

ВЛИЯНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ

А.И.Трипольский, П.Е.Стрижак

*Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
проспект Науки, 31, 03028, Киев, E-mail: pstrizhak@hotmail.com*

В работе изучено влияние морфологии нанесенных катализаторов на некоторые кинетические параметры гетерогенно-каталитического процесса. Установлена взаимосвязь предэкспоненциального множителя константы скорости лимитирующей стадии реакции с фрактальной размерностью распределения активного компонента на поверхности носителя. Полученные закономерности проиллюстрированы на примере гетерогенно-каталитического гидрирования оксидов углерода и ацетона на нанесенных переходных металлах.

The influence of morphology of the supported catalysts on some kinetic parameters of heterogeneous catalytic process was studied. The interconnection of the pre-exponential coefficient of rate constant limiting of the stage of reaction and the fractal dimension of distribution active component on the surface of support was established. The behavior was illustrated on the example of heterogeneous catalytic hydrogenation of the carbon oxides, acetone on the supported transition metal was obtained.

Введение

Активность гетерогенного катализатора существенно зависит от химического состава и морфологии его поверхности. Однако структура поверхности катализаторов достаточно сложна для моделирования ее в рамках простой эвклидовой геометрии. В последнее время такие сложные геометрические структуры, какими являются гетерогенные катализаторы, удается достаточно эффективно описать с применением фрактальной геометрии [1,2]. При этом показано, что скорость химической реакции W линейно зависит от размера частиц реагента R : $W = kR^{D_f-3}$ [1]. В этом уравнении D_f – фрактальная размерность катализатора при протекании процесса в кинетической области. Влияние фрактальной размерности катализатора на кинетику реакции, осложненной процессами массопереноса внутри зерна, рассмотрено в [3].

Для создания максимальной реакционной поверхности каталитически активные компоненты наносят на «инертный» носитель. В этом случае структура самого носителя не влияет на кинетику реакции. Влияние активного компонента на скорость каталитического процесса определяется химической природой и размером его частиц. В зависимости от дисперсного состояния активного компонента, изменяется реакционная способность его поверхностных атомов [4].

Настоящая работа посвящена описанию теоретического подхода, позволяющего учесть влияние морфологии катализатора, выраженной количественно с помощью фрактальной размерности D_f , на некоторые кинетические параметры процесса. Пригодность полученных теоретических зависимостей иллюстрируется на примере гетерогенно-каталитической реакции гидрирования ацетона, а также моно- и диоксида углерода в присутствии переходных металлов нанесенных на различные носители.

Теория

При измерении активности катализаторов скорость процесса относят к единице активной поверхности контакта, которую вычисляют по данным хемосорбции различных веществ (H_2 , O_2 , CO и т. п.), выполняющих роль «щупа» поверхности. Найденная таким образом величина S_o , является поверхностью, измеренной «щупом» с линейным размером r_o (r_o - размер адсорбционного комплекса «щупа»). В свою очередь скорость каталитической реакции линейно зависит от числа активных центров с линейным размером r . Согласно определению фрактальной размерности, для величины поверхности активного компонента должно выполняться следующее соотношение [5]

$$S(r) = S_o (r/r_o)^{2-D_f}, \quad (1)$$

где D_f – фрактальная размерность. Уравнение (1) устанавливает количественную зависимость величины удельной поверхности, обладающую фрактальными свойствами, от размера молекул используемых адсорбированных газов.

Реальное высокодисперсное твердое вещество состоит из частиц, размеры которых отвечают некоторому диапазону значений, т. е. характеризуются определенным распределением частиц по размерам. Следовательно, удельная поверхность системы, состоящей из частиц подобной формы, равна сумме поверхности всех частиц, что в пределе выражается уравнением

$$S = f \int_{r_1}^{r_2} \varphi(r) r^2 dr, \quad (2)$$

где f – коэффициент, зависящий от формы частиц и их числа, отнесенного к единице массы активного компонента, $\varphi(r)$ – плотность вероятности распределения частиц по размерам, r_1 и r_2 – минимальный и максимальный линейные размеры частиц. Функция плотности распределения $\varphi(r)$ в указанных пределах нормирована на единицу

$$\int_{r_1}^{r_2} \varphi(r) dr = 1. \quad (3)$$

Обычно, в реальных нанесенных катализаторах распределение высокодисперсного компонента не подчиняется нормальному распределению [6, 7]. Функция плотности распределения, как правило, сильно асимметрична и наиболее вероятное значение r_m близко к r_1 . Учитывая приближенный характер фрактальной модели структуры и распределения активного компонента нанесенного катализатора можно принять следующую функцию плотности распределения [5, 7]

$$\varphi(r) = \bar{\sigma} r^{-1-D_f}, \quad (4)$$

графически изображенной на рис. 1. Она аппроксимирует основную часть распределения активного компонента.

Исходя из того, что $r_1, r_m \ll r_2$, верхний предел интегрирования r_2 в уравнениях (2) и (3) можно заменить на бесконечность. Тогда поверхность всех частиц размером больше r равна:

$$S = f \bar{\sigma} \int_r^{\infty} r^{-1-D_f} r^2 dr = \frac{f \bar{\sigma}}{(D_f - 2)} r^{2-D_f}. \quad (5)$$

С учетом сделанных допущений приравнивая уравнения (1) и (5), получаем:

$$f\alpha = (D_f - 2)S_0 r_0^{D_f - 2} \quad (6)$$

С другой стороны, из уравнений (3) и (4) следует, что

$$\alpha = D_f r_m^{D_f} . \quad (7)$$

Тогда для коэффициента f получаем следующее выражение:

$$f = \left(1 - \frac{2}{D_f}\right) \frac{S_0}{r_0^2} \cdot \left(\frac{r_0}{r_m}\right)^{D_f} . \quad (8)$$

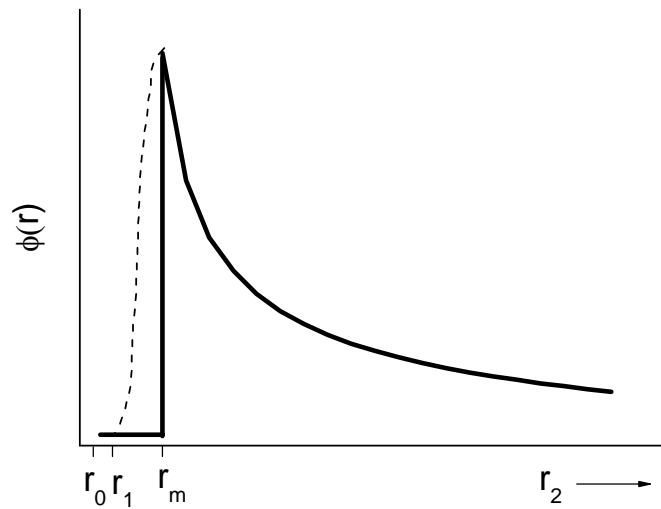


Рис. 1. График функции плотности распределения частиц, согласно уравнению (4). Пунктиром обозначена реальное распределение частиц.

Средний линейный размер частиц можно найти как математическое ожидание, определяемое выражением

$$\langle r \rangle = \int_{r_m}^{\infty} r \phi(r) dr = \frac{\alpha r_m^{1-D_f}}{(D_f - 1)} = \frac{D_f}{D_f - 1} r_m . \quad (9)$$

Это соотношение связывает фрактальную размерность D_f , дисперсность частиц $\langle r \rangle$ и значение r_m . Тогда выражение для фрактальной размерности примет вид

$$D_f = \frac{\langle r \rangle}{\langle r \rangle - r_m} = \frac{1}{1 - r_m / \langle r \rangle} . \quad (10)$$

Поскольку фрактальная размерность изменяется в пределах $2 \leq D_f \leq 3$, интервал изменения среднего размера частиц для различных нанесенных катализаторов определяется следующим соотношением $1,5r_m \leq \langle r \rangle \leq 2r_m$. Естественно, параметр r_m для различных систем не является фиксированной величиной и зависит от способа приготовления катализатора.

На практике средний размер частиц $\langle r \rangle$ определяют на основании измеренной с помощью специфической хемосорбции величины удельной поверхности катализатора S_0 . Обозначим такой средний размер частиц через d . При вычислении этой величины

частицы представляют чаще всего в виде кубиков или сфер. Тогда d является либо ребром куба, либо диаметром сферы и рассчитывается по следующей формуле:

$$d = \frac{\beta}{S_0 \cdot \rho}, \quad (11)$$

где ρ – плотность частицы, S_0 – площадь поверхности активного компонента, β – коэффициент пересчета, учитывающий форму модели частиц (для кубической формы $\beta = 5$, для шара $\beta = 3$). Если поверхность дисперсного вещества катализатора обладает фрактальными свойствами, средний размер частиц $\langle r \rangle$ согласно уравнениям (11) и (5) – (8) можно выразить следующим образом:

$$\langle r \rangle = \frac{\beta}{S \cdot \rho} = \frac{\beta(D_f - 2)}{\rho f \alpha} r_m^{D_f - 2} = \left(\frac{r_m}{r_0} \right)^{D_f - 2} \frac{\beta}{S_0 \cdot \rho} = d \left(\frac{r_m}{r_0} \right)^{D_f - 2}. \quad (12)$$

Это уравнение связывает истинный средний размер частиц активного компонента нанесенного катализатора $\langle r \rangle$ с величиной d , полученной из опытных данных по хемосорбции. С ростом размера «щупа» (r_0) средний размер частиц закономерно уменьшается тем сильнее, чем больше фрактальная размерность D_f . С учетом полученного, уравнение (10) принимает вид

$$D_f = \frac{1}{1 - \frac{r_m}{\langle r \rangle}} = \frac{1}{1 - \frac{r_0^{D_f - 2}}{r_m^{D_f - 3} d}}. \quad (13)$$

Для установления количественной взаимосвязи между дисперсностью активного компонента и скоростью гетерогенно-каталитического процесса рассмотрим взаимосвязь фрактальной размерности поверхности катализатора с кинетикой гетерогенно-каталитической реакции. Константа скорости реакции определяется аррениусовской зависимостью

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (14)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Согласно методу переходного состояния применительно к поверхностным реакциям предэкспоненциальный множитель константы скорости определяется выражением

$$k_0 = \chi GL \frac{kT e}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}, \quad (15)$$

где χ – трансмиссионный коэффициент; L – число элементарных площадок на единице поверхности катализатора, G – число возможных положений активированного комплекса; kT – произведение постоянной Больцмана на температуру; h – постоянная Планка, ΔS^* – энтропия активации.

В ряду нанесенных катализаторов различной химической природы для одной и той же реакции энтропия активации ΔS^* приблизительно постоянна [8], что объясняется сходством строения активированного комплекса. Следовательно, различия в величинах предэкспоненциального множителя для различных катализаторов должны быть связаны с геометрическим фактором. На более крупных частицах активного компонента вероят-

ность существования сложных активных центров выше, чем на мелких. Тогда величина L в уравнении (15) должна зависеть от распределения частиц по размерам и, следовательно, от фрактальной размерности D_f .

Величина предэкспоненциального множителя константы скорости была бы постоянной величиной для однотипных катализаторов только в том случае, если бы в качестве «щупа» для измерения поверхности использовали один и тот же активированный комплекс. Обозначим такой предэкспоненциальный множитель k_{0R} . Тогда, с учетом уравнения (1) получим

$$k_{0R} = k_0 \frac{S_0}{S} = k_0 \left(\frac{r_0}{R} \right)^{2-D_f}, \quad (16)$$

где R – линейный размер активированного комплекса. Уравнение (16) можно представить следующим образом:

$$\ln k_0 = \ln k_{0R} + (D_f - 2) \ln \left(\frac{r_0}{R} \right). \quad (17)$$

Из этого уравнения следует, что логарифм предэкспоненциального множителя линейно уменьшается (поскольку $r_0 < R$) с ростом фрактальной размерности поверхности активного компонента. Уравнения (10) и (17) можно записать следующим образом:

$$\ln k_0 = A - BD_f = A - \frac{B}{1 - \left(\frac{r_0}{r_m} \right)^{D_f - 2} \cdot \frac{r_m}{d}}, \quad (18)$$

где $A = \ln k_{0R} + 2 \ln \left(\frac{R}{r_0} \right)$, $B = \ln \left(\frac{R}{r_0} \right)$. Уравнение (18) характеризует зависимость логарифма предэкспоненциального множителя от дисперсности частиц активного компонента. С ростом дисперсности d логарифм предэкспоненциального множителя должен увеличиваться и графически выражаться кривой с насыщением.

Экспериментальная часть

Кинетику реакций гидрирования оксидов углерода и ацетона проводили при атмосферном давлении проточно-циркуляционным методом в условиях, когда обратной реакцией можно пренебречь [9 – 14]. Варьирование размера гранул катализатора показало, что на зернах 0,25 – 0,1 мм эти реакции протекают в кинетической области. Скорости образования отдельных продуктов реакций выражали в молях соответствующего оксида углерода или ацетона, израсходованных на их образование за 1 с, на 1 м² поверхности соответствующего металла. Величины удельной поверхности металла рассчитывали по хемосорбции кислорода в импульсном хроматографическом режиме, средний размер частиц металла – по адсорбционным данным исходя из предположения, что они представляют собой кубики, одна грань которых экранирована носителем. Для всех исследованных катализаторов по экспериментальным данным были вычислены константы кинетической модели, а по температурной зависимости этих констант – энергии активации E и теплоты адсорбции. Значения некоторых кинетических и физико-химических параметров нанесенных катализаторов приведены в табл. 1 – 3.

Таблица 1. Физико-химические и каталитические свойства контактов в реакции гидрирования ацетона [9, 10].

	Катализатор	$S_0, \text{м}^2/\text{г}_{\text{Me}}$	d, нм	$E_3, \text{кДж/моль}$	$\ln k_3^0$
1	Co/Al ₂ O ₃	75	7,5	68	7,31
2	Ni/Al ₂ O ₃	212	2,4	43	$1,7 \cdot 10^{-3}$
3	Cu/Al ₂ O ₃	165	3,4	58	4,3
4	Cu/Cr ₂ O ₃	24	23	70	11,93
5	Ru/Al ₂ O ₃	90	4,4	39	-0,21
6	Rh/Al ₂ O ₃	163	2,5	17	-7,72
7	Ir/Al ₂ O ₃	38,5	5,8	71	8,3
8	Pt/Al ₂ O ₃	60	3,9	31	-1,68
9	Co	20	28,4	80	11,15

Таблица 2. Физико-химические и каталитические свойства контактов в реакции гидрирования диоксида углерода [11, 12].

№	Катализатор	$E_5, \text{кДж/моль}$	$k_5 \cdot 10^7, \text{моль/м}^2 \cdot \text{с}$	d, нм
1	Ni/Al ₂ O ₃	85	0,4	1,4
2	Pd/Al ₂ O ₃	94	1,1	7,6
3	Rh/Al ₂ O ₃	78	3,1	4,0
4	Rh/TiO ₂	95	4,5	29,5
5	Rh/Nb ₂ O ₅	90	16,0	19,5
6	Rh/ZrO ₂	84	2,0	11,4
7	Rh/MgO	93	9,9	40,0

Таблица 3. Каталитическая активность в реакции гидрирования СО и средний размер d частиц металла Со и Ni, нанесенных на различные носители при составе реакционной смеси: P_{CO}=20, P_{N₂}=50 кПа. [13, 14].

№	Катализатор	$E_3, \text{кДж/моль}$	$W \cdot 10^7, \text{моль/м}^2 \cdot \text{с}$	d, нм
Кобальт				
1	BeO	87	5,5	18
2	Al ₂ O ₃	74	4,3	6
3	SiO ₂	114	52,0	38
4	Cr ₂ O ₃	58	5,3	15
5	ZrO ₂	98	8,4	33
6	MgO	24	1,0	3
Никель				
1	BeO	83	27	21
2	SiO ₂	91	3,2	6
3	Cr ₂ O ₃	84	1,9	12
4	ZrO ₂	73	262	97
5	Al ₂ O ₃	78	11,4	2,4

Сопоставление теории с экспериментом

Проанализируем полученные уравнения на примере реакции гидрирования ацетона. Стадийный механизм этого процесса, обоснованный с помощью детального исследования кинетики и адсорбционных данных, включает в качестве лимитирующей стадии гидрирование адсорбированного ацетона адсорбированными H-атомами [9,10].

- 1) $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{Z}_A = \text{Z}_A(\text{CH}_3)_2\text{CO}$,
 - 2) $\text{H}_2 + 2\text{Z}_H = 2\text{Z}_H\text{H}$,
 - 3) $\text{Z}_A(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{Z}_H\text{H} \rightarrow \text{Z}_A(\text{CH}_3)_2\text{COH} + \text{Z}_H$,
 - 4) $\text{Z}_A(\text{CH}_3)_2\text{COH} + \text{Z}_H\text{H} \rightarrow \text{Z}_H(\text{CH}_3)_2\text{CHO} + \text{Z}_A$,
 - 5) $\text{Z}_H(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{Z}_H$.
- (Z – активный центр катализатора).

В первых двух стадиях устанавливается адсорбционное равновесие исходных реагентов. Водород адсорбируется на центрах Z_H , ацетон – на центрах Z_A . Кинетика процесса образования спирта описывается уравнением [9,10]

$$W = k_3 \Theta_A \Theta_H = k_3 \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \cdot \frac{\sqrt{b_{H_2} P_{H_2}}}{1 + \sqrt{b_{H_2} P_{H_2}}}, \quad (19)$$

где k_3 – константа скорости третьей стадии, b_i – адсорбционные коэффициенты.

Из данных приведенных в табл.1 следует, что все исследованные катализаторы характеризуются различной энергией активации, поскольку она сильно зависит от химической природы металла. Однако химическая природа катализатора не должна существенно влиять на предэкспоненциальный множитель константы скорости лимитирующей стадии. Величины предэкспоненциального множителя константы скорости лимитирующей стадии (табл. 1) адекватно описываются уравнением (18) (рис 2).

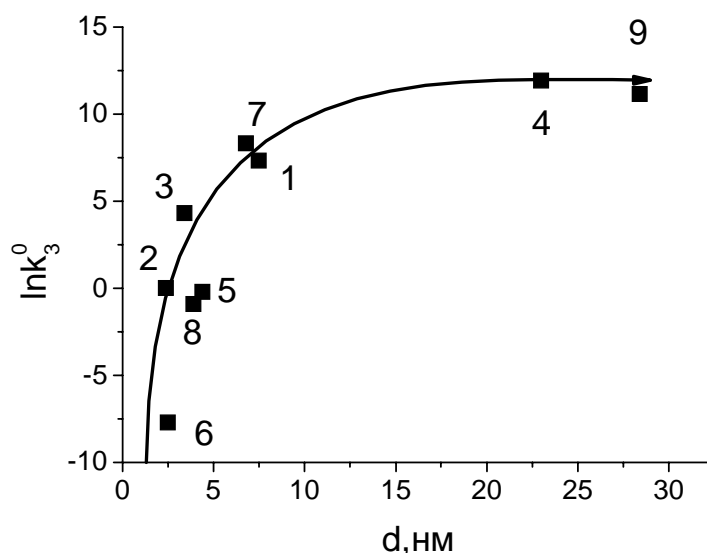


Рис. 2. Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя константы скорости лимитирующей стадии гидрирования ацетона от дисперсности d частиц активного компонента катализатора. Номер на графике соответствует порядковому номеру катализатора в табл. 1.

Сходные результаты наблюдаются и в случае реакции гидрирования диоксида углерода [11, 12]. В результате протекания этого процесса наряду с углеводородами

могут образовываться и монооксид углерода. В работе [12] приведен полный механизм реакции, состоящий из трех маршрутов и описывающий образование всех возможных продуктов гидрирования CO_2 , включающий более 14 стадий. Однако катализаторы, приведенные в табл. 2, проявляют практически 100 %-ную селективность по метану. В этом случае нет необходимости в анализе всего механизма, и для описания процесса достаточно ограничиться первыми 6-и стадиями:

- 1) $\text{H}_2 + 2\text{Z} = 2\text{ZH}$,
- 2) $\text{CO}_2 + 2\text{ZH} = \text{Z}_2\text{CO}_2\text{H}_2$,
- 3) $\text{Z}_2\text{CO}_2\text{H}_2 + \text{ZH} = \text{Z}_2\text{HCO}_2\text{H}_2 + \text{Z}$,
- 4) $\text{Z}_2\text{HCO}_2\text{H}_2 + \text{ZH} = \text{Z}_2\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}_2 + \text{Z}$,
- 5) $\text{Z}_2\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{ZCHON} + \text{H}_2\text{O} + \text{Z}$,
- 6) $\text{ZCHON} + \text{ZH} \xrightarrow{\text{ZH}} \text{ZCH} \xrightarrow{\text{ZH}} \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Z}$.

В первых четырех стадиях устанавливается равновесие. Диоксид углерода из газовой фазы взаимодействует с двумя адсорбированными атомами водорода с образованием промежуточного комплекса $\text{Z}_2\text{CO}_2\text{H}_2$, в результате последовательного присоединения к которому еще двух атомов водорода получается $\text{Z}_2\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}_2$. При разложении этого промежуточного соединения образуется ZCHON , гидрирование которого дает метан. Лимитирующим этапом является стадия 5, следовательно, на всех катализаторах процесс должен протекать через образование одного и того же активированного комплекса. Скорость образования метана согласно приведенному фрагменту механизма описывается уравнением

$$W_{\text{CH}_4} = k_5 K_2 K_3 K_4 P_{\text{CO}_2} (b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^2 (\Theta^0)^2, \quad (20)$$

где k_5 – константа скорости лимитирующей стадии, K_i – константы равновесия соответствующих стадий, b_{H_2} – адсорбционный коэффициент водорода, P_i – парциальные давления реагентов, Θ^0 – свободная поверхность катализатора.

Из рис. 3, где приведена зависимость логарифма предэкспоненциального множителя константы скорости лимитирующей стадии от среднего размера частиц d переходного металла, следует, что уравнение (18) адекватно описывает полученные экспериментальные данные для всех исследованных катализаторов в реакции гидрирования диоксида углерода.

Аналогичный подход может быть использован для анализа кинетики каталитической реакции в отсутствие численных значений констант элементарных стадий. Используем его для анализа кинетики реакции гидрирования монооксида углерода [13, 14]. Стадийный механизм этого процесса обоснован при детальном исследовании кинетики этого процесса и адсорбционных данных:

- 1) $\text{CO} + \text{Z} = \text{ZCO}$,
- 2) $\text{H}_2 + 2\text{Z} = 2\text{ZH}$,
- 3) $\text{ZCO} + \text{ZH} = \text{ZCON} + \text{Z}$,
- 4) $\text{ZCON} + \text{ZH} \rightarrow \text{ZX}_0 + \text{Z}$,
- 5) $\text{ZX}_0 + \text{ZH} \xrightarrow{\text{ZH}} \text{ZX}_0' \xrightarrow{\text{ZH}} \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Z}$,
- 6) $\text{ZX}_0 + \text{ZX}_0 \xrightarrow{\text{ZH}} \text{ZX}_1 \xrightarrow{\text{ZH}} \text{C}_2\text{H}_6 + \dots + \text{Z}$.

В стадиях 1 – 3 устанавливается адсорбционное равновесие, лимитирующим этапом является поверхностная реакция между ZCON и ZH (стадия 4). Приведенному механизму соответствует уравнение кинетики суммарного превращения CO

$$W = k_4 \frac{K_3 b_{CO} P_{CO} b_{H_2} P_{H_2}}{\left[1 + b_{CO} P_{CO} + \sqrt{b_{H_2} P_{H_2}} + (1 + K_3 b_{CO} P_{CO})\right]^2}, \quad (21)$$

где k_4 – константа скорости лимитирующей стадии, K_3 – константа равновесия третьей стадии, b_i – адсорбционные коэффициенты.

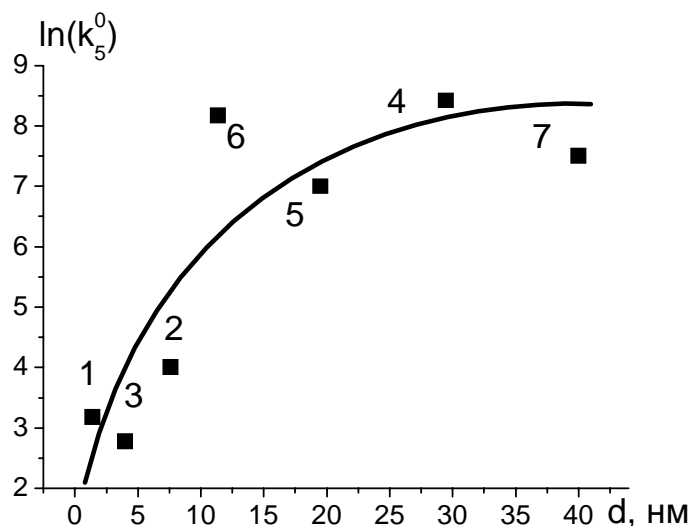


Рис. 3. Зависимость $\ln(k_5^0)$ от среднего размера d частиц металла. Номер на графике соответствует порядковому номеру катализатора в табл. 2.

Величины удельной скорости реакции на Co и Ni на различных носителях при одинаковом составе реакционной смеси приведены в табл. 3. В этом случае удельная скорость пропорциональна эффективной константе скорости, которая в свою очередь является произведением константы скорости лимитирующей стадии и констант равновесия быстрых обратимых стадий процесса. Учитывая уравнение (21) запишем уравнение для скорости каталитической реакции:

$$W \propto k_e = k_e^0 \exp\left(\frac{E_e}{RT}\right) \propto k_4 K_3 b_{CO} b_{H_2}, \quad (22)$$

где k_e – эффективная константа скорости, E_e – эффективная энергия активации, включающая энергию активации лимитирующей стадии 4, энтальпию третьей стадии и теплоты адсорбции исходных веществ.

С другой стороны, можно записать

$$W_0 \propto k_e^0 = k_4^0 K_3^0 b_{CO}^0 b_{H_2}^0 = k_4^0 e^{-\frac{\Delta S_4 + \Delta S_{CO} + \Delta S_{H_2}}{R}}, \quad (23)$$

где ΔS_i – изменения энтропии стадий 1 – 3. Принятое нами выше допущение о постоянстве энтропии активации активированного комплекса для одной и той же реакции на различных катализаторах [8] в полной мере относится также и к изменениям энтропии в стадиях 1 – 3. В таком случае в уравнении (18) допустимо заменить предэкспоненциальный множитель константы скорости k_0 на W_0 . Таким образом, получаем, что

$$\ln W_0 = A - \frac{B}{1 - \left(\frac{r_0}{r_m}\right)^{D_f - 2} \cdot \frac{r_m}{d}} \quad (24)$$

Из рис. 4, где приведены зависимости логарифма W_0 от среднего размера частиц d кобальта и никеля нанесенного на различные носители в реакции гидрирования СО следует, что уравнение (24) адекватно описывает полученные экспериментальные данные для кобальтовых и никелевых катализаторов в реакции гидрирования монооксида углерода.

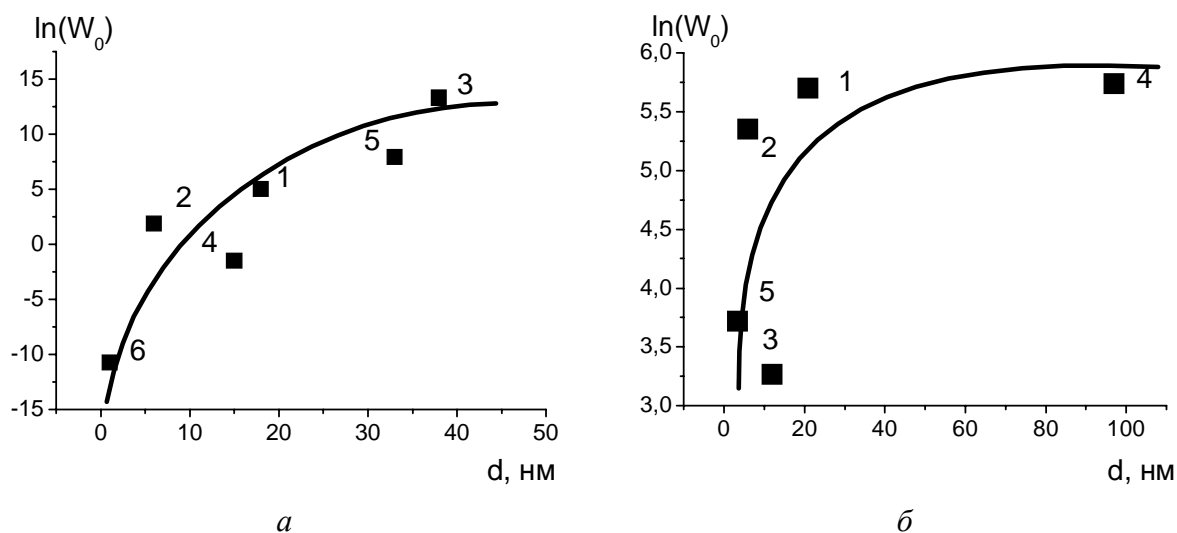


Рис. 4. Зависимость $\ln W_0$ от среднего размера d частиц кобальта (а) и никеля (б). Номер на графике соответствует порядковому номеру катализатора в табл. 3.

Выводы

Приведенные данные свидетельствуют о фрактальной природе распределения активного компонента на поверхности носителя. Кроме того, наличие такой зависимости для различных металлов указывает, что реакции гидрирования в каждом случае протекает через одинаковые активированные комплексы. Этот факт дает дополнительное доказательство правильности предложенных ранее механизмов процессов и соответствующих кинетических моделей.

Использование понятий фрактальной геометрии при изучении структуры нанесенных катализаторов позволяет интерпретировать и количественно описывать часто наблюдающиеся зависимости каталитической активности контактов от геометрии активной поверхности. Применение предложенного подхода для анализа кинетических параметров так называемых «структурно-чувствительных» реакций открывает новые возможности для технологического дизайна оптимальных катализаторов различных промышленно важных гетерогенно-каталитических процессов.

Литература

1. Fractal analysis of effects and surface morphology effects in catalysis and electrocatalysis D. Avnir, J.J. Carberry, O. Citri, D. Farin, M. Gretzel, A.J. McEvoy // Chaos. – 1991. – V. 1, № 4. – P.397 – 410.
2. Rothschild W.G. Fractals in Chemistry. – N.-Y.: Wiley, 1998. – 235 p.

3. Стрижак П.Е. Макрокинетика химических процессов на пористых катализаторах с учетом аномальной диффузии // Теорет. и эксперим. химия. – 2004.– Т. 40, № 4. – С. 199 – 203.
4. Слинкин А.А. Структура и каталитические свойства нанесенных металлов. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ.1982. – Т. 10. –С. 5 – 115.
5. Неймарк А.В. Определение фрактальной размерности по данным адсорбционного эксперимента // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64, № 10.– С. 2593 – 2605.
6. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. – М.: Мир,. 1978. – 485 с.
7. Brilliantov N.V., Andrienko Yu.A., Krapivsky P.L. Pattern formation in size-polydisperse adsorption: fractal properties and transition to order // Physica. A. – 1997. – № 239. – С. 267 – 275.
8. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – Киев.: Наук. думка, 1977. – 359 с.
9. Павленко Н.В., Трипольский А.И., Голодец Г.И. Парофазное гидрирование ацетона на нанесенных металлах платиновой группы // Теорет. и эксперим. химия. – 1986. – Т. 22, № 6. – С. 698 – 706.
10. Парофазное гетерогенно-каталитическое гидрирование ацетона. II. Кинетика и механизм реакции на нанесенных металлах подгруппы железа / Н.В.Павленко, А.И.Трипольский, Г.И.Голодец, Г.М.Тельбиз // Кинетика и катализ 1985. – Т. 26, № 1. – С. 115 – 120.
11. Трипольский А.И., Одноволик В.И, Павленко Н.В. Механизм и кинетика образования СО и углеводородов в реакции гетерогенно-каталитического гидрирования диоксида углерода на переходных металлах // Теорет. и эксперим. химия. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 107 – 112.
12. Трипольский А.И., Павленко Н.В., Одноволик В.И. Механизм гидрирования диоксида углерода и закономерности подбора гетерогенных катализаторов для этих реакций// Теорет. и эксперим. химия. – 1996. – Т. 32, № 3. – С. 134 – 142.
13. Кинетика и механизм гидрирования СО в присутствии кобальтовых и никелевых катализаторов на различных носителях / Н.В.Павленко, Е.В.Прохоренко, А.И.Трипольский, Г.И.Голодец // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30, № 6. – С. 1364 – 1370.
14. Павленко Н.В., Голодец Г.И., Тельбиз Г.М. Гетерогенно-каталитическое гидрирование монооксида углерода в углеводороды // Нефтепереработка и нефтехимия – 1990. – № 39. – С. 12 – 31.