

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ — 1974 г.

ТОМ XLIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 542.97 : 541.128

УДЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

B. A. Дзисько

Рассмотрены работы, посвященные исследованию влияния химического состава катализаторов, дисперсности металла и способа приготовления на удельную активность металлических катализаторов. Сделано заключение, что в большинстве случаев удельная катализическая активность определяется природой металла и не зависит от его дисперсности и других параметров. Это, вероятно, обусловлено взаимодействием поверхности катализатора с реакционной средой, благодаря которому первоначальная поверхность приходит к одному и тому же состоянию, независимо от нарушений, которые могли иметь место в процессе приготовления катализатора.

Библиография — 131 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	977
II. Влияние химического состава на удельную активность металлических катализаторов	978
III. Степень дисперсности металлических катализаторов и их удельная активность	987
IV. Зависимость удельной активности катализаторов от способа приготовления	997

I. ВВЕДЕНИЕ

Катализическая активность единицы поверхности твердых катализаторов, так называемая «удельная активность»*, является важнейшей характеристикой катализических свойств, которая наряду с величиной доступной поверхности определяет активность катализаторов.

Удельная активность катализаторов может зависеть от различных факторов: 1) химического состава; 2) степени дисперсности активного компонента, т. е. размера его кристалликов, от которого зависит соотношение между количеством атомов, находящихся в вершинах, на ребрах и гранях кристаллитов; 3) от способа приготовления и некоторых других факторов. Вопрос, чем определяется удельная активность — химическим составом или структурой поверхности, зависящей от перечислен-

* В литературе в понятии «удельная активность» нет полной определенности: некоторые авторы обозначают этим термином активность, отнесенную к 1 г катализатора¹, другие относят активность к 1 м² суммарной поверхности², третьи — к единице «работающей» поверхности, понимая под этим «истинную» поверхность, на которой совершается катализический процесс³. Правильной характеристикой катализаторов, очевидно, нужно считать активность, отнесенную к единице поверхности активного компонента.

ных факторов, имеет очень большое значение для развития теории приготовления катализаторов.

На ранних этапах развития катализа, еще до того как были разработаны методы определения величины поверхности, преобладали представления о том, что каталитически активными являются, преимущественно, неравновесные структуры, обладающие избыточной свободной энергией и потому удельная активность может сильно зависеть от способа приготовления катализаторов⁴⁻¹³. После того, как были разработаны и освоены широким кругом исследователей методы измерения величины поверхности катализаторов, стала возможной количественная проверка этих априорных представлений. В обзоре¹⁴ обобщены результаты изучения удельной активности однокомпонентных окисных катализаторов. Установлено, что для катализаторов одинакового химического состава, находящихся в стационарном состоянии с реагирующей средой, удельная активность, измеряемая в кинетической области, приблизительно постоянна и не зависит от способа приготовления и термической обработки катализатора.

В настоящем обзоре будут рассмотрены исследования, посвященные выяснению влияния химического состава, степени дисперсности и способа приготовления на удельную активность металлических катализаторов*. В разд. II—IV будут изложены результаты экспериментальных исследований, известные нам ко времени написания статьи. Обсуждение результатов различных авторов и возможное объяснение наблюдавшихся противоречий рассмотрим в заключительном разделе. Круг работ, обсуждаемых в обзоре, будет ограничен следующими условиями: 1) рассмотрению будут подвергнуты лишь те работы, в которых имеется возможность сравнения активности с величиной поверхности или степенью дисперсности активного компонента; 2) будут обсуждены только газофазные реакции, так как при протекании процесса на поверхности раздела жидкость — твердое тело или в трехфазной системе газ — жидкость — твердое тело чрезвычайно трудно избежать диффузионного торможения, которое, естественно, будет искажать интересующие нас зависимости; 3) хотя наиболее точной характеристикой удельной каталитической активности является константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности¹⁸⁻¹⁹, для более полного и объективного освещения материала мы рассмотрим также и те работы, в которых активность характеризовали степенью превращения.

II. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА УДЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Одним из аспектов изучения удельной каталитической активности металлов является выяснение ее связи с природой невосстанавливаемого окисла-носителя и концентрацией металла в металло-окисных катализаторах.

Платина и платиноиды. Кусумано, Дембинский и Зинфельт²⁰ исследовали влияние природы носителя на удельную активность платины в реакции дегидрирования циклогексана. В качестве носителей использовали окись алюминия и алюмоシリкатный катализатор, содержание Pt составляло 2%. Размер кристаллитов платины, рассчитанный по адсорбции H₂, был меньше 10 Å на окиси алюминия и 85 Å на Al₂O₃—SiO₂. Измерения в проточной установке показали, что Pt на Al₂O₃ примерно в

* В опубликованных ранее Бударом¹⁵ и Слинкиным^{16, 17} работах приведены краткие обзоры данных по удельной активности металлических катализаторов, однако они не охватывают всего имеющегося в литературе материала.

6 раз активнее, чем на алюмосиликагеле, что связано с различием в величинах ее поверхности. Удельная активность платины (отнесенная к 1 м² Pt) оказалась не зависящей от природы носителя и от степени дисперсности металла.

К аналогичному выводу пришли Свифт, Лютинский и Тобин²¹, исследовавшие эту реакцию на никеле и платине, нанесенных на γ - и η -Al₂O₃. Из табл. 1, составленной по данным работы²¹, видно, что при одинаковой концентрации Pt образцы, полученные на основе γ - и η -Al₂O₃, обладают практически одинаковой удельной активностью. При повышении концентрации платины в катализаторе от 0,4 до 0,8% удельная активность снижается в 2—2,5 раза.

ТАБЛИЦА 1

Влияние химического состава на активность катализатора в реакции дегидрирования циклогексана (по²¹)

Катализатор	Носитель	Содержание металла в катализаторе, %	Поверхность металла, м ² /г катализатора	Удельная активность, % конверсии/м ² металла·час
Pt	η -Al ₂ O ₃	0,4	0,9	97,1
Pt	η -Al ₂ O ₃	0,78	2,3	36,1
Pt	γ -Al ₂ O ₃	0,4	1,1	74,5
Pt	γ -Al ₂ O ₃	0,82	2,33	35,2
Ni	η -Al ₂ O ₃	2,57	—	—
Ni	η -Al ₂ O ₃	6,0	1,46	18,4
Ni	η -Al ₂ O ₃	6,48	0,58	27,6
Ni	γ -Al ₂ O ₃	2,56	—	—
Ni	γ -Al ₂ O ₃	6,0	1,24	20,2—21,0
Ni	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	6,0	1,11	22,3
Ni	SiO ₂	6,0	1,29	10,3

В работе²² проведено сравнение активности и селективности платины, нанесенной на силикагель и γ - и α -окись алюминия, с активностью платиновой пленки для более сложной реакции дейтерирования и обмена H в *p*-ксилоле. В этом случае для образцов на одном и том же носителе, различающихся только концентрацией платины, заметных различий в удельной активности и избирательности не наблюдается. Катализаторы, полученные нанесением Pt на разные носители, различаются между собой и отличаются от пленки главным образом избирательностью. Авторы указывают на возможное влияние воды, адсорбированной носителем, которая может оказывать отравляющее действие на катализатор.

Отсутствие заметного влияния природы носителя на удельную активность рутения, платины, палладия и рения, нанесенных на γ -Al₂O₃ и силикагель, в реакциях гидрирования и гидрогенолиза бензола было установлено также в работе²³ (см. табл. 2). Для одного и того же металла различия в удельной активности не превышали двух раз, а в энергии активации — 1 ккал/моль. Исключением являются лишь технезий, активность которого на Al₂O₃ в реакции гидрирования бензола примерно в 4 раза выше, чем на SiO₂ и рений, нанесенный на SiO₂, который в обеих реакциях примерно в 3 раза активнее, чем нанесенный на Al₂O₃.

В работе²⁴, где исследовалось влияние природы носителя на удельную активность платины, нанесенной на металлический алюминий и Al₂O₃ и Pt-черни в реакции окисления водорода, найдено, что с увеличением степени покрытия алюминия платиной общая активность изменяется мало, а удельная — резко снижается.

ТАБЛИЦА 2

Влияние природы носителя на активность Ru, Pt, Tc, Pd и Re в реакциях гидрирования и гидрогенолиза бензола (по²³)

Состав катализаторов *		Удельная активность, молек. · 10 ⁻¹² см ² металла · сек		Состав катализатора *		Удельная активность, молек. · 10 ⁻¹² см ² металла · сек	
металл	носитель	гидрирование бензола	гидрогенолиз бензола	металл	носитель	гидрирование бензола	гидрогенолиз бензола
Ru	SiO ₂	395	300	Tc	γ-Al ₂ O ₃	20	16
Ru	γ-Al ₂ O ₃	350	390	Pd	SiO ₂	16	—
Pt	SiO ₂	175	—	Pd	γ-Al ₂ O ₃	8,4	—
Pt	γ-Al ₂ O ₃	142	—	Re	SiO ₂	1,2	3,4
Tc	SiO ₂	4,6	8,9	Re	γ-Al ₂ O ₃	0,5	1,1

* Катализаторы содержат 1% металла.

ТАБЛИЦА 3

Влияние природы носителя на удельную активность никеля в реакции гидрирования бензола (из^{25—27})

Носитель и способ приготовления	Содержание Ni, вес. %	Поверхность металлического никеля, м ² /г	размер кристаллов, Å	Удельная активность при 100°, моли/час · м ² Ni
Никелевая чернь (разложение формиата)	100	4	1250	0,46
Оксис хрома	50	60	94	0,58
Оксис магния	65	65	86	0,65
Уголь	9,4	203	28	0,58
Никель Ренея	75	87	65	3,30

ТАБЛИЦА 4

Влияние концентрации никеля в Ni — Al₂O₃-катализаторах на их активность в реакции гидрирования бензола (из²⁸)

Концентрация никеля	%	5,4	16,9	29,5	53,0	75,0
Поверхность Ni	м ² /г	1,3	14,3	24,5	51,7	43,0
Кажущаяся энергия активации	ккал/моль	41,03	39,77	39,35	41,03	37,26
Скорость при 35°	моль час · г · кат.	3,7	48	68,1	138	123
Удельная активность при 35°	молек. сек · см ² × 10 ⁻¹¹	4,78	5,62	4,66	4,48	4,8

Никель и кобальт. Для выяснения влияния химического состава на удельную активность никеля в реакции гидрирования бензола в работах^{25—29} исследовано большое количество катализаторов, в которых варьировали природу невосстановляемого компонента и содержание никеля. В качестве носителей использовали окиси хрома, алюминия, магния, силикагель и уголь. Катализаторы получали как пропиткой, так и совместным осаждением. Исследованы также образцы никелевой черни,

ТАБЛИЦА 5

Влияние химического состава катализаторов на удельную активность Ni в реакции гидрирования бензола (по³⁰)

Носитель	SiO ₂			SiO ₂ — Al ₂ O ₃		
	Содержание Ni, %	1	5	10	1	5
Величина кристаллитов никеля, Å	12	—	24	26	—	29
Поверхность Ni, м ² /г	0,7	5,9	13,6	0,1	3,1	6,8
Удельная активность, моли С ₆ H ₆ × 10 ⁴ / м ² Ni час	17,9	19,9	22,1	<1	3,84	17,2

полученные разложением солей. Каталитическую активность измеряли проточно-циркуляционным^{25–28} и проточным методами²⁹. Результаты исследования представлены в табл. 3 и 4 и на рис. 1. Видно, что несмотря на большие различия в химическом составе, активность всех катализаторов, за исключением Ni Ренея, пропорциональна величине поверхности Ni в катализаторе; величина удельной активности постоянна и не зависит от природы невосстановляемого окисла и содержания Ni.

Несколько иные результаты были получены в работе Тейлора и Штаффина³⁰, которые исследовали влияние природы носителя на удельную активность разбавленных никелевых катализаторов в этой же реакции. Испытание проводилось в импульсном режиме, продолжительность опыта составляла 5 мин. Из табл. 5 видно, что при увеличении содержания никеля в катализаторе удельная активность его возрастает в небольшой степени на SiO₂ и весьма заметно на алюмосиликате. Природа носителя оказывает влияние только при низких концентрациях никеля; удельная активность образцов, содержащих 10% Ni, различается незначительно.

Роль содержания никеля в никельмагниевых катализаторах исследована на примере реакции дегидрирования циклогексана³¹ (рис. 2). Активность измеряли в проточной установке при 250°. Результаты работы показали, что при низких концентрациях никеля ход кривых, выраждающих зависимость каталитической активности и адсорбции H₂ от содержания никеля одинаков. Для образцов, содержащих более 15% Ni кривые расходятся: адсорбция монотонно возрастает, а каталитическая активность проходит через максимум при 36,5 вес.% Ni. Благодаря этому, удельная активность, выраженная в относительных единицах, в зависимости от содержания никеля в катализаторе изменяется в пределах 1±0,5. Для объяснения этого авторы предположили, что каталитическая активность определяется «координацией поверхностных атомов никеля»³¹, которая оптимальна при содержании Ni, равном 36,5%.

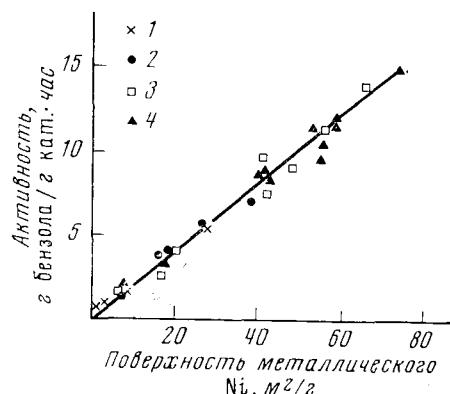


Рис. 1. Влияние величины поверхности никеля на активность катализаторов различного химического состава в реакции гидрирования бензола. (из²⁸). 1 — Ni, черн.; 2 — Ni-Cr₂O₃; 3 — Ni-Al₂O₃; 4 — Ni-Al₂O₃·Cr₂O₃.

Влияние природы носителя и содержания никеля на его удельную активность в реакции дегидрирования циклогексана было исследовано также в уже упомянутой работе²¹. Измерения показали, что образцы, содержащие $\approx 2,5\%$ Ni катализитически неактивны. Авторы объясняют этот факт тем, что введенный никель связывается химически с носителем, вследствие чего теряет способность восстанавливаться. Образцы, содержащие 6—6,5% Ni на γ - и η - Al_2O_3 и Al_2O_3 — SiO_2 обладают практически одинаковой удельной активностью (см. табл. 1). Активность никеля, нанесенного на силикагель, примерно в 2 раза меньше. Авторы считают, что повышенная активность катализаторов, содержащих Al_2O_3 ,

может быть обусловлена образованием соединения никеля с окисью алюминия, в котором никель находится в виде ионов. Роль ионов Ni может заключаться в способности захватывать электроны и передавать их металлическому никелю и, таким образом, оказывать влияние на активность последнего.

В обстоятельной работе Слинкина с сотр.³² исследована активность Ni в реакции дегидрирования циклогексана в зависимости от его содержания в никельхро-

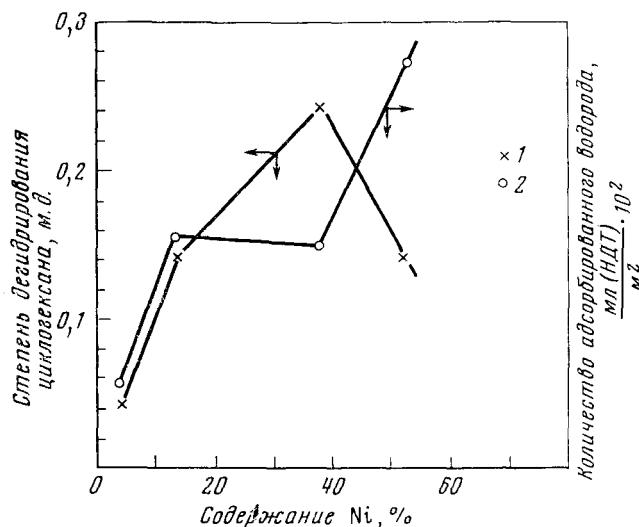


Рис. 2. Влияние химического состава катализаторов на их активность в реакции дегидрирования циклогексана (1) и адсорбции водорода (2) (из³¹).

мовых катализаторах. Реакцию проводили в реакторе проточного типа. На всех исследованных образцах реакция протекала по одному и тому же кинетическому закону. Поверхность металлического никеля рассчитывали по содержанию восстановленного никеля и его дисперсности, определенных из рентгенографических и магнитных измерений. Было обнаружено, что при изменении содержания Ni от 2,4 до 34,8% удельная активность катализаторов изменяется максимум в 4 раза. Только образец, содержащий 70,5% Ni, обладает активностью в 46 раз ниже максимальной. Авторы объяснили это недостаточным удалением кислорода с поверхности никеля.

Приблизительное постоянство удельной активности обнаружено также в работе³³, в которой изучали влияние состава катализатора и дисперсности Ni, нанесенного на кизельгур, Al_2O_3 и алюмосиликагель, на его активность в реакции гидрирования и гидрогенолиза циклопропана.

Из табл. 6 видно, что константы скорости гидрирования на разных катализаторах различаются максимум в 2 раза, гидрогенолиза — в 4 раза. Суммарная скорость процесса по данным более поздней работы³⁴ (последний столбец табл. 6) колеблется всего лишь в пределах $\pm 25\%$.

Тэйлор и сотр.³⁵ также изучали реакцию гидрирования и гидрогенолиза циклопропана на никелевых катализаторах в импульсном режиме при продолжительности опыта 3 мин. Содержание никеля в катализато-

рах составляло 10 вес. %. Результаты работы показали сильное влияние природы носителя: удельная активность никеля на силикагеле примерно на 2 порядка выше, чем на $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Значительное влияние природы носителя на удельную активность никеля и кобальта в реакции гидрогенолиза этана обнаружено также в работах³⁶⁻³⁸: удельная активность никеля, нанесенного на силикагель, примерно в 2 раза выше, чем на Al_2O_3 и почти в 50 раз выше, чем на $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Аналогичные результаты получены при исследовании кобальта³⁷: наибольшей активностью обладают образцы на основе силикагеля и окиси

ТАБЛИЦА 6

Удельная активность никеля в реакции гидрирования — гидрогенолиза циклопропана при 60° (по^{33, 34})

Содержание Ni, %	Носитель	Величина поверхности никеля, м ² Ni/г	Дисперсность никеля (доля поверхностных атомов)	Удельная активность в реакциях			
				гидрирования k_1 ³³	гидрогенолиза k_2 ³³	суммарная $k_1 + k_2$ по ³³	час·м ² Ni по ³⁴
58	Кизельгур	63	0,163	5,8	1,28	7,0	7,9
5	$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$	0,2	0,006	4,0	0,45	4,4	5,0
40	Al_2O_3	5,7	0,022	3,1	1,6	4,7	6,3
14	Al_2O_3	2,8	0,03	2,58	2,0	4,58	6,1

алюминия, наименьшей — на основе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и угля. Удельная активность первых двух примерно в 20 раз выше, чем последних; степень дисперсности при этом изменяется только в 3 раза.

Исследование влияния изменения концентрации никеля на силикагеле и алюмосиликате от 1 до 10%³⁸ показало, что при уменьшении содержания никеля в катализаторе удельная активность его существенно уменьшается. Для объяснения наблюдавшихся явлений авторы предположили, что наблюдаемые различия в удельной активности обусловлены взаимодействием никеля с носителем, которое резче проявляется для образцов с низким содержанием металла. Природа этого взаимодействия неясна.

Зависимость удельной активности от химического состава никель-хромового катализатора была обнаружена Маргинеану и Олариу^{39, 40} при изучении реакции $\text{HDO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HD}$. Содержание окиси хрома в бинарной системе варьировали от 0,1 до 40 мл.%. Авторы нашли, что величина поверхности и удельная активность чистого никеля очень низки. При увеличении содержания окиси хрома в образцах до 5% размер поверхности Ni возрастает в 5 раз, активность никеля при этом увеличивается в 100 раз. При дальнейшем возрастании содержания окиси хрома удельная активность остается приблизительно постоянной (рис. 3, кр. 1). Для объяснения полученных результатов авторы предположили, что в процессе «промотирования» никель взаимодействует с окисью хрома, образуя поверхностное соединение, обладающее высокой активностью в процессе обмена. При увеличении содержания окиси хрома в катализаторе концентрация новых активных центров на поверхности возрастает, а затем становится постоянной. В результате этого и удельная активность становится постоянной, независимой от содержания Cr_2O_3 . Умень-

шение удельной активности при уменьшении содержания окиси хрома в катализаторах может быть обусловлено также увеличением размера кристаллитов. Аналогичную зависимость удельной активности никеля от

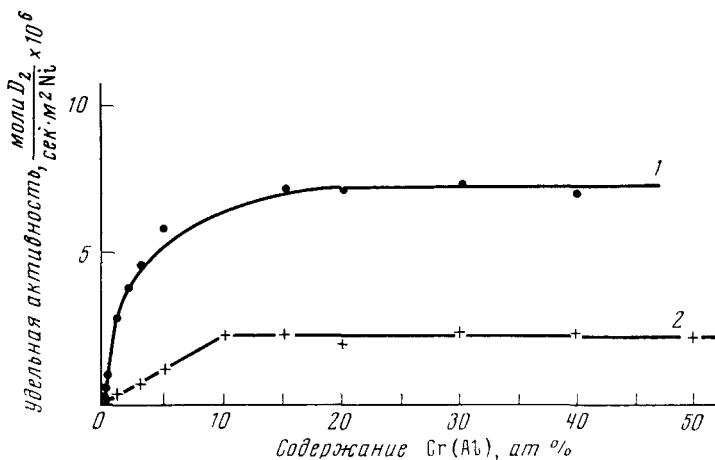


Рис. 3. Влияние содержания Cr_2O_3 и Al_2O_3 в никелевых катализаторах на удельную активность никеля в реакции $\text{HDO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HD}$ (по ³⁹⁻⁴¹). 1 — Ni — Cr_2O_3 ; 2 — Ni — Al_2O_3

содержания невосстановляемого окисла обнаружили те же авторы ⁴¹ и для никельальюминиевых катализаторов: при увеличении содержания Al от 0 до 10 ат.% удельная активность возрастила от 0,057 до 2,22 моль $D_2/\text{м}^2 \text{Ni}$ сек и затем оставалась постоянной (рис. 3 кр. 2).

Мюллер с сотр. ⁴² исследовали влияние содержания никеля в никельхромовых катализаторах на их общую и удельную активность в реакции гидрирования CO_2 в CH_4 . Активность исследовали в проточно-циркуляционной установке при большом избытке водорода. Как видно из табл. 7 изменение содержания никеля, обусловливающее изменение общей активности более чем на порядок, не приводит в данном случае к сколько-нибудь существенному изменению удельной активности.

Железо. Щеглов, Боресков и Слинько ⁴³ исследовали влияние промоторования на удельную активность в реакции разложения аммиака. Испытания проводили в проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении.

ТАБЛИЦА 7

Влияние отношения $\text{Ni}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ в никельхромовых катализаторах на их активность в реакции гидрирования CO_2 при 175° (по ⁴²)

$\text{Ni}:\text{Cr}_2\text{O}_3$	(100% Ni)	21,6	9,03	4,37	1,96	0,925	0,25
Общая активность, моль $\text{CO}_2^{0,5} \cdot \text{L}^{0,5}$ г образца · час	0,047	0,463	0,490	0,530	0,381	0,043	0,046
Удельная активность, моль $\text{CO}_2^{0,5} \cdot \text{L}^{0,5}$ $\text{m}^2 \text{Ni} \cdot \text{час}$	0,67	0,721	0,716	0,731	0,839	0,906	—

Табл. 8 показывает, что при промотировании константы скорости, отнесенные к 1 г катализатора, увеличиваются примерно в 15 раз, а удельная активность — не более чем на 30%. Авторы делают вывод, что роль промоторов сводится, в основном, к увеличению и стабилизации поверхности железа.

Аналогичные выводы получены при исследовании влияния содержания окиси алюминия в железных катализаторах на их активность в реакции синтеза аммиака⁴⁴. Измерения показали отсутствие прямой связи между катализитической активностью и величиной общей поверхности. С увеличением содержания окиси алюминия в катализаторах доля поверхности, занимаемая свободным железом, уменьшается. Однако, поскольку суммарная величина поверхности при этом возрастает, размер поверхности металлического Fe проходит через максимум. Таким же образом изменяется выход аммиака. Константа скорости, рассчитанная по уравнению Темкина и Пыжова, изменяется пропорционально величине поверхности железа (рис. 4), следовательно, удельная активность постоянна.

Удельная активность железа в реакции синтеза аммиака изучена в работе⁴⁵, в которой состав катализаторов варьировали в широких пределах. Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 9, видно, что за исключением образца 12а с очень малой поверхностью железа, удельная активность катализаторов различается не более чем в 2,7 раза, что, вероятно, лежит в пределах точности измерений в данной работе.

В противоположность этому в более ранней работе⁴⁶ было найдено, что при увеличении доли поверхности, занятой щелью, от 0,08 до 0,78, удельная активность железа возрастает от 30 до 1200. На этом основании авторы сделали вывод, что активным компонентом железных катализаторов синтеза аммиака является не свободное железо, а химическое соединение, образующееся на поверхности катализатора в процессе его восстановления.

Влияние добавок Al_2O_3 и K_2O на удельную активность в реакции синтеза NH_3 было исследовано также для железокобальтовых катализаторов, содержащих 15% кобальта. Обнаружено, что введение добавок оказывает существенное влияние на величину поверхности и суммарную активность катализаторов. Константа скорости, отнесенная к 1 m^2 поверхности металла при этом практически постоянна⁴⁷.

Серебро. В работах^{48–50} было исследовано влияние способа приготовления и содержания серебра в катализаторах на их активность в реакции окисления этилена в окись этилена. Измерения показали, что в кинетической области активность катализаторов, отнесенная к 1 m^2 поверхности серебра приблизительно постоянна (табл. 10 и 11).

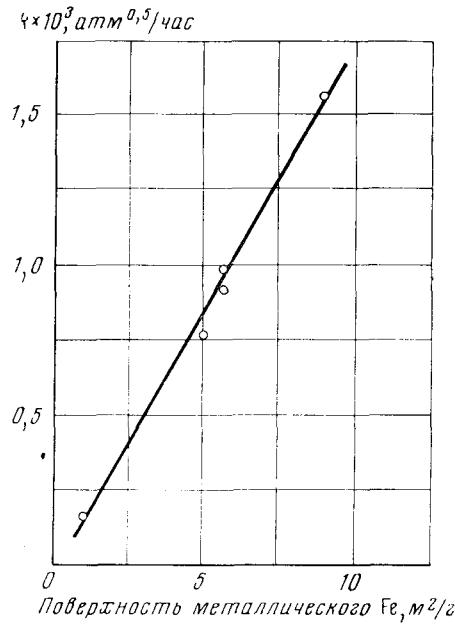


Рис. 4. Зависимость между величиной поверхности металлического железа и константой скорости реакции, рассчитанной по уравнению Темкина — Пыжова (по⁴⁴)

ТАБЛИЦА 8

Влияние состава катализаторов на активность железа в реакции разложения аммиака⁴³

Катализатор	Коэффициенты скорости · 10 ² *			
	375°		400°	
	<i>k_Г</i>	<i>k_{уд}</i>	<i>k_Г</i>	<i>k_{уд}</i>
Железо «Армко»	11	9,9	65	59
Промотированный Fe-катализатор	171	12,9	943	69

* *k_Г* — константа скорости, отнесенная к 1 г катализатора; *k_{уд}* — константа скорости, отнесенная к 1 м² поверхности металлического железа, см³ NH₃/м² Fe·час.

ТАБЛИЦА 9

Влияние содержания Al₂O₃ на величину поверхности и удельную активность Fe-катализаторов в реакции синтеза аммиака при 400° (из⁴⁵)

№ образцов	Содержание Al ₂ O ₃ , вес. %	Величина поверхности, м ² /г		<i>k_{уд}</i> · ат ^{0,5} , час·м ² Fe
		общая	металлического железа	
12а	0,0	1	1,0	0,75
8а	0,6	6	2,5	20,3
7а	1,1	8	3,4	15,5
6а	2,4	13	3,8	20,0
4а	5,4	24	7,7	11,7
3а	7,9	35	5,2	11,3
2а	13,4	91	4,1	16,3
1а	37,5	91	5,5	7,5

ТАБЛИЦА 10

Удельная активность серебряных контактов в реакции окисления этилена в окись этилена (из⁴⁸)

Содержание Ag в катализаторе, г/л	17	33	43	73	10	23	53	83	50	1600, таблет. Ag
Размер поверхности носителя, м ² /г	5,0	5,0	5,0	5,0	2,8	2,8	2,8	2,8	0,5	—
Удельная активность серебра, $\text{kg} \cdot 10^5 / \text{m}^2$	2,8	5,1	4,7	2,8	5,9	5,6	4,2	3,1	3,1	2,8—4,2

ТАБЛИЦА 11

Удельная активность катализаторов с различным содержанием серебра в реакции окисления этилена в окись этилена (из^{49, 50})

Содержание серебра, вес. %	4,3	11,1	11,6	17,8	19,1	21,5	26,7
Удельная активность $\frac{\text{г окиси этилена}}{\text{m}^2 \text{Ag} \cdot \text{час}} \cdot 10^2$	28	41	36	42	42	31	32

III. СТЕПЕНЬ ДИСПЕРСНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ УДЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ

Зависимость удельной активности от величины кристаллитов активного компонента уже давно является объектом активного изучения. Согласно представлениям, развитым еще в 20-х гг. Тэйлором и др. авторами^{4, 7} катализически активными являются лишь те атомы, которые слабо связаны с поверхностью кристалла и потому обладают повышенной свободной энергией. С этой точки зрения при уменьшении размера кристаллитов и, следовательно, увеличении доли слабосвязанных атомов на поверхности удельная активность должна возрастать. Сравнительно недавно Бонд⁵¹ на основании теоретических представлений показал, что изменение размера кристаллитов может оказывать различное влияние на удельную активность. 1) Удельная активность может не зависеть от размера кристаллитов. 2) Маленькие кристаллиты могут быть активнее больших; в этом случае с возрастанием радиуса кристаллитов удельная активность снижается. Бонд назвал этот эффект положительным внутренним эффектом. 3) Если большие кристаллики активнее маленьких (отрицательный внутренний эффект), то удельная активность с ростом кристалликов будет возрастать. Возможны также случаи, когда очень маленькие кристаллиты имеют отрицательный, а большие — положительный внутренний эффект. В этом случае удельная активность будет проходить через максимум. В настоящем разделе будут изложены результаты экспериментальных исследований влияния дисперсности частиц катализатора на их удельную активность.

Платина, палладий, родий. Сравнительное исследование активности образцов «массивной» платины в виде губки, проволоки, сетки, фольги, а также платины, нанесенной на силикагель, в реакциях окисления сернистого газа, водорода и гомомолекулярного обмена $H_2—D_2$ было проведено Боресковым с сотр.^{52—56}. Определение активности в реакциях окисления SO_2 и водорода производилось в кинетической области проточного циркуляционным методом, обеспечивающим изотермичность слоя катализатора. Величина поверхности металлической платины изменялась от $6,9 \text{ см}^2/\text{г}$ платины для фольги до $7 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{г}$ Pt для платинированного силикагеля, содержащего 0,5% Pt, т. е. более чем в 100 000 раз. Результаты показали, что несмотря на огромное различие в степени дисперсности катализаторов их удельная активность в процессе окисления SO_2 , за исключением фольги изменяется не более чем в 4 раза. Фольга оказалась более активной, чем это следовало ожидать, что может быть обусловлено наличием примесей (табл. 12).

Исследование тех же образцов в реакции окисления водорода⁵⁵ показало, что в то время как катализическая активность, отнесенная к 1 г платины, изменяется более чем на 4 порядка, удельная активность — только в 2,5 раза. При этом наблюдаемые различия в удельной активности разных образцов не превышают различия в активности одного и того же образца в разных опытах. Это может быть обусловлено медленным установлением стационарного состава поверхностного слоя катализатора.

Близкие значения удельной активности образцов массивной и губчатой платины и платиновой черни были найдены также в работе⁵⁶ для реакции гомомолекулярного обмена. Платинированный силикагель в этом случае имел значительно более высокие значения активности. Для объяснения этого авторы высказали предположение, что в присутствии платины силикагель также активен в реакции обмена H_2 . В более позд-

ТАБЛИЦА 12

Удельная активность платины в реакциях окисления двуокиси серы и водорода (из 63 — 65)

Образцы катализаторов	Поверх- ность 1 г Pt, см^2	Константы скорости *			
		Окисление двуокиси серы при 427°		Окисление водорода при 100°	
		$k_f, \text{см}^3/\text{сек}$	$k_{уд} \cdot 10^2 \text{ см}/\text{сек}$	$k_f, \text{см}^3/\text{сек}$	$k_{уд}, \text{см}/\text{сек}$
0,2% платины на силикагеле	$3 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^3$	0,37	$4,9 \cdot 10^8$	1400
0,5% платины на силикагеле	$7 \cdot 10^6$	$(0,7-2,8) 10^3$	0,1—0,40	—	—
Губчатая платина	$1,7 \cdot 10^8$	$1,5-3,9$	0,09—0,23	—	—
Проволока Ø 0,1 мм	20,6	0,054	0,26	$1,1 \cdot 10^4$	535
Сетка	22,6	0,1	0,49	—	—
Фольга	6,9	0,12	1,74	$6,2 \cdot 10^3$	900

* k_f — константа скорости, отнесенная к 1 г платины; $k_{уд}$ — константа скорости, отнесенная к 1 см^2 поверхности Pt.

ней работе ⁵⁷ повышенная активность Pt, нанесенной на силикагель, не подтвердилась, хотя абсолютные значения удельной активности были близки к значениям, полученным Боресковым и Авдеенко на массивной платине.

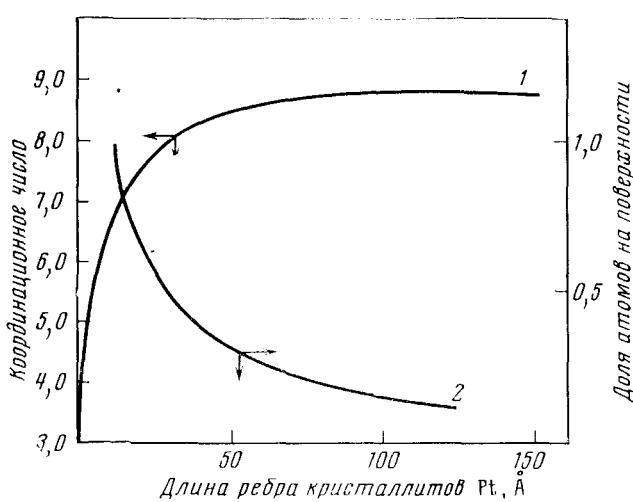


Рис. 5. Изменение координационного числа (1) и доли поверхностных атомов (2) от величины кристаллитов платины (по ⁵⁸)

рис. 5 видно, что основные изменения структурных свойств происходят при увеличении длины ребра l от 5 до 30—40 Å, при дальнейшем увеличении эти изменения невелики, а для кристаллитов больше 100 Å практически неощущимы. На основании этих представлений был сделан вывод, что для выяснения влияния дисперсности катализатора на его активность необходимо исследовать катализаторы с достаточно высокой дисперсностью. Целесообразно рассматривать 3 группы: 1) катализаторы, у которых кристаллиты содержат меньше 15 атомов, $\gamma > 1$ и к. ч.

Изучению влияния степени дисперсности кристаллитов платины на их удельную активность в различных реакциях посвящен цикл работ Полторака с сотр. ⁵⁷—⁶². На основании теоретического рассмотрения октаэдрической модели кристаллитов платины авторы рассчитали их структурные свойства. На рис. 5 представлена зависимость координационного числа (к. ч.) и доли поверхностных атомов (γ) от величины кристаллитов платины ⁵⁸. Из

$\gamma < 6$; свойства таких частиц должны соответствовать свойствам микродефектов на поверхности граней; 2) катализаторы с частицами, у которых $\gamma = 0,8-0,9$ ($l = 10-15 \text{ \AA}$), и свойства атомов поверхностного слоя сходны со свойствами атомов на ребрах крупных кристаллов; 3) катализаторы с частицами, у которых $\gamma < 0,3$ и, соответственно, $l > 50 \text{ \AA}$; свойства поверхности таких частиц не отличаются от свойств граней идеальных кристаллов.

В соответствии с этими представлениями были синтезированы образцы платинированного силикагеля, в которых величина частиц платины изменялась в указанных пределах.

Результаты исследований влияния концентрации платины на катализическую активность образцов в реакции гомомолекулярного обмена H_2D_2 ⁵⁷, показали, что, несмотря на большие различия в степени дисперсности кристаллитов платины, удельная активность образцов 1—2 серий очень близка; удельная активность образцов 3 серии несколько (в 1,5—2 раза) ниже, что находится в пределах точности опытов.

В работах⁶⁰⁻⁶² исследовано дегидрирование циклогексана и изопропилового спирта, а также гидрогенолиз циклопентанта. Катализическую активность определяли в циркуляционной установке. Результаты, полученные в этих работах, сопоставлены в табл. 13, из которой видно, что удельная активность катализаторов в перечисленных процессах в пределах точности измерений близка, независимо от размера кристаллитов и, следовательно, от соотношения между атомами платины, находящимися на поверхности в различных положениях.

Авторами сделан вывод, что для газофазных реакций «ни в одном случае пока не найдена преимущественная активность ребер, или структурных дефектов, так часто принимаемая в работах по теории гетерогенного катализа»⁵⁸.

Постоянство удельной активности алюмоплатиновых катализаторов в реакции дегидрирования циклогексана установлено также в работах Зайдмана и Дзисько с сотр.⁶³⁻⁶⁵. Дисперсность варьировали изменением содержания Pt и температуры прокаливания и характеризовали отношением H/Pt. Активность измеряли в проточно-циркуляционной установке при низких степенях превращения, когда реакция протекала по нулевому порядку. Из рис. 6 видно, что несмотря на значительное изменение степени дисперсности, активность пропорциональна H/Pt и, следовательно, удельная активность Pt, в пределах точности измерений, постоянна.

Аналогичные результаты получены в работах^{66, 67}, в которых исследовали влияние размера кристаллитов платины и палладия на их удельную активность в реакции гидрирования бензола. Размеры кристаллитов изменяли от 10 до 200 \AA . В качестве носителей использовали силикагель, окись алюми-

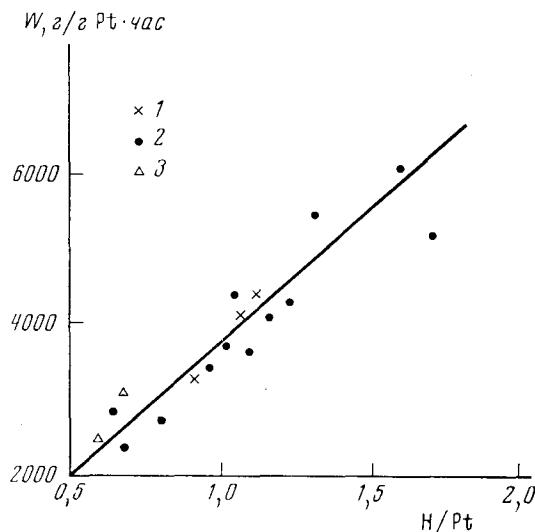


Рис. 6. Зависимость активности платины в реакции дегидрирования циклогексана от H/Pt (по^{63, 64, 65}). 1 — 300°; 2 — 500°; 3 — 700°.

ния, $\text{SiO}_2\text{—MgO}$ и $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$. Результаты исследования показали, что между активностью и степенью дисперсности платины существует линейная зависимость (рис. 7), следовательно, удельная активность постоянна и не зависит от степени дисперсности кристаллов металла.

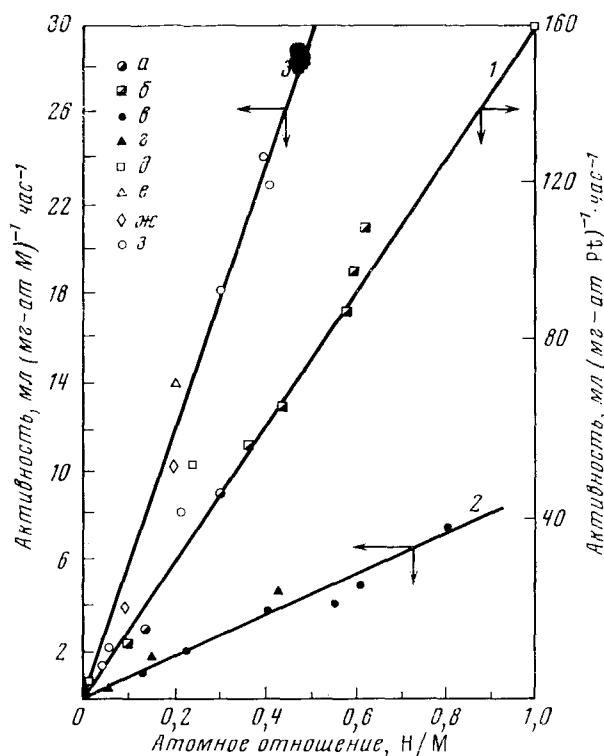


Рис. 7. Зависимость активности в реакции гидрирования бензола от доли поверхностных атомов (из ⁶⁶⁻⁶⁷).

1 — Pt; 2 — Pd; 3 — Ni

а — Pt— SiO_2 ; б — Pt— Al_2O_3 ; в — Pd— SiO_2 ; г — Pd— Al_2O_3 ; д — Ni— Al_2O_3 ; е — Ni— $\text{SiO}_2\text{—MgO}$; ж — Ni— $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$; з — NiSiO₂.

что максимальная степень превращения, достигаемая в условиях эксперимента не превышает 60 %, что было объяснено достижением равновесия. Как видно из рис. 8, до глубины превращения, равной примерно 30 % (что составляет 50 % от максимальной), зависимость между % превращения и величиной поверхности платины близка к линейной, при более высоких степенях превращения пропорциональность нарушается.

С целью выяснения существования оптимального размера частиц платины Будар с сотр.⁷⁰ исследовали зависимость каталитической активности платины в реакции гидрирования циклопропана от размера ее кристаллитов. Измерения проводили в циркуляционной установке. Степень дисперсности варьировали изменением концентрации Pt и температуры прокаливания и характеризовали величиной поверхности по адсорбции H_2 и долей атомов, находящихся на поверхности, к общему их числу (% дисперсии). Для сравнения была исследована также Pt-фольга толщиной 12,7 мк. Результаты измерений показали (табл. 15), что несмотря на значительные различия в степени дисперсности (в 20 тыс. раз) и природе носителя удельная активность образцов изменялась не более, чем в 3 раза.

Дорлинг и Мосс также исследовали связь между размером кристаллитов Pt, нанесенной на силикагель, поверхностью металла и его активностью в реакции гидрирования бензола ⁶⁸. Размер кристаллитов варьировали от 45 до 980 Å изменением температуры прокаливания. Приведенные в табл. 14 результаты измерений показывают, что несмотря на значительное, почти в 15 раз, изменение размеров кристаллитов, удельная активность катализаторов, прокаленных при температуре 500° и ниже меняется не более, чем в 2 раза.

Влияние дисперсности платины на ее активность в реакции гидрирования ароматических соединений изучено в работе ⁶⁹. Активность характеризовали степенью гидрирования. Измерения показали,

ТАБЛИЦА 13

Влияние степени дисперсности частиц платины на ее удельную активность (по^{60—62})

H/Pt	Средний размер кристаллитов Pt, Å	Начальная удельная активность, молек./мин. атом/Pt		
		дегидрирование C ₆ H ₁₂	дегидрирование C ₈ H ₇ OH ⁶¹	гидрогенолиз циклопентана ⁶⁰
0,98	7	4,8	7,65	0,236
0,79*	—	—	—	0,28 ± 0,026*
0,63	20	—	—	0,535
0,55	24	4,85	6,3	—
0,5	27	—	—	0,388
0,475	30	4,2	11,8	—
0,4	37	4,65	—	—
0,05	100	5,3	—	—

* Из работы⁶².

ТАБЛИЦА 14

Влияние температуры прокаливания и степени дисперсности частиц платины на ее удельную активность в реакции гидрирования бензола (по⁶⁸)

Температура прокаливания, °C	120	250	300	400	500	600	800
Размер кристаллитов Pt, Å	45	220	210	360	640	980	890
Поверхность Pt, м ² /г	2,0	1,32	1,52	3,0	1,58	0,2	0,04
Удельная активн. (молек./см ² Pt·сек) × 10 ⁻¹³	2,8	2,7	3,2	1,4	1,3	неактивны	

Для объяснения этих «странных» результатов авторы предположили, что каталитические реакции можно подразделить на «легкие» и «трудные». В первом случае активно большинство мест на поверхности и потому ее неоднородность не имеет значения. В случае «трудных» реакций неоднородность поверхности должна играть важную роль и потому на скорость реакции должны оказывать влияние дисперсность металла, способ приготовления и другие факторы. В последующей работе Будага была поставлена задача изучения «трудной» реакции, в качестве которой была выбрана изомеризация и гидрогенолиз неопентана⁷¹. Для измерения активности использовали микрореактор, работающий в испульском режиме.

Как видно из табл. 16, изменение дисперсности и способа приготовления вызывает в этом случае существенные изменения удельной активности и селективности: активность в ре-

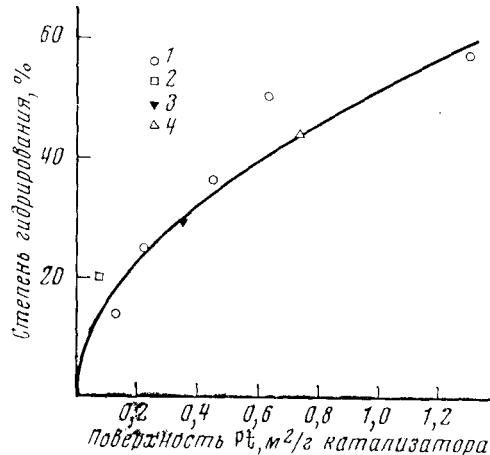


Рис. 8. Влияние величины поверхности платины на степень гидрирования ароматических соединений в нефтяной фракции (из⁶⁹): 1 — стандартное приготовление, 2 — прокален при 760°, 3 — прокален во вращающейся печи, 4 — пятикратная пропитка

ТАБЛИЦА 15

Влияние дисперсности платины на ее активность в реакции гидрирования циклопропана (по⁷⁰)

Катализаторы	Доля [*] поверх- ностных атомов Pt, %	Удельная поверх- ность Pt, мкмоль Н ₂ г образца	Активность при 0°	
			общая моль C ₃ H ₆ мин·г·кат.	удельная моль C ₃ C ₆ * мин Sp _t
0,3% Pt на η -Al ₂ O ₃	44	10,2	82,4	8,2
0,3% Pt на γ -Al ₂ O ₃	59	13,5	100	7,4
0,6% Pt на γ -Al ₂ O ₃	73	33,5	186	5,4
1,96% Pt на η -Al ₂ O ₃	64	97,0	637	6,5
То же после спекания	7,6	11,5	44	3,8
4,3% Pt на силикагеле	17	57,3	160	2,8
Фольга (100% Pt)	0,0039	0,55	1,4	2,5

* Рассчитано нами по данным табл. 1, работы⁷⁰.

акции изомеризации изменяется в 15 раз, а в реакции гидрогенолиза — в 300 раз, селективность изменяется в 100 раз. Существенные различия в активности были объяснены тем, что для протекания реакций необходимо, чтобы молекула неопентана была адсорбирована на катализаторе в трех точках, т. е. на поверхности должны находиться «триплеты» — места, способные нужным образом адсорбировать реагирующую молекулу. Концентрация триплетов должна зависеть от дисперсности и способа приготовления катализатора.

Гипотеза Будара вызвала появление нескольких работ, посвященных ее проверке. Одним из наиболее интересных является, проведенное Дорлингом с сотр.⁷² исследование влияния величины кристаллитов и способа приготовления на активность платины в реакции гидрирования этилена. Катализаторы готовили пропиткой силикагеля раствором H₂PtCl₆ и адсорбицией аммиаката. Кроме того, изменяли содержание платины и условия восстановления. Каталитическую активность изменили в проточной установке. Во всех случаях наблюдалось отравление катализаторов продуктами распада этилена (табл. 17). Было показано, что при изменении содержания Pt и условий приготовления удельная активность изменяется более чем на 2 порядка. При этом, в случае катализаторов, полученных пропиткой H₂PtCl₆, наименьшей активностью обладали образцы, содержащие менее 1% Pt. Наиболее высокую активность показали образцы, содержащие 1 и больше % Pt и восстановленные при 80°. При увеличении температуры восстановления активность снижалась до некоторого предела, равного около 2·10¹² молекул/см² Pt сек. Образцы, полученные из аммиаката, обладали приблизительно постоянной удельной активностью, равной 2—3·10¹² молекул/см² Pt сек. На основании этих результатов авторы пришли к выводу, что удельная активность платины постоянна, равна 2—3·10¹² молекул/см² Pt сек и не зависит от размера кристаллитов платины. Низкая удельная активность образцов, полученных пропиткой и содержащих менее 1% Pt, обусловлена отравлением, которое особенно заметно в случае катализаторов с малой поверхностью. Высокая активность образцов, восстановленных при 80°, обусловлена промотирующим действием следов Cl, удаляющихся при более высоких температурах. Таким образом, наблюдаемые различия в удельной активности являются кажущимися.

ТАБЛИЦА 16

Удельная активность и селективность платины в реакции изомеризации и гидрогенолиза неопентана (из⁷¹)

Содержание Pt, вес. %	Носитель	Дисперсия, %	Удельная активность, (молек/поверхн. атом Pt·сек) × 10 ³		Селективность N_I/N_H
			изомеризация N_I	гидрогенолиз N_H	
0,6	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^a	73	2,6	4,7	0,55
1,96	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^a	64	5,3	13,0	0,41
0,60	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^b	73	2,8	1,9	1,5
1,96	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^b	64	3,4	2,3	1,5
4,3	SiO_2	17	3,8	13	0,29
1,0	сферон ^b	12	1,1	0,04	27
1,96	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^Г	7,6	11	4,5	2,4
100	— ^д	0,028	0,73	0,08	9,1

^a восстановлен при 425° в H_2 в течение 10 час; ^б то же при 500°; ^в восстановлен при 500°, откачен при 600° в течение 16 часов, сохранялся на воздухе и восстановлен, как в случае «б»; ^г спечен в токе H_2 при 650°, восстановлен как в случае «б»; ^д попаременно обработан в водороде и кислороде перед восстановлением, как в случае «б».

ТАБЛИЦА 17

Влияние дисперсности и условий приготовления на удельную активность платины в реакции гидрирования этилена (из⁷²)

Катализаторы	Средний размер кристаллитов, Å	Поверхность Pt, м ² /г кат.	Температура восстановления, °C	Удельная активность при —80°, (молек./см ² Pt·сек) · 10 ⁻¹²	Примечание
Пропитка <1% Pt Прокален 600°	30—40 200	0,1—0,5 0,2	210 80	0,1—0,6 3	Низкая удельная активность обусловлена отравлением
Пропитка 3,4% Pt	40	2	80 210 500	20 7 2	Уменьшение удельной активности вследствие удаления Cl_2 во время восстановления
Пропитка 9,8% Pt	50—75	3—5	80 210 500	15 8 2	
Пропитка 1—11,5% Pt	30—60	0,8—4,5	80 210	5—23 2—8	—
Адсорбция аммиака 2,45% Pt	13—30	3—4	300	2—3	Приблизительно постоянная удельная активность

Крафт и Шпинделер ⁷³ исследовали зависимость между степенью дисперсности платины, нанесенной на Al_2O_3 , и ее активностью в реакциях дегидрирования циклогексана и дегидроциклизации *n*-гептана. Активность измеряли в проточной установке и характеризовали степенью превращения. Авторы нашли, что при небольших глубинах превращения (23—31%) удельная активность постоянна; при больших степенях превращения удельная активность снижается в 3,5—4 раза. Авторы объяснили это приближением к равновесию. Для реакции дегидроциклизации

n-гептана закономерной связи между дисперсностью и удельной активностью не наблюдалось.

Влияние дисперсности платины на ее активность в реакциях изомеризации и циклизации гексана было исследовано в работе Даутценберга и Платтю ⁷⁴. Исследование проводилось в проточном режиме. В качестве носителя использовали окись алюминия, инертную в реакциях изомеризации. Во избежание внесения кислотных групп платину наносили из раствора $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$. Из рис. 9 видно, что для обеих реакций активность прямо пропорциональна поверхности платины. Эти ре-

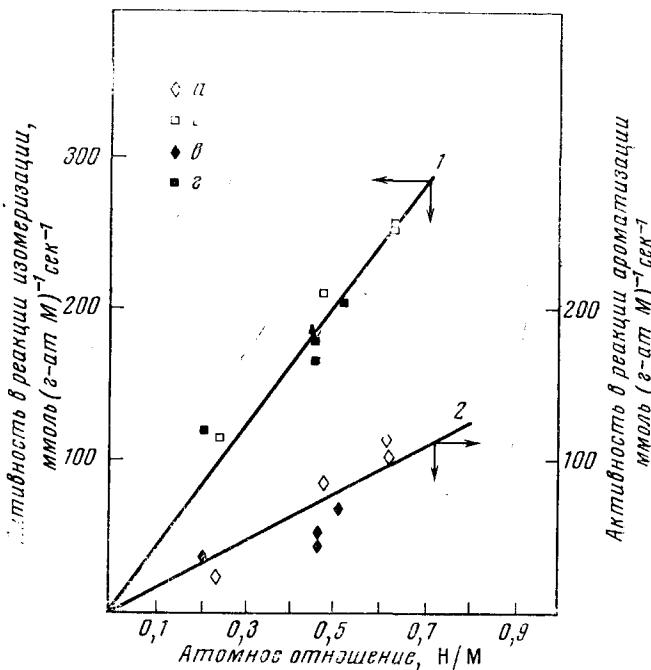


Рис. 9. Влияние дисперсности платины на ее активность в реакциях изомеризации (1) и ароматизации (2) гексана (из ⁷⁴). а и б — 0,5% Pt, в и г — 1,0% Pt

зультаты подтверждены в более поздней работе этих же авторов ⁷⁵, в которой показано, что при изменении размера частиц платины от <10 до ~80 Å избирательность в процессе изомеризации *n*-гексана не изменяется.

В работе ⁷⁶ изучена зависимость удельной активности родия в реакции гидрогенолиза этана от размера его частиц. Скорость реакции определяли в импульсном режиме. Удельную активность характеризовали числом миллимолов этана, прореагировавших в час на квадратном метре поверхности родия при 253°. Как видно из рис. 10, наибольшей активностью обладают образцы, в которых родий находится в виде кристаллитов размером ~20 Å. При уменьшении величины кристаллитов до 10 Å, удельная активность уменьшается примерно в 3 раза. Удельная активность грубодисперсных образцов массивного родия, а также нанесенных и прокаленных при 800° в 20—40 раз ниже максимальной.

Зависимость активности платины в тонких пленках от размера ее частиц в реакциях гидрогенолиза *n*-гексана, 2- и 3-метилпентана и метил-

цикlopентана была изучена в работе⁷⁷ в статической установке. В ходе реакции скорость ее быстро уменьшалась и после достижения степени превращения, равной 0,1—0,2%, становилась стационарной, что обусловлено, по-видимому, «самоотравлением» катализатора. При увеличении размера кристаллитов платины от 15 до 58 Å как начальная, так и стационарная удельная активность снижались на порядок.

ТАБЛИЦА 18

Влияние размера кристаллитов на удельную активность никеля в реакции гидрирования бензола при 40° (из⁸¹)

№ образцов	Исходные вещества	Содержание металлического никеля, вес. %	Поверхность металлического никеля, м ² /г·клт	Размер кристаллитов, Å	Удельная активность,
					моль мин·м ² Ni
7	Смешанные оксалаты Ni и Mg	32,3	97,0	22	4,9
11	То же	86,6	52,0	148	4,9
3	Оксалат никеля	100	11,6	580	7,8
6	То же	100	3,6	1870	5,25

ТАБЛИЦА 19

Влияние размера кристаллитов на удельную активность никеля в реакции гидрирования бензола (по⁸⁴)

Содержание никеля, %	4,26	10,2	28,9	52,5
Поверхность Ni м ² /г кат.	12,86	26,2	56,6	43,1
Средний размер кристаллитов, Å	12,0	15,1	19,2	50,6
Удельная активность мк·моль/мин·м ² Ni	6,2	4,2	3,6	3,8

Влияние степени дисперсности платиновой черни на ее активность в реакции крекинга пропана было исследовано Мак-Ки⁷⁸ в статической установке при начальном давлении пропана 17,5 мм. Дисперсность металла варьировали изменением температуры спекания от 150 до 220° и характеризовали величиной поверхности, измеряемой по адсорбции азота; размер гранул катализатора не указан. В ходе реакции активность снижалась вследствие осаждения на поверхности углистого остатка. Как видно из рис. 11, катализическая активность платины уменьшается с увеличением степени спекания; для появления измеримой скорости реакции необходимо, чтобы образец обладал некоторой минимальной поверхностью, величина которой зависит от температуры реакции. Степень дисперсности оказывает влияние также на величину энергии активации: по мере увеличения глубины спекания величина энергии активации возрастает от 12 до 24 ккал/моль. Автор объясняет наблюдаемые явления тем, что при спекании уменьшается не только величина поверхности, но и концентрация дефектов на ней, являющихся активными центрами для реакции крекинга.

В работе⁷⁹ удельная активность платины различной дисперсности в реакции обмена $\text{HDO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HDO}$ была изучена в проточной установке. Катализаторы были приготовлены тремя способами; внутри

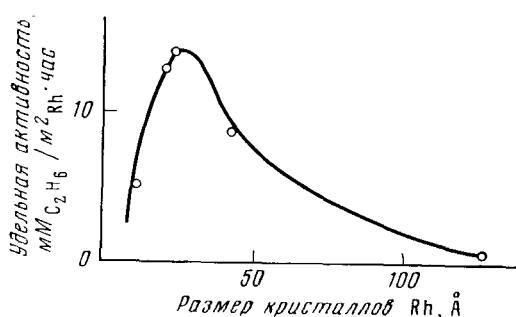


Рис. 10

Рис. 10. Влияние длины ребра кристаллитов на удельную активность рения в реакции гидрогенолиза этана (из ⁷⁶)

Рис. 11. Влияние величины поверхности платиновой черни на энергию активации и активность в реакции крекинга пропана при температурах: 1 — 153°; 2 — 180°; 3 — 200°; 4 — энергия активации (из ⁷⁸)

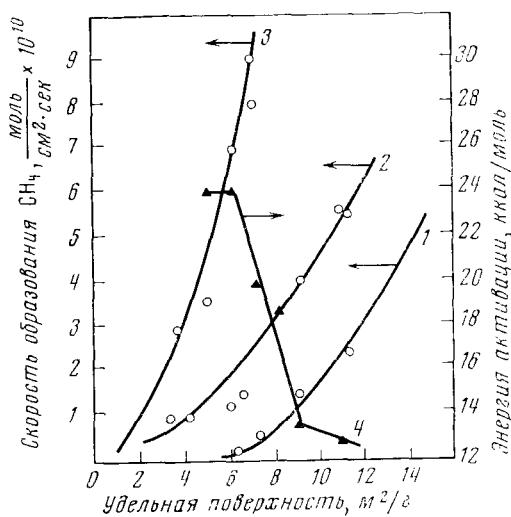


Рис. 11

Рис. 12. Зависимость удельной активности никеля в реакции гидрогенолиза этана при 267° от относительного размера кристаллитов. За единицу принята величина кристаллитов в образце, восстановленном при 370° (из ⁸⁵)

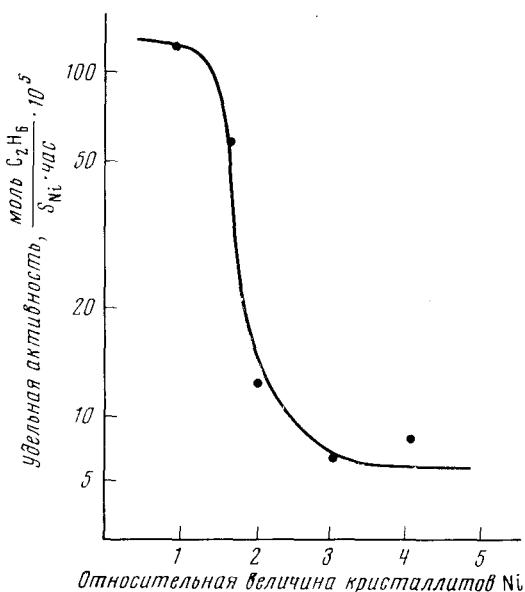


Рис. 12

каждой серии размер частиц изменялся от 5 до 250 Å. Величину поверхности платины измеряли по адсорбции H₂. Удельную активность характеризовали константой скорости, отнесенной к единице поверхности. При изменении температуры спекания величина удельной активности внутри серии изменялась в 3 раза, достигая максимума после прокаливания при 500°. При изменении размера кристаллитов от 5 до 250 Å удельная активность при 127° варьировала в пределах 1,9 · 10⁻⁸ до 5 · 10⁻⁸ моль D₂ · см⁻² сек⁻¹.

Никель. Ринекер с сотр.⁸⁰ исследовали активность порошкообразного никеля и прокаленной при высокой температуре никелевой жести в реакции разложения муравьиной кислоты. Несмотря на очень большую, более чем на порядок разницу в степени дисперсности никеля, удельная активность катализаторов изменяется не более чем в 1,5 раза.

Влияние степени дисперсности частиц никеля в никель-окисномагниевом катализаторе на его активность в реакции гидрирования бензола изучено в работах ⁸¹⁻⁸³. Катализаторы готовили термическим разложением двойных оксалатов ни-

келя и магния. Для сравнения исследовали также чистый никель, полученный разложением оксалата никеля. Размер кристаллитов никеля определяли с помощью рентгеновских и термомагнитных измерений.

Из табл. 18 видно, что, несмотря на значительные различия в степени дисперсности никеля, удельная активность его в пределах точности измерений постоянна. Авторы отмечают, что полученное ими значение удельной активности близко к значению полученному Любарским и равному $3-5 \cdot 10^{-7}$ моль/мин.·м²²⁵.

Отсутствие заметного влияния величины кристаллитов никеля на его удельную активность в реакции газофазного гидрирования бензола установлено также в работе Риинтенса с сотр.⁸⁴ (табл. 19).

Как видно из табл. 19, увеличение размера частиц никеля от 12 до 50 Å, т. е. в области наиболее резких изменений соотношения между центрами с различной степенью координации не приводит к заметному изменению удельной активности.

ТАБЛИЦА 20

**Влияние размера кристаллитов на удельную активность никеля
в реакции гидрогенолиза этана (из⁸⁶)**

Содержание Ni, вес. %	Носитель	Размер кристалли- тов, Å	Удельная актив- ность моль/час·м ² Ni
1	Силикагель	12	11
10	Силикагель	24	500
10	Al ₂ O ₃	23	260
1	SiO ₂ — Al ₂ O ₃	26	0,08
10	SiO ₂ — Al ₂ O ₃	29	9,5

В противоположность этому Зинфельт с сотр.⁸⁵, исследовавшие влияние размеров кристаллитов никеля, нанесенного на Al₂O₃—SiO₂, на скорость гидрогенолиза этана нашли, что с увеличением размера кристаллитов удельная активность никеля в реакции гидрогенолиза этана очень сильно уменьшается (рис. 12). В другой работе тех же авторов⁸⁶ найдено, что увеличение размера кристаллитов никеля на силикагеле от 12 до 24 Å повышает удельную активность в реакции гидрогенолиза этана почти в 50 раз. Здесь, однако, картина осложняется одновременным увеличением содержания никеля от 1 до 10 %. Кроме того, удельная активность никеля, нанесенного на Al₂O₃ и Al₂O₃—SiO₂, существенно различается, несмотря на близкие величины кристаллитов (табл. 20).

Хардевельд и Хартог⁸⁷ нашли, что удельная активность никелевых катализаторов в реакции дейтерирования бензола при изменении размера частиц никеля от 20 до 185 Å сохраняет приблизительное постоянство, однако соотношение скоростей дейтерирования и обмена существенно меняется.

IV. ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Платина, палладий. Шнабель с сотр.⁸⁸ исследовали влияние температуры прокаливания активированного угля на удельную активность нанесенной на него платины в реакциях дегидрирования циклогексана, C₅—дегидроциклизации изооктана и гидрирования бензола. При увеличении температуры прокаливания от 100 до 1070° удельная активность платины уменьшается в 2 раза для первой реакции и колеблется максимум в 4 раза — для второй. В реакции гидрирования бензола образец на

носителе, прокаленном при 300°, неактивен. Образцы, полученные нанесением платины на уголь БАУ, прокаленный при 1100° и обработанный по методу Курциуса, обладают удельной активностью $3,8 \cdot 10^{-2}$ и $2,76 \cdot 10^{-2}$ молей/м² Pt, соответственно, т. е. практически одинаковы. В другой работе того же автора⁸⁹ исследовано изменение удельной активности платины на угле БАУ, прокаленном при 300—2300°, в реакции C₅—дегидроциклизации изооктана. Из табл. 21 видно, что удельная активность изменяется не более, чем в 2 раза.

Приблизительное постоянство удельной активности Pt- и Pd-катализаторов, приготовленных различными способами, установлено также для реакции гидрирования бензола^{90, 91}.

ТАБЛИЦА 21

Удельная активность платины на графитированном угле БАУ в реакции дегидроциклизации изооктана (по⁸⁹)

Температура прокаливания носителя, °C	300	1400	2000	2300	2800	1000, вакуум
Удельная активность Pt при 310° (ммоль/м ² Pt·час) · 10 ²	4,7	4,0	6,3	7,6	9,3	5,7

Никель. Тетени с сотр.⁹² исследовали влияние способа приготовления никелевой черни на степень дисперсности и удельную активность в реакциях дегидрирования циклогексана, разложения изопропилового спирта и третичного бутанола. Авторы не установили какого-либо закономерного изменения величины активности от степени дисперсности кристаллитов никеля: при сравнительно небольших изменениях размеров кристаллитов удельная активность изменяется более, чем в 30 раз. На основании полученных результатов авторы сделали вывод о том, что удельная активность зависит от способа приготовления катализаторов.

С этими выводами не согласуются результаты работы Кроуфорда с сотр.⁹³, в которой было исследовано влияние температуры спекания на удельную активность никелевой пленки в реакции гидрирования этилена. Было показано, что при увеличении температуры спекания от 25 до 400° удельная активность уменьшается от 8,9 до 1,1 мин⁻¹ S⁻¹. Авторы заключили, что снижение активности может быть обусловлено отравлением малой поверхности пленки примесями, выделяющимися из аппаратуры.

В работе²⁸ исследовали катализаторы, полученные восстановлением NiO, образующейся при термическом разложении гидроокиси, основного карбоната и ацетата никеля, а также различных смесей NiO с SiO₂, Al₂O₃ и Cr₂O₃. Сопоставление каталитической активности в реакции гидрирования бензола с величиной поверхности металлического никеля показало, что активность катализаторов прямо пропорциональна величине поверхности и не зависит от исходного вещества и способа приготовления образца (рис. 1).

Зинфельт с сотр. исследовали активность никельсиликагелевых катализаторов в реакции гидрогенолиза этана в проточной установке⁹⁴. Было показано, что при изменении условий приготовления величина поверхности изменяется в 3 раза, а удельная активность — только в 1,5 раза.

В весьма подробной работе Шеффарда⁹⁵ исследовано влияние промывки и термической обработки при 340—1160° промышленного никельалюминиевого катализатора на удельную активность никеля в реакции гидрогенолиза пропана. Каталитическую активность исследовали в проточной системе. Результаты работы, показали, что за исключением одного образца, активность катализаторов, не подвергавшихся дополнитель-

ной отмывке, пропорциональна поверхности никеля. Активность образцов, подвергнутых выщелачиванию и потому содержащих малое количество натрия, немного выше. Однако авторы считают, что это может быть обусловлено неточностью измерения величины поверхности никеля по адсорбции водорода.

В работах^{96, 97} установлена независимость удельной активности никеля от температуры прокаливания никельхромовых и никельмагниевых катализаторов в реакциях гидрирования CO и CO₂.

Влияние способа приготовления никелевых катализаторов на их активность в реакции гидрирования CO₂ исследовано в работе Вассерберга с сотр.⁹⁸ Катализаторы готовили газофазным нанесением карбонила Ni на Al₂O₃ (серия I) и пропиткой раствором Ni(NO₃)₂ (серия II); кроме того, была исследована активность трех образцов промышленных катализаторов. Поверхность определяли по хемосорбции O₂. Активность исследовали в циркуляционной вакуумной установке и характеризовали константой скорости 1-го порядка. Измерения показали, что образцы серии I, содержащие менее 0,75% Ni и серии II, содержащие 1,5% Ni и менее, не адсорбируют заметных количеств O₂ и не обладают каталитической активностью. При более высоком содержании удельная активность колеблется между 5,3 и 25,6 · 10⁻³ мин⁻¹ м⁻² Ni.

Железо. Самченко, Русов и Стрельцов^{99, 100} исследовали влияние условий приготовления дважды промотированных железных катализаторов на их активность в реакции синтеза аммиака. Для характеристики катализаторов определяли как общую величину поверхности, так и доли поверхности, занятые металлическим железом, щелочью и окисью алюминия. Результаты показали, что константы скорости, отнесенные к единице общей поверхности, занятой щелочью и Al₂O₃, не сохраняют постоянства. Удельная активность поверхности свободного железа практически одинакова для всех исследованных образцов независимо от их состава.

* * *

Сопоставление экспериментальных работ, рассмотренных в настоящем обзоре, показывает, что: 1) вопреки мнению о том, что удельная активность катализатора должна зависеть от дисперсности, способа приготовления и других факторов, в большинстве исследований наблюдается ее приблизительное постоянство; 2) результаты работ различных авторов противоречивы: для одних и тех же систем катализатор — реакция одни находят постоянство удельной активности, другие, напротив, резкие изменения ее под влиянием различных факторов. При этом постоянство или изменяемость удельной активности не связаны с природой катализатора или характером реакции. Ниже мы попытаемся проанализировать возможные причины наблюдаемых противоречий и, по возможности, внести ясность в вопрос о границах применимости представлений о приблизительном постоянстве удельной активности, сформулированном в форме «правило Борескова».⁵⁵

Противоречивость результатов, полученных различными авторами, может быть обусловлена следующими причинами: 1) искажением результатов вследствие несовершенства методики определения величины поверхности металла на носителе, а также некорректностью характеристики каталитической активности; 2) неучетом процессов переноса тепла и вещества; 3) действием неконтролируемых примесей в катализаторе и реагирующей смеси; 4) блокированием поверхности веществами, образующимися в процессе реакции и 5) измерением активности в условиях, когда не достигнуто стационарное состояние поверхности катализатора в реакционной среде.

Естественно, что для получения правильных значений удельной активности необходимо: а) корректно измерять величину поверхности катализатора, т. е. в данном случае металла на носителе и б) правильно характеризовать каталитическую активность. Как известно^{101, 102}, поверхность металлов на носителях обычно определяют по адсорбции газов в условиях, когда адсорбция протекает только на металле. Недостатком метода является неопределенность зависимости адсорбционной способности единицы поверхности металла от его дисперсности. Так например, при изменении размера частиц платины на поверхности Al_2O_3 отношение H/Pt или O/Pt может изменяться от 1 до 2^{103, 104}. Аналогичное явление наблюдается и для никеля. Следовательно, даже при постоянстве истинного значения удельной активности, неучет изменения соотношения газ/М может обуславливать изменение величины удельной активности в 2 раза.

В настоящее время не существует общепринятого метода определения активности катализаторов. Как уже говорилось^{18, 19}, наиболее правильной является характеристика активности по константе скорости. В тех случаях, когда кинетическое уравнение неизвестно, активность катализаторов можно характеризовать скоростью реакции при одинаковой глубине превращения. Наименее удачной характеристикой активности является глубина превращения. Однако в тех случаях, когда степень превращения и реакции протекает по нулевому или близкому к нулевому порядку вдали от равновесия, можно получить сопоставимые результаты. Если же степень превращения не очень мала и приближается к равновесной, получаемые величины удельной активности могут существенно различаться. По-видимому, именно неучет этого обстоятельства является причиной изменений удельной активности, наблюдавшихся в работе⁹⁹.

Влияние диффузии на протекание каталитического процесса было изучено в работах Борескова^{105, 106, 107} и Слинько^{108, 109, 110} с сотр. Показано, что диффузионное торможение может очень сильно изменять наблюдаемую скорость реакции. Так, при изменении размера гранул Al_2O_3 от 0,1—0,15 до 2—3 мм удельная активность одного и того же образца в реакции разложения этилового спирта уменьшается более, чем на порядок, вследствие наложения диффузионного торможения¹¹¹. Степень диффузионного торможения зависит от пористой структуры катализаторов: чем меньше преобладающий радиус пор и больше размер зерен, тем при более низкой температуре скорость реакции начинает тормозиться диффузией реагирующих веществ¹¹². Если исследуемые катализаторы обладают различной пористой структурой и сравнение производится не в кинетической области, наблюдаемая активность может быть различна вследствие различной степени диффузионного торможения. Кроме того, наложение диффузионного торможения изменяет избирательность действия катализатора в направлении уменьшения выхода промежуточных и увеличения выхода конечных продуктов реакции¹¹³. Поэтому одним из обязательных условий получения достоверных результатов является проведение реакции в кинетической области. К сожалению, только в немногих работах указано, в кинетической или диффузионной области изучается реакция. Вероятно, что в случае быстрых реакций когда исследование проводится на не очень малых зернах катализатора, реакция протекает в диффузионной области. Это может являться причиной зависимости активности катализатора от размеров кристаллитов, наблюдавшейся в работе⁹², в которой высокоактивный катализатор — никелевую чернь исследовали без необходимых предосторожностей.

Как в процессе приготовления, так и при испытании в состав катали-

затора могут включаться примеси, которые во многих случаях не контролируются. Примеси могут как подавлять, так и ускорять протекание процесса. Так, например, известно, что небольшие количества щелочных металлов снижают активность окислов в реакциях, протекающих по кислотному механизму^{114, 115}, а примесь Al_2O_3 в количестве менее 0,1% сильно повышает активность силикагеля^{116, 117}. Аналогичные явления наблюдались и для металлических катализаторов^{118, 119}. Как показано в работе Дорлинга и сотр.⁷², резкие изменения удельной активности платины в реакции гидрирования этилена при варьировании условий приготовления катализаторов обусловлены тем, что следы HCl , сорбированные катализатором, промотируют реакцию. Повышение температуры прокаливания одновременно с уменьшением поверхности платины обуславливает удаление HCl , что и приводит к уменьшению удельной активности.

Изменение активности катализаторов при включении примесей из реакционной среды обусловлено образованием поверхностных соединений катализатора с примесью. Характер отравления и степень его обратимости определяется устойчивостью этого соединения в условиях реакции. Если образовавшееся соединение не очень устойчиво, то при уменьшении парциального давления примеси или повышении температуры соединение диссоциирует, и активность катализатора может возрасти до начального уровня¹²⁰. Если же в результате адсорбции яда образуется прочное поверхностное соединение, то отравление практически необратимо^{120, 121, 122}.

Для получения заметного эффекта отравления обычно нужны очень небольшие концентрации примеси. Так, например, из данных Любарского²⁶ следует, что для получения заметного отравления никельхромового катализатора в процессе испытания достаточно присутствия в бензоле серы в количестве всего 10 частей на миллион (ч. м.). Показательна также работа¹²³, в которой исследовалась реакция полимеризации этилена. Было показано, что если в системе содержится 5 ч. м. воды, то малые количества катализатора неактивны. Для того, чтобы реакция протекала с заметной скоростью, необходимо, чтобы количество катализатора в реакторе было не меньше некоторой «пороговой» величины. Сходную зависимость для реакции разложения H_2O_2 наблюдал Полторак с сотр.¹²⁴.

Естественно, что отравляющее действие примесей будет проявляться тем сильнее, чем выше их концентрация и чем меньше величина поверхности активного компонента катализатора. По-видимому, этой причиной обусловлены существенные различия в удельной активности, полученные рядом авторов при исследовании влияния дисперсности и температуры прокаливания. Так, например, в работе Дорлинга и Мосса⁶⁸ приблизительное постоянство удельной активности при повышении температуры прокаливания катализаторов наблюдалось до тех пор пока величина поверхности Pt не снизилась до $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$, после чего катализатор дезактивировался. К такому же выводу пришли Кроуфорд и сотр.⁹³, которые нашли, что при повышении температуры прокаливания никелевой пленки от 300 до 400° удельная активность снижается в 3 раза. Весьма возможно также, что дезактивация никелевых катализаторов, содержащих малые количества Ni, наблюдавшаяся в работе⁹⁸, обусловлена отравлением следами паров Hg , имевшимися в вакуумной установке для определения активности.

Значительно реже наблюдаются противоположные случаи, когда примеси в реагирующей системе активируют катализатор⁷².

Из изложенного выше следует, что судить о постоянстве или непостоянстве

янстве удельной активности можно только в том случае, если точно известен состав и содержание примесей в системе и характер их влияния на катализатор.

Кроме примесей, вносимых в систему с реагирующими веществами, существенное влияние на скорость реакции оказывают трудно летучие продукты, образующиеся в процессе реакции и остающиеся на поверхности катализаторов. Отравление катализаторов «сколками» реагирующих молекул органических веществ наблюдается для многих реакций, не только связанных с разрывом крупных органических молекул¹²⁵, но даже для таких простых реакций, как гидрирование этилена^{72, 126}.

Обуглероживание катализаторов оказывает влияние не только на скорость процесса, но и на его избирательность. Так, например, Панченков с сотр.¹²⁷ показали, что по мере увеличения продолжительности опыта и, следовательно, степени обуглероживания, избирательность промышленного алюмокремневого катализатора в реакции крекинга *n*-декана существенно изменяется: выход промежуточных продуктов — олефинов проходит через максимум, а конечных продуктов реакции — возрастает.

Из сказанного следует сделать вывод, что нестационарная активность катализатора сама по себе может быть причиной получения ошибочных результатов при изучении влияния различных факторов на удельную активность. Возможно, что результаты, полученные Мак-Ки⁷⁸ при изучении крекинга пропана на Pt-черни обусловлены именно нестационарностью активности.

Менее известно весьма распространенное явление изменения активности вследствие изменения состава катализатора благодаря взаимодействию с реакционной средой. По мнению Борескова¹²⁸, это взаимодействие может приводить к 1) глубокому изменению химического состава, сопровождающемуся фазовым превращением активного компонента; 2) изменению химического состава без фазовых превращений; и 3) изменению состава поверхностного слоя катализатора. Во всех случаях эти изменения сопровождаются большими или меньшими изменениями удельной активности. Ярким примером этого является наблюдавшееся Боресковым и Матвеевым¹²⁹ увеличение удельной активности окиси цинка в 500 раз при восстановлении ее в процессе разложения метанола, хотя восстановление не приводит к образованию фазы металлического цинка, а лишь уменьшает соотношение между кислородом и цинком в окисле. Аналогичное явление обнаружено также для реакции взаимодействия O₂ с H₂ на платине¹³⁰. Кроме того, Боресков показал, что в результате взаимодействия катализатора с реагирующей системой может изменяться не только удельная активность катализатора, но и кинетика реакции¹³¹.

Стационарный состав и, следовательно, активность катализатора, зависит от состава реагирующей системы и температуры, и достижение его требует времени.

Анализ результатов работ, рассмотренных в настоящем обзоре, показывает, что при исследовании различными авторами сходных или даже одинаковых катализаторов и реакций проточными и импульсным методами в большинстве случаев в первом наблюдалось постоянство удельной активности, во втором — резкие изменения. Возможно, что при проведении реакции в импульсном режиме^{36—38, 85, 86} поверхность не успевает достигать стационарного состояния и получаемые значения активности значительно отличаются от истинных. Можно думать, что значительные различия удельной активности, наблюдавшиеся при измерении активности импульсным методом^{36—38, 85, 86} обусловлены не «трудностью»

реакции, например гидрогенолиза, которая «требует» специальной топографии поверхности катализатора⁷¹, так как при изучении такой же реакции в других работах^{33, 35, 70, 74–75} такой специфики не было. Причиной, скорее, является импульсный метод определения активности, так как при кратковременных опытах (3–5 мин.) почти наверное не успевало устанавливаться стационарное состояние.

Таким образом, на основании рассмотренного материала можно сделать вывод, что при достаточно корректном проведении эксперимента в большинстве работ наблюдается приблизительное постоянство удельной активности: при значительных изменениях дисперсности и способов приготовления удельная активность изменяется не более чем в 3 раза. Можно думать, что это обусловлено взаимодействием поверхности катализатора с реакционной средой, благодаря которому первоначальная структура поверхности приходит к одному и тому же состоянию, независимо от нарушений, которые могли возникнуть в процессе приготовления. Не исключено, конечно, что для процессов, протекающих при низких температурах, возможны различия удельной активности вследствие сохранения отклонений от стационарного состава, возникающих в процессе приготовления, однако в рассмотренном экспериментальном материале, таких работ не встречалось. В обычных условиях, в которых протекает большинство промышленных процессов, значительные различия в удельной активности, по-видимому не имеют места.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Манн, К. К. Кульбе, Основы предвидения каталитического действия, «Наука», М., 1970, т. 1, стр. 306.
2. Л. М. Дмитриенко, Л. Д. Кузнецова, П. Д. Рабина, Т. Я. Малышева, М. М. Иванов, М. М. Мищенко, В. Я. Соболевский, Там же, стр. 329.
3. В. А. Друзь, Тр. Института орг. катализа и электрохимии, I, 17 (1971).
4. G. M. Schwab, E. Pietsch, Handb. der Katalyse Springer Verlag Wien, 1943, Bd. V, стр. 158.
5. R. Fricke, Там же, 1943, Bd. IV, стр. 129.
6. G. F. Huttig, Dissc. Faraday Soc., 1950, 215.
7. Х. С. Тэйлор, Д. В. Джонсон, ЖФХ, 6, 181 (1935).
8. С. З. Рогинский, Там же, 15, 708 (1941).
9. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, Там же, 21, 539 (1947).
10. С. З. Рогинский, Т. Ф. Целлинская, Там же, 22, 1360 (1948).
11. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, М., 1949, т. 6, стр. 9.
12. А. Н. Каржавин, Усп. химии, 16, 327 (1947).
13. Д. П. Добычин, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, т. 5, 165.
14. В. А. Дзисько, в сб. Научные основы подбора и производства катализаторов, СО АН СССР, Новосибирск, 1964, стр. 85.
15. M. Boudart, Adv. in Catalysis, 20, 153 (1969).
16. А. А. Слинкин, Структура и каталитические свойства гетерогенных катализаторов, М., 1971.
17. А. А. Слинкин, Э. А. Федоровская, Усп. химии, 40, 1857 (1971).
18. Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 3, 470 (1962).
19. А. В. Сагалович, А. А. Клячко-Гурвич, Усп. химии, 40, 1236 (1971).
20. J. A. Cusimano, G. W. Dembinski, J. H. Sinfelt, J. Catalysis, 5, 471 (1966).
21. H. E. Swift, F. E. Lutinski, H. H. Tobin, Там же, 5, 285 (1965).
22. J. W. Hightower, C. Kemball, Там же, 4, 363 (1965).
23. H. Kubicka, Там же, 12, 223 (1968).
24. S. W. Witekowa, P. Matyjewski, Rozcn. Chem., 45, 1729 (1971).
25. G. D. Lubarsky, Actes du II Congress de Catalysis, Paris, 1961, стр. 1561.
26. Г. Д. Любарский, Л. В. Авдеева, Н. В. Кулькова, Кинетика и катализ, 3, 123 (1962).
27. Г. Д. Любарский, В. Д. Хорьков, В. Л. Лопатин, в сб. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, Новосибирск, 1965, т. 2, стр. 164.
28. М. С. Борисова, В. А. Дзисько, Ю. О. Булгакова, Кинетика и катализ, 12, 396 (1971).

29. G. M. Dixon, K. Singh, Trans. Faraday Soc., 65, 1128 (1969).
30. W. Taylor, H. K. Staffin, Там же, 63, 2309 (1967).
31. N. S. Viswanathan, L. M. Jeddenapalli, Indian J. Chem., 9, 137 (1971).
32. А. А. Слинкин, Э. А. Федоровская, Н. А. Прибылкова, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2385.
33. T. S. Sridhar, D. M. Ruthven, J. Catalysis, 16, 363 (1970).
34. T. S. Sridhar, D. M. Ruthven, Там же, 24, 153 (1972).
35. W. F. Taylor, D. J. C. Jates, J. H. Sinfelt, Там же, 4, 374 (1965).
36. W. F. Taylor, D. J. C. Jates, J. H. Sinfelt, J. Phys. Chem., 68, 2962 (1964).
37. D. J. C. Jates, J. H. Sinfelt, W. F. Taylor, Trans. Faraday Soc., 61, 2044 (1965).
38. W. F. Taylor, J. H. Sinfelt, D. J. C. Jates, J. Phys. Chem., 69, 3857 (1965).
39. P. Margineanu, A. Olariu, J. Catalysis, 14, 148 (1969).
40. P. Margineanu, A. Olariu, Там же, 8, 359 (1967).
41. A. L. Olariu, P. Margineanu, Rev. Roum. Phys., 13, 823 (1968).
42. J. Müller, V. Pour, A. Regner, J. Catalysis, 11, 326 (1968).
43. О. Ф. Щеглов, Г. К. Боресков, М. Г. Слинко, ДАН, 105, 123 (1955).
44. C. L. Peters, K. Schäfer, R. Krabets, Ztscr. Electrochem., 64, 1194 (1960).
45. С. С. Лачинов, А. М. Рубинштейн, В. М. Акимов, А. Л. Клячко-Гурвич, И. Н. Конюхова, Л. Д. Кузнецова, Т. Т. Левицкая, Н. А. Прибылкова, А. А. Слинкин, Р. В. Чеснокова, Кинетика и катализ, 5, 478 (1964).
46. В. Н. Шишкова, С. С. Лачинов, И. Н. Конюхова, Там же, 1, 242 (1960).
47. Ю. Н. Артиух, Н. А. Болдырева, М. Т. Русов, Там же, 11, 1531 (1970).
48. К. М. Холященко, М. Я. Рубанник, Н. А. Чернухина, см. ¹⁴, стр. 224.
49. Л. А. Василевич, Г. К. Боресков, В. Н. Гурьянова, И. А. Рыжак, А. Г. Филиппова, И. Т. Фролкина, см. ²⁷, стр. 175.
50. Л. А. Василевич, Г. К. Боресков, Р. Н. Гурьянова, И. А. Рыжак, А. Г. Филиппова, И. Т. Фролкина, Кинетика и катализ, 7, 525 (1966).
51. Дж. К. Бонд, см. ¹, т. 11, стр. 250.
52. В. С. Чесалова, Г. К. Боресков, ДАН, 85, 377 (1952).
53. В. С. Чесалова, Г. К. Боресков, ЖФХ, 30, 2560 (1956).
54. Г. К. Боресков, М. Г. Слинко, В. С. Чесалова, Там же, 30, 2787 (1956).
55. Г. К. Боресков, в сб. Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, М., 1955, стр. 5.
56. М. А. Абдеенко, Г. К. Боресков, М. Г. Слинко, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 1957, т. 9, 61.
57. О. М. Полторак, В. С. Боронин, ЖФХ, 39, 2491 (1965).
58. О. М. Полторак, В. С. Боронин, А. Н. Митрофанова, см. ¹, т. 11, стр. 258.
59. О. М. Полторак, В. С. Боронин, ЖФХ, 40, 2671 (1966).
60. А. Н. Митрофанова, В. С. Боронин, О. М. Полторак, Вестн. МГУ, Химия, 1966, 40.
61. А. Н. Митрофанова, В. С. Боронин, О. М. Полторак, Там же, 1967, 95.
62. А. Н. Митрофанова, В. С. Боронин, О. М. Полторак, ЖФХ, 46, 52 (1972).
63. Н. М. Зайдман, В. А. Дзисько, А. П. Карнаухов, Н. П. Красиленко, Н. Г. Королева, Г. П. Вишнякова, Кинетика и катализ, 9, 863 (1968).
64. Н. М. Зайдман, В. А. Дзисько, А. П. Карнаухов, Л. М. Кефели, Н. П. Красиленко, Н. Г. Королева, И. Д. Ратнер, Там же, 10, 386 (1969).
65. Н. М. Зайдман, В. А. Дзисько, А. П. Карнаухов, Н. П. Красиленко, Н. Г. Королева, Там же, 10, 652 (1969).
66. П. С. Абен, И. С. Платтью, Б. Стоутхамер, см. ¹, т. I, стр. 322.
67. P. C. Aben, J. C. Plateeuw, B. Stouthamer, Res. trav. chim. Pays-Bas, 89, 449 (1970).
68. T. A. Dorling, R. L. Moss, J. Catalysis, 5, 111 (1966).
69. O. A. Larsen, D. S. Mc Iwer, H. H. Tobin, R. A. Flinn, Ind. Eng. Chem., Process. Design. and Develop., 1, 300 (1962).
70. M. Boudart, A. Aldag, J. S. Benson, N. A. Dougherty, J. Catalysis, 6, 92 (1966).
71. M. Boudart, A. W. Aldag, L. D. Ptak, J. S. Benson, Там же, 11, 35 (1968).
72. T. A. Dorling, M. A. Eastlake, R. L. Moss, Там же, 14, 23 (1969).
73. М. Крафт, Г. Шпинделлер, см. ¹, т. II, стр. 268.
74. F. M. Dautzenberg, J. C. Plateeuw, J. Catalysis, 19, 41 (1970).
75. F. M. Dautzenberg, J. C. Plateeuw, Там же, 24, 364 (1972).
76. D. J. C. Jates, J. H. Sinfelt, Там же, 8, 348 (1967).
77. J. R. Anderson, J. Shimojama, Proc. V Intern. Congress on Catalysis Miami Beach Florida (1972), V I стр. 695. North-Holland Publ. Co. Amsterdam, London, N.-Y., 1973.
78. D. W. McKee, J. Phys. Chem., 67, 841 (1963).
79. N. H. Sagert, R. M. Pouteau, Canad. J. Chem., 49, 3411 (1971).
80. G. Rienäcker, Katalyse, Chem. Ges. DDR, Berlin, 1959, стр. 79.
81. V. L. Daneš, P. Jirů, Coll. Czech. Chem. Commun., 22, 1547 (1957).

82. V. Nikolajenko, M. Ralek, E. Čučera, V. I. Daneš, Там же, 27, 2326 (1962).
83. В. Николаенко, Вл. Данеш, М. Крживанек, Кинетика и катализ, 7, 816 (1966).
84. J. W. E. Coenen, R. Z. C. Van Merten, H. Th. Rijnten, см. ⁷⁷, стр. 671.
85. J. L. Carter, J. A. Cusumano, J. H. Sinfelt, J. Phys. Chem., 70, 2257 (1966).
86. J. L. Carter, J. H. Sinfelt, Там же, 70, 3003 (1966).
87. P. van Хардевелль, Ф. Хартог, см. ¹, т. II, стр. 275.
88. H. Schnabel, H. Müller, J. Reichelt, K. Venckе, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin, 9, 940 (1967).
89. K. X. Шнабель, Кинетика и катализ, 10, 874 (1969).
90. R. Muttin, J. M. Bassert, M. Prettre, С. г., Сер. C., 273, 1704 (1971).
91. R. G. Romero, F. Figueras, С. г., Сер. C., 275, 769 (1972).
92. P. Tetenyi, L. Babernics, L. Guezi, K. Schachter, Acta chim. Hung., 40, 387 (1964).
93. E. Crawford, M. W. Roberts, C. Kemball, Trans. Faraday Soc., 58, 1761 (1962).
94. D. J. C. Jates, W. F. Taylor, J. H. Sinfelt, J. Am. Chem. Soc., 86, 2996 (1964).
95. F. E. Schephard, J. Catalysis, 14, 148 (1969).
96. В. М. Власенко, М. Т. Русов, Г. К. Юзефович, Кинетика и катализ, 2, 394 (1961).
97. Я. И. Дьяконов, С. Х. Егубаев, В. Н. Шишкова, Т. М. Миронова, Сб. Химия и технология азотных удобрений, Тр. ГИАП, М., 1971, вып. IX, стр. 111.
98. А. А. Дергачев, А. А. Силакова, В. Э. Вассерберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 755.
99. Н. И. Самченко, М. Т. Русов, О. А. Стрельцов, Сб. Катализ и катализаторы, «Наукова думка», Киев, 1966, т. 2, стр. 87.
100. Н. П. Самченко, М. Т. Русов, О. А. Стрельцов, Там же, стр. 96.
101. Г. К. Боресков, А. П. Карнаухов, ЖФХ, 26, 1814 (1952).
102. Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухов, Л. М. Кефели, И. Д. Ратнер, О. М. Чернявская, Кинетика и катализ, 8, 868 (1967).
103. А. П. Карнаухов, Там же, 12, 1520 (1971).
104. Н. М. Зайдман, Там же, 13, 1254 (1972).
105. Г. К. Боресков, Хим. промышленность, 221, 257 (1947).
106. Г. К. Боресков, См. ¹¹, стр. 404.
107. Г. К. Боресков, Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе (IV Междунар. конгресс по катализу, Симпозиум III), «Наука», СО АН СССР, Новосибирск, I, 1970, стр. 5.
108. М. Г. Слинько, см. ¹⁴, стр. 68.
109. М. Г. Слинько, О. А. Малиновская, В. С. Бесков, Хим. промышленность, 641 (1967).
110. М. Г. Слинько, см. ¹⁰⁷, стр. 28.
111. В. А. Дзисько, см. ⁵⁵, стр. 430.
112. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, ЖФХ, 24, 1135 (1950).
113. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, М. С. Борисова, Там же, 28, 1055 (1954).
114. В. А. Дзисько, М. Колозертнова, Т. С. Винникова, Ю. О. Булгакова, Кинетика и катализ, 7, 655 (1966).
115. Н. С. Коцаренко, Л. Г. Каракчев, В. А. Дзисько, Там же, 9, 319 (1968).
116. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, Н. П. Ясевич, ЖФХ, 28, 837 (1954).
117. В. А. Дзисько, М. С. Борисова, Н. В. Акимова, Кинетика и катализ, 5, 689 (1964).
118. Д. А. Каденхед, Н. Дж. Вагнер, Р. Л. Торн, см. ¹, стр. 283.
119. Г. Ринекер, см. ¹, т. II, стр. 19.
120. М. Baccareda, см. ⁴, т. VI, стр. 234.
121. Е. Мэкстед, Сб. Катализ. Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, М., 1955, стр. 100.
122. G. C. Bond, Catalysis on Metals, Acad. Persss., London, N. Y., 1962, стр. 99.
123. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, Т. Я. Тюликова, ДАН, 136, 125 (1961).
124. О. М. Полторак, В. С. Боронин, Н. М. Дмитриенко, Вестн. МГУ, Химия, 1962, 39.
125. Р. А. Буянов, Коксообразование в процессах каталитического дегидрирования углеводородов, ЦНИИТЭ нефтехим, М., 1967.
126. J. C. Schlatter, M. Boudart, J. Catalysis, 24, 482 (1972).
127. Г. М. Панченков, М. Е. Левинтер, М. А. Танатаров, Сб. Кинетика и катализ, «Химия», Л., 1967, стр. 116.
128. Г. К. Боресков, ЖФХ, 32, 2739 (1958).
129. Г. К. Боресков, К. И. Матвеев, см. ⁵⁶, стр. 165.
130. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, А. Г. Филиппова, Р. Н. Гурьянова, ДАН, 94 713 (1954).
131. Г. К. Боресков, ЖФХ, 33, 1969 (1959).