температура спекания металлических порошков значительно понижается. При этом достигается существенное упрочнение пористых структур за счет разви-

Влияние реакции окисления монооксида углерода и компонентов реакционной среды на прочность пористой структуры катализатора — карбонильного железа.

Состав среды, об. %	Прочность (в МПа) при	
	573 К	623 К
8% СО + 4% О ₂ + 88% Н ₂	6.4	7.46
21% О ₂ + 78% N ₂ (воздух)	2.40	2.88
100% Ar	1.37	1.46
8% СО + 92% Н ₂	0.31	0.36

Примечание. Пористость образцов до и после катализа $57.5 \pm 0.2\%$, прочность — 1.27 МПа.⁵⁴

тия контактов между частицами при сохранении исходной пористости, что имеет важное значение как для катализаторов и адсорбентов, так и для мембран. Качественно сходные результаты были получены на оксидных катализаторах MgO и V_2O_5 в экзотермических реакциях окисления,^{74, 75} но эффект упрочнения в этом случае оказался на 30–50% меньше, чем на металлических пористых катализаторах. Это обусловлено, по-видимому, более высокой дефектностью (мета-стабильностью) оксидов, получаемых разложением гидроксидов и солей при относительно низких температурах, значительно уступающих температурам плавления соответствующих оксидов.

VI. Заключение

Взаимодействие между поверхностью катализатора и молекулами среды вызывает определенные изменения как в адсорбируемых молекулах, так и в самом катализаторе. Например, прочность и долговечность катализаторов MgO , Co-Mo , Al-Cr-K и др. может существенно понижаться в ходе каталитической реакции. Еще одним ярким примером может служить железо: как катализатор синтеза аммиака железо участвует в расщеплении (диссоциативной адсорбции) молекулы водорода и, в свою очередь, является объектом водородного охрупчивания.

Влияние каталитической реакции на механические свойства катализатора следует рассматривать как одну из форм проявления эффекта Ребиндера — уменьшение прочности твердого тела под воздействием адсорбции активных компонентов среды, понижающих поверхностную энергию (и работу разрушения), и механических напряжений, вызванных весом слоя катализатора, соударениями, термическими градиентами. Свой вклад вносят также внутренние остаточные напряжения, возникающие на различных стадиях приготовления гранул. Поэтому катализатор оказывается как бы обреченным на ускоренный износ именно в силу своего назначения.

Однако всесторонний анализ позволил выявить и пути существенного ослабления этих нежелательных эффектов. Упрочнение и повышение стойкости гранул в активной среде достигается оптимизацией всей технологической цепочки приготовления катализатора: выбором условий прессования и гидратации, применением инертных носителей, использованием модификаторов при спекании, введением минеральных вяжущих, модифицированием самих контактов, способствующим понижению их чувствительности к среде, сочетанием тонко- и грубодispersных фракций, добавлением анизометричных (волокнистых), в том числе инертных, наполнителей и т.д. Все это позволяет радикально повысить время службы катализаторов.

Вместе с тем ослабление связей между атомами на поверхности катализатора приводит к резкому увеличению числа подвижных атомов и усилению поверхностной самодиффузии. Непосредственные наблюдения, выполненные методом залечивания царапины, свидетельствуют об огромном (на 4–5 порядков) увеличении коэффициента поверхностной самодиффузии. Этот эффект наблюдался на железе в процессе синтеза аммиака и на никеле в ходе гидрирования бензола.

Усиление самодиффузии может, в свою очередь, интенсифицировать процесс спекания, позволяя вести его при пониженных температурах. Температура спекания порошков Fe и Ni в условиях окисления CO может быть понижена на 300°C, и это не влияет на прочность образцов, т.е. обеспечивает развитие таких же контактов между частицами. Подобные эффекты наблюдались на катализаторах MgO , V_2O_5 , и Al_2O_3 в условиях соответствующих реакций.

Описанный подход открывает новые возможности подбора катализаторов и оптимизации технологии их приготовления, совершенствования процессов спекания высоко-

температурных компонентов и в целом развития новых принципов обработки материалов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного научного фонда (грант MLE 300) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-03-08072).

Литература

1. Е.Д.Шукин. В кн. *Физико-химическая теория прочности дисперсных структур и материалов. Физико-химическая механика природных дисперсных систем.* (Под ред. Е.Д.Шукина). Изд-во МГУ, Москва, 1985. С.72
2. Е.Д.Шукин, С.И.Конторович, Е.А.Амелина. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34** (2), 23 (1989)
3. *Успехи коллоидной химии и физико-химической механики.* (Под ред. Е.Д.Шукина). Наука, Москва, 1992
4. Е.Д.Шукин, А.В.Перцов, Е.А.Амелина. *Коллоидная химия. Высшая школа*, Москва, 1992
5. Е.Д.Шукин. В кн. *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Т.13.* Наукова думка, Киев, 1981. С.46
6. А.Г.Лейбуш. В кн. *Химическая переработка нефтяных углеводородов.* Изд-во АН СССР, Москва, 1956. С.121
7. А.П.Руденко. В кн. *Современные проблемы физической химии. Т.3 Вопросы катализа, адсорбции и физико-химической механики.* (Под ред. Я.И.Герасимова, П.А.Акишина). Изд-во МГУ, Москва, 1968. С.263
8. А.А.Баландин, А.П.Руденко, Г.Стегнер. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 762 (1961)
9. П.А.Ребиндер, Е.Д.Шукин, Л.Я.Марголис. *Докл. АН СССР*, **154**, 695 (1964)
10. Е.Д.Шукин. *Кинетика и катализ*, **6**, 641 (1965)
11. В.И.Лихтман, Е.Д.Шукин, П.А.Ребиндер. *Физико-химическая механика металлов.* Изд-во АН СССР, Москва, 1962
12. С.З.Рогинский, И.И.Третьяков, А.Б.Шехтер. *Докл. АН СССР*, **91**, 881 (1953)
13. М.Р.Любовский, В.В.Барелко. *Кинетика и катализ*, **35**, 412 (1994)
14. Г.К.Боресков. *Катализ. Вопросы теории и практики.* (Отв. ред. К.И.Замараев, Г.И.Панов). Наука, Новосибирск, 1987
15. Г.К.Боресков. *Кинетика и катализ*, **21**, 5 (1980)
16. А.Я.Розовский. *Катализатор и реакционная среда.* Наука, Москва, 1988
17. К.Н.Спиридонов, О.В.Крылов. В кн. *Проблемы кинетики и катализа. Т.16.* Наука, Москва, 1975. С.7
18. В.А.Халиф, Б.В.Розентуллер, А.М.Фролов, Е.Л.Аптекарь, К.Н.Спиридонов, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **19**, 1231 (1978)
19. В.П.Жданов. *Элементарные физико-химические процессы на поверхности.* (Отв. ред. К.И.Замараев). Наука, Новосибирск, 1988
20. Л.Я.Марголис. *Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах.* Химия, Москва, 1977. С.327
21. И.В.Берестецкая, П.Ю.Бутягин. *Докл. АН СССР*, **260**, 361 (1981)
22. А.Д.Берман, О.В.Крылов. В кн. *Проблемы кинетики и катализа. Т.17.* 1978. С.112
23. П.А.Ребиндер, Е.Д.Шукин, Л.Я.Марголис. *Докл. АН СССР*, **154**, 695 (1964)
24. F.E.Massoth. *J. Catal.*, **30**, 204 (1973)
25. J.Iwasawa. *Adv. Catal.*, **35**, 187 (1987)
26. G.A.Somarjai, M.A.Vantive. *Surf. Sci.*, **299/300**, 487 (1994)
27. C.N.R.Rao, J.Gopalakrishnan. *New Directions in Solid State Chemistry.* Cambridge Univ. Press, London, 1986
28. *Selected Topics in High Temperature Chemistry (Defect Chem. in Solids).* (Eds J.Johansen, A.G.Andersen). Elsevier, Amsterdam, 1989
29. C.K.D.Tomlinson, J.H.Catlow. *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 477 (1990)
30. Р.А.Буянов. *Кинетика и катализ*, **28**, 157 (1987)
31. О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **22**, 1391 (1982)
32. Ш.К.Шайхудинов, В.И.Кочубей. *Успехи химии*, **62**, 443 (1993)
33. Е.Д.Шукин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2424 (1990)

34. Е.Д.Шукин, А.И.Бессонов, С.А.Паранский. *Механические испытания катализаторов и сорбентов*. Наука, Москва, 1971
35. Е.Д.Шукин, А.И.Бессонов. В кн. *Стандартизация методов, приборов и установок контроля качества промышленных катализаторов*. (Под ред. Р.А.Буянова, Н.Н.Боброва). Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1991. С.12
36. Л.Ф.Мельгунова, А.А.Самахов. В кн. *Стандартизация методов, приборов и установок контроля качества промышленных катализаторов*. (Под ред. Р.А.Буянова, Н.Н.Боброва). Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1991. С.36
37. С.Ф.Суздальцева, С.И.Конторович, Е.Д.Шукин. *Коллоидный журн.*, **39**, 814 (1967)
38. Е.Д.Шукин. *Докл. АН СССР*, **173**, 139 (1967)
39. С.И.Конторович, Е.Д.Шукин. В кн. *Научные основы технологии катализаторов*. (Отв.ред. Г.К.Боресков). Наука, Новосибирск, 1976. С.131
40. Е.Д.Шукин, М.В.Дукаревич, С.И.Конторович, П.А.Ребиндер. *Докл. АН СССР*, **167**, 1109 (1966)
41. М.В.Дукаревич, С.И.Конторович, Е.Д.Шукин. В кн. *Тр. Всесоюз. научного семинара по взаимодействию материалов высокотемпературного назначения со средой*. Киев, 1968. С.201
42. В.С.Ющенко, М.В.Дукаревич, В.Ф.Чуваев, Е.Д.Шукин. *Журн. физ. химии*, **53**, 1556 (1969)
43. Е.Д.Шукин, С.И.Конторович. В кн. *Разрушение катализаторов — следствие взаимного влияния твердой фазы и реакционной среды. Проблемы дезактивации катализаторов*. Ч.1. Новосибирск, 1985. С.3
44. F.Wittman. *Z. Angew. Phys.*, **25**, 160 (1968)
45. В.Ю.Траскин, Н.В.Перцов, З.Н.Скворцова, Е.Д.Шукин, П.А.Ребиндер. *Докл. АН СССР*, **191**, 147 (1970)
46. Л.М.Шишлянникова, С.Ф.Суздальцева, С.И.Конторович, Е.Д.Шукин. *Коллоидный журн.*, **36**, 612 (1974)
47. С.Ф.Суздальцева, Л.М.Шишлянникова, Е.Д.Шукин. *Коллоидный журн.*, **48**, 1031 (1986)
48. А.Т.Слепнева, Б.А.Липкинд, М.В.Дукаревич, С.И.Конторович, Е.Д.Шукин. *Коллоидный журн.*, **32**, 251 (1970)
49. А.Т.Слепнева, С.И.Конторович, Б.А.Липкинд, Е.А.Амелина, Е.Д.Шукин. *Коллоидный журн.*, **31**, 281 (1969)
50. Л.В.Ковальская, Я.В.Мирский. В кн. *Цео.литные катализаторы и адсорбенты*. (Отв. ред. А.З.Дорогочинский). ЦНИИТЭ Нефтехим, Москва, 1978. С.78
51. С.И.Конторович, Л.И.Богомолова, Л.Н.Соколова, Е.Д.Шукин. *Химия твердого топлива*, 97 (1985)
52. С.Ф.Суздальцева, Е.И.Скворцова, Л.Я.Марголис, Е.Д.Шукин. *Докл. АН СССР*, **201**, 415 (1971)
53. С.И.Конторович, М.В.Дукаревич, С.Ф.Суздальцева, Е.Д.Шукин. В кн. *Материалы V Всесоюз. конф. по физико-химической механике*. Уфа, 1971. С.144
54. С.И.Конторович, Т.П.Пономарева, Я.Е.Гегузин, Ю.С.Кагановский, Е.Д.Шукин. *Поверхность*, (1), 111 (1983)
55. С.А.Паранский, В.Н.Медведев, А.И.Веденьева, А.И.Бессонов, О.Д.Стерлигов, Е.Д.Шукин. *Кинетика и катализ*, **12**, 473 (1971)
56. Е.Д.Шукин, С.И.Конторович, М.В.Дукаревич. *Докл. АН СССР*, **175**, 882 (1967)
57. С.Ф.Суздальцева, С.И.Конторович, Е.Д.Шукин. *Коллоидный журн.*, **39**, 814 (1977)
58. М.В.Дукаревич. Дис. канд. хим. наук. ИФХ АН СССР, Москва, 1968
59. Л.Н.Мамаева, Е.И.Добкина, И.П.Мухленов, В.И.Малкиман. *Кинетика и катализ*, **21**, 805 (1980)
60. Г.Р.Котельников, В.А.Потанов, Е.Д.Шукин, Л.Н.Козина. *Коллоидный журн.*, **37**, N5, 875 (1975)
61. Е.Д.Шукин, С.И.Конторович, Н.И.Гиренкова, В.К.Якимирский, Ю.С.Кагановский, Л.Н.Соколова. *Докл. АН СССР*, **318**, 1417 (1991)
62. Я.Е.Гегузин, Н.И.Гиренкова, Ю.С.Кагановский, С.И.Конторович, Т.П.Пономарева, М.В.Товбин, Е.Д.Шукин. В кн. *Нестационарные процессы в катализе*. Ч.1. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1979 С.138
63. А.с. 554883 СССР; *Бюл. изобрет.*, (15), 57 (1977)
64. Е.Д.Шукин, Л.Я.Марголис. *Поверхность*, (8), 1 (1982)
65. E.D.Shchukin. In *Atomistic of Fracture*. (Eds R.M.Latanision, J.R.Pickens). Plenum Press, New York, 1983. P.421
66. Е.Д.Шукин. В кн. *Методы исследования каталитических реакций*. (Под ред. Г.К.Борескова, Т.В.Андрушкевич). Наука, Новосибирск, 1984. С.142
67. В.С.Ющенко, Е.Д.Шукин. *Докл. АН СССР*, **242**, 653 (1978)
68. В.С.Ющенко, А.Г.Гривцов, Е.Д.Шукин. *Докл. АН СССР*, **219**, 162 (1974)
69. Е.Д.Шукин, В.С.Ющенко, Т.П.Пономарева. *Коллоидный журн.*, **53**, 319 (1991)
70. С.И.Конторович, Ж.Г.Маликова, Е.Д.Шукин. *Коллоидный журн.*, **32**, 224 (1970)
71. С.И.Конторович, К.А.Лаврова, Е.Д.Шукин. *Коллоидный журн.*, **37**, 57 (1975)
72. И.Г.Шаталова, Н.С.Горбунов, В.И.Лихтман. *Физико-химические основы вибрационного уплотнения порошковых материалов*. Наука, Москва, 1965
73. З.М.Полукарова, И.Г.Шаталова, Р.К.Юсупов, И.К.Колчин, Л.Я.Марголис, Е.Д.Шукин. *Нефтехимия*, **8**, 899 (1968)
74. E.D.Shchukin, S.I.Kontorovich, B.V.Romanovsky. *Abstracts of Reports of the 13-th European Chemistry of Interference Conference*. Kiev, 1994. P.46
75. E.D.Shchukin, S.I.Kontorovich, B.V.Romanovsky. *J. Mater. Sci.*, **28**, 1937 (1993)
76. E.D.Shchukin, S.I.Kontorovich, N.I.Girenkova, V.K.Yatsimirskii, Yu.S.Kaganovskii, L.N.Sokolova. *Mendeleev Commun.* 136 (1991)
77. И.П.Мухленов, Е.И.Добкина, В.И.Дерюжкина, В.Е.Сороко. *Технология катализаторов*. Ленинград, Химия, 1989. С.114
78. Е.Д.Шукин. *Физ-хим. мех. матер.*, **12** (1), 3 (1976,)
79. В.С.Ющенко, Е.Д.Шукин. *Физ-хим. мех. матер.*, **4** (100), 46 (1981)
80. ARC Westwood, J.S.Ahearn, J.J.Mills *Colloid Surf.*, **2**, 1, (1971)
81. В.Б.Фенелонов. В кн. *Научные основы приготовления катализаторов*. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1984. С.130
82. Л.В.Ковальская. Автореф. дис. канд. хим. наук ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1983
83. В.А.Дзиско. *Основы методов приготовления катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1983, С.264
84. Б.П.Золотовский, Р.А.Буянов, В.А.Балашов, О.П.Криворучко, А.Я.Бакаев, В.Е.Лойко, А.А.Самахов, В.И.Бащин. В кн. *Научные основы приготовления и технологии катализаторов (Сб. научн. тр.)*. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1990. С.108
85. R.O.Kagel, R.G.Greenlar. *J. Chem. Phys.*, **49**, 1648 (1968)
86. В.А.Корсунов, И.Я.Чувылкин, Г.М.Жидомиров, В.В.Казанский. *Кинетика и катализ*, **22**, 938 (1981)
87. Л.И.Тительман. *Обзор. информация Сер. «Азотная промышленность»*, НИИТЭХИМ, Москва, 1986. С.30
88. Л.И.Тительман. В кн. *Научные основы приготовления и технологии катализаторов (Сб. научн. тр.)*. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1990. С.61
89. М.А.Кипнис. В кн. *Тезисы докладов III конференции по научным основам приготовления и технологии катализаторов, Ярославль*. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1996. С.123
90. Н.А.Левницкая, Л.И.Тительман, Г.В.Макрушина, А.И.Нечуговский, Е.З.Голосман. В кн. *Тезисы докладов III конференции по научным основам приготовления и технологии катализаторов, Ярославль*. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1996. С.142
91. И.И.Курляндская, И.Г.Соломоник, Е.Д.Глазунова, Ю.А.Трегер, Е.А.Боевская, Е.З.Голосман, В.И.Якерсон. В кн. *Тезисы докладов III конференции по научным основам приготовления и технологии катализаторов, Ярославль*. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1996. С.139
92. Е.З.Голосман, Л.Л.Клинова, Г.И.Соломатин, А.И.Нечуговский, Е.А.Боевская, И.А.Мамаева, Г.В.Козырева. В кн. *Тезисы докладов III конференции по научным основам приготовления и технологии катализаторов, Ярославль*. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1996. С.99
93. Р.А.Буянов. В кн. *Научные основы приготовления и технологии катализаторов (Сб. научн. тр.)*. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1996. С.3
94. В.К.Дуплякин. В кн. *Тезисы докладов III конференции по научным основам приготовления и технологии катализаторов, Ярославль*. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1996. С.5

95. D.Dollimore, G.R.Heal. *J. App. Chem.*, **11**, 459 (1961)
96. D.Dollimore, S.Y.Gregg. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **54**, 261 (1955)
97. P.S.Bonsall, D.Dollimore, Y.Dollimore. *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **6**, 61 (1966)
98. Г.Д.Дибров. В кн. *Физико-химич. механика дисперсных структур*. Наука, Москва, 1966. С.32
99. М.И.Волков, Н.В.Дворецкий, М.И.Огилько, Е.Г.Степанов, Г.Р.Котельников. В кн. *Тезисы докладов III конференции по научным основам приготовления и технологии катализаторов, Ярославль*. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1996. С.89; П.Ю.Бутягин. *Успехи химии*, **53**, 1769 (1984)
100. В.В.Болдырев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2228 (1990)
101. A.Kapoor, R.T.Yang, C. Wong. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**, 43 (1989)
102. E.Ruckenstein, S.H.Lee. *J. Catal.*, **109**, 100 (1988)
103. А.А.Жуховицкий, В.А.Григорян, Е.Михалик. *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах*. Каб.-Балкарское кн. изд-во, Нальчик, 1965
104. В.А.Григорян, А.А.Жуховицкий, Л.С.Швиндлерман, М.И.Чиконосова. *Журн. физ. химии*, **40**, 1144 (1966)
105. Ф.Томпкинс. В кн. *Новое в исследовании поверхности твердого тела. Вып. 2*. Мир, Москва, 1977. С.235

EFFECT OF THE MEDIUM ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF CATALYSTS

E.D.Shchukin, L.Ya.Margolis, S.I.Kontorovich, Z.M.Polukarova

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,

31, Leninskii Prosp., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-5308

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,

4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156

The phenomena of decreasing the catalyst's strength and durability under working conditions have been considered. These phenomena have been treated as a manifestation of the media-catalyst interactions during catalytical process. The theoretical analysis of micromechanism and controlling factors and conditions gives one to elaborate the methods of essential enhancement of catalyst quality. The rate of surface self-diffusion is shown to be increased many times due to the appearance of a great amount of surface adatoms together with interatomic bonds rupture. This effect permits to decrease the sintering temperature of powder.

Bibliography — 105 references.

Received 27th February 1995