

ВЕСЦІ

АКАДЭМІІ НАВУК БССР

СЕРЫЯ
ХІМІЧНЫХ НАВУК

№ 5

Асобны адбітак



Мінск 1988

С. А. КУТОЛИН, Ю. А. ФРОЛОВ, В. А. ПРОТАЩИК

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ФУНКЦИИ ИХ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И СОСТАВА

Впервые методом компьютерного моделирования на основании эмпирических сведений о каталитической активности чистых карбидов переходных металлов в реакциях окисления водорода и моноокси углерода найдены решающие правила расчета для стационарной степени заполнения поверхности атомарным кислородом, для скорости окисления водорода и моноокси углерода при избытке (недостатке) окислителя, а также кажущиеся значения энергии активации как функции электронного строения карбидов переходных металлов. Обнаружено, что каталитические свойства карбидов переходных металлов в этих реакциях определяются преимущественно квазиатомной природой s - d_0 -полос атомов переходного металла, s - p_0 -полос атомов углерода в решетке карбида или суммой значений энергий Ферми переходного металла и углерода. Относительная ошибка результатов расчета находится в пределах 2—12%, а максимальная ошибка в оценке стационарной степени заполнения поверхности атомарным кислородом не превышает 37 отн. %.

Каталитическому окислению водорода и моноокси углерода на чистых карбидах переходных металлов посвящено ряд работ [1—3]. Если в [1, 2] каталитическая активность карбидов переходных металлов связывается с ростом энергии связи кислород — карбид, то в [3] каталитическая активность определяется степенью металличности химической связи в катализаторе. Как показали наши исследования [4, 5], квазиатомная модель строения твердого вещества оказывается пригодной для выяснения в рамках компьютерного моделирования природы каталитической активности неорганических веществ на квазиатомном уровне, позволяя найти решающие правила, описывающие каталитическую активность как функцию электронного строения и состава вещества.

В основу настоящего компьютерного эксперимента были положены эмпирические результаты работ [1—3] по окислению водорода и моноокси углерода на карбидах переходных металлов различного состава. В качестве аргументов прогнозирующего решающего правила, позволяющего рассчитать скорость окисления водорода или моноокси углерода, значение кажущейся энергии активации и стационарную степень заполнения поверхности атомарным кислородом, использовались коэффициенты Чебышева x_i , значения энергии Ферми, полученные как для

соединений карбидов переходных металлов [6], так и для переходных металлов и углерода в конденсированном состоянии [7]. Коэффициенты Чебышева x_i описывают соответственно инвариантное, линейное, квадратичное изменение энергии валентной полосы s -, d_0 -, d_1 -, d_2 -атома переходного металла или его состояния в подрешетке карбида, а также s -, p_D -, p_1 -атома углерода или его состояния в подрешетке карбида. Помимо аргументов, характеризующих электронное строение карбида, использовались аргументы состава карбида A_mB_n в форме отношения m/n , а также значения удельной поверхности карбида Γ ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и среднее значение температурного интервала T , в котором изучалась химическая реакция окисления.

Полученные компьютерным моделированием линейные регрессионные уравнения (1)–(7) для окисления водорода и монооксида углерода как при избытке, так и недостатке окислителя позволяют сделать ряд выводов о каталитической природе гетерогенного катализатора — карбида переходных металлов.

Некоторые из 26 аргументов оказываются информационными для описания искомым свойств реакций окисления. Стехиометрический состав карбида переходного металла m/n несуществен для предсказания каталитических свойств, в то время как удельная поверхность Γ и среднее значение температурного интервала реакции T играют существенную роль, что свидетельствует о наличии на поверхности катализатора ассоциатов устойчивого состава и объясняет слабую роль в описании каталитических свойств стехиометрического состава карбида переходного металла. Следует иметь в виду, что стехиометрический состав катализаторов — карбидов переходных металлов в реакциях изменялся слабо. Это, возможно, и явилось следствием слабого влияния состава катализатора на каталитические свойства, однако в пределах области гомогенности следует ожидать получения дополнительной зависимости от состава. Уравнения (1)–(5) описывают окисление водорода при избытке (2), (3) и недостатке (3), (4) окислителя.

Стационарная степень заполнения поверхности атомарным кислородом выражается соотношением

$$\Theta = 0,78 - 0,627 \cdot x_7 - 0,203 \Gamma. \quad (1)$$

Таблица 1. Значения коэффициентов Чебышева x_i -аргументов решающих правил (1)–(7) для карбидов переходных металлов*

x_i	WC	Mo ₂ C	VC	NiC	Fe ₃ C
x_1^A	-0,310	-0,0245	0,099	-0,169	—
x_2^A	0,062	0,011	-0,016	0,037	—
x_4^A	-0,067	-0,102	0,396	0,459	—
x_7^A	-0,508	-0,232	0,287	-0,311	—
x_{10}^A	-0,638	-0,286	0,175	-0,426	—
x_1^B	-0,378	-0,351	-0,398	-0,339	—
x_4^B	0,000	0,039	0,072	0,000	—
E_F^{AB}	-7,750	-3,54	3,67	-8,16	0,41
E_F^A	-10,60	-0,68	2,04	-7,90	-2,46

* E_F^{AB} — энергия Ферми соответствующего карбида; E_F^A — переходного металла (энергия Ферми углерода 4,35 эВ).

Таблица 2. Результаты моделирования кинетических характеристик реакции окисления водорода на карбидах переходных металлов*

Состав	θ	$\lg r_1$	E_1	$\lg r_2$	E_2	T	Γ
WC	0,82/1,0	14,0/13,8	11/9	14,3/14,4	7/15	323	0,14
Mo ₂ C	0,87/0,83	12,4/12,9	18/18	13,0/13,1	30/27	325	0,46
VC	0,83/0,53	12,5/12,7	23/24	12,6/12,9	46/43	355	0,28
NiC	0,97/0,83	12,0/12,1	18/17	12,3/12,3	19/13	380	0,73

* В числителе данные [1], в знаменателе — расчет. При 350°C состав смеси при избытке окислителя: $P_{H_2} = 0,055$ и $P_{O_2} = 0,22$ атм; при недостатке окислителя: $P_{H_2} = 0,22$ и $P_{O_2} = 0,028$ атм.

Таблица 3. Результаты моделирования кинетических характеристик реакции окисления окиси углерода на карбидах переходных металлов*

Состав	$-\lg r_1$ (623 К)	$-\lg r_2$ (623 К)	T , К
Fe ₃ C	9,2/9,0	8,3/8,8	763
WC	7,8/7,9	7,4/7,4	613
Mo ₂ C	8,4/8,4	8,0/8,5	803
VC	6,3/6,7	6,1/6,5	673

* В числителе данные [2], в знаменателе — результаты расчета. Катализ при избытке окислителя: $P_{CO} = 0,028 \cdot 10^5$ Па, $P_{O_2} = 0,22 \cdot 10^5$ Па; при недостатке окислителя: $P_{CO} = 0,22 \cdot 10^5$ Па, $P_{O_2} = 0,055 \cdot 10^5$ Па.

Кажущееся значение энергии активации E_1 , E_2 (ккал/моль) и логарифма скорости окисления водорода $\lg r_1$, $\lg r_2$ (моль·см⁻²·с⁻¹) соответственно при избытке и недостатке окислителя представляется следующим образом:

$$E_1 = 13,14 - 4,71x_4^A + 233,16x_4^B + 9,88\Gamma + 0,056T, \quad (2)$$

$$\lg r_1 = 14,50 + 1,65x_1^A + 10,17x_1^B + 0,016T, \quad (3)$$

$$E_2 = 35,39 + 28,15x_4^A - 12,4\Gamma, \quad (4)$$

$$\lg r_2 = 15,5 + 2,05x_1^A - 4,01x_2^A - 0,28x_{10}^A + 10,87x_1^B + 0,019T. \quad (5)$$

Информационные аргументы Чебышева, характеризующие свойства каталитической системы x_1 , x_2 , x_4 , x_7 , x_{10} , определяют соответственно инвариантное, линейное (x_1 , x_2) изменение энергии валентных электронов s -полосы, (x_4 , x_7 , x_{10}) — инвариантное изменение d_0 -, d_1 -, d_2 -энергии валентных электронов данных полос (0, 1, 2 — значения магнитных квантовых чисел) от величины квазимпульса k атомов переходного металла А в карбиде состава A_mB_n . Аргументы x_1^B , x_4^B относятся к s -, p_0 -инвариантным состояниям полос углерода в карбиде заданного состава. Информационные значения коэффициентов Чебышева для карбидов переходных металлов приведены в табл. 1 и описывают свойства (2) — (5) при заданных аргументах Γ и T (табл. 2) с относительной ошибкой не более 11 отн. %.

Результаты компьютерного моделирования свидетельствуют о квазиатомной природе активных центров гетерогенных катализаторов — карбидов переходных металлов в реакции окисления водорода и позволяют конкретно выделить информационную компоненту электронного

строения квазиатомов переходного металла и углерода как при недостатке, так и при избытке окислителя в окислении водорода кислородом. При недостатке же окислителя скорость окисления включает те же аргументы, что и при избытке его, но содержит еще два дополнительных аргумента, относящихся к атомам подрешетки переходного металла в карбиде. Стационарная степень заполнения поверхности карбида атомарным кислородом есть линейная функция (1) не только удельной поверхности карбида, но и коэффициента Чебышева x_7 , описывающего изменение энергии валентных электронов d_1 -полосы атомов переходного металла в карбиде. Предсказываемые величины совпадают с наблюдаемыми (табл. 2), хотя и со значительной максимальной ошибкой 37 отн. %), но приемлемой величиной с учетом относительно малой точности в определении экспериментальной величины Θ .

Энергия связи кислород — карбид будет определяться характером донорно-акцепторных свойств s -, d -полос подрешетки элемента переходного металла, т. е. будет являться функцией линейного типа относительно коэффициентов Чебышева $x_1^A - x_{10}^A$. Об этом свидетельствует моделирование на ЭВМ скорости окисления окиси углерода на карбидах переходных металлов, когда логарифм скорости окисления как при избытке, так и недостатке окислителя оказывается линейной функцией суммы значений энергий Ферми для атомов переходных металлов и углерода в конденсированном состоянии, а не функции энергии Ферми самого карбида переходного металла:

$$\lg r_1^{\text{CO}} = -1,16 + 0,139(E_F^A + E_F^B) - 0,0095T \text{ К}, \quad (6)$$

$$\lg r_2^{\text{CO}} = 0,78 + 0,128(E_F^A + E_F^B) - 0,012T \text{ К}. \quad (7)$$

Как следует из данных табл. 3, расчетные и литературные значения моделируемых величин совпадают с относительной ошибкой 4—5%.

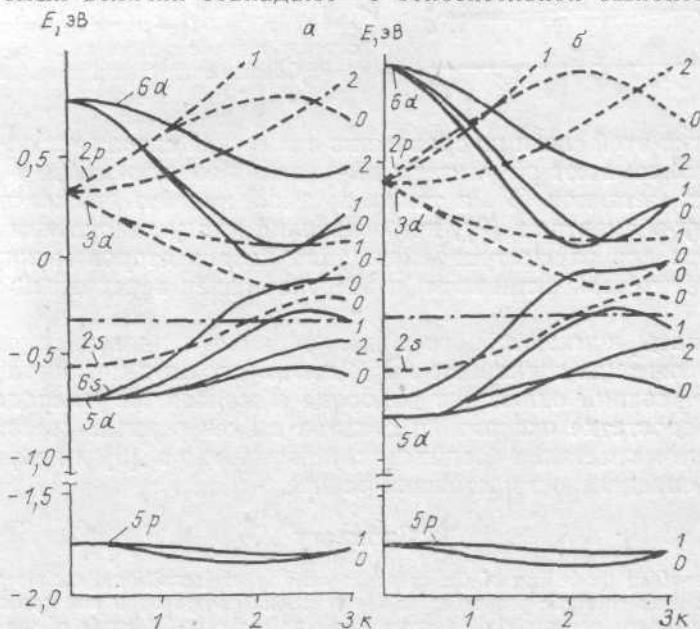
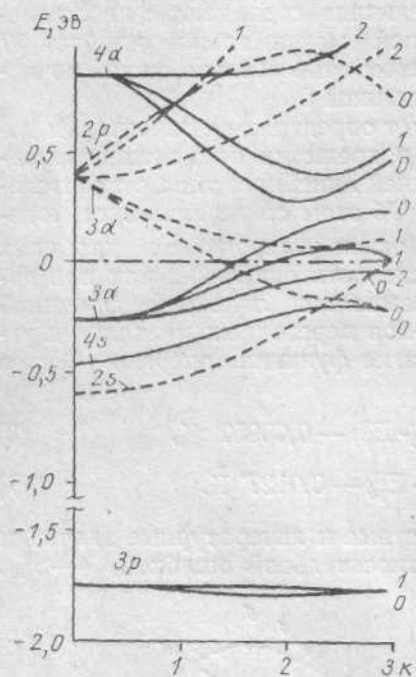


Рис. 1. Карты распределения электронных полос в карбидах вольфрама: а) $W_2C(W-6s^{0,45}5d^2 d_1^{2,55} d_2^4; C-2s^{1,0}p^0)$; б) $WC(W-5s^{0,41} 5d_0^{2,08} d_2, C-2s^{1,11})$ — катализаторах окисления водорода и монооксида углерода; изменение энергии E (а — $E_F = -8,3$ эВ, б — $E_F = -7,75$ эВ) валентных электронов по уровням и подуровням с величиной квазиимпульса k , соответствующего первой, второй и третьей зонам Бриллюэна ($0,1 E = 2,72$ эВ); цифры при кривых — значения магнитных квантовых чисел; сплошные линии — атомы металла, пунктирные — атомы углерода; штрихпунктирная — положение энергии Ферми карбида

Поскольку энергия связи кислорода с поверхностью катализатора определяется донорно-акцепторным характером взаимодействия между атомами кислорода и переходного металла, донорный и акцепторный характер распределения уровней в атомах соответствующих элементов в конденсированном состоянии есть функция энергии Ферми, что и моделируется экспериментально на компьютере.

Из результатов компьютерного моделирования следует, что в реакции окисления водорода наиболее активным катализатором является карбид вольфрама, а при окислении монооксида углерода — карбиды железа и



вольфрама, что и совпадает с данными эксперимента. При этом слабая зависимость каталитической активности от состава карбидов переходных металлов является результатом слабого изменения формы электронного строения карбидов при изменении их состава (рис. 1, 2). По-видимому, нет оснований полагать, что каталитическая активность карбидов переходных металлов в рассматриваемых карбидах также определяется характером связи металл—металл и увеличением или уменьше-

Рис. 2. Карты распределения электронных полос в карбиде железа состава $\text{Fe}_3\text{C}(\text{Fe}-4s^2 3d_0^{0,55} d_1^{1,8} d_2^4; \text{C}-2s^2 3d_0^{1,65})$ — катализаторе окисления монооксида углерода ($E_F = 0,41$ эВ; $3d_0$ — полоса атомов углерода содержит примесь в основном p_0 -состоянии). Обозначения те же, что и на рис. 1

нием энергии этой связи по сравнению с энергией связи металл—углерод [3]. Как показывают результаты вычисления энергии связи в карбидах переходных металлов [6], а также при взаимодействии железа с различными sp -элементами [8], нет оснований для установления линейной зависимости для рассматриваемого типа катализаторов между величиной каталитической активности и энергией связи переходный металл — металл.

Результаты компьютерного моделирования свидетельствуют о том, что каталитическая активность карбидов переходных металлов как катализаторов реакций окисления водорода и монооксида углерода при избытке и недостатке окислителя связана с электронным состоянием отдельного атома металла соединения, как указано в [3] и впервые количественно определено в настоящей работе.

Summary

Computer-aided modelling of the catalytic activity of transitional metals carbides has revealed that their catalytic properties in the reactions of hydrogen and carbon monoxide oxidation are determined mainly by quasiaatomic nature of s -, d -bands of the transitional metal atoms, s -, p_0 -bands of carbon atoms or the sum of Fermi energy values of the transitional metal and carbon.

Литература

1. Чеботарева Н. П., Ильченко Н. И. // Теор. и эксп. химия. 1976. Т. 12, № 2. С. 202—211.
2. Свинцова Л. Г., Шимановская В. В., Ильченко Н. И., Голодец Г. И. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23, № 2. С. 398—401.

3. Харламов А. И., Куриллова Н. В., Яцимирский В. К. // Теор. и эксп. химия. 1981. Т. 17, № 2. С. 215—230.

4. Кутолин С. А., Фролов Ю. А. // ЖФХ. 1982. Т. 56, № 4. С. 1003—1006.

5. Фролов Ю. А., Кутолин С. А., Комарова С. Н., Котлевская Н. Л. // ЖФХ. 1984. Т. 58, № 6. С. 1385—1387.

6. Вашуков И. А., Кутолин С. А., Дутчак Я. И. // Укр. физ. журн. 1978. Т. 23, № 2. С. 241—245.

7. Кутолин С. А., Чернобровкин Д. И. Пленочное материаловедение редкоземельных соединений. М., 1981. С. 178.

8. Вашуков И. А., Кутолин С. А. // Изв. вузов. Сер. Черная металлургия. 1979. № 1. С. 104—107.

*Новосибирский институт инженеров
железнодорожного транспорта,
Институт торфа АН БССР*

*Поступила в редакцию
11.09.86*