ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 846-849

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 846-849

УДК 544.47:544.344

ISSN 1729-4428

А.І. Трипольський, П.Е. Стрижак

Вплив фрактальної розмірності нанесених металевих каталізаторів на кінетику реакції гідрування ацетонітрилу

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Пісаржевського НАН України
Україна, 03028 Київ, проспект Науки, 31, E-mail: pstrizhak@hotmail.com, *tripolski@ukr.net*

В роботі вивчено вплив морфології нанесених каталізаторів на деякі кінетичні параметри гетерогенно-каталітичного процесу. Встановлено взаємозв'язок предекспоненціального множника константи швидкості лімітуючої стадії реакції та фрактальної розмірності розподілу активного компоненту на поверхні носія. Отримані закономірності проілюстровані на прикладі гетерогено-каталітичного гідрування ацетонітнрилу на нанесених перехідних металах.

Ключові слова: каталізатор, фрактальна розмірність, кінетика, розподіл активного компоненту, дисперсність.

Стаття поступила до редакції 02.07.2007; прийнята до друку 15.09.2008;

Характерною особливістю гетерогенно-каталітичних реакцій є наявність геометричного фактору, який часто так само сильно впливає на кінетику процесу, як і хімічна природа каталізатору. В останній час такі складні геометричні структури, якими є гетерогенні каталізатори, вдається достатньо ефективно описати за допомогою фрактальної геометрії [1,2]. При цьому показано, що швидкість хімічної реакції W лінійно залежить від розміру реагенту R: $W = kR^{D_F - 3}$ [1]. В цьому рівнянні D_F – фрактальна розмірність каталізатору при перебігу процесу в кінетичній області. Вплив фрактальної розмірності каталізатора на кінетику реакції, яка ускладнена процесами масопереносу всередині зерна, розглянуто в роботі [3].

Для створення максимальної реакційної поверхні каталітично активні компоненти наносять на «інертний» носій. В цьому випадку, якщо процес не ускладнений дифузією реагентів, вплив структури поверхні носія не повинно виявляти суттєвий вплив на швидкість реакції. Вплив активного компоненту на швидкість каталітичного процесу буде визначатись його хімічною природою та розміром його частинок. В залежності від дисперсності активного компоненту, може змінюватись реакційна здатність його поверхневих атомів [4].

Дана робота присвячена опису теоретичного підходу, який дозволяє врахувати вплив морфології каталізатора, що кількісно виражена за допомогою фрактальної розмірності D_F, на деякі кінетичні параметри процесу. Справедливість отриманих теоретичних залежностей ілюструється на прикладі кінетики гетерогенно-каталітичної реакції гідрування ацетонітрилу в присутності нікелю, нанесеного на різні носії [5,6].

Кінетичні вимірювання проводили при атмосферному тиску проточно-циркуляційним методом, який детально описаний в [5,6]. Для всіх досліджених каталізаторів за температурною залежністю швидкості реакції були розраховані ефективні енергії активації. Величини питомої поверхні металу були розраховані за хемосорбцією кисню в імпульсному хроматографічному режимі, середній розмір частинок металу d розрахований за адсорбційними даними виходячи з припущення, що вони являють собою кубики, одна грань яких екранована носієм. Значення деяких кінетичних і фізико-хімічних параметрів нанесених каталізаторів наведено в таблиці.

При вимірюванні активності каталізаторів швидкість процесу відносять до одиниці активної поверхні контакту, яку вираховують за даними хемосорбції різних речовин (H_2, O_2, CO і т і.), які виконують роль «щупу» поверхні. Знайдена таким чином величина S_o, є поверхнею, яка виміряна «щупом» з лінійним розміром r_o (r_o - розмір адсорбційного комплексу «щупа»). В свою чергу швидкість каталітичної реакції лінійно залежить від числа активних центрів з лінійним розміром R. Якщо поверхня активного компонента характеризується фрактальністю, площа його поверхні повинна залежати від лінійного розміру r щупа, яким вимірювалась поверхня. Згідно визначення фрактальної розмірності, для величини поверхні активного компоненту повинно виконуватись наступне співвідношення [7]

Таблиця

Питома каталітична активність і середній розмір d частинок металу Ni нанесеного на різні носії при складі реакційної суміші: P_{CO}=20, P_{H_2}=50 кПа.

№	Каталізатор	Ефективна енергія активації $E_{эф.}$, кДж/моль	Питома каталітична активність, $W*10^6$, моль/м^2*с	Середній розмір частинок металу, d, нм
1	BeO	39	9,4	21
2	MgO	23	4,6	1
3	SiO_2	26	1,53	6
4	WO_3	37	4,0	86,4
5	ZrO_2	31	33,4	98,7
6	Al_2O_3	41	1,0	2,4

$$S(r) = S_o\left(r/r_o\right)^{2-D_f} \qquad (1)$$

де D_f – фрактальна розмірність, яка в даному випадку визначає чутливість поверхневого процесу до зміни розміру частинок активного компонента. Для фракталів поняття «площа поверхні» неоднозначне та залежить від методики виміру. Рівняння (1) встановлює кількісну залежність величини питомої поверхні, яка має фрактальні властивості, від розміру молекул адсорбованих газів.

Реальна високодисперсна тверда речовина складається з частинок, розміри яких відповідають деякому діапазону значень, тобто характеризуються певним розподілом частинок за розмірами. Тому, питома поверхня системи що складається з частинок подібної форми, дорівнює сумі поверхонь всіх частинок, що виражається рівнянням

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

де f – коефіцієнт, який залежить від форми частинок та їх числа, віднесеного до одиниці маси активного компонента, φ(r) – функція густини розподілу частинок за розмірами, r_1 і r_2 – мінімальний та максимальний лінійні розміри частинок. Функція густини розподілу φ(r) у вказаних межах нормована на одиницю

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

Зазвичай, в реальних нанесених каталізаторах розподіл високодисперсного компонента не підкоряється нормальному розподілу [8,9]. Густина функції розподілу, зазвичай, сильно асиметрична та найбільш вірогідне значення r_m близько к r_1. Враховуючи наближений характер фрактальної моделі структури та розподілу активного компонента нанесеного каталізатора можна прийняти наступну функцію густини розподілу [7,9]

$$\phi(r) = \alpha r^{-1-D_f} \qquad (4)$$

Виходячи з того, що r_1, r_m << r_2, верхня границя інтегрування r_2 в рівняннях (2) і (3) можна замінити на нескінченість. Тоді поверхня всіх частинок розміром більше r дорівнює:

$$S = f\alpha\int_r^{\infty} r^{-1-D_f}r^2dr = \frac{f\alpha}{\left(D_f-2\right)}r^{2-D_f} \qquad (5)$$

Враховуючи зроблені допущення рівність рівнянь (1) і (5), дає:

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

Середній лінійний розмір частинок можемо знайти як математичне очікування, що визначається наступним виразом:

$$\langle r\rangle = \int_{r_m}^{\infty} r\varphi(r)dr = \frac{\alpha r_m^{1-D_F}}{(D_F-1)} = \frac{D_F}{D_F-1}r_m \qquad (9)$$

Отримане співвідношення пов'язує фрактальну розмірність D_F, дисперсність частинок <r> та значення r_m. Тоді вираз для фрактальної розмірності прийме вигляд:

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

Звичайно, параметр r_m для різних систем не є фіксованою величиною і залежить від способу приготування каталізатора.

На практиці середній розмір частинок <r> визначають на основі виміряної за допомогою специфічної хемосорбції величини питомої поверхні каталізатора S_0. Позначимо такий середній розмір частинок як d. При розрахунку цієї величини частинки уявляють частіше всього у вигляді кубиків або сфер. Тоді d є або ребром куба, або діаметром сфери та розраховується згідно формули:

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

де ρ – густина частинки, S_0 – площа поверхні активного компонента, β – коефіцієнт перерахунку, який враховує форму моделі частинки (для кубічної форми β = 5, для сфери β = 3). Якщо розподіл дисперсної речовини каталізатора має фрактальні властивості, середній розмір частинок <r>, згідно рівнянь (11) і (5)-(8) можна виразити наступним чином:

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

Це рівняння зв'язує дійсний середній розмір частинок активного компонента нанесеного каталізатора <r> з величиною d, отриманою з дослідних даних хемосорбції. Зі збільшенням розміру «щупа» (r_0) середній розмір частинок закономірно зменшується тим сильніше, чім більше фрактальна розмірність D_F. З урахуванням отриманого, рівняння (10) прийме наступний вигляд:

$$D_F = \frac{1}{1-{r_m}/{\langle r\rangle}} = \frac{1}{1-\dfrac{r_0^{D_F-2}}{r_m^{D_F-3}d}} \qquad (13)$$

Для встановлення кількісного взаємозв'язку між дисперсністю активного компонента і швидкістю гетерогено-каталітичного процесу розглянемо взаємозв'язок фрактальної розмірності поверхні каталізатора з кінетикою гетерогено-каталітичної реакції. Константа швидкості реакції визначається Арреніусівською залежністю

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (14)$$

де k_0 – предекспоненційний множник R – універсальна газова стала, T – температура.

Згідно методу перехідного стану який застосований до поверхневих реакцій, предекспоненційний множник константи швидкості визначається виразом

$$k_0 = \chi GL\frac{kTe}{h}e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \qquad (15)$$

де χ – трансмісійний коефіцієнт; L – число елементарних площадок на одиницю поверхні каталізатора, G – число можливих положень активованого комплексу; kT – добуток сталої Больцмана на температуру; h - стала Планка, ΔS^* – ентропія активації.

В ряду нанесених каталізаторів різної хімічної природи для однієї реакції ентропія активації ΔS^* приблизно постійна [10], що пов'язано з подібністю будови активованого комплексу. Тому, відмінності у величинах предекспоненційного множника для різних каталізаторів повинні бути пов'язані з геометричним фактором. На більш великих частинках активного компонента вірогідність існування складних активних центрів вища, ніж на дрібних. Тоді величина L в рівнянні (15) повинна залежати від розподілу частинок за розмірами і, отже, від фрактальної розмірності D_f.

Величина предекспоненційного множника константи швидкості була б постійною величиною для однотипних каталізаторів тільки в тому випадку, якби в якості «щупа» для вимірювання поверхні використовували один і той самий активований комплекс. Позначимо такий предекспоненційний множник k_{0R}. Тоді, з урахуванням рівняння (1) отримаємо:

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

де R – лінійний розмір активованого комплексу. Рівняння (16) можна представити таким образом

$$\ln k_0 = \ln k_{0R} + (D_F-2)\ln\left({r_0}/{R}\right). \qquad (17)$$

З цього рівняння випливає, що логарифм предекспоненційного множника лінійно зменшується (оскільки $r_0 < R$) з ростом фрактальної розмірності поверхні активного компонента. Рівняння (10) і (17) можна записати таким чином:

$$\ln k_0 = A - BD_F = A - \frac{B}{1-\left(\dfrac{r_0}{r_m}\right)^{D_F-2}\dfrac{r_m}{d}} \qquad (18)$$

де $A = \ln k_{0R} + 2\ln\left({R}/{r_0}\right)$, $B = \ln\left({R}/{r_0}\right)$.

Рівняння (18) характеризує залежність логарифма предекспоненційного множника від дисперсності частинок активного компонента. З ростом дисперсності d логарифм предекспоненційного множника повинен збільшуватись, що графічно виражатись кривою з насиченням.

Проаналізуємо отримані залежності на прикладі реакції гідрування ацетонітрилу в аміни [5,6]. Повний стадійний механізм цього процесу, що складається з трьох маршрутів і включає більш ніж 13 стадій, наведено в роботі [5,6]. Для аналізу цього механізму нам достатньо обмежитись першими трьома стадіями

1) $CH_3CN + Z_N = Z_NCH_3CN$,
2) $H_2 + 2Z_H = 2Z_HH$,
3) $Z_NCH_3CN + Z_HH \rightarrow Z_NCH_3CNH + Z_H$,

В стадіях 1) і 2) встановлюється адсорбційна рівновага. Швидкість реакції визначається стадією взаємодії адсорбованих атомів водню та

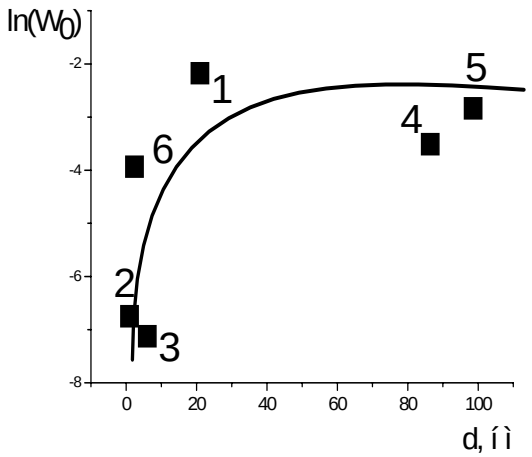

Рисунок. Залежність $\ln W_0$ від середнього розміру d частинок нікелю . Номер на графіку відповідає порядковому номеру каталізатора в таблиці.

ацетонітрилу. Такому механізму відповідає рівняння кінетики сумарного перетворення ацетонитрилу [5,6]

$$W = k_3 \Theta_{CN} \Theta_H , \quad (19)$$

де k_3 – константа швидкості лімітуючої стадії, Θ_{CN} и Θ_H – ступінь заповнення поверхні ацетонітрилом і воднем відповідно.

В таблиці наведено величини питомої сумарної швидкості реакції на Ni на різних носіях при однаковому складі реакційної суміші. В цьому випадку Θ_{CN} и Θ_H приблизно постійні і питома швидкість пропорційна константі швидкості k_3.

$W \propto k_3$,. (20)

На рисунку наведено залежність логарифма W_0 от середнього розміру частинок d нікелю нанесеного на різні носії в реакції гідрування ацетонітрилу. З рисунку випливає, що рівняння (18) адекватно описує отримані експериментальні дані для нікелевих каталізаторів в реакції гідрування ацетонітрилу. Цей факт вказує на фрактальну природу розподілу активного компонента на поверхні носія. Крім того, наявність такої залежності для різних каталізаторів вказує на те, що реакція гідрування ацетонітрилу перебігає через однаковий для всіх активований комплекс, що характеризується одним и тем самим розміром. Цей факт дає додаткові докази правильності запропонованого раніше механізму процесу та відповідної кінетичної моделі.

Таким чином, використання фрактальної геометрії для опису структури нанесених каталізаторів дозволяє інтерпретувати і кількісно описувати залежності каталітичної активності контактів від геометрії активної поверхні, що часто спотерігаються. Застосування отриманих залежностей для аналізу кінетичних параметрів так званих «структурно-чутливих» реакцій розкриває нові можливості для технологічного дизайну оптимальних каталізаторів різних промислово важливих гетерогено-каталітичних процесів.

[1] D. Avnir, J.J. Carberry, O. Citri, D. Farin, M. Gretzel, A.J. McEvoy. Fractal analysis of effects and surface morphology effects in catalysis and electrocatalysis. // *Chaos*., **1**(4), pp. 397-410 (1991).

[2] W.G. Rothschild. *Fractals in Chemistry.* New York: John Willey & Sons, 235 p. (1998).

[3] П.Е. Стрижак Макрокинетика химических процессов на пористых катализаторах с учетом аномальной диффузии. // *Теорет. и эксперим. Химия,*. **40(**4), сс. 199-203, (2004).

[4] А.А. Слинки. // *Структура и каталитические свойства нанесенных металлов. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ.* ВИНИТИ. М. Т.10. сс. 5-115 (1982).

[5] Н.В. Павленко, А.И. Трипольский, Е.В. Прохоренко, Г.И. Голодец. // *Кинетика и катализ,* **286**(6), сс. 1382-1389 (1987).

[6] Н.В. Павленко, Г.И. Голодец. Некоторые общие закономерности гетерогенно-каталитического гидрирования ацетонитрила и других алифатических нитрилов. // *Нефтепереработка и нефтехимия,* (37), сс. 1-17 (1989).

[7] А.В. Неймарк. // *Журнал физической химии,* **64**(10), сс .2593-2605 (1990).

[8] Дж. Андерсон. *Структура металлических катализаторов.* МИР, М. 485 с.(1978).

[9] N.V. Brilliantov, Yu.A. Andrienko, P.L. Krapivsky. Pattern formation in size-polydisperse adsorption: fractal properties and transition to order. // *Physica* A., (239), pp. 267-275 (1997).

[10] Г.И. Голодец. // *Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода*. Наукова думка, К. 360 с. (1977).

A.I. Tripolsky, P.E.Strizhak

The Influence of Fractal Dimension of Supported Catalysts on the Kinetics Hydrogenation Reaction of Acetonitrile

V.Ye. Laskaryov Institute for Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 41, Nauki ave., Kyiv, Ukraine, e-mail:hnativ@isp.kiev.ua

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

Kew words: catalyst, fractal dimension, kinetics, distribution, active component, dispersion.