

В то же время, как показали опыты с количествами катализатора, отличающимися в 3 и в 6 раз, скорость газовыделения (и глубина превращения) линейно зависит от количества катализатора и не зависит от разбавления паров реагирующего вещества инертным газом (см. табл. 1). Это говорит против нахождения процесса как во внутренней, так и во внешней диффузионной области.

Выводы о протекании в нашем случае разложения изопропилового спирта в кинетической области подтверждает также ход опытных кривых; процент превращения y как функция времени контактирования τ при различных температурах. Как видно из рис. 2, нет сближения кривых в области более высоких температур (что имело бы место при переходе в диффузионную область).

Процесс может быть удовлетворительно описан несколькими кинетическими уравнениями (например, уравнением, выведенным А. В. Фростом и Т. В. Антипиной⁽⁵⁾), пользуясь которыми можно было рассчитать величину энергии активации. Одновременно энергия активации исследуемого процесса была рассчитана из кинетических кривых по обратным временам достижения определенного процента превращения (30—40%) при различных температурах каталитического процесса. Значения энергии активации, рассчитанные из различных уравнений и из кинетических кривых при постоянном (небольшом) проценте превращения, имели один и тот же порядок величины. Следует заметить, однако, что для некоторых препаратов окиси цинка наблюдался систематический рост энергии активации с увеличением процента превращения (рис. 3).

Таблица 1
Влияние азота на скорость разложения изопропилового спирта на оксидной окиси цинка при $T = 366^\circ$

Разбавление (спирт-азот) в мол. отношениях	Скорость газовыделения $\frac{V}{V_0}$ см ³ (нгл) / мин. см ³ катал.	% превращения	Время контактир. (в расчете на спирт) в сек.
1 : 0,91	7,7	79,5	2,64
1 : 1,7	8,0	82,5	2,64
1 : 2,55	7,8	80,5	2,64
1 : 3,4	7,2	74,3	2,64
Чистый спирт	8,0	82,5	2,64
1 : 0,29	20,7	71,1	0,88
1 : 0,81	20,6	70,7	0,88
Чистый спирт	21,3	73,2	0,88

Учитывая это обстоятельство, мы сопоставляли для различных образцов окиси цинка значения энергии активации, найденные по начальным скоростям. Экспоненциальное уравнение давало возможность расчета начальных скоростей

$$\frac{dy}{d\tau} = \alpha e^{-\alpha y} \quad \text{или} \quad (1)$$

$$\lg \tau = \frac{\alpha}{2,3} y - \lg(\alpha a),$$

где y — % превращения, τ — время контактирования, α — постоянная, a — начальная скорость. Это уравнение, предложенное ранее С. З. Рогинским и Я. Б. Зельдовичем⁽⁶⁾ для кинетики процесса на неоднородной поверхности катализатора, применимо для характеристики кинетических кривых процесса разложения изопропилового спирта.

Как видно из рис. 4, кинетические кривые, рассчитанные по уравнению (1), дают линейную зависимость $\lg \tau$ от y .

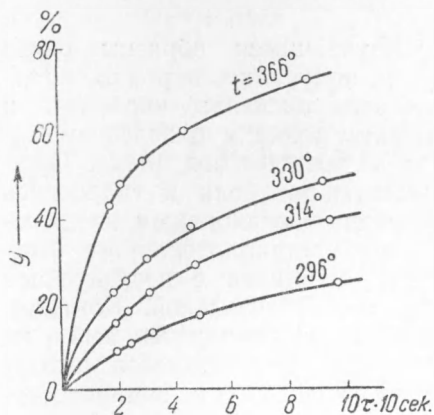


Рис. 2. Кинетические кривые разложения изопропилового спирта на окиси цинка, полученной разложением оксалата цинка

Параллельно с исследованиями каталитических свойств различных образцов ZnO-катализаторов было проведено измерение их удельной поверхности и изучение электронно-микроскопической структуры (7).

Сводка данных по кинетическим и адсорбционным характеристикам образцов окиси цинка, приготовленных разными методами, приведена в табл. 2. Как видно из таблицы, для

всех препаратов окиси цинка, полученных путем различных пиролитических реакций, значения начальной энергии активации и начального предэкспоненциального множителя лежат в близких пределах ($E = 23\ 000\text{--}26\ 000$ кал/моль и логариф предэкспоненциального множителя 6,69—8,96). Указанные величины резко отличаются для образца окиси цинка, полученной окислением паров металлического цинка ($E = 48\ 000$ кал/моль $\lg a_0 = 15,46$). Эта разница, вероятно, обусловлена резким различием в методе и температуре приготовления.

Удельные поверхности различных препаратов окиси цинка, определенные по изотермам адсорбции окиси углерода, значительно отличались друг от друга. Так, удельная поверхность окиси цинка, полученной из нитрата цинка, составляла $1,6\ \text{м}^2/\text{г}$, а для окиси цинка полученной из гидроокиси цинка, $19,6\ \text{м}^2/\text{г}$. Как было показано ранее А. Б. Шехтер и Г. М. Жабровой (7), электронно-микроскопические снимки свидетельствуют о наличии резких различий во вторичной структуре окиси цинка. Образцы окиси цинка, приготовленные из различных исходных соединений цинка, значительно отличаются по каталитической активности. При этом вследствие разницы в величине энергии активации различия в начальных удельных активностях (как это видно из табл. 2) могут резко изменяться при изменении температуры каталитического процесса. Так, при температуре 296° наиболее активным катализатором

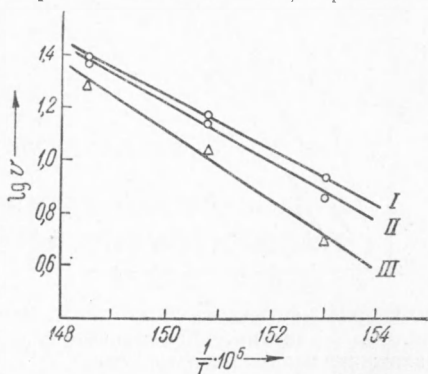


Рис. 3. Возрастание энергии активации реакции разложения изопропилового спирта с увеличением процента превращения. Образец ZnO, полученный окислением паров металлического цинка. I—25% превращения, $E=47\ 000$ кал/моль; II—30% превращения, $E=50\ 000$ кал/моль; III—40% превращения, $E=59\ 000$ кал/моль

Таблица 2

Значения начальной энергии активации, начального предэкспоненциального множителя, удельной поверхности (S), активности, отнесенной на единицу веса катализатора (a_B), и удельной активности ($a_{уд}$) для препаратов ZnO, полученных из различных соединений цинка

Катализатор	Т-ра пригот. катал. в°	Энергия активации E кал/моль для нач. скоростей	$\lg a_0$	Уд. поверхность S м ² /г	T = 293°		T = 336°		T = 400°		T = 450°	
					$a_B \cdot 10^3$	$a_{уд} \cdot 10^3$	$a_B \cdot 10^3$	$a_{уд} \cdot 10^3$	$a_B \cdot 10^3$	$a_{уд} \cdot 10^3$	$a_B \cdot 10^3$	$a_{уд} \cdot 10^3$
ZnO из Zn + O ₂	1000	48000	15,46	5	0,14	0,028	11,6	2,32	84,6	16,9	1000	200
ZnO из Zn (OH) ₂	250	26000	8,96	19,3	9,4	0,487	135	7,0	333	17,5	1290	67
ZnO из Zn (NO ₃) ₂	350	23000	6,69	1,6	0,77	0,481	7,5	4,69	18,0	11,3	59	36,9
ZnO из Zn CO ₃	600	24000	7,33	10,4	2,04	0,196	21,05	2,02	47,5	4,56	170	16,3
ZnO из Zn C ₂ O ₄	450	26000	8,84	14,2	9,85	0,70	121	8,53	316	22,2	1230	86,7

* Значение $\lg a_0$ рассчитано по данным a_B .

является препарат окиси цинка, полученный из оксалата цинка, и наименее активна окись цинка, полученная окислением паров металлического цинка, оба препарата отличаются по величинам начальных удельных активностей в 25 раз. При повышении температуры каталитического процесса до 366° различия в активности указанных препаратов сглаживаются (окись цинка, полученная из оксалата цинка, только в 3,7 раза более активна, чем окись цинка, полученная из металлического цинка). При дальнейшем повышении температуры до 400° активность ZnO из металлического цинка сравнивается с активностью образцов ZnO, полученных из гидроокиси и оксалата цинка. Наконец, при 450° препарат окиси цинка из металлического цинка становится наиболее активным, превышая по начальной удельной активности в 2,3 раза препарат оксалатной окиси цинка и в 12 раз препарат окиси цинка, полученной из карбоната цинка.

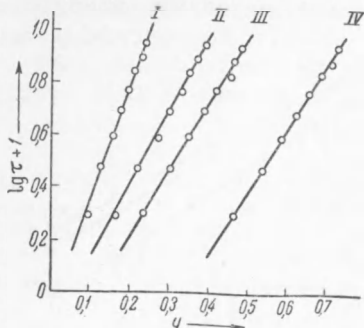


Рис. 4. Кинетические кривые разложения изопропилового спирта на окиси цинка, полученной пиролизом оксалата цинка, рассчитанные по уравнению Рогинского—Зельдовича⁽⁶⁾: I — $T = 296^\circ$, II — $T = 314^\circ$, III — $T = 330^\circ$, IV — $T = 366^\circ$.

Таким образом, одно только различие в методе приготовления ZnO-катализатора (без умышленного введения химических примесей) может привести к резкому различию в величинах удельных активностей. Вместе с тем, располагая катализаторы в ряд по значениям каталитических активностей, определенных при одной температуре, следует помнить, что последовательность расположения катализаторов в этих рядах из-за различия в величинах энергии активации изменяется с температурой.

Соотношение между активностями, далее, будут изменяться в зависимости от глубины превращения. В частности, окись цинка, полученная окислением паров металлического цинка, для которой характерно резкое увеличение энергии активации с увеличением процента превращения, при большой глубине превращения может при 450° снова стать менее активным катализатором, чем окись цинка, полученная из оксалата цинка, так как для последней зависимость энергии активации от глубины превращения выражена слабо.

В заключение следует подчеркнуть, что вариация метода приготовления не приводила в нашем случае к сколько-нибудь заметным различиям в избирательности действия катализаторов. На всех исследованных нами образцах окиси цинка протекает преимущественно дегидрирование изопропилового спирта. Общими для всех наших препаратов являлись тщательность отмывки от кислот и летучесть анионов при пиролизическом разложении исходных соединений. Это наводит на мысль, что окись цинка, тщательно освобожденная от кислот, является в основном дегидрирующим катализатором и что появление дегидратирующих свойств у диинкоокисных катализаторов, наблюдаемое в некоторых случаях другими авторами, связано с наличием в данных катализаторах каких-то нелетучих примесей, например неразложившихся солей.

Поступило
9 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. S. Taylor, D. V. Sickman, J. Am. Chem. Soc., **54**, 602 (1932).
² А. Е. Агрономов, Диссерт. МГУ, 1949; Вестн. МГУ, **2**, 109 (1951). ³ H. Adkins, W. Lazier, J. Am. Chem. Soc. **48**, 1671 (1926). ⁴ H. Adkins, P. Millington, *ibid.*, **51**, 2449 (1929). ⁵ А. В. Фрост, Т. В. Антипина, Усп. хим., **3**, 342 (1950). ⁶ С. З. Рогинский, Я. Б. Зельдович, Acta Physicochim. URSS, **1**, 554 (1934). ⁷ А. Б. Шехтер, Г. М. Жаброва, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 500 (1951).