



**Активность катализаторов разложения озона при различном содержании оксида никеля  
(комнатная температура)**

Номер образца	Состав катализатора, %				Активность катализатора при $W$ , л/ч			
	талюм	$Mn_2O_4$	CuO	NiO	150	110	150	200
					для влажного потока ( $\gamma 10^5$ )	для сухого потока ( $\gamma 10^4$ )		
1	40	40	20	–	6.9±0.5	2.0±0.1	2.2±0.1	2.4±0.2
2	40	33.3	16.7	10	8.19±0.3	2.2±0.1	2.5±0.1	2.9±0.2
3	40	26.7	13.3	20	9.2±0.5	2.2±0.1	2.5±0.1	3.0±0.2
4	40	20	10	30	10.2±1.1	2.3±0.1	2.6±0.1	3.0±0.1
5	40	13,3	6.7	40	11.6±1.0	2.5±0.1	2.9±0.1	3.3±0.1
6	40	6,7	3,3	50	10.7±0.9	2.3±0.1	2.7±0.1	3.2±0.2
7	40	-	-	60	9.8±0.4	2.2±0.1	2.6±0.1	3.1±0.2

став оксида никеля, причем при его 40%-м содержании наблюдается максимум активности.

При этом активность катализатора существенно зависит от скорости потока газа ( $\gamma$  увеличивается с ростом  $W$ ). Можно предположить, что данное явление связано с влиянием диффузии на процесс разложения озона. Это можно проверить, изучая зависимость активности катализатора от температуры.

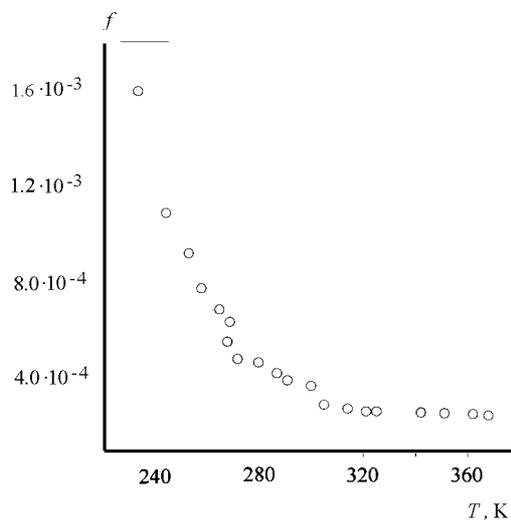


Рис. 2. Зависимость фактора диффузионного торможения от температуры при скорости потока 265 л/ч

Было проведено изучение гетерогенного разложения озона при разных температурах для разных скоростей потока озono-кислородной смеси. Результаты представлены на рис. 1, где показано, что в области низких температур активности катализатора для разных скоростей потока практически совпадают, т.е. можно предположить, что процесс идет в кинетической или внутридиффузионной области. В области высоких температур активность катализатора при разных скоростях газового потока различна, т.е. процесс идет в диффузионной области. Сложный характер температурной зависимости активности катализатора подтверждает наше предположение о влиянии диффузии на процесс разложения озона.

Значения энергии активации разложения озона ( $E = (5.9 \pm 0.3)$  кДж/моль) являются достаточно низкими в области высоких (300–400 К) температур, что находится в полном согласии с нашим выводом о том, что в этом температурном интервале процесс протекает во внешнедиффузионной области. В области низких температур  $E' = (15.2 \pm 0.4)$  кДж/моль, это значение не позволяет достоверно определить область протекания процесса при низких температурах.

Для уточнения роли внутренней поверхности следует оценить фактор диффузионного торможения. Детальный математический аппарат кинетики процессов внутри пор катализатора описан в работах [8, 9].

Доступная часть поверхности (фактор диффузионного торможения) определяется выражением

$$f = th(h)/h, \quad (2)$$

где  $h = L\sqrt{2k/rD}$ ,  $L$  – длина поры катализатора,

$k$  – удельная константа скорости,  $r$  – радиус поры,  $D$  – коэффициент диффузии в поре.

Следовательно, доля доступной поверхности и кинетические параметры процесса зависят от величины  $h$ , для определения которой, в свою очередь, необходимо знать значение удельной константы скорости. Однако в эксперименте мы определяем только эффективную величину константы скорости, поскольку неизвестно истинное значение рабочей поверхности. В [8] приводится следующее выражение, связывающее  $h$  со степенью превращения реагирующего вещества ( $\alpha$ ) в проточной системе:

$$h \cdot th(h) = \left( \frac{a^2}{18D} \right) \left( \frac{G}{C_0} \right) \left[ \frac{1}{0.25} \ln \frac{1}{1-\alpha} \right], \quad (3)$$

где  $a$  — размер зерна катализатора (см),  $G$  – скорость подачи исходного вещества на 1 см<sup>3</sup> катализатора в секунду (моль на 1 см<sup>3</sup>/с),  $C_0$  – концентрация вещества (моль/см<sup>3</sup>),  $\alpha$  – степень превращения.

Полученный нами катализатор имел форму цилиндров высотой и диаметром  $\sim 5$  мм, обладал пористой структурой (удельная поверхность составляла  $\sim 70$  м<sup>2</sup>/г, диаметр пор  $\sim 20$  Å. В этих условиях свободный пробег молекулы составляет  $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$  см, что значительно больше диаметра пор, поэтому диффузия газа в поры катализатора носит кнудсеновский характер. Согласно [9], коэффициент кнудсеновской диффузии определяется выражением

$$D_k = \frac{2 \cdot r}{3} \cdot V_t. \quad (4)$$

Тепловая скорость озона при 273 К равна 36 000 см/с. С учетом зависимости тепловой скорости от температуры выражение (4) имеет вид

$$D_k = \frac{2 \cdot 36000}{3} \cdot r \cdot \sqrt{\frac{T}{273}}.$$

Результаты оценки величины  $f$  с помощью формул (2)–(4) при различных температурах представлены на рис. 2.

Полученные таким образом оценки величины  $h$  позволили оценить значение удельной константы скорости разложения озона при различных температурах с учетом того, что с увеличением температуры доля «рабочей» поверхности катализатора уменьшается. Полученные таким образом значения удельной константы скорости позволили оценить истинное значение энергии активации процесса в кинетической области  $E_k = (27.4 \pm 0.5)$  кДж/моль.

Таким образом, экспериментальное значение энергии активации  $E'$  удовлетворяет уравнению:  $E' = E_k/2$ , что указывает на то [10], что в этом температурном интервале процесс протекает во внутренней диффузионной области.

Расчитанный фактор диффузионного торможения позволил нам промоделировать процесс разложения озона в поре исследованного катализатора. Расчеты показали, что при комнатной температуре молекулы озона проникают в глубь катализатора на расстояние не более чем  $\sim 10^{-4}$  см. Таким образом, для изменения доли поверхности, доступной для протекания реакции разложения озона, представляется оптимальным варьирование геометрических параметров пор и гранул катализатора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пицхелаури Е.Н., Емельянов Ю.М., Маевская Е.С. и др. Авт. св. СССР № 286987. 1970.
2. Никаноров А.Н., Новаковский Н.С., Щедов М.С., и др. // Водоснабжение и санитарная техника. 1985. № 1. С. 7.
3. Dhandapani B., Oyata S.T. // Appl. Catal. 1997. №11. P. 129.
4. Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Егорова Г.В. и др. Авт. св. СССР № 1768274. 1992.
5. Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Егорова Г.В. и др. // Химическая промышленность. 1992. № 10. С. 604.
6. Вольфсон В.Я., Судак А.С., Власенко В.М. и др. // Кинетика и катализ. 1982. 23. С. 84.
7. Попович М.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1988. 29. С. 427.
8. Уиллер Э. Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М., 1955. С. 492.
9. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. М., 1980. С. 116.
10. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., 1964.

Поступила в редакцию 18.05.99