

RIVERSIDE LIBRARY
UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ
СООБЩЕНИЕ II. ОБ УСЛОВИЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ РЕАКЦИЙ
ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ [3]

С. З. Рогинский

В ряде работ было показано, что избыточная свободная энергия или, что то же самое, пересыщение) реакции приготовления является одновременно предпосылкой и источником возникновения в твердом теле активных структур, которым последнее обязано в основном своей каталитической способностью [1]. Анализ термодинамических и кинетических факторов указывает условия, определяющие величину пересыщения генетической реакции и методы его повышения [2].

В этих рассуждениях под пересыщением реакций имеется в виду некая предельная величина, достигаемая при устранении ряда побочных факторов.

Для практики имеет значение другая величина пересыщения в зоне реакции, зависящая как от характера процесса, так и от ряда побочных условий [3].

В настоящей работе, вкратце изложенной в докладе на конференции по катализу в 1940 г., разобраны факторы, определяющие величину пересыщения реакции, реализуемую непосредственно в зоне образования активной поверхности катализатора.

1. Значение процессов выравнивания для
использования пересыщения

Пересыщение реакций, которым мы занимались в предыдущих работах, является предельной величиной, характеризующей реакцию, протекающую без участия осложняющих факторов. В действительности, пересыщение, имеющее место в зоне реакции, может сильно отличаться от пересыщения вне зоны в основной части фазы переносного состава, и этот перепад концентрации может существенно влиять на чувствительность системы к пересыщению.

Процессы, применяемые для приготовления катализаторов, в подавляющем большинстве относятся к категории топохимических процессов, при которых реакция локализована на межфазовой границе, отделяющей вновь образуемую фазу — контакт от материнской фазы.

При идущей реакции физико-химические условия у этой границы раздела в большей или меньшей мере отличаются от физико-химических условий, имеющих место в материнской фазе. Свойства образующейся фазы непосредственно зависят от состояния системы у межфазовой границы, а непосредственному измерению и регулировке поддаются только макроскопическое состояние системы в объеме. Поэтому пересыщение у поверхности раздела всегда отличается от посредственно регулируемого пересыщения, и одной из причин такой чувствительности контактов к изменению пересыщения генетической реакции может быть большее или

меньшее сглаживание различий в величине пересыщения для разных случаев.

Отклонения концентраций реагирующих веществ и продуктов реакций в зоне этой реакции от концентраций объемных могут иметь различный характер. С одной стороны, на поверхности всегда происходит изменение соотношения компонентов, обусловленное адсорбцией. В зависимости от характера изотерм адсорбций компонентов реакции и частных скоростей этих процессов на поверхности, может иметь место как увеличение отношения концентрации продуктов к концентрации исходных веществ, так и уменьшение этого отношения. Результат должен зависеть от чистоты и потенциального рельефа поверхности. Более детальный учет затруднен тем обстоятельством, что на поверхности одновременно изменяется значение константы равновесия, что может непосредственно влиять на величину кинетически используемого пересыщения.

Вопрос этот заслуживает отдельного рассмотрения.

С другой стороны, разница в концентрациях реагирующих веществ и продуктов реакции в зоне реакции и вдали от нее может быть обусловлена медленностью материального обмена. Эта разница объяснена своим появлением группе макроскопических факторов, определяющих кинетику выравнивания состава газа (раствора) между зоной реакции — межфазовой границей и объемом газа (раствора).

2. Классификация генетических реакций по выравниванию

Для выравнивания концентрации при генезисе существенно, образуется ли катализатор посредством накопления вещества вокруг центров фазообразования, вследствие наращивания новых слоев на уже имеющиеся кристаллы и зерна, либо путем распространения реакции от поверхности раздела вглубь исходной твердой фазы (см. рис. 1 и 2).

Реакции первого типа мы будем называть центробежными, или реакциями обрастания, а второго типа — центростремительными, или реакциями внедрения. В первом случае в любой момент непосредственной зоной реакции является внешняя поверхность кристалла (зерна) и выравнивание происходит полностью в газовой или жидкой гомогенной фазе; во втором случае выравнивание происходит через слой твердых продуктов реакции внутрь исходного зерна или кристалла. Ясно, что для реализации высоких пересыщений центробежные реакции при прочих равных условиях выгоднее центростремительных.

Типичный пример реакции обрастания — это реакции выделения металла из раствора, например, получение платинированного асбеста из хлорной платины по форминатному методу, или реакции выделения металла из его летучего соединения, например, получение никеля и железа из карбониллов. Типичный пример реакции внедрения — восстановление магнетита водородом [4]. Мы снова встретимся с этим полемным разделением реакций генезиса на две группы в следующем параграфе. Разберем несколько подробнее условия выравнивания и для начала рассмотрим характерные примеры центростремительных реакций.

а) Процессы выравнивания при центростремительных процессах. Начнем со случая, когда реакция приготовления контакта в основной стадии сводится к образованию одной кристаллической фазы из другой с участием фазы переменного состава — газа или раствора.

Величина пересыщения, задаваемого в пределах фазы переменного состава, определяется факторами двух типов. Факторы первой группы мы не в силах изменить, не меняя генетической реакции; это—факторы, связанные с природой процесса и в первую очередь тепловой эффект реакции при абсолютном нуле и алгебраическая сумма химических постоянных. Факторы второй группы мы вольны изменять по своему желанию и тем самым при заданной реакции изменять величину пересыщения. Это—в первую очередь отношение концентраций компонентов реакции и температура; далее, к этой же категории относятся растворитель, в котором проводится реакция, интенсивность перемешивания и т. д.

Чаще всего мы регулируем пересыщение изменением концентраций компонентов в фазе переменного состава и температурой. Как концентрация, так и температура у межфазовой границы отличается от таковых же величин в объеме и при этом обычно в сторону невыгодную, с точки зрения теории пересыщения; поэтому эффективность изменения пересыщения будет зависеть в первую очередь от механизма выравнивания концентраций и температуры. Кроме самых первых моментов, межфазовая граница отделена от фазы переменного состава твердым и утолщающимся со временем слоем продуктов реакции.

В большинстве случаев этот слой отличается высокой пористостью, появление которой обусловлено весьма распространенным псевдоморфизмом вновь образованного твердого тела (катализатора) по исходному твердому телу.

Для появления псевдоморфизма достаточно плохой спекаемости и отсутствия быстрой рекристаллизации новой и исходной твердых фаз при температурах приготовления.

При этих условиях размеры и внешняя форма исходных зерен сохраняются неизменными. Нередко это же справедливо для отдельного кристаллика внутри зерна.

Весьма часто при приготовлении катализатора часть атомов исходной решетки удаляется в виде летучих или растворимых продуктов и оставшийся нелетучий или невымываемый остаток не способен плотно заполнить объем зерна (кристалла). В результате возникает катализатор ажурной, „скелетной“ структуры, пронизанный огромным количеством мельчайших пор.

Средние размеры этих пор, в зависимости от системы и условий проведения процесса, могут изменяться в очень широких пределах от молекулярных до видимых глазом микроскопических.

Характерные примеры псевдоморфизма, вызывающего образование ультрапористого слоя в процессе приготовления, встречаются при получении железных катализаторов аммиачного синтеза восстановлением магнетита [4], при получении никелевых скелетных контактов Рэнея [5] выщелачиванием растворимой части из сплавов никеля с алюминием, при получении активного угля из угля-сырца паровым, воздушным и другими методами активации. По мере утолщения слоя продуктов выравнивание концентраций и температур через слой происходит с замедляющейся скоростью. Общим для выравнивания концентраций и температур является выгода тонкослойного распределения материнской фазы. В этом одно из преимуществ трегерных контактов. Далее, можно в общей форме сказать, что чем меньше разрывы и щели в оболочке продуктов, а это в значительной степени функции соотношения удельных объемов твердых тел, тем труднее идет выравнивание концентраций и тем легче выравнивание тепла. В этом отношении условия, благоприятные выравниванию температур

и концентраций, различны. Как правило, обеспечить выравнивание температур внутри зерна легче, чем концентраций, поэтому выравнивание концентраций должно быть лимитирующим.

Скорость и эффективность выравнивания концентраций в зависимости от генетической реакции и внешних условий может изменяться в очень широких пределах.

Существенное значение имеют фазовые особенности реакции и сложность или простота состава гомогенной фазы, в которой поддерживается заданное пересыщение.

При наиболее благоприятных условиях выравнивание может привести к фактическому совпадению величин пересыщения во внешнем объеме и в зоне реакции. В наименее благоприятных условиях и в зоне генетической реакции при любых внешних условиях концентрации компонентов практически совпадают с равновесными и используемое пересыщение близко к нулю при любом сколь угодно высоком пересыщении в объеме.

Пусть генетическая реакция относится к группе простых пиролических процессов, при которых газообразные компоненты имеются только среди продуктов реакции: $\text{тв. 1} = \text{тв. 2} + \text{газы}$.

Тогда внутри зерна на границе раздела $\text{тв. 1}/\text{тв. 2}$ будет некоторое избыточное, по сравнению с объемом, давление газообразных продуктов реакции. Если посторонние газы или растворители отсутствуют, выравнивание происходит гидростатическим путем.

Такое выравнивание будет иметь место также в случае реакции типа: $\text{тв. 1} + \text{газ} = \text{тв. 2}$, но с обратным знаком градиента.

Если в системе имеются посторонние газы, то выравнивание из чисто гидростатического делается смешанным с участием диффузии. В силу этого даже небольшие примеси посторонних газов могут очень сильно замедлять процессы этого типа и сильно уменьшать реализуемое пересыщение.

Диффузионное выравнивание в чистом виде должно быть доминирующим для всех реакций группы 2, в которых газообразные компоненты реакции имеются как среди исходных продуктов, так и среди продуктов реакции: $\text{тв. 1} + \text{газы} = \text{тв. 2} + \text{газы}$.

В этом случае простое гидростатическое выравнивание концентрации невозможно. К этой же категории относятся все реакции получения контактов из твердых тел с участием веществ, растворенных в жидкости.

В этом случае гидростатическое выравнивание давлений не приводит к тождеству химического состава газа у поверхности раздела (исходная твердая фаза — новая твердая фаза) и в свободном объеме.

Выравнивание химического состава осуществляется диффузией сквозь корку твердых продуктов реакций. Это же справедливо и для реакций приготовления катализаторов с участием веществ, растворенных в жидкости.

Гидростатическое выравнивание в порошкообразных и пористых телах происходит значительно проще и легче диффузионного; в этом отношении реакции первой группы выгоднее реакции второй группы. В известной степени различие имеется в случае преимущественного участия в катализе наиболее доступных участков контакта, образовавшихся у поверхности зерен исходной твердой фазы*.

В технологии приготовления катализаторов пока преобладают реакции с диффузионным выравниванием.

* Выполнение или невыполнение этого условия зависит от метода использования катализатора и от характера пористости его зерен.

К этой категории относятся реакции получения металлических контактов из окислов, получение низших окислов из высших и т. д.

Менее распространены процессы второй группы. Упомянем получение окислов пиролитическим разложением солей и пиролитическое получение благородных металлов из солей и окислов, например, пиролиз $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ до Pt или $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2$ до Ni [6], разложение нитратов и многие другие.

С развитой выше точки зрения процессы с гидростатическим выравниванием более выгодны и не случайно, что именно к этой группе относится процесс приготовления никелевых контактов из формиата никеля. Формиатный никель дает пока непревзойденные результаты в области гидрирования жиров [7]. Метод приготовления железных низкотемпературных контактов аммиачного синтеза пиролизом смешанных и комплексных солей принадлежит к этой же группе.

По литературным данным, контакты, получающиеся таким путем, отличаются выдающейся активностью [8]. К этой же категории относятся большинство реакций, приводящих при благоприятных условиях к получению аморфных неорганических соединений (обезвоживание гелей кремневой кислоты, обезвоживание гелей гидроокиси железа и др.).

Более широкое использование реакций с гидростатическим выравниванием для приготовления катализаторов имеет практические перспективы. В разобранных случаях выравнивание происходит в гетерогенной системе по порам и каналам слоя. При заданных реакциях, дисперсности исходной твердой фазы и структуре слоя продукта основным методом ускорения концентрационного обмена является создание струи и изменение суммарного давления. Струя может заметно ускорить выравнивание в диффузионном случае и особенно в случае материала, не обладающего микропористостью. Струя не должна оказывать непосредственного влияния на скорость гидростатического выравнивания. Изменение абсолютного давления должно оказывать влияние в обоих случаях, однако, в случае гидростатического выравнивания величина давления одновременно непосредственно влияет на пересыщение, характеризующее максимальной работой:

$$M = -RT \ln p/p_{\infty}$$

где p_{∞} — равновесное давление газообразного продукта реакции, а p — давление его же, заданное в объеме газа. Все сказанное выше относилось к центростремительным реакциям (реакции внедрения). В качестве примеров обширной группы центростремительных реакций приготовления катализаторов назовем следующие: приготовление железных катализаторов аммиачного синтеза восстановлением магнетитового плава и пиролизом железосинеродистых солей; оба основных этапа процесса получения никелевых гидрогенизационных катализаторов из карбоната через закись [9] и процесс получения того же катализатора из формиата; приготовление смешанных хромовых катализаторов ZnO/CrO_3 , CuO/CrO_3 и т. д. из хроматов MeCrO_4 по методу Адкинса-Лаури [10]; приготовление активной окиси алюминия из гидроокиси для катализа процессов дегидратации; большинство методов приготовления метанольных катализаторов. Активация угля при приготовлении его для каталитических целей как воздушной, так и паровой и углекислотной активацией по геометрии, распространения и механизму выравнивания относится к той же группе.

б) Выравнивание при центробежных процессах. Для центробежных процессов условия выравнивания проще. Две важней-

шие группы центробежных реакций приведены ниже:

- 1) газы = тв. тело (+ газы);
- 2) раств. вещ. = тв. тело (+ раств. вещ. или газы).

Дальнейшее подразделение, так же как и для центростремительных реакций, целесообразно проводить по методу выравнивания концентраций.

Если продукты реакции не содержат фаз переменного состава, а исходная фаза переменного состава однокомпонентна и не содержит посторонних веществ, не участвующих в реакции, то выравнивание будет чисто гидростатическим. Таковы условия при конденсации твердого тела из пара. Химическая реакция двух газов, взятых в точно стехиометрических соотношениях и близких по молекулярным весам, должны иметь сходные свойства.

Однако достаточно небольших отклонений от стехиометричности или примеси посторонних газов, чтобы гидростатическое выравнивание в чистом виде заменилось комбинацией гидростатического выравнивания с диффузией. Диффузионный механизм будет доминировать во всех случаях, когда в фазе переменного состава содержатся как исходные вещества, так и продукты реакции.

Для центробежных реакций с диффузионным выравниванием особенно эффективным фактором является перемешивание и создание в жидкости (газе) турбулентных движений, так как все время зона роста совпадает с внешним контуром зерна. Для реализации пересыщения на реакционной поверхности центробежные реакции с гидростатическим выравниванием оптимальны. Однако для этого типа процессов обычно трудно обеспечить стабилизацию конечного продукта и химический состав, нужный для промотирования. Примером реакции этого типа может служить приготовление металлических контактов конденсацией их пара в вакууме [11]. Из других примеров центробежных реакций приготовления назовем: получение платиновых, палладиевых и т. п. коллоидных катализаторов по Паалу, Скита, Вильштеттеру, Зелинскому и др.; получение сульфидных катализаторов осаждением из ионных растворов; получение никелевых контактов разложением карбонила никеля; получение активной двуокиси марганца из сульфата марганца и перманганата и т. д.

Для центробежных реакций выравнивание происходит внутри гомогенной фазы, без участия корки твердых продуктов, т. е. в более простых и более благоприятных условиях. Поэтому при диффузионном механизме выравнивания чувствительность к пересыщению контактов, приготовленных с использованием центробежных реакций, должна быть больше, чем контактов, приготовленных с использованием центростремительных реакций.

Для газов при низких давлениях и для растворов при сильном перемешивании перепад концентраций от поверхности к объему можно практически свести к нулю. Но и в этом случае остается фактор, снижающий чувствительность системы к изменениям пересыщения.

Как отмечалось выше, этим фактором, влияющим на реакции всех групп, является буферное действие адсорбционного слоя. Если равновесие задается объемными концентрациями, то кинетика, а следовательно, и реализуемая концентрация определяется весьма часто плоскими концентрациями в поверхностном слое, всех или некоторых компонентов реакции. При больших теплотах адсорбции на активных поверхностях зависимость поверхностных концентраций от объемных будет слабее линейной и в больших интервалах может вообще не изменяться при изменении объемной концентрации (нулевой порядок,

насыщение). Поэтому при подборе условий требуется знание адсорбционных характеристик компонентов реакции.

Для обнаружения влияния пересыщения в таких реакциях выгодно работать при малых абсолютных концентрациях. Повышением температуры для этих же целей приходится пользоваться весьма осторожно. В разобранных выше случаях обычно бывает труднее осуществить концентрационное выравнивание, чем выравнивание тепловое. Последнее делается ведущим фактором при третьей группе реакций, при которых контакт образуется без участия фаз переменного состава. Примером может служить образование твердых тел при застывании плавов и некоторые типы фазовых превращений в твердом теле. В таких случаях величина пересыщения целиком задается расстоянием между фактической температурой выделения новой фазы и температурой перехода. Препятствием к использованию больших пересыщений в таких случаях часто служит сосредоточение выделяющегося скрытого тепла фазового превращения на границе разделов фаз, которая может иметь температуру точки перехода при очень сильно отличной внешней температуре. Условием реализации пересыщения является поэтому ускорение теплоотвода, которое достигается приемами, обычными в таких случаях. Характерным примером этого типа генетических реакций является приготовление катализаторов закалкой сплавов в работах Хедвалла и др. [12]. Разобранные три группы генетических реакций не исчерпывают их многообразия, однако, на их примере ясен характер физико-химических факторов, определяющих эффективность вариации пересыщения. Эти факторы связаны не столько с элементарным механизмом генетической реакции, сколько с ее фазовыми условиями и макроскопическими процессами, осуществляющими выравнивание теплот и концентраций. Характерным, далее, является перенос центра тяжести с контакта на генетическую реакцию: чувствительность к пересыщению определяется не столько природой контакта, сколько типом генетической реакции (см. табл. 1). Только исключив эти влияния, можно надеяться обнаружить в чистом виде индивидуальные различия в чувствительности контактов к пересыщению, зависящие от химических и физических свойств твердого тела. Приведенные выше рассуждения относились к чистым системам. Между тем при реакции приготовления могут присутствовать посторонние вещества в фазе переменного состава и посторонние твердые тела, двояко влияющие на процесс.

1. Имеет место снижение работ зародышевания за счет изменения поверхностной энергии, а следовательно, и за счет изменения и положения и высоты максимума функции:

$$\Delta F_{\max} = -N(\mu - \mu_1) + \sigma S,$$

где N — число молекул, S — поверхность зародыша, σ — удельная свободная энергия поверхности, $\mu - \mu_1$ — изменение химического потенциала.

Это действие могут оказывать как гомогенные примеси, так и присутствующие твердые тела [1].

2. Примеси и твердые тела могут изменять скорость процесса и соотношение стадий изменением энергетического рельефа поверхности, блокировкой отдельных зон реакции, созданием центров реакции. Между тем все, что влияет на скорость и реальную кинетику топохимической реакции генезиса, будет в большей или меньшей мере влиять на реализуемое пересыщение, дисперсность и структурные пересыщения генезируемой твердой фазы.

Поэтому для выбора оптимальных условий генезиса отдельного

контакта необходимо, кроме подбора больших пересыщений и химического состава, детальнейшее исследование кинетики генетических стадий, способных влиять на пересыщение.

3. О целесообразном выборе момента использования высоких пересыщений

В процессе приготовления катализатора пересыщение редко остается постоянным. По этой причине порции катализатора, выделившиеся в разное время, должны иметь различную активность. Интересно выяснить, в какой момент использование высоких пересыщений наиболее эффективно. И в этом отношении центробежные реакции существенно отличаются от центростремительных.

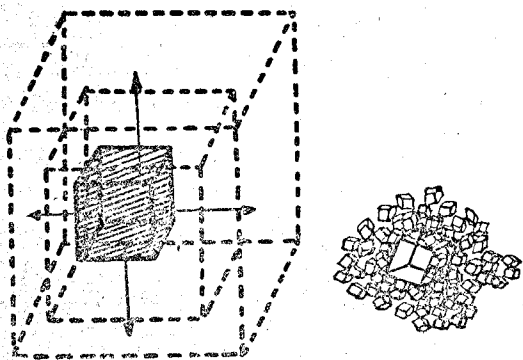


Рис. 1. Центробежная реакция (реакция образования). Слева—моноклеарный случай, справа—поликлеарный случай

В первом случае твердая фаза в виде монокристалла или поликристаллического агрегата обростает снаружи (см. рис. 1). Поэтому первично образованные слои к концу генезиса находятся внутри готового катализатора и не могут играть непосредственной роли в катализе, являясь как бы носителем для внешнего рабочего слоя, образовавшегося в конце процесса приготовления.

Поэтому пересыщение, имеющее место в начальной стадии реакции, играет роль только, как фактор, определяющий дисперсность конечного продукта (количество объемных зародышей) и химический состав фазы переменного состава в решающий конечный момент приготовления. Для центробежных реакций непосредственно существенны пересыщение и химический состав фазы переменного состава в конце процесса. Не учитывая этого обстоятельства, можно приготовить контакты с активной сердцевинкой зерен (в катализе не участвующей) и малоактивным поверхностным слоем, в основном работающим в готовом контакте*. Сказанное выше справедливо в тех случаях, когда рост кристаллов новой фазы происходит все время. Между тем нередки случаи, когда по тем или иным причинам кристаллик новой фазы, достигнув некоторого размера, перестает расти. Это вместе с процессом новообразования может в случае центробежной реакции привести к тому, что в окончательном продукте будут присутствовать кристаллы и зерна, закончившие свой рост в самое различное время; в этом случае ограниченного роста желательно поддерживать пересыщение высоким во все время процесса приготовления.

Рассмотрим, в какой момент существенно прилагать высокое пересыщение к центростремительным реакциям. У центробежных

* В частности, эта опасность велика, когда процесс центробежного типа проводится в статических условиях без компенсации расходуемого материала с постепенным приближением системы к равновесию в процессе приготовления. В таких случаях выгоднее потерять часть материала за счет неполноты использования или еще лучше в конце процесса на короткое время вновь создать высокое пересыщение.

реакций в каждый данный момент поверхностью роста является внешняя поверхность зерен новой твердой фазы. Диаметрально противоположная картина для центростремительных реакций. Здесь рост идет с поверхности внутрь исходной твердой фазы (см. рис. 2)

и, чем позже образовался кристаллик или слой, тем меньшее участие он принимает в катализе. Поэтому для получения активных контактов в случае центростремительных реакций должны быть особенно важны начальные пересыщения реакции, дальнейшее проведение процесса мало дает для увеличения активной поверхности и опасно в отношении разрушения первичных структур активного слоя.

Однако это справедливо только до тех пор, пока реакция носит полинуклеарный характер. Совершенно иначе обстоит дело при топохимических моонуклеарных процессах*, при которых в среднем из одного исходного кристаллика образуется один кристаллик катализатора. В этом случае в каждый данный момент в реагирующей сумме имеются: кристаллики исходной фазы, полностью превратившиеся в продукты реакции, т. е. прореагировавшие до конца; небольшое число кристалликов, находящихся в стадии моонуклеарного превращения, и, наконец, кристаллики, вовсе не затронутые превращением. В силу этого на доступной поверхности конечного продукта имеются участки, образовавшиеся в различные периоды приготовления. Число их является экспоненциальной функцией времени [13], поэтому начальный период остается самым важным, но полезно поддерживать высокое пересыщение во все время процесса приготовления. Разобранными случаями не исчерпываются все возможности реальных топографических и временных соотношений, но их достаточно для иллюстрации рациональных подходов к вопросу о выборе оптимального момента для приложения высоких пересыщений.

Результаты изложенных трех параграфов сопоставлены в табл. 1.

Выводы

Показана существенная роль условий выравнивания концентраций и температур для приготовления активных контактов. На основе этого вывода и анализа фазовых условий протекания топохимических реакций приготовления катализаторов дана классификация процессов приготовления и показаны условия, благоприятствующие приготовлению активных контактов. Показано, в какое время применение высоких пересыщений наиболее эффективно при разных типах реакций приготовления.

* Полинуклеарными мы называем топохимические реакции, при которых в каждом кристаллике исходной фазы образуется много зародышей новой фазы. Моонуклеарными — топохимические реакции, при которых в каждом кристаллике исходной фазы образуется по одному зародышу новой фазы.

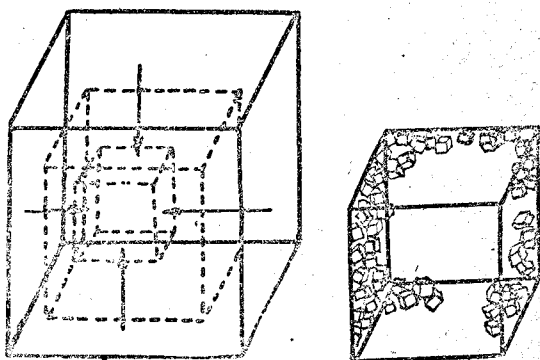


Рис. 2. Центростремительная реакция (реакция внедрения). Слева — моонуклеарный случай, справа — полинуклеарный случай

ТАБЛИЦА 1
Классификация по выравниванию

Тип реакции и фазовые условия	Топохимический тип реакции	Преобладающий способ выравнивания
Газы с одной стороны; уравнения реакции	а) Центробежные реакции б) Центростремительные реакции	Гидростатическое выравнивание легко Гидростатическое выравнивание трудно
Газы с обеих сторон; уравнения реакции	а) Центробежные реакции б) Центростремительные реакции	Диффузионное выравнивание в газе Диффузионное выравнивание в слое продуктов
Газы и твердые тела с обеих сторон; уравнения реакции	Центростремительные реакции	Диффузионное выравнивание в слое продуктов
Растворы	а) Вещества с переменной концентрацией с одной стороны б) Вещества с переменной концентрацией с двух сторон в) Твердые тела с двух сторон	Всегда диффузионное выравнивание Трудность диффузии растет от а к б
Твердые тела без фаз переменного состава	а) Реакции с зародышеванием б) Тоже по всей фазе	Диффузия и теплоотвод Теплоотвод

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский. *Акта*, 4, 729 (1936); *ЖФХ*, 15, 708 (1941).—2. С. З. Рогинский. *ЖПХ*, 1 (1944).—3. С. З. Рогинский. *ДАН*, 27, 453 (1940).—4. П. И. Чуфаров. Докторская диссертация (1936).—5. Raneу. *Амер. пат.* 1 623 190 (1927).—6. Д. П. Добычин, С. З. Рогинский и Т. Ф. Целинская. *ЖФХ*, 13, 1367 (1940).—7. К. Эллис. Гидрогенизация органических соединений, в I и II.—8. О. Коуш. Катализаторы в производстве серной и азотной кислоты.—9. Д. П. Добычин. *ЖФХ*, 15, 942 (1941); П. И. Захаров. Дипл. работа Лен. политех. ин-та (1936).—10. H. Adkins. *Reactions of Hydrogen over Copper-Chromium Oxides...* Madison Univ. (1937); Lowry. *J. Phys. Chem.*, 37, 685 (1933).—11. К. С. Аблезова и С. З. Рогинский. *ZS. Phys. Chem. (A)*, 174, 449 (1935); С. З. Рогинский. *ЖФХ*, 15, 1 (1941).—12. A. Hedvall. *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe* (1938).—13. С. З. Рогинский и О. М. Тодес. *Изв. АН СССР. ОХН*, 475 (1940).

Поступило в редакцию
26 января 1943 г.

THEORETICAL BASES OF CATHALYST PREPARATION. THE 2-nd INFORMATION

S. Z. Roginsky

The conditions of concentration and temperature are essential in preparing active contacts. A classification of the preparation processes is given according to the above conclusion and the analysis of phase conditions in the course of topochemical catalyst preparation process. Conditions favorable for the preparation of active contacts are shown. The most suitable apply of high supersaturations in different types of the preparation processes is shown.