

ВЛИЯНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ МАССИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

А.И. Трипольский, Т.Н. Гурник, П.Е. Стрижак

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
Национальной академии наук Украины
проспект Науки 31, 03028 Киев-28, e-mail: atripolski@gmail.com*

В работе изучено влияние геометрии поверхности массивных катализаторов на энергию активации гетерогенно-каталитического процесса. Установлена взаимосвязь между энергией активации реакции и поверхностной фрактальной размерностью катализатора. Полученные закономерности проиллюстрированы на примере гетерогенно-каталитического окисления монооксида углерода на диоксидах кремния и циркония. Показано, что с увеличением поверхностной фрактальной размерности катализатора энергия активации реакции увеличивается.

Введение

Отличительной особенностью гетерогенно-каталитической реакции является ее протекание на границе раздела фаз, т. е. на поверхности, геометрия которой зачастую также сильно влияет на кинетику процесса, как и химическая природа катализатора. Несмотря на важность геометрического фактора, его количественный анализ и связь с другими параметрами процесса продвигается очень медленно и преодолевается с большим трудом. Главная причина геометрической проблемы в гетерогенном катализе заключается в том, что поверхность катализаторов характеризуются в высшей степени сложной геометрией, которую трудно описать количественно. В последнее время такие сложные геометрические структуры удается достаточно эффективно описать с применением фрактальной геометрии [1]. Фрактальную размерность твердых катализаторов можно определить с помощью разных методов, таких как адсорбция [1], малоугловое рентгеновское и нейтронное рассеяние (SAXS и SANS) [2], порометрия [3], электронная микроскопия [4] и др.

В работе предложен подход для выявления взаимосвязи между энергией активации лимитирующей стадии гетерогенно-каталитической реакции и поверхностной фрактальной размерностью однотипных катализаторов. Для подтверждения этого подхода экспериментально было исследовано реакцию окисления монооксида углерода на диоксидах кремния и циркония. Фрактальные характеристики оксидов получали адсорбционным методом и методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Теория

Поверхность твердого катализатора является совокупностью мест локализации комплексов, в состав которых в качестве равноправных компонентов входят участки этой поверхности, называемые активными центрами [5]. Активные центры, как правило, представляют собой находящиеся на поверхности катализатора атомы (один или несколько), на которых адсорбированы компоненты, образующие активированный комплекс. Таким образом, поверхностные атомы катализатора, являющиеся активными центрами, образуют новую химическую связь с адсорбированными на них реагентами. Образование такой химической связи неизбежно приводит к некоторому возмущению

связей атомов решетки катализатора в ограниченной области поверхности на расстоянии R от активного центра.

Можно допустить, что полная энергия такой системы атомов (молекул) (энергия Гиббса) в переходном состоянии состоит из энергии самого активированного комплекса (ΔG_0^\ddagger) и энергии возмущения поверхности в области радиуса R , которое производит комплекс на соседние атомы катализатора ($\Delta G_0^\ddagger(R)$). В этом случае полная энергия активированного комплекса будет выражаться как

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \Delta G_0^\ddagger(R). \quad (1)$$

В свою очередь можно предположить, что

$$\Delta G_0^\ddagger(R) = nj^\ddagger,$$

где n – число возмущенных молекул или атомов поверхности катализатора в некоторой области поверхности радиуса R , возмущенных активированным комплексом, а j^\ddagger – энергия возмущения одного атома (молекулы) катализатора. Обозначим радиус активированного комплекса r . Для фрактально неоднородной поверхности площадь области возмущения радиуса R , будет определяться выражением [6]:

$$A(R, r) = \pi \left(\frac{R}{r} \right)^{D_s} r^2 \quad (2)$$

где D_s – поверхностная фрактальная размерность катализатора. Величина $\left(\frac{R}{r} \right)^{D_s}$ представляет собой количество блоков размера r^2 , которыми можно покрыть область A , на выбранном масштабе длины R . С другой стороны среднее число атомов, возмущенных одним активированным комплексом, будет равно:

$$n = A/r^2. \quad (3)$$

Подстановка уравнения (2) в (3) дает нам следующее выражение для числа возмущенных атомов

$$n = \pi \left(\frac{R}{r} \right)^{D_s} \quad (4)$$

Тогда выражение для полной энергии активированного комплекса будет иметь вид:

$$\Delta G^\# = \Delta G_0^\# + \pi (R/r)^{D_s} j^\#. \quad (5)$$

Учитывая, что $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger T = E^\ddagger - \Delta S^\ddagger T$, можно записать аналогичные выражения для энергии и энтропии активации активированного комплекса:

$$E^\# = E_0^\# + \pi (R/r)^{D_s} \varepsilon^\# \quad (6)$$

$$\Delta S^\# = \Delta S_0^\# + \pi (R/r)^{D_s} \zeta^\#. \quad (7)$$

В этих уравнениях E_0^\ddagger и ΔS_0^\ddagger – энергия и энтропия активации самого активированного комплекса, а ε^\ddagger и ζ^\ddagger – энергия активации возмущения и энтропия активации возмущения одного атома (молекулы) поверхности катализатора. Эти уравнения определяют зависимость энергии и энтропии активации гетерогенного процесса от фрактальной размерности поверхности катализатора. Чем более извилистая и неоднородная поверхность, тем большее число атомов попадает в область возмущения активированного комплекса $A(R)$. Это приводит к росту энергии активации, которая является сумой энергетических вкладов всех участников активированного комплекса. Увеличение энергии

активации в свою очередь компенсируется большей локализацией активированного комплекса и уменьшением его числа степеней свободы, что приводит к росту абсолютного значения энтропии активации ΔS^\ddagger . Таким образом, энергия Гиббса всего ансамбля атомов участвующих в образовании активированного комплекса должна незначительно зависеть от поверхностной фрактальной размерности катализатора вследствие взаимоисключающих друг друга вкладов энергии и энтропии активации в величину полной энергии системы. В то же время зависимость энергии активации и энтропии активации каталитического процесса от поверхностной фрактальной размерности контакта должна быть существенна.

При вычислении значений энтропии активации ΔS^\ddagger из экспериментальных кинетических данных возникают определенные трудности. Для нахождения энтропии активации необходимо найти величину константы скорости реакции, для чего требуется провести значительный объем кинетических экспериментов.

Для вычисления энергии активации достаточно иметь обоснованный механизм процесса и исследовать температурную зависимость скорости реакции. Логарифмируя уравнение (6), получаем следующее выражение:

$$\ln(E - E_0) = \ln(R/r)D_s \quad (8)$$

В этом уравнении E_0 не зависит от геометрической структуры катализатора, а определяется только энергией взаимодействия активированного комплекса с единичным активным центром поверхности катализатора. Энергия возмущения единичного атома ε зависит от химической природы катализатора и может быть постоянной величиной только в ряду однотипных катализаторов. В последнем случае будет наблюдаться линейная зависимость $\ln(E-E_0)$ от поверхностной фрактальной размерности D_s , с тангенсом угла наклона, равным $\ln(R/r)$.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили малоактивные материалы на основе диоксида кремния и циркония. Силикагели КСС-3, КСК, Sil-L, КСК-2, КСС-4 производства завода им. Л.Я. Карпова (Менделеевск, Россия) отмывали 10 %-ным раствором соляной кислоты от следов железа, дистиллированной водой, а затем высушивали в сушильном шкафу в течение 5 ч при 200 °С. Диоксид циркония, стабилизированного 3,4 мол. % Y_2O_3 , готовили методом химического осаждения, по методике, описанной в [7]. Полученный таким образом диоксид циркония представлял собой порошок, состоящий из наночастиц в диапазоне 3 – 4 нм, который служил исходным материалом для образцов, полученных путем прокаливания при разных температурах – 400 (№ 1), 500 (№ 2), 600 (№ 3), 700 (№ 4), 800 (№ 5), 900 (№ 6).

Изотермы адсорбции азота были получены объемным методом с помощью прибора сорбтометр Kelvin 1042 (Costech Microanalytical) при температуре кипения жидкого азота (77 К). При этом образцы предварительно дегазировались в потоке гелия при 110 – 120 °С. На рис. 1, а, б приведены изотермы адсорбции-десорбции азота для силикагелей и диоксида циркония, соответственно. Удельную поверхность порошковых образцов определяли, используя метод Брунауэра-Эммета-Тейлора (ВЕТ) [8].

Измерение малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) проводилось на малоугловом рентгеновском дифрактометре совместного производства фирм Siemens (Германия), Anton Paar и Necus-Braun (Австрия) с малоугловой камерой Кратки с возможностью термостабилизации образцов от 0 до 70 °С с точностью до $\pm 0,1$ °С. Использовалась рентгеновская трубка с медным анодом ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$). Для анализов методом МУРР образцы помещались в плоскостенную кювету с толщиной слоя образца 1,0 мм и с полимерными стенками толщиной 0,1 мм. В качестве фонового рассеяния измерялось рассея-

ние от пустой плоскостенной кюветы. Измерения рентгенограмм МУРР проводили в интервале углов $2\theta = 0,17 \dots 4,61^\circ$. В рентгенограммы были внесены поправки на поглощение рентгеновского излучения, на коллимацию рентгеновского пучка и на фоновое рассеяние от пустой кюветы. Зависимости интенсивности рассеянного излучения от волнового вектора h для образцов диоксида циркония в логарифмическом масштабе приведены на рис. 2.

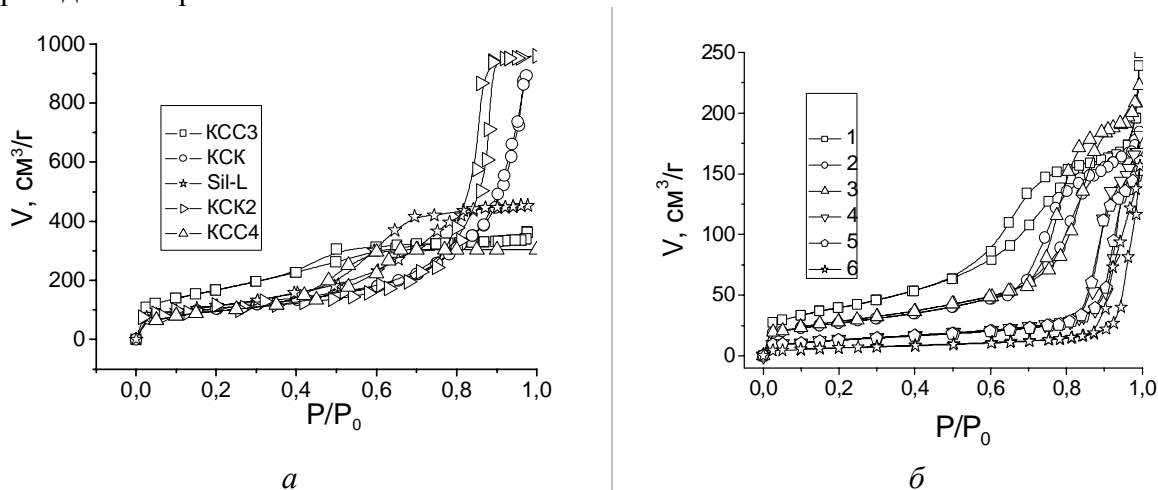


Рис. 1. Изотермы адсорбции – десорбции азота на силикагелях (а) и диоксиде циркония (б).

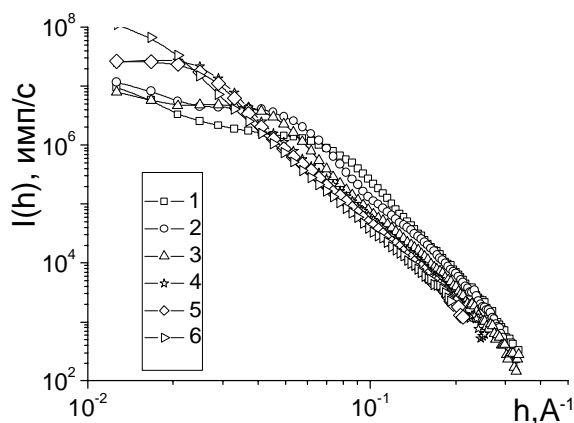


Рис. 2. Малоугловое рентгеновское рассеяние для образцов диоксида циркония.

После процедур аппаратной коррекции из полученных экспериментальных данных МУРР для образцов были вычислены значения функций распределений частиц диоксида циркония по размерам ($P(R)$), а также усредненные значения некоторых структурных характеристик частиц по методике, описанной в [9].

Экспериментальное исследование реакции окисления монооксида углерода молекулярным кислородом проводили в проточном кварцевом реакторе в дифференциальном режиме при атмосферном давлении. Анализ исходных веществ и продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом. Процесс проводили при объемной скорости газовой смеси 100 мл/мин, содержащей 2 % CO и 20 % O_2 в гелии. Скорость окисления CO относили к 1 м^2 образца. Путем варьирования размера зерна были выбраны максимально возможные размеры гранул для каждого катализатора, которые обеспечивали протекание процесса окисления монооксида углерода в кинетической области.

Методики определения фрактальной размерности катализаторов

Существуют различные методы расчета фрактальной размерности поверхности материалов по адсорбционным данным [10]. В данной работе мы использовали термоди-

намический метод Неймарка, который основан на взаимосвязи между поверхностью адсорбционной пленки S и кривизной мениска [11]:

$$\ln S = const + (D_F - 2) \ln(-\ln P / P_0) . \quad (9)$$

Поверхность адсорбата при относительном давлении P/P_0 рассчитывают согласно уравнению Киселева [11]:

$$S = \frac{RT}{\sigma} \int_{V(P/P_0)}^{V_{max}} -\ln(P/P_0) dV , \quad (10)$$

где V_{max} – адсорбция при $P/P_0 \rightarrow 1$, σ – поверхностное натяжение жидкого адсорбата, R – универсальная газовая постоянная и T – температура. Это уравнение представляет собой выражение баланса работы адсорбции и работы образования межфазной поверхности. Физически это соответствует представлению о поверхности адсорбата, как поверхности постоянной кривизны. Средний радиус кривизны менисков r определяется уравнением Кельвина:

$$r = - \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(P/P_0)} , \quad (11)$$

где V_m – мольный объем жидкого адсорбата.

Массовая и поверхностная фрактальные размерности могут быть определены по результатам малоуглового рентгеновского рассеяния. Согласно традиционной теории [12], интенсивность малоуглового рассеяния как функция угла рассеяния определяется выражением:

$$I(h) \sim h^{-n}, \quad h = 4\pi \sin \theta / \lambda . \quad (12)$$

Известно, что для фрактальных объектов показатель n зависит от массовой и поверхностной фрактальной размерности. Если n находится в диапазоне 0-3, тогда рассеивающий объект характеризуется массовой фрактальной размерностью D_M , которая определяется соотношением массы объекта и его линейным размером $M \sim R^{D_M}$ [13]. В случае, когда $n = 3 \dots 4$, рассеивающий объект характеризуется поверхностной фрактальной размерностью D_s , которая определяется соотношением $S \sim R^{D_s}$, где S – площадь поверхности объекта, R – линейный размер объекта [13]. Анализ литературных данных показывает, что массовая фрактальная размерность существенным образом зависит от дисперсности вещества, которая характеризуется показателем полидисперсности τ [13]. Показатель полидисперсности τ можно рассчитать на основании распределений частиц по размерам в соответствии с формулой [13]:

$$P(R) \sim (R - R_0)^{-\tau} , \quad (13)$$

где $P(R)$ – функция распределения частиц по размерам, R – радиус частиц ($R > R_0$), R_0 – наиболее вероятное значение размера частиц.

В случае $\tau < 2$, т. е. для близких к монодисперсным образцов, показатель степени n равен массовой фрактальной размерности:

$$n = D_M . \quad (14)$$

Для полидисперсных образцов $\tau > 2$ показатель степени n и значение D_M связаны следующим уравнением [13]:

$$n = D_M(3 - \tau). \quad (15)$$

Для фрактальной поверхности показатель степени n и поверхностная фрактальная размерность D_S связаны между собой уравнением вида [13]:

$$n = 6 - D_S. \quad (16)$$

Результаты и их обсуждение

Значения удельной поверхности силикагелей находятся в диапазоне значений 190 – 480 м²/г (табл. 1). Как следует из данных, приведенных в табл. 1, наиболее развитой поверхностью характеризуется силикагель марки Sil-L. Из тангенса угла наклона зависимостей $\ln S$ от $\ln(-\ln P/P_0)$, в соответствии с ур. 9 была рассчитана поверхностная фрактальная размерность силикагелей, значения которой находятся в диапазоне между 2,20 и 2,92. Наиболее неоднородной поверхностью характеризуются силикагели марок КСС-4 и КСС-3.

Таблица 1. Структурные и кинетические характеристики силикагелей

№	Силикагель	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Поверхностная фрактальная размерность, D_S	Энергия активации, E , кДж/моль
1	КСС-3	460±10	2,90±0,06	110±10
2	КСК	190±10	2,75±0,05	75±8
3	Sil - L	480±10	2,30±0,04	50±5
4	КСК-2	350±10	2.20±0.05	45±10
5	КСС-4	280±10	2,92±0,05	115±10

В отличие от силикагелей, образцы диоксида циркония представляют собой агломераты со связанными между собой первичными частицами. Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что образцы диоксида циркония характеризуются различными значениями удельной поверхности, размером частиц и показателем полидисперсности. Отметим, что значения удельной поверхности, определенные исходя из адсорбционных данных и данных МУРР, отличаются между собой, что можно объяснить тем, что при адсорбционном измерении не вся поверхность порошков диоксида циркония доступна для молекул азота.

Таблица 2. Структурные и кинетические характеристики диоксида циркония

№	$S_{уд}$, м ² /г (БЭТ)	$S_{уд}$, м ² /г (МУРР)	R, Нм	τ	D_M	D_S (МУРР)	D_S (Изотерма)	E , кДж/моль
1	144±1	168±1	3,1±0,1	–	1,97±0,05	2,02±0,05	2,54±0,02	105±5
2	96±1	130±1	4,0±0,1	2,3±0,1	2,13±0,05	2,01±0,05	2,44±0,02	100±5
3	82±1	113±1	4,7±0,1	2,4±0,1	2,18±0,05	2,00±0,05	2,44±0,02	100±5
4	48±1	71±1	7,3±0,1	2,5±0,1	2,42±0,05	2,02±0,05	2,42±0,02	99±5
5	46±1	68±1	7,6±0,1	2,6±0,1	2,51±0,05	2,01±0,05	2,47±0,02	93±5
6	24±1	47±1	11,0±0,1	–	–	2,00±0,05	2,50±0,02	92±5

На рис. 3 приведены рассчитанные из данных МУРР распределения частиц по размерам образцов диоксида циркония. Видно, что первый образец характеризуется узким распределением частиц по размерам, то есть является монодисперсным. В отличие от него, другие образцы являются полидисперсными ($\tau > 2$) и характеризуются более широкими распределениями частиц по размерам. Полученные нами результаты анализа

данных МУРР оказались близки к распределениям для этих же образцов, рассчитанных из фотографий просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [7]. Как следует из данных, приведенных в табл. 2, массовая фрактальная размерность первого образца равна 1,97, что соответствует размерности плоскости $D_M=2$. Для других образцов массовая фрактальная размерность увеличивается от 2,1 до 2,5, что указывает на то, что форма агломератов изменяется от плоской к сферической.

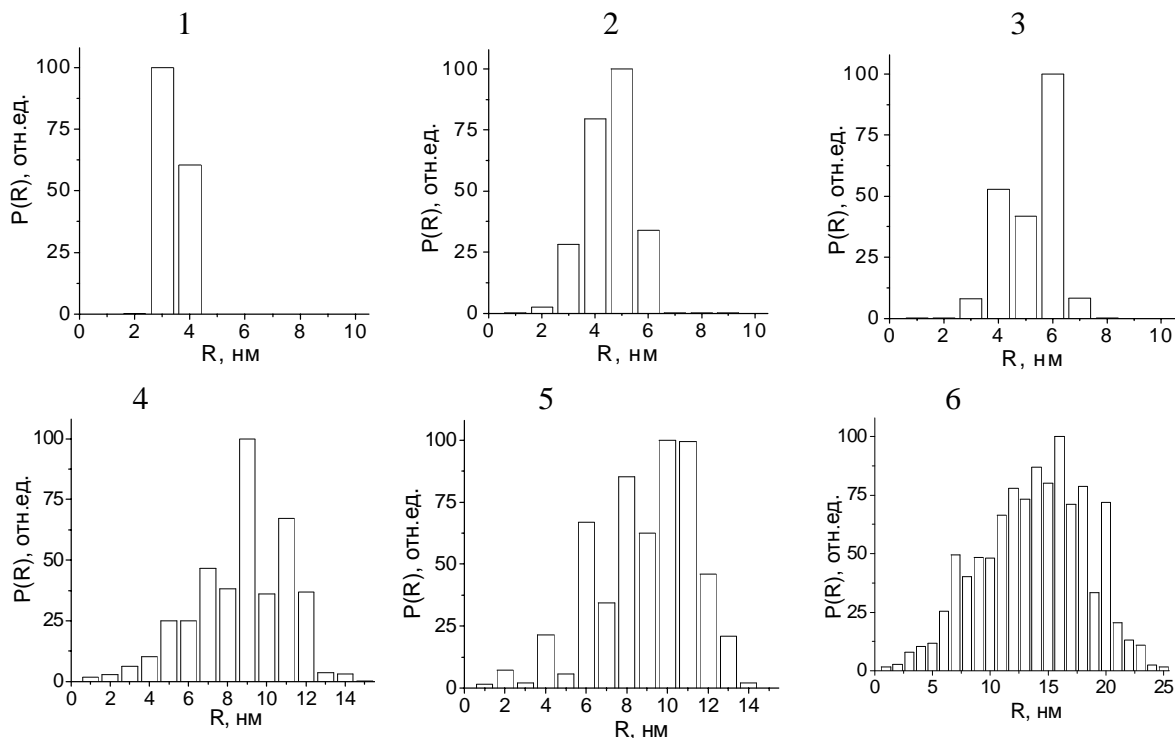


Рис. 3. Распределения частиц по размерам для диоксида циркония.

Из полученных экспериментальных данных следует, что в условиях выполнения закона Порода $n = 4$ [14]. Этот результат означает, что фрактальная размерность поверхности частиц для всех образцов равна 2, следовательно, поверхность частиц диоксида циркония является гладкой.

Поверхностная фрактальная размерность диоксида циркония была также рассчитана, исходя из изотерм адсорбции термодинамическим методом Неймарка по уравнению 9 (табл. 2). Видно, что значения поверхностной фрактальной размерности D_s , вычисленные различными методами, являются постоянными при переходе от одного образца к другому. Значения D_s полученные методом МУРР характеризуют гладкую поверхность наночастиц диоксида циркония. В свою очередь, величина поверхностной фрактальной размерности D_s , рассчитанная по адсорбционным данным, существенно отличается от результатов рентгеновских исследований и характеризует сильно шероховатую поверхность частиц. Такое различие в значениях поверхностной фрактальной размерности, рассчитанные разными методами, объясняется различным размером щупа (длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ и размер молекулы азота $3,64 \text{ \AA}$), которым производится измерение. Поэтому методом МУРР мы определяем фрактальную размерность поверхности первичных частиц, которая является гладкой. В то же время фрактальная размерность, определенная адсорбционным методом, характеризует поверхность совокупности первичных частиц, которая является неоднородной и хаотичной. Постоянство значений поверхностной фрактальной размерности образцов, измеренной разными методами, означает, что микроскопический механизм агрегации первичных частиц диоксида циркония для всех образцов одинаков.

На рис. 4, а и б приведены зависимости скорости реакции окисления монооксида углерода на диоксиде кремния и циркония от температуры.

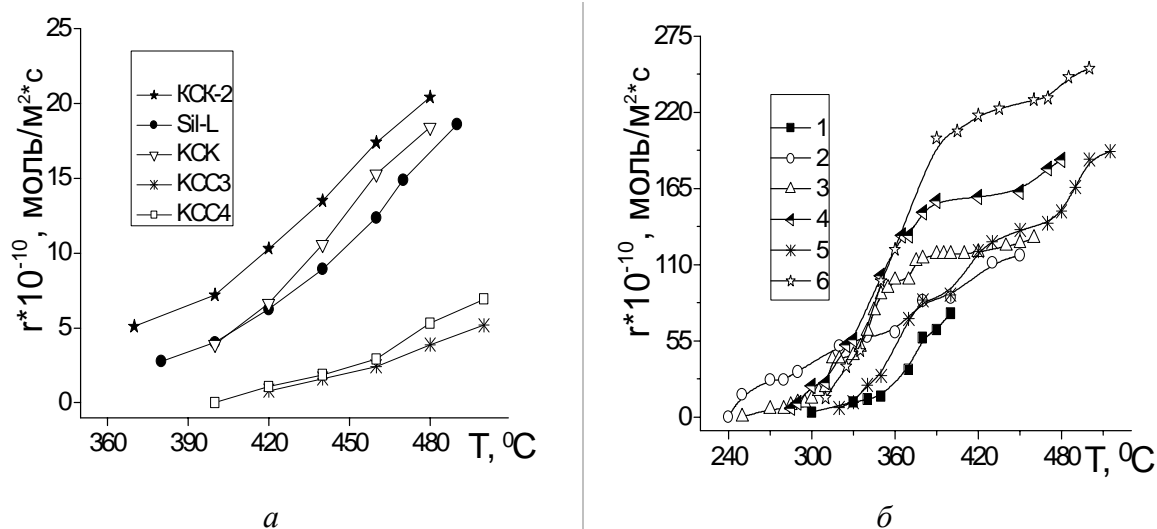
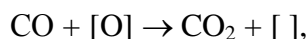
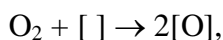


Рис. 4. Температурная зависимости скорости реакции окисления СО на силикагелях (а) и диоксиде циркония (б).

По всей видимости, окисление СО на диоксиде кремния и циркония осуществляется по ударному механизму [15]. В соответствии с этим механизмом, на первой стадии кислород из газовой фазы адсорбируется на кислородной вакансии оксида. На второй стадии происходит взаимодействие молекул СО из газовой фазы со слабо-координированными поверхностными атомами кислорода с образованием CO_2 :



где [] – кислородная вакансия на поверхности оксида.

Лимитирующей стадией является вторая – стадия отрыва кислорода от носителя, а стадия реокисления поверхности образца протекает значительно быстрее. Учитывая, что процесс окисления монооксида углерода проводится при значительном избытке кислорода, уравнение скорости реакции для данного случая будет выглядеть следующим образом:

$$r = k p_{\text{CO}}, \quad (17)$$

Согласно этому уравнению были рассчитаны величины константы скорости реакции окисления СО. По температурным зависимостям константы скорости реакции, согласно уравнению Аррениуса, были рассчитаны значения энергии активации реакции E . Их значения приведены в табл. 1 и табл. 2 для диоксида кремния и циркония, соответственно. Из данных, приведенных табл. 1, следует, что, несмотря на одинаковую химическую природу катализаторов на основе кремнезема, энергии активации различных образцов существенно отличаются друг от друга. Это можно объяснить влиянием неоднородности поверхности на энергетическое состояние переходного комплекса, которое может быть связано с фрактальной размерностью исследованных катализаторов.

Используя данные величин энергии активации и фрактальных размерностей для различных силикагелей, приведенных в табл. 1, была получена линейная зависимость, которая приведена на рис. 5 со следующими значениями параметров, входящих в уравнения (6) и (8): $E_0 = 33 \pm 1$ кДж/моль, $\varepsilon = 8,6 \pm 0,5$ Дж/моль, отношение $R/r = 15,5 \pm 0,5$.

Согласно вышеприведенным рассуждениям, радиус энергетического возмущения поверхности силикагеля, производимого активированным комплексом, превосходит радиус самого комплекса, который фактически имеет размеры молекулы диоксида угле-

рода, почти в 16 раз. Если допустить, что активированный комплекс занимает только один атом поверхности катализатора, тогда в его активации участвует от 200 до 400 атомов контакта. Энергия $\varepsilon = 8,6$ Дж/моль является средней по ансамблю всех возмущенных атомов катализатора, участвующих в образовании активированного комплекса, и составляет менее 0,002 % от энергии связи Si-O силикагеля.

Энергия активации $E_0 = 33$ кДж/моль является таковой для активированного комплекса на единичном активном центре. Участие остальной поверхности площадью $A(R)$ в элементарном акте увеличивает энергию активации процесса тем сильнее, чем более нерегулярна и неоднородна поверхность катализатора, т. е. чем выше его фрактальная размерность D_s .

В отличие от силикагелей, поверхностная фрактальная размерность различных образцов диоксида циркония, которые различаются степенью агрегации, размером частиц и удельной поверхностью, остается постоянной, независимо от метода измерения. В этом случае, согласно нашим предположениям, энергия активации каталитического процесса также должна быть величиной постоянной, что и наблюдается в действительности (табл. 2). Изученные образцы диоксида циркония отличаются между собой массовой фрактальной размерностью, которая характеризует структуру и форму агломератов в целом, и не влияет на энергетику протекания каталитической реакции (рис. 6).

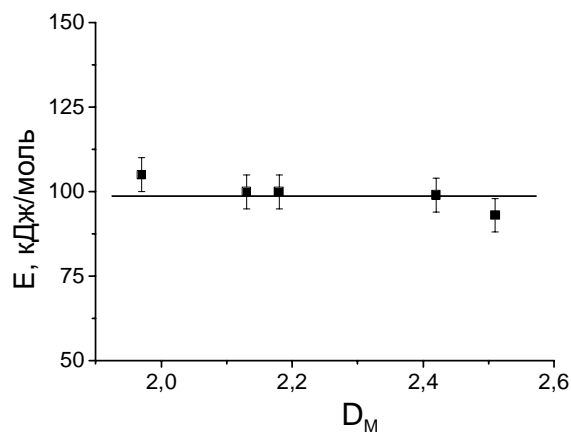
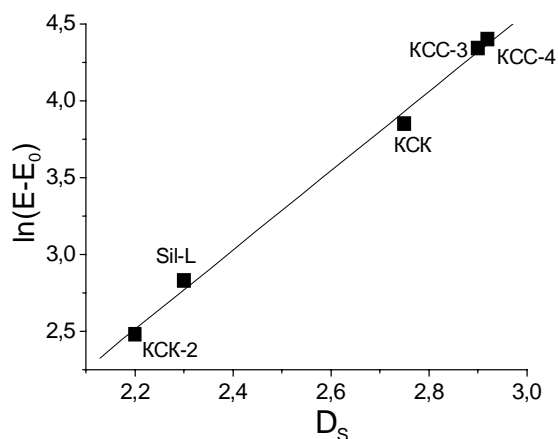


Рис. 5. Зависимость энергии активации от поверхностной фрактальной размерности силикагелей

Рис. 6. Зависимость энергии активации от массовой фрактальной размерности.

Выводы

Используя только подходы фрактальной геометрии, нам удалось установить количественную взаимосвязь между геометрией массивного катализатора и энергией активации лимитирующей стадии реакции, которая протекает на его поверхности. На примере реакции окисления СО на диоксиде кремния и циркония экспериментально показана справедливость предложенного подхода, с увеличением неоднородности поверхности увеличивается энергия активации процесса. С помощью этого подхода можно определить энергию активации образующегося активированного комплекса, энергию возмущения поверхности катализатора, а также радиус такого возмущения. Это обеспечивает получение дополнительной информации о механизме гетерогенно-каталитических процессов, и более того, позволяет разделить химический и структурный вклады катализатора в энергию активации гетерогенно-каталитического процесса.

Использование фрактальной геометрии для описания структуры массивных катализаторов позволяет интерпретировать и количественно описывать часто наблюдающиеся зависимости каталитической активности контактов от геометрии активной поверхности. Применение полученных зависимостей для анализа кинетических

параметров реакций раскрывает новые возможности для технологического дизайна оптимальных катализаторов различных промышленно важных гетерогенно-каталитических процессов.

Литература

1. Avnir D. The fractal approach to heterogeneous chemistry. – New York: John Willey & Sons, 1989. – 345 p.
2. Martin J.E., Hurd A.J. Scattering from fractals // J. Appl. Cryst. – 1987. – V. 20. – P. 61 – 78.
3. Friesen W.I., Mikula R.J. Fractal Dimensions of Coal Particles // J. Colloid Interface Sci. – 1987. – V. 20. – P. 263 – 271.
4. Coster M., Chermant J.L. Fractal objects in image analysis // Int. Metall. Rev. – 1983. – V. 8. – P. 228 – 250.
5. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига, 2004. – 679 с.
6. Rigby S.P. Fractal theory for the compensation effect observed in a surface diffusion process studied using deuterium NMR // Langmuir. – 2002. – V. 18. – P. 1613 – 1618.
7. Космамбетова Г.Р., Стрижак П.Е., Мороз Э.М. и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 2007. – Т. 43, № 2. – С. 96 – 101.
8. Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – V. 60. – P. 309 – 319.
9. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Мир, 1986. – 279 с.
10. Неймарк А.В. Определение поверхностной фрактальной размерности по данным адсорбционного эксперимента // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64, № 10. – С. 2593 – 2605.
11. Neimark A.V., Hanson M., Unger K.K Fractal analysis of the distribution of high-viscosity fluids in porous supports // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 6011 – 6015.
12. Guinier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-Ray. – N.Y.: Wiley, 1955. – 175 p.
13. Rothschild W.G. Fractals in chemistry. – New York: John Willey & Sons, 1998. – 235 p.
14. . Porod G.. General theory. Chapter 2 // Small-angle X-Ray Scattering. / O. Glatter & O Kratky, Eds. – London: Academic, 1982. – 51 p.
15. Голодец Г.И. // Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – К.: Наук. думка, 1977. – 359с.

EFFECT OF FRACTAL DIMENSION OF BULK CATALYSTS ON ACTIVATION ENERGY OF HETEROGENEOUS CATALYTIC CO OXIDATION

A.I. Trypolski, T.M. Gurnyk, P.E. Stryzhak

L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Nauky Prosp. 31, 03028 Kyiv-28

Effect surface of geometry of bulk catalysts on the activation energy of a heterogeneous catalytic process has been studied. A relation was found between the activation energy of reaction and the catalyst fractal dimension. The regularities obtained were illustrated, heterogeneous catalytic CO oxidation on silica and zirconia being taken as an example. An increase in surface fractal dimension of the catalyst was shown to increase the activation energy of the reaction.