

УДК 541.128

О СРАВНЕНИИ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

A. B. Сагалович и A. L. Клячко-Гурвич

Рассмотрены существующие методы сравнения каталитической активности по различным параметрам кинетического уравнения и уравнения Арениуса. Предложен критерий оценки достоверности результатов, получаемых этими методами. Определены условия и границы их применимости.

Библиография — 157 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| 1. Скорость реакции как мера каталитической активности | 1236 |
| 2. Сравнение активности катализаторов по константе скорости реакции | 1240 |
| 3. Сравнение активности катализаторов по глубине превращения | 1242 |
| 4. Сравнение активности катализаторов по времени достижения заданной глубины превращения | 1246 |
| 5. Сравнение активности катализаторов по температуре, при которой степень превращения или скорость реакции имеет заданное значение | 1248 |
| 6. Сравнение активности катализаторов по величине энергии активации | 1251 |

I. Скорость реакции как мера каталитической активности

Термин «каталитическая активность», несмотря на его широкое использование в работах по катализу, является исключительно неопределенным, так как за меру активности не всегда обоснованно принимают разные кинетические параметры. В некоторых статьях даже совсем не указывают, что имеется в виду под этим термином. В соответствии со смыслом явления катализа за меру каталитической активности следует принять изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора¹. Поскольку обычно скорость некatalитического процесса по сравнению с каталитическим пренебрежимо мала, можно считать точной мерой активности скорость реакции в присутствии катализатора¹⁻⁴.

Определим скорость гетерогенной каталитической реакции как изменение числа молекул реагента или продукта реакции за единицу времени на единице поверхности катализатора. Исходя из этого определения, рассмотрим выражения скорости реакции для реакторов с неподвижным слоем катализатора. В проточном реакторе идеального смешения (безградиентный реактор, в частности, проточно-циркуляционный) при стационарном режиме скорость реакции постоянна как во времени, так и по всей поверхности катализатора. Если в потоке реакционной смеси, проходящей через слой катализатора с поверхностью S за время t , количество вещества i изменяется на ΔN_i молей, то скорость реакции

$$v = \pm \frac{\Delta N_i}{St}, \quad (1)$$

где знак зависит от того, образуется или расходуется вещество i . При выражении скорости реакции по разным компонентам реакционной сме-

си следует учитывать стехиометрические коэффициенты. В статическом реакторе идеального смешения скорость реакции одинакова в каждый момент по всей поверхности и изменяется во времени. Поэтому скорость в данный момент времени

$$v = \pm \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} \quad (2)$$

В проточном реакторе идеального вытеснения при стационарном режиме скорость реакции изменяется вдоль слоя катализатора, но для каждого сечения слоя постоянна во времени. Поэтому скорость реакции в бесконечно тонком слое с поверхностью dS , перпендикулярном оси реактора, выражается как

$$v = \pm \frac{1}{t} \frac{dN_i}{dS} \quad (3)$$

Для проточного реактора количество вещества обычно выражают числом молей, проходящих через сечение реактора за единицу времени: $N' = N/t$. Тогда формула (3) имеет вид^{5, 6}:

$$v = \pm \frac{dN'_i}{dS}$$

Выражения скорости реакции (1—3) могут быть записаны через другие переменные. Например, для проточного реактора идеального вытеснения

$$v = \pm \frac{dN_i}{t dS} = \frac{N_0}{t} \frac{d\alpha}{dS} = \frac{N_0}{tsp} \frac{d\alpha}{dw} = \frac{N_0}{tsp\sigma} \frac{d\alpha}{dl} \quad (4)$$

где α — степень превращения, N_0 — число молей исходного вещества, подаваемое в реактор за время t ; $\pm dN_i = N_0 d\alpha$; s и ρ — соответственно удельная поверхность и насыпной удельный вес катализатора; σ — площадь поперечного сечения, dl — длина и dw — объем слоя катализатора с поверхностью dS . Если для реакции без изменения числа молей воспользоваться в качестве переменной времени контакта $\tau = w/u$, где w — объем слоя катализатора, а u — объем газа, проходящего через сечение слоя за единицу времени, то выражение (4) примет вид:

$$v = \frac{N_0}{tsp} \frac{d\alpha}{dw} = \frac{N_0}{tspu} \frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{P_0}{RTsp} \frac{d\alpha}{d\tau} \quad (5)$$

Здесь $\frac{N_0}{t} = \frac{P_0 u}{RT}$, P_0 — постоянное давление исходного вещества на входе в реактор. Аналогичное выражение скорости реакции через время контакта можно написать для проточного реактора идеального смешения:

$$v = \pm \frac{\Delta N_i}{tS} = \frac{N_0 \alpha}{tspw} = \frac{P_0}{RTsp} \frac{\alpha}{\tau}. \quad (6)$$

В случае реакции с изменением числа молей скорость потока u становится функцией степени превращения, а время контакта τ в проточном реакторе определяется весьма сложными формулами, зависящими от вида кинетического уравнения⁷. При этом в качестве переменной в выражении скорости реакции можно пользоваться⁸ величиной $\tau' = w/u_0$, где u_0 — объем газа, поступающего в реактор за единицу времени.

Принятое нами определение скорости реакции не является единственным возможным. Наряду с единицей поверхности катализатора^{5, 6, 9, 10}

скорость реакции относят к единице его веса¹¹, объема^{12, 13} или длины слоя¹⁴. Можно также относить скорость реакции к площади поверхности активной фазы или к числу активных центров, если эти величины известны*. Приведенные определения содержат в числителе изменение числа молей вещества и легко переходят одно в другое при умножении на соответствующие постоянные. Определение скорости реакции через концентрацию вещества^{15–17} вместо его количества не является универсальным и применимо лишь к реакциям при постоянном объеме, когда концентрация изменяется только за счет реакции, но не за счет изменения объема системы^{10, 18, 19}.

По определению скорость реакции v — это скорость на единичной поверхности катализатора. Однако в литературе скоростью реакции обычно называют вычисляемую из опытных данных величину v' (наблюдаемая скорость), которая относится к катализатору с поверхностью S , а скорость реакции $v = v'/S$ называют удельной скоростью. Отметим, что возможная неоднородность поверхности не является препятствием для отнесения наблюдаемой скорости v' к единице поверхности, так как величина v характеризует среднюю активность 1 м² поверхности данного катализатора. Несмотря на то, что в подавляющем большинстве случаев наблюдаемая скорость реакций на твердых катализаторах пропорциональна их количеству²⁰, полезно проверять это экспериментально. Такая проверка^{21–24} подтверждает правильность определения активности катализаторов, так как в ошибочно выбранных условиях опыта указанная пропорциональность может и не иметь места. Например, ее не будет при очень больших временах контакта в проточном реакторе, когда получается линейная зависимость выхода продукта за единицу времени от скорости подачи исходного вещества, что наблюдалось в работах^{25–26}. В данном случае выход продукта является равновесным²⁷ и достигается на части слоя катализатора, а другая его часть не работает.

В этом обзоре мы не останавливаемся на экспериментальных методах определения скорости реакции. Вопрос о том, как выбрать условия опыта, чтобы наблюдаемая скорость реакции характеризовала активность катализатора, наиболее полно рассмотрен Боресковым^{1, 20, 28}, а также Дауденом и Бриджером²⁹, Жерменом³, де Мургом³⁰. Скорость реакции должна быть измерена в изотермических условиях, при стационарном состоянии поверхности катализатора и в отсутствие влияния процессов переноса тепла и массы, т. е. в кинетической области**. Для обратимой реакции мерой активности должна служить не наблюдаемая скорость, равная разности скоростей в прямом и обратном направлении, а скорость реакции в одном направлении.

Скорость реакции на данном катализаторе зависит от температуры и концентраций (или давлений) реагентов и продуктов реакции, а также посторонних веществ. В силу существования этой зависимости сравнивать скорости реакции на разных катализаторах можно только при одинаковых температуре и давлении и одном и том же составе реакционной смеси. Несмотря на это, иногда можно встретить в статье сравнение скоростей реакции без упоминания о том, к какому составу смеси оно

* Отнесение скорости реакции к единице поверхности носит формальный характер, если не вся поверхность является работающей, что иногда имеет место для катализаторов с развитой поверхностью, или если неизвестна величина поверхности активной фазы катализатора. В некоторых случаях само понятие поверхности катализатора лишено смысла (деолиты). Мы приняли определение скорости реакции, наиболее распространенное в русской литературе.

** Для промышленных процессов, протекающих в диффузионной области, количественное сравнение активности катализаторов невозможно; можно только сравнивать выход продуктов в определенных условиях.

относится³¹. Соотношение активностей ряда катализаторов, найденное при одном составе реакционной смеси, может измениться при другом ее составе за счет разной формы кинетических уравнений, выполняющихся на этих катализаторах.

В безградиентном реакторе скорость реакции вычисляется из данных одного опыта по формуле (6). Труднее выполнить условие постоянства состава реакционной смеси. Неправильно сравнивать скорости реакции при одинаковых составе и скорости подачи смеси исходных веществ, как это иногда делают³²⁻³⁴. Ведь при таких стандартных условиях из-за разной активности катализаторов получатся разные составы смеси в цикле. Одинаковый состав реакционной смеси можно получить за счет изменения степени превращения, варьируя скорость подачи, состав смеси подаваемых в реактор веществ или количество катализатора, как это сделано в работах Дзиско с сотрудниками³⁵⁻³⁷. Можно также найти для каждого катализатора кинетическое уравнение и по нему вычислить скорость реакции при одинаковом составе реакционной смеси³⁸.

В интегральных реакторах нельзя измерить скорость реакции, но ее можно найти графическим дифференцированием кинетической кривой. Ее можно также вычислить, подставив в найденное кинетическое уравнение в дифференциальной форме заданные концентрации компонентов реакционной смеси и значение константы скорости, полученное проверкой интегрального уравнения³⁹. При проведении реакции в «адсорбционном слое»^{22, 31, 40, 41} условие постоянства состава реакционной смеси следует заменить условием одинаковых поверхностных концентраций.

Частным случаем сравнения катализаторов по скорости реакции при постоянном составе реакционной смеси является сравнение по «начальной скорости», т. е. по скорости в начальный момент времени, когда концентрация продуктов реакции равна нулю. Конечно, концентрация исходных веществ при таком сравнении должна быть одинаковой. Начальный участок кинетической кривой «степень превращения — время» (время контакта) всегда недоступен для прямого измерения, поэтому начальная скорость может быть найдена только экстраполяцией. Минимальная степень превращения, определяемая экспериментально, зависит от точности аналитического метода и других условий. Экстраполяцию проводят в предположении, что вблизи от нулевой точки выполняется тот же кинетический закон, что и в области превращений, доступной для эксперимента.

Методом начальных скоростей обычно пользуются, когда экспериментальная кривая имеет линейный участок, продолжение которого проходит через начало координат^{24, 30, 42-45}. Линейный участок, т. е. постоянная скорость реакции, характерен для начальной части кинетических кривых, описываемых уравнениями типа Лэнгмюра — Хиншельвуда или степенными без торможения продуктами, которые в области малых превращений аппроксимируются уравнением нулевого порядка⁴⁶. Очевидно, что чем шире область, в которой наблюдается постоянство скорости реакции (до 50%⁴⁴, 60%⁴⁵ превращения), тем меньшая точность достаточна для его доказательства. Если точность анализа не позволяет дойти до области возможной линейной зависимости, то построение касательной к кривой, как это сделано, например, в работе⁴⁷, связано с большими ошибками. В случаях, когда кинетика реакции при средних превращениях позволяет предполагать существование линейного участка, для экстраполяции по кривой можно рекомендовать интерполяционные формулы, в частности формулу Ньютона^{48, 49}.

Применение метода начальных скоростей к реакциям, тормозимым продуктами, вызывает возражения (Киперман⁵⁰, Будар⁵¹), так как кине-

тическое уравнение вида $v = kC_i^n/C_j^m$, где C_i и C_j — соответственно концентрации реагента и продукта, в области малых превращений не переходит в уравнение нулевого порядка⁴⁶. Тангенс угла наклона касательной к кривой, описываемой таким уравнением, в момент времени $t=0$ равен бесконечности, и экстраполяция по кривой бессмысленна.

Существует противоположное мнение^{52, 53}, что начальную скорость можно определять независимо от вида кинетического уравнения, так как степенное уравнение с торможением не может описывать область малых превращений, в которой практически отсутствуют продукты реакции. Действительно, скорость реакции в начальный момент не может быть бесконечной. Однако для ее экспериментального определения, как уже было сказано, всегда нужно получить линейный участок. Без этого предполагать отсутствие торможения продуктом нельзя, поскольку иногда оно оказывает заметное влияние уже при превращениях, не превышающих 1%⁵¹.

Для определения начальной скорости часто используют проточный реактор с небольшим количеством катализатора, позволяющий работать при малых степенях превращения, который называют дифференциальным^{54–56}. Как и в проточно-циркуляционном реакторе, скорость реакции вычисляют по формуле (6), т. е. пренебрегают незначительным изменением скорости в тонком слое катализатора. Как сказано выше, постоянство скорости реакции в области малых превращений зависит не только от типа реактора и условий опыта, но и от вида кинетического уравнения. Тем не менее, иногда этот вопрос не обсуждается, а сообщается только максимальная степень превращения⁵⁷. При определении с помощью дифференциального реактора скорости реакции в области средних и больших концентраций продуктов^{23, 56, 58, 59} вид кинетического уравнения не играет роли. В этой области определение скорости не связано с экстраполяцией.

2. Сравнение активности катализаторов по константе скорости реакции

Запишем в общем виде зависимость скорости реакции от температуры и концентраций компонентов реакционной смеси:

$$v = f(T, C_i, C_j).$$

Как правило, для гетерогенных катализитических реакций за знак функции f можно вынести множитель $k(T)$, который зависит только от температуры, но не от давления или состава реакционной смеси:

$$v = k(T)\varphi(T, C_i, C_j).$$

В частности, такую возможность иллюстрирует обзор⁶⁰ кинетических уравнений катализитических реакций в газовой фазе, изучавшихся в проточном реакторе. По аналогии с кинетикой простых, одностадийных реакций множитель $k(T)$ можно условно⁶¹ назвать константой скорости реакции.

Для простых реакций константа скорости является коэффициентом пропорциональности между скоростью реакции и степенной функцией только от концентраций реагентов. Для процессов гетерогенного катализа функция φ обычно имеет более сложный вид. Характерны дробные и отрицательные показатели степени, зависимость от концентраций продуктов и от температуры. Константа скорости в уравнениях с несколькими константами (например, в уравнениях типа Лэнгмюра — Хиншель-

вуда) — не равна по величине скорости реакции при единичных концентрациях компонентов реакционной смеси. Только в одночленных степенных уравнениях константа скорости многостадийного процесса может формально рассматриваться так же, как константа скорости простых реакций.

Если на ряде катализаторов какой-то процесс протекает по одному и тому же кинетическому закону, то отношение скоростей реакции будет неизменным при разных составах реакционной смеси и равным отношению констант скорости. Тогда удобно характеризовать активность катализаторов с помощью константы скорости. Однако идентичность кинетического уравнения обычно наблюдается лишь для близких по своей природе катализаторов, поэтому способ сравнения активностей по константам скорости не является универсальным.

Идентичность уравнения означает равенство порядков реакции по каждому веществу, а для уравнений с несколькими константами, кроме того, — равенство всех констант, которые нельзя вынести за знак функции φ . Это, например, адсорбционные коэффициенты в уравнении Баландина¹⁴, которые могут резко различаться как для одного катализатора при разных температурах, так и для катализаторов разной химической природы^{62, 63}. Очевидно, что за счет этого различия результат сравнения катализаторов по константам скорости уравнения Баландина например, в работе⁶², может быть даже противоположным результату их сравнения по скоростям реакции при определенном составе реакционной смеси. Точно так же постоянную a в уравнении Фроста можно использовать как меру активности только при равенстве второй постоянной уравнения β , что наблюдалось^{64, 65} для катализаторов одного химического состава, но различных по условиям предварительной обработки.

Иногда постоянная, выносимая за знак функции φ , может представлять собой более или менее сложное выражение. Так, например, для реакций первого порядка, изучаемых в импульсном микрореакторе, из этой постоянной удается выделить константу адсорбционного равновесия K и константу k , которую называют константой скорости⁶⁶. Мерой активности в этом случае служит произведение kK ⁶⁷. Энергию активации находят также по температурной зависимости логарифмов произведения kK ⁶⁷.

Обычно считают, что при разной форме кинетических уравнений нельзя сравнивать активность катализаторов с помощью констант скорости из-за того, что они имеют разную размерность⁶¹. Однако одинаковая размерность необходима, но и не достаточна. Так, в уравнениях $v=k$ и $v=kC_A/C_B$ константы скорости имеют одинаковую размерность, но их отношение не равно отношению скоростей реакции, зависящему от состава реакционной смеси.

В случае разных уравнений степенного вида иногда сравнивают⁶⁸ катализическую активность по константам скорости, так как они равны скоростям реакции при единичных концентрациях (или давлениях). Конечно, такое сравнение относится только к одному этому составу реакционной смеси и по существу ничем не отличается от сравнения скоростей реакции. Подобные примеры можно найти также в работах по кинетике гомогенных реакций^{69–71}. Кроме единичных концентраций, иногда используют и другие составы реакционной смеси^{70, 71}. Пусть, например, на двух катализаторах процесс протекает по уравнениям:

$$v_1 = k_1 C_A, \quad v_2 = k_2 C_A C_B$$

Тогда

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1 C_A}{k_2 C_A C_B} = \frac{k_1}{k_2 C_B},$$

и активность катализаторов при заданной концентрации вещества В можно характеризовать константами скорости, умножив k_2 или разделив k_1 на C_B .

Разобранный выше путь сравнения активностей, наметившийся в результате работ ряда исследователей, широко используется. Катализаторы сравнивают по скорости реакции^{24, 35-38, 42-45, 56, 58, 59}, а при идентичном кинетическом уравнении — по константе скорости^{65, 72-76}. Рассмотрим, например, работу Щеглова, Борескова и Слинько⁷⁷, в которой определялась активность металлов IV периода относительно реакции синтеза аммиака в проточно-циркуляционном реакторе. Ввиду тождественности кинетических уравнений для железных катализаторов сравнение их активности проводили по константам скорости. Так как для других металлов уравнения различались, за меру их активности принимали скорость реакции при близких составах газовой смеси. Там, где в силу большого различия в активностях нельзя было получить сравнимых данных (катализаторы работали в разных температурных интервалах), скорость реакции экстраполировали к недоступным для измерений температурам по уравнению Аррениуса.

Однако часто за меру активности, вместо скорости реакции или константы скорости, принимают другие параметры кинетического уравнения и уравнения Аррениуса. Рассмотрим наиболее распространенные из таких способов характеристики активности. Как будет показано ниже, многие из них неоднозначны и могут приводить к серьезным недоразумениям. Как и при обсуждении константы скорости, критерием достоверности получаемых с их помощью результатов будем считать совпадение с результатом сравнения катализаторов по скорости реакции при одинаковом составе реакционной смеси.

3. Сравнение активности катализаторов по глубине превращения

В работах по исследованию катализаторов за меру активности часто принимают степень превращения α , количество прореагированного вещества или выход продукта, которые относят к единице количества катализатора. Сравнение проводят при постоянных температуре, составе исходной смеси и времени в статическом реакторе или времени контакта в проточном*. В этих условиях и в отсутствие побочных реакций степень превращения пропорциональна выходу продукта. Широкое использование степени превращения как меры каталитической активности объясняется легкостью определения этой величины на опыте. Однако можно указать причины, приводящие к получению ошибочных выводов и часто сводящие к нулю результаты проделанной работы.

Весьма распространенной ошибкой является отнесение степени превращения к единице количества катализатора⁷⁸⁻⁸². Только для реакций нулевого порядка α пропорциональна количеству катализатора. Пропорциональность имеется также в области малых превращений для тех реакций, кинетика которых аппроксимируется в этой области нулевым порядком. Во всех остальных случаях изменение количества катализа-

* Для реакций с изменением числа молей время контакта $\tau = \omega/n$ обычно не вычисляют и поэтому сравнивают степени превращения при одинаковой величине ω/n , т. е. при разных значениях τ .

тора, например величины его поверхности, не приводит к пропорциональному изменению степени превращения. Чтобы убедиться в этом, обратимся к графику зависимости α от времени (времени контакта) для реакторов разного типа. Обычно такая зависимость описывается кинетической кривой с насыщением⁸³. Предел, к которому стремится α , не

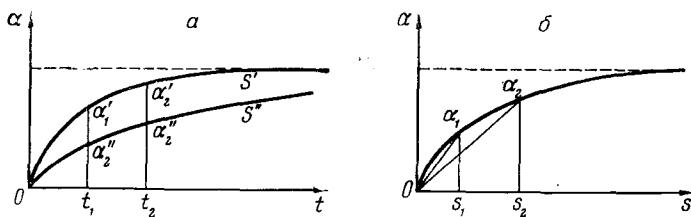


Рис. 1. Зависимость степени превращения от количества катализатора: *а* — статический реактор, *б* — проточный реактор, $u_0 = \text{const}$

зависит от катализатора и равен равновесному выходу для обратимых реакций и полному превращению для необратимых*.

В статическом реакторе каждой навеске катализатора соответствует своя кривая зависимости α от времени (рис. 1, *а*). Для двух таких кривых отношение S_1/S_2 постоянно, а отношение $(\alpha_1/\alpha_2)_t$ изменяется во времени, поскольку эти кривые с разной скоростью приходят к одному пределу. При этом изменяется как величина α/S вдоль каждой кривой,

так и их соотношение для двух навесок, т. е. $\left(\frac{\alpha_1}{S_1}\right)_t \neq \left(\frac{\alpha_2}{S_2}\right)_t$

при произвольно выбранном времени. Естественно, что величина α/S , зависящая от количества катализатора, не может служить мерой его активности.

В проточном реакторе нельзя определить зависимость α от S или u_0 при постоянном времени контакта, так как изменение любой из этих величин приводит к изменению τ . Если же изменять одновременно S и u_0 так, чтобы τ оставалось постоянным, то и α не будет изменяться. Поэтому можно изучать только зависимость α от S или u_0 , сохраняя постоянной соответственно u_0 или S , но не τ . Зависимость α от $1/u_0$ для двух навесок одного катализатора выглядит так же, как график $\alpha - t$ для статического реактора (рис. 1, *а*). Если при постоянной скорости подачи изменять количество катализатора, то получится кривая, изображенная на рис. 1, *б*. Легко видеть, что в обоих случаях α увеличивается медленнее, чем S , несмотря на то, что при этом возрастает и время контакта. Два разных катализатора обычно сравнивают при постоянных u_0 и объеме слоя. Полученная в таком опыте степень превращения является качественной характеристикой активности взятых объемов катализаторов, но не может быть пересчитана ни на другой объем, ни на другую величину поверхности.

В безградиентном реакторе степень превращения пропорциональна наблюдаемой скорости реакции и может быть отнесена к единице количества катализатора. Однако было бы ошибкой полагать, что степень превращения, полученная при постоянных скорости подачи и составе смеси на входе в реактор, может служить надежной характеристикой

* Наблюдаемый иногда предельный выход, не равный равновесному, может быть связан с торможением ее продуктами.

активности. Увеличение количества катализатора при этих условиях приводит к росту наблюдаемой скорости реакции и степени превращения, т. е. к изменению состава реакционной смеси. Это, в свою очередь, вызывает уменьшение скорости реакции и нарушает пропорциональность наблюдаемой скорости и степени превращения количеству катализатора. Поэтому сравнение катализаторов по величинам α/S равносильно сравнению скоростей реакции при разных составах реакционной смеси.

Можно указать примеры того, как отнесение α к единице количества катализатора приводит к необоснованным выводам. В работе⁸⁴, выполненной в проточном реакторе, изучена активность в трех реакциях никеля, полученного разными способами. Вывод о его различной удельной активности делается на основании сравнения количеств прореагировавшего исходного вещества, отнесенных к единице поверхности катализаторов. Удельная поверхность катализаторов изменяется от 0,5 до 39,3 m^2/g , т. е. в 80 раз. Так как для изученных в работе реакций не наблюдался нулевой порядок, изменение количества реагента при одинаковых навесках катализаторов должно быть меньше, чем изменение поверхности, если предположить постоянство удельной активности. И действительно, количество прореагировавшего исходного вещества различается максимально в 12 раз. После отнесения к единице поверхности катализаторы с большей поверхностью оказываются «менее активными». Этот результат ничего не говорит о постоянстве или непостоянстве удельной активности никеля, полученного разными способами.

Аналогичные возражения вызывает сравнение активности двух катализаторов с одинаковым содержанием Ni, нанесенного на η - и γ - Al_2O_3 , в реакции дегидрирования циклогексана⁸⁵. Активность характеризуют степенью превращения циклогексана на 1 г катализатора при постоянной объемной скорости в проточном реакторе. Таблица показывает, что

ТАБЛИЦА

Удельная поверхность и активность катализаторов $Ni - Al_2O_3$ по данным работы⁸⁵

| Катализатор | Ni, % | $S_{уд}^{Ni}, m^2/g$ кат. | Активность, % превращения | |
|-----------------------|-------|---------------------------|---------------------------|---------------|
| | | | на 1 г кат. | на 1 m^2 Ni |
| $Ni - \eta-Al_2O_3$ | 6,48 | 0,58 | 16,0 | 27,6 |
| $Ni - \gamma-Al_2O_3$ | 6,00 | 1,24 | 25,0 | 20,2 |

катализатор $Ni - \gamma-Al_2O_3$ имел вдвое большую поверхность активной фазы, а степень превращения циклогексана на нем была больше в 1,5 раза. После отнесения α к единице поверхности никеля этот катализатор оказался «менее активным». Для объяснения различного влияния носителей авторы провели исследование их структуры и высказали ряд гипотез. Однако выбранный ими метод сравнения не позволяет судить о том, существует ли действительно разница в удельных активностях изученных катализаторов.

К сожалению, подобные недоразумения встречаются еще в работах по гетерогенному катализу довольно часто⁸⁶⁻⁸⁹.

Отсутствие пропорциональности между степенью превращения и количеством катализатора является серьезным препятствием для использования α как меры каталитической активности. Конечно, можно назвать некоторые частные задачи, касающиеся одного катализатора, для решения которых достаточно знать степень превращения без отнесения ее к величине поверхности катализатора. Это, например, проверка воспроизводимости активности и отсутствия диффузационного торможения²⁹,

выбор условий регенерации⁹⁰, изучение действия ядов⁹¹ или посторонних веществ^{92, 93} и т. п. Можно согласиться с качественным сопоставлением изменения в опыте выхода продукта и какого-либо физического свойства катализатора^{94, 95}, если величина активной поверхности в этом опыте не изменяется. Однако все эти случаи не имеют прямого отношения к вопросу о сравнении активности разных катализаторов.

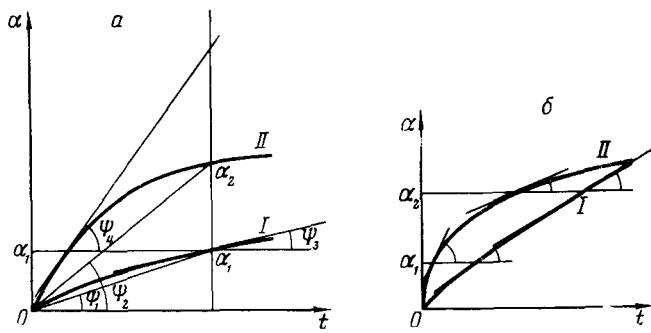


Рис. 2. Сравнение активности двух катализаторов по степени превращения и скорости реакции

$$a - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} < \left(\frac{v_2}{v_1} \right)_{\alpha_1}; \quad b - v_2 > v_1 \text{ при } \alpha = \alpha_1, \\ v_2 < v_1 \text{ при } \alpha = \alpha_2.$$

Отсутствие пропорциональности между степенью превращения и количеством катализатора приводит к тому, что α , определенная в опыте, характеризует активность только того количества катализатора, которое было взято в этом опыте. В статическом реакторе можно сравнить степени превращения, полученные за одно и то же время на разных катализаторах, если взять такие их навески, для которых одинакова мера количества, определяющая активность. В проточном реакторе тоже иногда выбирают такие навески, для которых одинакова величина поверхности^{96, 97}, число элементарных ячеек цеолитов⁹⁸ и т. п.; сравнение проводят при постоянной скорости подачи. Однако за счет разницы в объемах катализаторов в этом случае получается сравнение при разных временах контакта.

Укажем теперь другую причину ненадежности характеристики катализитической активности с помощью α , полученной в интегральном реакторе. Предположим, что количество катализатора учитывать не нужно, так как степени превращения за одинаковое время определены на таких навесках, для которых равна мера количества, определяющая активность, например площадь поверхности активной фазы. При этом условии также можно получить ошибочные результаты, так как отношение степеней превращения не равно отношению скоростей реакции при одинаковом составе реакционной смеси.

Пусть на рис. 2, а криевые I и II относятся к двум катализаторам, взятым в одинаковом количестве и ведущим один процесс с разной скоростью. Отношение α_1/α_2 , т. е. отношение тангенсов углов ψ_1 и ψ_2 , сильно отличается по величине от отношения тангенсов углов ψ_3 и ψ_4 наклона касательных к кривым при составе реакционной смеси, соответствующем α_1 :

$$\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)_t = \frac{\operatorname{tg} \psi_2}{\operatorname{tg} \psi_1} < \frac{\operatorname{tg} \psi_4}{\operatorname{tg} \psi_3} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)_{\alpha_1},$$

так как $\psi_4 > \psi_2$ и $\psi_3 < \psi_1$. Таким образом, степень превращения не может служить количественной характеристикой активности. Если же кинетические уравнения для двух катализаторов различны, то сравнение по α может дать и качественно неверный результат. На рис. 2, б α для верхней кривой больше, а скорость реакции сначала больше, а потом становится меньше, чем для нижней кривой. Если кинетические кривые $\alpha - t$ для двух катализаторов пересекаются, то до точки пересечения повторяется такая же картина, как на рис. 2, б. В точке пересечения степень превращения одна и та же, а скорости реакции различны. При сравнении катализаторов по α вид кинетического уравнения обычно неизвестен. Поэтому всегда имеется опасность получения неверного результата, так как уравнение может быть различно не только для близких по составу катализаторов, но даже и на одном катализаторе при изменении состава реакционной смеси, как это наблюдалось, например, в работах^{99, 100}.

Таким образом, к методу сравнения активности катализаторов по степеням превращения или выходам продукта нужно относиться с большой осторожностью. Ошибки, связанные с применением этого метода, встречаются в работах по гетерогенному катализу до сих пор, хотя на опасность таких ошибок указывалось неоднократно^{75, 101, 102}. В отличие от гетерогенного катализа, в области ферментативного катализа, как сообщают Диксон и Уэбб¹⁰³, в последние годы совсем отказались от сравнения изменения концентрации за определенное время и пользуются главным образом методом начальных скоростей.

4. Сравнение активности катализаторов по времени достижения заданной глубины превращения

Весьма заманчива возможность количественного сравнения катализической активности в интегральных реакторах без определения вида кинетического уравнения, которую дает использование времени достижения заданной глубины превращения в качестве меры активности¹⁰². Можно показать¹⁰⁴, что для двух кривых $\alpha - t$, описываемых одним уравнением, соотношение констант скорости равно обратному отношению времен, за которые достигается определенная степень превращения исходного вещества при одинаковой его начальной концентрации:

$$\frac{k'}{k''} = \frac{t_a''}{t_a'}. \quad (7)$$

Поэтому величину $1/t_a$ относят к единице количества катализатора^{22, 105} и используют для количественной характеристики активности. Из выражения (7) очевидно, что отношение величин t_a для двух катализаторов не зависит от произвольно выбираемой для сравнения степени превращения в интервале составов реакционной смеси, где выполняется одно кинетическое уравнение (рис. 3, а).

Для проточного реактора вместо времени берут время контакта* w/u_0 ^{106, 107}, или пропорциональные ему величины $1/u_0$, G/u_0 ¹⁰², S/u_0 или G^*/u_0 ¹⁰⁸, где G и G^* — вес катализатора и его активной фазы, соответственно, и т. п. В зависимости от этого получают разные значения активности. При одинаковой степени превращения величины $1/u_0$ пропорциональны константам скорости, соответствующим всему взятому для работы количеству катализатора, величины S/u_0 — константам скорости, отнесенным к единице его поверхности, и т. п.

* w/u_0 правильнее называть обратной величиной объемной скорости.

Сравнение катализаторов по времени достижения одинаковой степени превращения ограничено тем же условием, что и по константам скорости — оно допустимо лишь при идентичности кинетического уравнения. Напомним, что в случае уравнения с несколькими константами идентичность означает равенство всех констант, кроме константы скорости. Но если уравнение известно, то известна и константа скорости, и нет необходимости в замене ее на t_a . Можно проверить идентичность уравнений графическим способом, без определения их вида. Для этого достаточно

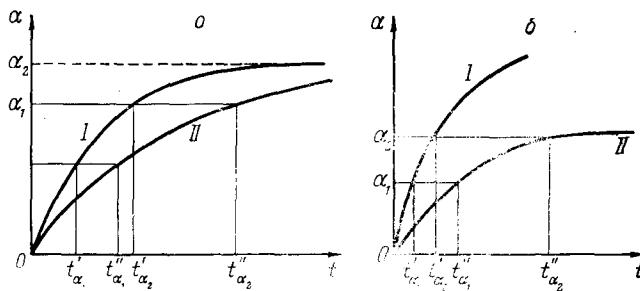


Рис. 3. Время достижения заданной глубины превращения

$$\alpha - \frac{t'_{\alpha_1}}{t''_{\alpha_1}} = \frac{t'_{\alpha_2}}{t''_{\alpha_2}} = \text{const}; \quad \beta - \frac{t'_{\alpha_1}}{t''_{\alpha_1}} \neq \frac{t'_{\alpha_2}}{t''_{\alpha_2}}$$

совместить кинетические кривые (рис. 3, а) за счет изменения масштаба по оси абсцисс. Постоянство отношений величин t_a при разных α тоже может служить подтверждением идентичности уравнения. Без такой проверки всегда существует опасность, что уравнения различны, и рассматриваемый метод сравнения активностей неприменим.

Может сложиться впечатление, что независимо от вида кинетического уравнения большей активности всегда соответствует меньшее время достижения заданного процента превращения. В ошибочности такого мнения можно убедиться с помощью уже рассмотренного рис. 2, б: t_a для верхней кривой меньше, в то время как скорость реакции (наклон касательной) сначала больше, а затем меньше, чем для нижней кривой. Если кривые $\alpha - t$ пересекаются, то в точке их пересечения скорости реакции различны, а t_a одно и то же. Таким образом, в случае разных кинетических уравнений сравнение катализаторов по величинам $1/t_a$ может быть неверным.

В случае обратимой реакции, изучаемой при одной температуре на разных катализаторах, одинаковая степень превращения означает и одинаковую степень удаления от равновесия, поэтому влияние обратной реакции на наблюдавшую скорость процесса тоже будет одинаковым. На этот случай можно распространить вывод выражения (7), данный для необратимой реакции¹⁰⁴. Для этого удобно воспользоваться критерием влияния обратной реакции γ , предложенным Киперманом и Гаджи-Касумовым¹⁰⁹. Наблюданная скорость обратимой реакции

$$v = \vec{k} \vec{\phi}(C_i) \gamma,$$

где \vec{k} и $\vec{\phi}(C_i)$ — соответственно константа, скорости и функция от концентраций компонентов реакционной смеси для прямой реакции, а γ за-

висит от степени удаления от равновесия y . Последняя определяется как доля выхода продукта реакции от равновесного. При одинаковой степени превращения и неизменном равновесном выходе будут одинаковы и величины y и γ , т. е. выражение (7) будет справедливо для обратимой реакции, протекающей на двух катализаторах по идентичному кинетическому закону.

Если кривые $\alpha - t$ получены на одном катализаторе при разных температурах, то температурную зависимость величины $1/t_a$ используют для определения кажущейся энергии активации^{41, 110, 111}. Это имеет смысл либо при условии, что равновесный выход в изучаемом интервале температур практически постоянен, либо при большом удалении от равновесия. В тех же случаях, когда с изменением температуры равновесный выход изменяется, одинаковой степени превращения соответствуют разные степени удаления от равновесия, а следовательно, и разные значения γ . Тогда отношение t'/t''_a при двух температурах зависит от величины α (рис. 3, б) и не может быть использовано для расчета энергии активации. Постоянство энергии активации при разных α ¹¹¹ может одновременно указывать на отсутствие влияния обратной реакции и на идентичность кинетического уравнения в интервале температур.

5. Сравнение активности катализаторов по температуре, при которой степень превращения или скорость реакции имеет заданное значение

Рассмотрим последовательно варианты метода сравнения катализаторов по обратным значениям температур, при которых достигается определенная глубина превращения или скорость реакции. Температура начала реакции¹¹⁰ является наиболее неопределенной характеристикой активности. Экспериментально обнаруживаемое начало реакции зависит от чувствительности аналитического метода и как величина, лежащая на границе чувствительности, определяется неточно. Возможные ошибки усугубляются тем, что в области малых превращений небольшому изменению α обычно соответствует значительное из-

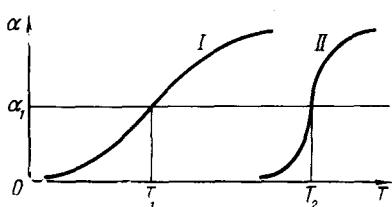


Рис. 4. Зависимость степени превращения от температуры

менение температуры. Аналогичные возражения вызывает и сравнение температур полного превращения¹¹².

Поэтому лучше сравнить температуры T_a , при которых достигается одинаковая степень превращения за определенное время (время контакта)¹¹³⁻¹²⁰ и при постоянных начальных концентрациях. Однако этот метод обладает рядом недостатков, связанных с неопределенностью степени превращения как меры активности. T_a зависит от количества катализатора, а учесть эту зависимость невозможно. Кроме того, для интегральных реакторов T_a — это не всегда те температуры, при которых одинакова активность катализаторов, так как за счет разной формы кинетических уравнений одному значению α при постоянном τ могут соответствовать разные скорости реакции.

Зависимость α от T при постоянном τ изображается S-образными кривыми (рис. 4, кривая I)^{113, 117-120}, которые смещаются, когда изменяется скорость подачи или количество катализатора¹²¹. В работе¹²⁰ наблюдался такой резкий рост α при определенной температуре (кри-

вая II), что эта температура не зависела от количества катализатора. Поэтому авторы считали ее специфической характеристикой катализатора, хотя, возможно, это явление было связано с неизотермическими условиями опытов.

При работе с реакторами, позволяющими определять скорость реакции из одного опыта, для характеристики активности используют T_v — температуру, при которой скорость реакции имеет некоторое заданное значение^{30, 122–125}. Конечно, сравнение следует проводить при постоянном составе реакционной смеси. Попытка использовать этот метод была сделана в работе¹²³, выполненной в проточно-циркуляционном реакторе. Отказавшись от экстраполяции скоростей реакции, авторы решили принять за меру активности «температуру, при которой достигается одна и та же скорость реакции, отнесенная к единице поверхности катализаторов», при постоянстве концентраций реагирующих веществ в цикле. Однако фактически такая характеристика активности не была получена. Величины поверхностей катализаторов различались максимально в 15 раз. Опыты проводили при постоянных объеме слоя катализатора, скорости потока и составе газовой смеси на входе в реактор. При этих условиях одинаковая наблюдаемая скорость реакции v' сначала бы и неизменную концентрацию всех веществ в цикле. Но сравнение температур относилось не к одинаковой величине v' , а к единаковой величине v'/S , что соответствовало разным значениям v' и, следовательно, разным составам реакционной смеси.

Можно избежать необходимости учета величины поверхности, взяв такие навески катализаторов, для которых эта величина одинакова. Можно также получить один и тот же состав смеси в реакторе при одинаковых значениях v'/S за счет изменения скорости потока или состава подаваемой смеси. Указанная трудность учета количества катализатора отпадает при определении скорости реакции в проточном дифференциальному реакторе. Постоянный состав смеси на входе и достаточно малая степень превращения при всех температурах обеспечивают приблизительно одинаковый состав реакционной смеси. Это позволяет сравнивать температуры, при которых одинакова величина $v=v'/S$.

Но даже в самом строгом варианте обратная величина температуры не может служить количественным критерием активности вместо скорости реакции, так как между этими величинами нет пропорциональности. Чтобы обосновать применимость T_v для качественной характеристики активности, обсудим температурную зависимость скорости реакции. Если для какого-то процесса одно и то же одночленное кинетическое уравнение степенного вида выполняется в интервале температур, и справедлив закон Аррениуса, то

$$v = k\varphi(C_i) = k_0 e^{-E/RT} \varphi(C_i) \quad (8)$$

В этом случае зависимость константы скорости от температуры при положительной величине энергии активации изображается растущей S-образной кривой. Очевидно, что при постоянном составе реакционной смеси на графике $v-T$ тоже получится S-образная кривая. Ее конкретный вид определяется соотношением величин k_0 , E и функции φ при заданных концентрациях. На практике такие кривые легко получить в проточном дифференциальном реакторе.

В безградиентном реакторе при постоянстве времени контакта и состава смеси на входе скорость реакции, вычисляемая по формуле (6), также может только возрастать с повышением температуры. Пусть при повышении температуры от T_1 до T_2 и $\alpha = \text{const}$, т. е. $\varphi(C_i) = \text{const}$, ско-

рость реакции возрастает от v_1 до v_2 (рис. 5, а), и вся кривая II будет лежать выше кривой I, так как, по нашему предположению, они описываются одним уравнением и не могут пересечься. Увеличим затем t_2 до величины $t'_2 = t_1$. Скорость реакции v'_2 будет больше, чем v_1 , так как $\alpha'_2 > \alpha_1$.

В отличие от безградиентного, в интегральных реакторах при постоянных начальных концентрациях и времени (времени контакта) скорость реакции с повышением температуры может как возрастать, так и проходить через максимум. Рис. 5, б показывает, что $\alpha'_2 > \alpha_1$, но $v'_2 < v_1$.

До сих пор мы предполагали, что в интервале температур выполняется одночленное степенное уравнение, а величина энергии активации положительна. Но кинетическое уравнение может содержать, кроме константы скорости прямой реакции, другие константы, зависящие от тем-

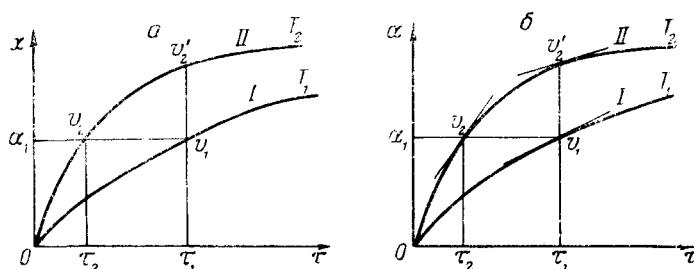


Рис. 5. Зависимость скорости реакции от температуры: а — проточно-циркуляционный реактор, б — проточный реактор

пературы (адсорбционные коэффициенты, константы скорости элементарных стадий или обратной реакции). Тогда и степень превращения, и скорость реакции в любом реакторе необязательно должны возрастать с повышением температуры. Известны реакции с температурным максимумом скорости (гидрирование олефинов¹²⁶ и бензола¹²⁷) и степени превращения (синтез аммиака¹²⁸). Поэтому для сравнения катализаторов как по T_v , так и по T_a следует изучать зависимость v или α от T в широком интервале температур.

Кривые $v-T$ для разных катализаторов могут пересекаться. Неоднократно указывалось¹²⁹⁻¹³¹, что температура неприменима как критерий активности при различной величине энергии активации, так как катализаторы могут быть классифицированы как одинаковые или разные в соответствии с произвольно выбираемым для сравнения значением скорости реакции. Опасность получения неправильного результата возникает, когда каждый катализатор характеризуют одним значением T_v . Если же рассматриваются две пересекающиеся кривые, то зависимость результата сравнения от произвольно выбранного значения v не может служить доводом против использования T_v как критерия активности. Ведь также произвольно выбирается и температура, при которой сравнивают скорости реакции. В то же время сравнение по T_v даст тот же ряд активностей, что и сравнение по скорости реакции при одинаковой температуре, если и обе температуры, и обе скорости реакции лежат по одну сторону

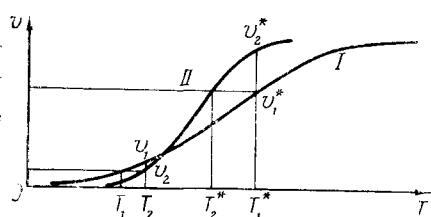


Рис. 6. Сравнение активности двух катализаторов по T_v и v

с критерием активности при различной величине энергии активации, так как катализаторы могут быть классифицированы как одинаковые или разные в соответствии с произвольно выбираемым для сравнения значением скорости реакции. Опасность получения неправильного результата возникает, когда каждый катализатор характеризуют одним значением T_v . Если же рассматриваются две пересекающиеся кривые, то зависимость результата сравнения от произвольно выбранного значения v не может служить доводом против использования T_v как критерия активности. Ведь также произвольно выбирается и температура, при которой сравнивают скорости реакции. В то же время сравнение по T_v даст тот же ряд активностей, что и сравнение по скорости реакции при одинаковой температуре, если и обе температуры, и обе скорости реакции лежат по одну сторону

от критерия активности. Ведь также произвольно выбирается и температура, при которой сравнивают скорости реакции. В то же время сравнение по T_v даст тот же ряд активностей, что и сравнение по скорости реакции при одинаковой температуре, если и обе температуры, и обе скорости реакции лежат по одну сторону

от точки пересечения (рис. 6). Действительно, $v_1 > v_2$ и $T_1 < T_2$ но $v_1^* < v_2^*$ и $T_1^* > T_2^*$. При пересечении нескольких кривых может получиться более сложная картина. Поэтому не следует использовать T_v для сравнения катализаторов с близкой активностью, тем более, что T_v — менее чувствительная характеристика, чем v , в силу экспоненциальной зависимости v от T .

Итак, сравнение катализаторов по T_v может дать правильный ряд активностей, но не соотношение их величин. В то же время надежность результатов сравнения по T_a весьма сомнительна, особенно если различия в активности не очень велики¹¹⁶ или отсутствуют¹³², кривые $a-T$ не приводятся, и нет данных об идентичности кинетического уравнения.

Использование T_v в качестве меры активности вполне оправдано, когда прямое сравнение скоростей реакции невозможно из-за разных температурных интервалов работы катализаторов³⁰. Как отмечает де Мург³⁰, сравнение T_v «меньше говорит количественно, но более законом», поскольку использует реально полученные, а не экстраполированные результаты». Эту точку зрения разделяют и другие авторы^{125, 131, 133}, однако по существу температура как мера активности не имеет преимуществ перед скоростью реакции. Сомнения может вызвать величина отношения экстраполированных скоростей, но не выражаемый ими порядок активностей.

6. Сравнение активности катализаторов по величине энергии активации

Для корреляций активности катализаторов с их физическими свойствами исключительно заманчиво иметь характеристику активности, зависящую от минимального числа параметров процесса. Рассмотрим возможность использования в качестве кинетического корреляционного параметра энергии активации — величины, не только не зависящей от количества катализатора и концентраций реагентов и продуктов реакции, но и постоянной в интервале температур. Несмотря на то, что катализатор понижает энергию активации реакции, меньшую величину E не всегда можно считать признаком более высокой активности. Такой способ характеристики активности ограничен рядом условий. Прежде всего, это условия, аналогичные тем, которыми ограничено использование константы скорости: 1) если кинетическое уравнение содержит несколько констант, зависящих от температуры, то энергия активации, найденная по логарифмам константы скорости, не отражает полностью температурную зависимость скорости реакции¹ и не может поэтому заменить ее в качестве меры активности; 2) если на разных катализаторах выполняются различные уравнения, то, как было показано выше, константы скорости не могут служить мерой активности и, следовательно, энергия активации также не годится для целей сравнения.

Сравнение катализаторов по энергии активации возможно только в случае идентичного кинетического уравнения с одной константой, зависящей от температуры. Как показывает уравнение (8), в силу экспоненциальной зависимости v от E , энергия активации, так же как температура, может служить лишь качественной характеристикой активности и менее чувствительной, чем скорость реакции.

Последнее ограничение метода сравнения катализаторов по энергии активации, на которое многократно указывалось^{101, 131, 134, 135}, — это необходимость учета величины предэкспоненциального множителя k_0 .

Непостоянство его величины на разных катализаторах приводит к неоднозначной связи между k и E . Действительно, при одинаковой E и разных k_0 активности катализаторов, выражаемые константой скорости, будут различны при всех температурах. При симбатном изменении E и k_0 (компенсационный эффект) прямые на графике Аррениуса должны пересекаться. Тогда энергия активации, постоянная во всем интервале температур, не может отразить факта инверсии соотношения активностей в точке пересечения (рис. 7).

Из графика Аррениуса всегда видно, пересекаются ли прямые в исследованном интервале температур и могут ли они пересечься за его пределами. При этом, конечно, константы скорости должны быть отнесены к единице количества катализатора.

Таким образом, для сравнения катализаторов с помощью энергии активации нужно анализировать относительное расположение прямых на графике Аррениуса так же, как для сравнения по T_r следует рассматривать кривые зависимости v от T . Учитывая все возможные случаи одновременного изменения E и k_0 для двух катализаторов, рассмотренные в^{136, 137}, заключаем, что энергия активации не может характеризовать активность при параллельных или пересекающихся прямых, когда точка пересечения лежит в исследуемом интервале температур или справа от него.

Итак, с учетом обсуждаемых выше ограничений можно использовать энергию активации для качественной характеристики активности. Но для расчета E требуется сначала определить константу скорости или скорость реакции в интервале температур, что позволяет несравненно точнее характеризовать активность без использования энергии активации.

Рис. 7. Энергия активации как мера активности при пересечении прямых на графике Аррениуса

Энергия активации принимается за меру активности главным образом в работах, посвященных выяснению роли электронного фактора в катализе. Примеры можно найти в обзорах Бэкера и Дженкинса¹³⁸ и Шваба^{139, 140}. При введении добавок в катализаторы (полупроводники или металлы, нанесенные на полупроводники) сопоставляют параллельное изменение их активности и электрических свойств. Энергия активации определяется как правило по температурной зависимости начальной скорости.

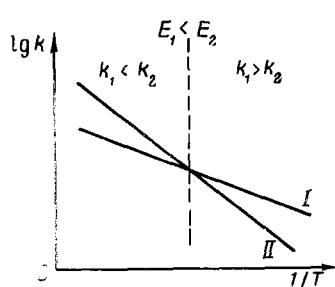
Для уравнений с одной константой, зависящей от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_{C_i} = \frac{d \ln k}{d}$$

т. е. при неизменном составе газовой фазы кажущуюся энергию активации можно определять по скорости реакции^{141, 142}. При этом для сравнения катализаторов по энергии активации вместо k_0 следует учитывать изменение величины v_0 — скорости реакции, экстраполированной к бесконечной температуре. Поскольку для одночленного степенного уравнения

$$\lg v = \lg k - \sum n_i \lg C_i$$

то при идентичном для двух катализаторов уравнении разность $\lg v_0$ равна разности $\lg k_0$, и прямые на графиках $\lg v - 1/T$ и $\lg k - 1/T$ пересекаются при одной и той же температуре.



При изменении порядка реакции в интервале температур вычисление энергии активации по скоростям реакции^{143—145}, так же как и по константам скорости, лишено смысла. Поэтому неудивительно, что величины E , найденные для реакции гидрирования бензэла на катализаторе $\text{Ni} - \text{Al}_2\text{O}_3$ по начальным скоростям при переменном порядке реакции и по константам скорости уравнения типа Лэнгмюра — Хиншельвуда, резко различны (соответственно 16 и 28 ккал/моль)¹⁴³. Нет оснований считать какую-либо из этих величин энергией активации реакции.

Сравнение катализаторов с помощью энергии активации обычно не является надежным, так как проводится с учетом не всех вышеуказанных условий. Не проверяется сохранение вида кинетического уравнения при введении добавки в полупроводник^{146, 147}, хотя механизм процессов на полупроводниковых катализаторах может изменяться под влиянием даже очень малых примесей. Например, по данным Белянского с сотр.⁶⁸, при добавлении 0,1 ат.% железа к закиси никеля общий порядок реакции окисления CO изменяется от первого до нулевого. Изменение величины E рассматривается без учета возможного изменения предэкспоненциального множителя¹⁴⁶. Шваб в некоторых работах^{148, 149} сообщает, что выполняется линейное соотношение между E и k_0 , и температура равной скорости для всех катализаторов лежит выше рабочего интервала температур. В других же работах это не проверяется¹⁴⁷ или не подтверждается¹⁴⁹, но все равно величина E рассматривается как характеристика активности.

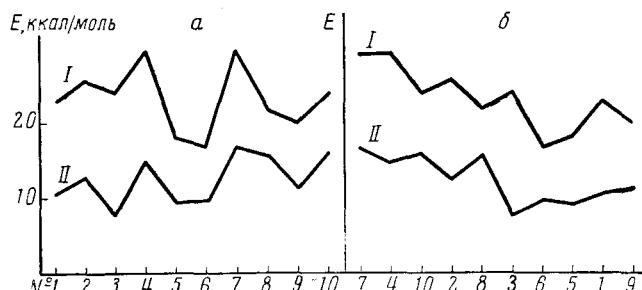


Рис. 8. Зависимость энергии активации реакций дегидрирования циклогексана (кривая I) и изопропанола (кривая II) от номера катализатора: а — по данным работы¹⁵², б — при изменении порядка расположения катализаторов

Из сказанного ясно, что целесообразнее оценивать катализическую активность с помощью константы скорости или скорости реакции, а энергию активации в качестве энергетической характеристики поверхности коррелировать с энергией активации электропроводности, рабочей выхода электрона и т. п.^{74, 105}. При корреляциях такого рода изменение k_0 роли не играет, а остальные ограничения остаются в силе. Тэннер¹⁵⁹ пришел к выводу, что корреляции активности со свойствами катализатора лучше основывать на величине истинной, а не кажущейся энергии активации, так как изменение E при введении добавки может быть вызвано изменением заполнения поверхности и порядка реакции. Конечно, неизменность порядка реакции является необходимым условием сравнения величин E на разных катализаторах, однако необязательно этот порядок должен быть нулевым, а энергия активации — истинной.

Корреляции не следует основывать на зависимости от номера катализатора, присвоенно приписанного ему исследователем^{84, 151, 153}. Напри-

мер, симбатность изменения энергии активации реакций дегидрирования изопропанола и циклогексана в ряду образцов никеля, полученных разными способами¹⁵¹, легко превращается в антибатность при перестановке номеров катализаторов (рис. 8).

* * *

Итак, мы видели, что каталитическую активность следует характеризовать скоростью реакции в строго определенных условиях. Использование с этой целью других величин возможно, если известно, что результат их сравнения количественно или хотя бы качественно совпадает с результатом сравнения скоростей реакции при одинаковых температуре и концентрациях всех веществ, влияющих на скорость. При выполнении этого критерия можно применять для характеристики активности, кроме рассмотренных выше параметров кинетического уравнения и уравнения Аррениуса, любые другие величины, например скорость выделения тепла при проведении реакции в микрокалориметре¹⁵².

В последнее время делаются попытки использовать для сопоставления активности катализаторов с их свойствами корреляционный анализ. Реакционный параметр в линейном соотношении свободных энергий дает обобщенную характеристику активности катализатора для ряда соединений, претерпевающих одинаковое превращение^{153, 154}. Как и в случае константы скорости, его использование ограничено условием идентичности кинетического уравнения.

Подчеркнем, что для точного выражения каталитической активности достаточно определения величин скоростей реакции, а знание механизма и кинетики процесса само по себе роли не играет. Другой вопрос, что в интегральных реакторах изучение кинетики необходимо для вычисления величин скорости реакции, а в безградиентном реакторе кинетическим уравнением удобно пользоваться для определения скорости реакции при заданном составе реакционной смеси. Таким образом, часто высказываемое требование обязательного изучения кинетики для оценки каталитической активности^{101, 137} справедливо только по отношению к интегральным реакторам.

Как известно³, цель изучения каталитической активности может быть или практической — подбор оптимального катализатора и оптимизация процесса — или теоретической — выяснение зависимости активности от состава, структуры и физических свойств катализатора. В обоих случаях сравнение скоростей реакции необходимо, но не достаточно. Для выполнения первой задачи кроме того важно знать активность каждого катализатора в оптимальных для него условиях^{155—157, 159}, а затем решать вопрос, на каком из них процесс экономически выгоднее.

Вторую задачу обычно пытаются решать с помощью корреляций активности со свойствами катализатора как твердого тела. Зависимость скорости реакции от концентраций и температуры создает невозможность характеристики активности тоже как свойства твердого тела. «Строго можно говорить лишь о каталитической активности, характерной для всей системы, включающей катализатор и реакционную смесь»¹. Поэтому следует характеризовать активность набором значений скорости реакции в широком интервале концентраций и температур. Сравнение активностей в одних каких-то условиях недостаточно для корреляций со свойствами катализатора как твердого тела.

В теоретических работах по исследованию катализаторов де Мург³⁰ рекомендует выбирать в качестве модельных наиболее простые реакции. Для сложных процессов, т. е. при одновременном протекании нескольких

реакций, за меру активности можно принимать скорость основной реакции или суммарную скорость процесса.

В заключение отметим, что при написании этого обзора авторы стремились осветить не историю вопроса, а лишь современное его состояние. Обзор не претендует на полноту, и выбор конкретных примеров, основанный на их типичности, неизбежно может показаться случайным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **3**, 470 (1962).
2. M. Bodart, Chem. Eng. Progr., **57**, No. 8, 33 (1961).
3. J. E. Germain, Catalyse lab. et ind., Lyon, **1966**, No. 3, 1.
4. Ж. Жермен, Гетерогенный катализ, ИЛ, М., 1961, стр. 16.
5. М. И. Темкин, Химич. наука и промышл., **2**, 219 (1957).
6. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных катализитических реакций, «Наука», М., 1964, стр. 354.
7. R. Grinley, Ind. Eng. Chem., **40**, 303 (1948).
8. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, «Химия», М., 1965, стр. 98.
9. А. В. Фрост, Труды по кинетике и катализу, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 210.
10. Г. М. Панченков, сб. Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, М., 1955, стр. 291.
11. O. A. Hougen, K. M. Watson, Chemical process principles, part III, N. Y.—L., 1948, стр. 927.
12. См. ⁹, стр. 6.
13. Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, М.—Л., 1954, стр. 50.
14. А. А. Баландин, ЖОХ, **12**, 153 (1942).
15. А. И. Бродский, Физическая химия, Госхимиздат, М., 1948, т. 2, стр. 843.
16. М. Ф. Нагиев, Азерб. нефт. хоз., **1951**, № 5, 18; **1952**, № 2, 21.
17. A. A. Frost, R. G. Pearson, Kinetics and Mechanism, N. Y.—L., 1961, стр. 9.
18. См. ⁸, стр. 81.
19. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Киорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», М., 1969, стр. 40.
20. Г. К. Боресков, см. ¹⁰, стр. 9.
21. P. Fuderer-Luetic, I. Sviben, J. Catalysis, **4**, 109 (1965).
22. J. Giner, E. Rissman, Там же, **9**, 115 (1967).
23. К. В. Топчнева, Б. В. Романовский, Кинетика и катализ, **6**, 279 (1965).
24. A. Cimino, R. Bosco, V. Indovina, M. Schiavello, J. Catalysis, **5**, 271 (1966).
25. О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 421.
26. О. В. Крылов, Е. А. Фокина, Там же, **1958**, 267.
27. См. ⁶, стр. 547.
28. Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **10**, 5 (1969).
29. Д. Доуден, Г. Бриджер, сб. Катализ. Тр. I Междунар. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 749.
30. L. de Mourgues. Catalyse lat. et ind., Lyon, **1966**, No. 4, I; Monogr. Centre actual. scient. et techn. INSA, **1967**, No 2, 61.
31. J. Weis, Ztschr. anorg. allg. Chem., **354**, 149 (1967).
32. И. И. Иоффе, З. И. Ежкова, А. Г. Любарский, Кинетика и катализ, **3**, 194 (1962).
33. З. И. Ежкова, И. И. Иоффе, В. Б. Казанский, А. В. Крылова, А. Г. Любарский, Л. Я. Марголис, Там же, **5**, 861 (1964).
34. Е. И. Евзеришин, Кандид. диссерт., М., Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1964, стр. 116.
35. В. А. Дзисько, М. С. Борисова, Н. С. Коцаренко, Э. В. Кузнецова, Кинетика и катализ, **3**, 728 (1962).
36. Н. М. Зайдман, В. А. Дзисько, А. П. Карнаухов, Н. П. Красиленко, Н. Г. Королева, Г. П. Вишнякова, Там же, **9**, 863 (1968).
37. В. С. Левчук, В. А. Дзисько, Там же, **10**, 124 (1969).
38. Т. В. Андрушкевич, Г. К. Боресков, В. В. Поповский, В. С. Музыкантов, О. Н. Кимхай, В. А. Сазонов, Там же, **9**, 595 (1968).
39. А. В. Сагалович, А. Л. Клячко-Гурвич, А. А. Слинкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 106.
40. О. В. Крылов, М. Я. Кушнерев, Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1413.

41. В. Э. Вассерберг, сб. Проблемы кинетики и катализа, т. 12, «Наука», М., 1968, стр. 229.
42. R. S. Mann, S. C. Naik, Canad. J. Chem., **45**, 1023 (1967).
43. K. Kochloefl, V. Bazzant, J. Catalysis, **10**, 140 (1968).
44. M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougherty, C. Girvin Harkins, Там же, **6**, 92 (1966).
45. V. Danes, P. Jiru, Coll. Czech. Chem. Comm., **22**, 1547 (1957).
46. См.⁶, стр. 546.
47. W. H. Wade, S. Tegunishi, J. L. Durham, J. Phys. Chem., **69**, 590 (1965).
48. К. П. Яковлев, Математическая обработка результатов измерений, ГИТТД, М., 1953, стр. 260.
49. В. А. Яковлев, Кинетика ферментативного катализа, «Наука», М., 1965, стр. 63.
50. С. Л. Киперман, Докт. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1965, стр. 38.
51. M. Boudart, Chem. Eng. Sci., **22**, 1387 (1967).
52. Р. Е. Мардалешвили, Ху Синь-Чжоу, Ж. Я. Смородинская, Кинетика и катализ, **8**, 786 (1967).
53. E. Samaha, S.-J. Teichner, Bull. Soc. chim. France, **1966**, 660.
54. См.¹¹, стр. 942.
55. G.-M. Schwab, N. Theophilides, J. Phys. Chem., **50**, 427 (1946).
56. Ч. Д. Претор, Р. М. Лего, сб. Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций, ИЛ, М., 1959, стр. 315.
57. Y. Mogooka, A. Ozaki, J. Catalysis, **5**, 116 (1966).
58. Е. Валид Бэзре, Б. В. Романовский, К. В. Топчиева, Хоши Тхонг, Кинетика и катализ, **9**, 931 (1968).
59. P. Mars, J. G. H. Maessen, Proc. III Intern. Congress Catalysis, Amsterdam, 1965, т. 1, стр. 266.
60. P. Schneider, M. Krauss, Chem. listy, **55**, 1358 (1961).
61. См.⁶, стр. 11.
62. А. А. Баландин, П. Тетени, сб. Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, М., 1960, т. 10, стр. 339.
63. Юй-Ци-Цюань, Кандид. диссерт., М., ИОХ АН СССР, 1961 г.
64. К. В. Топчиева, Е. Н. Родоловская, О. К. Шараев, Вестн. МГУ, **1959**, № 1, 217.
65. K. V. Topchieva, T. V. Antipina, Lee Heh Shien, Actes II Congres Intern. Catalyse, Paris, 1961, т. 2, стр. 1955.
66. D. W. Basset, H. W. Habgood, J. Phys. Chem., **64**, 769 (1960).
67. Е. Г. Борескова, К. В. Топчиева, Л. И. Пигузова, Кинетика и катализ, **5**, 903 (1964).
68. A. Bielanski, R. Dziembaj, J. Sloczynski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. chim., **14**, 569 (1966).
69. С. Д. Росс, сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1967, стр. 52.
70. М. Г. Дмитриева, Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1174.
71. F. M. Mengel, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3081 (1966).
72. O. Beeck, A. F. Smith, A. Wheeler, Proc. Roy. Soc. A**177**, 62 (1940).
73. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, М. С. Борисова, В. Н. Краснопольская, ЖФХ, **26**, 492 (1952).
74. С. З. Рогинский, см.⁶², стр. 5.
75. В. Е. Островский, Н. В. Кулькова, В. Л. Лопатин, М. И. Темки Кинетика и катализ, **3**, 189 (1962).
76. J. Müller, V. Roug, A. Regnier, J. Catalysis, **11**, 326 (1968).
77. О. Ф. Щеглов, Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, ДАН, **105**, 123 (1955),
78. А. М. Рубинштейн, А. А. Дулов, С. Г. Куликов, Н. А. Прибылкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 596.
79. М. В. Товбин, В. Я. Забуга, Кинетика и катализ, **3**, 370 (1962).
80. D. S. MacIver, W. H. Wilmut, J. M. Bridges, J. Catalysis, **3**, 502 (1964).
81. Y. Ogino, S. Nakajima, Там же, **9**, 251 (1967).
82. Л. В. Скалкина, И. К. Колчин, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, **9**, 104 (1968).
83. См.⁶, стр. 545.
84. P. Tetenyi, L. Babernics, L. Guclzi, K. Schächter, Acta chim. Hung., **40**, 387 (1964).
85. H. E. Swift, F. E. Lutinski, H. H. Tobin, J. Catalysis, **5**, 285 (1966).
86. Д. А. Каденхед, Н. Дж. Вагнер, Р. Л. Торп, IV Междунар. Конгресс по катализу, М., 1968, препринт № 26.
87. Б. В. Ерофеев, Н. В. Никифорова, И. И. Урбанович, Л. П. Дмитриева, Там же, препринт № 47.
88. А. Сюжье, О. Блок, Там же, препринт № 65.
89. М. Крафт, Г. Шпиндлер, Там же, препринт № 69.

90. P. Szentgyörgyi, Rev. Roumaine Chim., **12**, 589 (1967).
91. X. M. Миначев, Д. А. Кондратьев, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 300.
92. О. В. Брагин, Тао Лун-Сян, А. Л. Либерман, Кинетика и катализ, **8**, 98 (1967).
93. А. Г. Полковникова, Б. Д. Кружалов, А. Н. Шаталова, Л. Л. Цейтлина, Там же, **3**, 252 (1962).
94. Д. Гати, Т. Манди, см. ⁸⁶, препринт № 42.
95. Л. И. Иванкив, М. В. Мильянчук, А. К. Филатова, сб. Проблемы кинетики и катализа, XII, «Наука», М., 1968, стр. 327.
96. Н. Фингтапп, Ztschr. anorg. allg. Chem., **355**, 242 (1967).
97. Н. Перников, Дж. Либерти, Л. Эрсини, см. ⁸⁶, препринт № 21.
98. Я. И. Исаков, А. Л. Клячко-Гурвич, А. Т. Худнев, Х. М. Миначев, А. М. Рубинштейн, см. ⁸⁶, препринт № 56.
99. А. А. Андреев, Д. М. Шопов, С. Л. Киперман, Кинетика и катализ, **7**, 120, 1092 (1966).
100. М. Темкин, С. Киперман, ЖФХ, **21**, 926 (1947).
101. Курс физической химии, под ред. Я. И. Герасимова, «Химия», М., 1966, т. 2, стр. 307.
102. См. ¹¹, стр. 935.
103. М. Диксон, Э. Уэбб, Ферменты, ИЛ, М., 1961, стр. 17.
104. См. ⁶, стр. 552, 558.
105. Н. П. Кейер, И. С. Сазонова, Р. В. Бунина, Кинетика и катализ, **10**, 1036 (1969).
106. В. А. Дзисько, см. ¹⁰, стр. 430.
107. В. А. Дзисько, М. С. Борисова, Н. В. Акимова, А. Д. Макаров, Кинетика и катализ, **5**, 681, 689 (1964).
108. B. Drovak, J. Pasek, Coll. Czech. Chem. Comm., **32**, 3476 (1967).
109. С. Л. Киперман, В. С. Гаджи-Касумов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1110.
110. О. В. Крылов, Е. А. Фокина, ЖФХ, **35**, 651 (1961).
111. Х. М. Миначев, Д. А. Кондратьев, Г. В. Антошин, Кинетика и катализ, **8**, 131 (1967).
112. R. B. Anderson, K. C. Stein, J. J. Feeney, L. J. E. Hofert, Ind. Eng. Chem., **53**, 809 (1961).
113. Y. Saito, Y. Yoneda, S. Makishima, см. ⁸⁵, стр. 1937.
114. P. E. Pickert, J. A. Rabo, E. Dempsey, V. Schomaker, см. ⁵⁹, стр. 714.
115. M. A. Accomazzo, K. Nobe, End. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **4**, 425 (1965).
116. З. В. Грязнова, М. М. Ермилова, А. А. Баландин, Г. В. Цицишвили, В. И. Башин, см. ⁸⁶, препринт № 58.
117. M. Shelef, K. Otto, H. Gandhi, J. Catalysis, **12**, 361 (1968).
118. К. Хаупфе, сб. Катализ. Электронные явления, ИЛ, М., 1958, стр. 241.
119. J. M. Bridges, G. Houghton, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1334 (1959).
120. T. Takeuchi, M. Nonaka, H. Takeda, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 2101 (1966).
121. Н. П. Курин, Н. Н. Таников, Изв. Томского индустр. ин-та, **59**, № 3, 1 (1944).
122. Дж. Андерсон, Ч. Кембол, сб. «Катализ. Тр. I Междунар. конгресса». ИЛ, М., 1960, стр. 63.
123. М. Я. Рубанник, К. М. Холященко, А. В. Гершингорина, В. И. Лазукин, Кинетика и катализ, **5**, 666 (1964).
124. W. M. H. Sachtler, J. Fahnenstiel, см. ⁶⁵, т. 1, стр. 831.
125. G. C. A. Schuit, L. L. van Reijen, W. M. Sachtler, см. ⁶⁵, т. 1, стр. 893.
126. G. I. Jenkins, E. Rideal, J. Chem. Soc., **1955**, 2496.
127. Н. Е. Злотина, С. Л. Киперман, Кинетика и катализ, **8**, 393 (1967).
128. Э. Мэкстед, Катализ и его промышленное применение, ОНТИ, М., 1936, стр. 438.
129. J. C. Wallace, см. ⁶⁵, т. 2, стр. 1952.
130. G. C. Bond, см. ⁶⁵, т. 1, стр. 916.
131. Дж. Томас, У. Томас, Гетерогенный катализ, «Мир», М., 1969, стр. 261.
132. J. K. A. Clark, I. I. Vugge, Nature, **214**, 1109 (1967).
133. C. Kemball, см. ⁶⁵, т. 1, стр. 917.
134. Н. И. Кобозев, сб. Катализ в высшей школе, Изд. МГУ, М., 1962, т. 1, стр. 189.
135. G. C. Bond, см. ⁶⁵, т. 2, стр. 1647.
136. Е. Кремер, см. ¹¹⁸, стр. 86.
137. В. П. Лебедев, сб. Современные проблемы физич. химии, Изд. МГУ, М., 1968, т. 3, стр. 61.
138. М. Бэккер, Г. Дженкинс, см. ¹¹⁸, стр. 7.
139. G.-M. Schwab, Angew. Chem., **73**, 399 (1961).
140. Г.-М. Шваб, Усп. химии, **36**, 1660 (1967).
141. См. ⁶, стр. 288.
142. М. И. Темкин, Acta Phys.-Chim. URSS, **2**, 313 (1935).
143. J. E. Germain, R. Maurel, Y. Bourgeois, R. Sinn, J. Chim. phys., **60**, 1219 (1963).

144. W. F. Taylor, H. K. Staffin, Trans. Faraday Soc., **63**, 2309 (1967).
145. W. F. Taylor, J. Catalysis, **9**, 99 (1967).
146. Z. G. Szabo, F. Solyomosi, см.⁶⁵, т. 2, стр. 1627.
147. G.-M. Schwab, J. Block, D. Schultze, Angew. Chem., **71**, 101 (1959).
148. G.-M. Schwab, R. Sieb, Naturforsch., **18a**, 164 (1963).
149. G.-M. Schwab, H. Zettler, Chimia, **23**, 489 (1968).
150. S. J. Teichner, J. Catalysis, **4**, 724 (1965).
151. P. Tetenyi, K. Schächter, L. Baberics, Acta Chim. Hung., **42**, 325 (1964).
152. J. G. Firth, H. B. Holland, Trans. Faraday Soc., **62**, 2566 (1966); **65**, 1121 (1969).
153. I. Mochida, Y. Ueda, J. Catalysis, **7**, 393 (1967).
154. К. Кохлефл, М. Краус, В. Бажант, см.⁸⁶, препринт № 85.
155. См.⁶, стр. 461.
156. T. Ishii, Snokubai (Catalyst), **8**, No. 2 (1966); реферат в J. Catalysis, **7**, 199 (1967).
157. См.⁸, стр. 339.
158. В. Э. Вассерберг, сб. Проблемы кинетики и катализа, т. II, «Наука», М., 1966, стр. 132.
159. С. Л. Киперман, Там же, стр. 107.

Ин-т органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР,
Москва
