

Н. П. КИПЕР и С. З. РОГИНСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ АКТИВНОГО УГЛЯ ПО АКТИВИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

Изучена кинетика активированной адсорбции кислорода и водорода на активном сахарном угле при постоянном давлении в интервале времени, меняющемся более чем в 20 000 раз. Найдена зависимость скорости от температуры и давления. Результаты опытов находятся в полном согласии с выводами статистической теории неоднородной поверхности. Найденный вид функции распределения активных мест энергии активации имеет экспоненциальный характер для каждого из двух газов. Исследовано влияние предварительно адсорбированного водорода на кинетику активированной адсорбции кислорода и аналогичное влияние кислорода на водород.

Статистическая теория неоднородной поверхности, развитая в последнее время [1,2], дает приближенный метод для определения типа функции распределения активных мест по энергиям активации и теплотам адсорбции, исходя из кинетических и равновесных экспериментальных данных. Теория содержит ряд критериев для суждения о справедливости статистической трактовки.

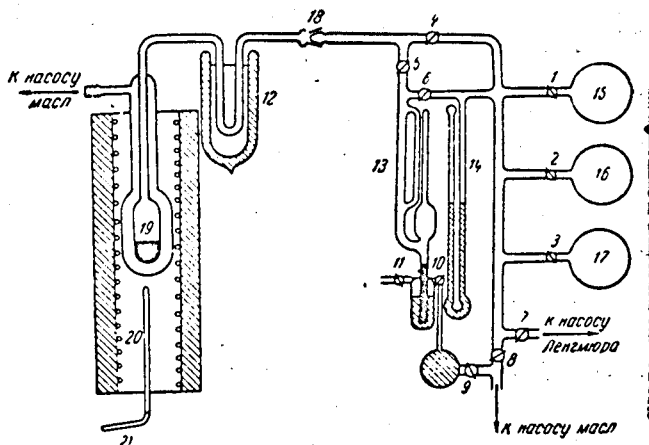
Предварительный анализ литературных данных и опытного материала по кинетике адсорбции газов на активных углях, полученных ранее в нашей лаборатории, свидетельствует о неоднородности поверхности активных углей, с распределением активных мест по энергиям активации, приближающимся по типу к экспоненциальному [3]. Однако использованные при этом данные получены до появления статистической теории и все опыты проводились при падающем давлении, что осложняет их анализ; кроме того, в большинстве этих опытов при изучении кинетики недостаточно широко изменялась длительность, а при исследовании равновесия—давление.

Поэтому представлялось необходимым поставить опыты по изучению адсорбции газов на активном угле с учетом специфических требований статистической теории. В качестве адсорбента применялся сахарный уголь фирмы «Кальбаум», отсеянный от пыли. На этом угле изучалась кинетика адсорбции кислорода и водорода.

Обычные методы, применяемые для измерения ван-дер-ваальсовой адсорбции при постоянном давлении, в случае активированной адсорбции не обеспечивали необходимой точности измерений из-за малой величины адсорбции, поэтому был выбран метод «всплескивания» газа. Измерение адсорбции производилось по падению давления в объеме, равном 240 см³. Допускалось падение давления на 5—7% от исходного, затем давление снова доводилось до начального. Этот метод обеспечивал достаточно точное измерение количества адсорбированного газа и в то же время изменение давления не влияло заметно на кинетическую историю. Для защиты от натекания воздуха через стенки кварцевого сосуда, наблюдавшегося Баррером [4] при высокой температуре, нагреваемая часть кварцевого сосуда имела двойные стенки (фиг. 1), пространство между которыми при нагреве выше 600° непрерывно откачивалось масляным насосом. С момента начала тренировки до конца измерения адсорбции уголь защищался от паров вакуумной замазки и ртути V-образной ловушкой, погруженной в жидкий кислород. Для получения воспроизводимых результатов был установлен

следующий порядок тренировки: при непрерывной откачке насосами Ленгмюра температура угля медленно повышалась до $1000-1100^\circ$. Эта температура поддерживалась один час, в течение которого с угля удалялась основная масса адсорбированного газа и в то же время не успевало произойти значительное изменение поверхности. Затем температура снижалась до 900° и уголь выдерживался при этой температуре в течение 2 час. Общая длительность тренировки выше 900° составляла 5 час.

Фиг. 2 характеризует воспроизводимость результатов опытов. Две кинетические кривые, снятые при одинаковых условиях, практически сов-



Фиг. 1. Установка. 1—11—краны; 12—U-ловушка; 13—манометр Мак-Леода; 14—V-манометр; 15—16—баллоны для хранения газов; 17—буферная колба; 18—переходный шиф, ивар; 19—шаровый реакционный сосуд; 20—печь; 21—терм пара

падают. Этот же график указывает на удивительную регенерируемость поверхности угля, так как в промежутке между двумя данными опытами было проведено 17 опытов по активированной адсорбции кислорода, водорода, окисл углерода и углекислого газа.

Для нахождения вида функции распределения воспользуемся зависимостью (1):

в которой $p(E)$ —функция распределения участков по энергии активации E , q —адсорбированное количество, t время, T —абсолютная температура, R —газовая постоянная,

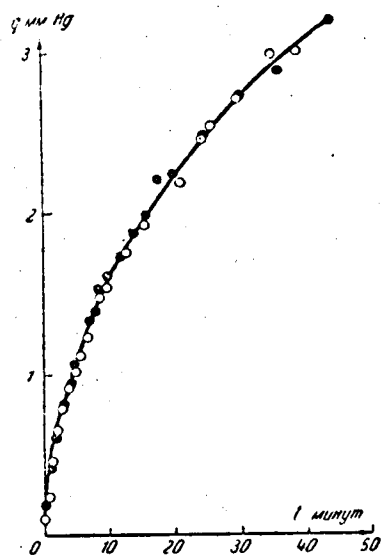
$$p(E) \approx \frac{1}{RT} \frac{dq}{d \ln t}. \quad (1)$$

На фиг. 3 построена кинетическая кривая в координатах q от $\lg t$. Графическим дифференцированием этого графика найдена производная $\frac{dq}{d \lg t}$.

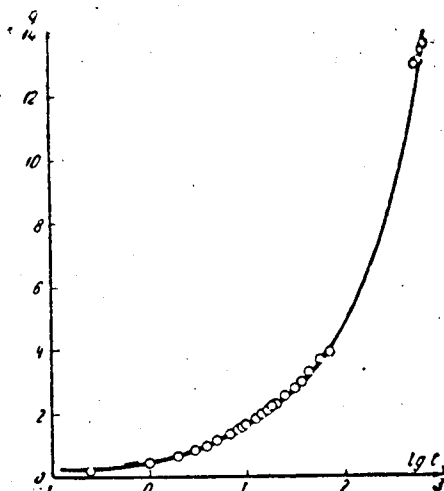
На фиг. 4 представлен вид полученной функции распределения p от десятичного логарифма времени. Изменение последнего, как это следует из соотношения (2)

$$E \approx RT \ln t/\tau, \quad (2)$$

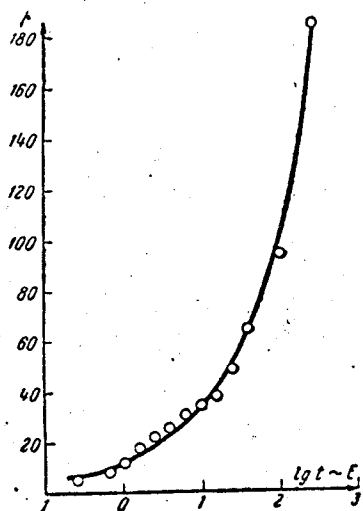
пропорционально изменению энергии активации в процессе активированной адсорбции. Вид кривой свидетельствует об отсутствии равномерности



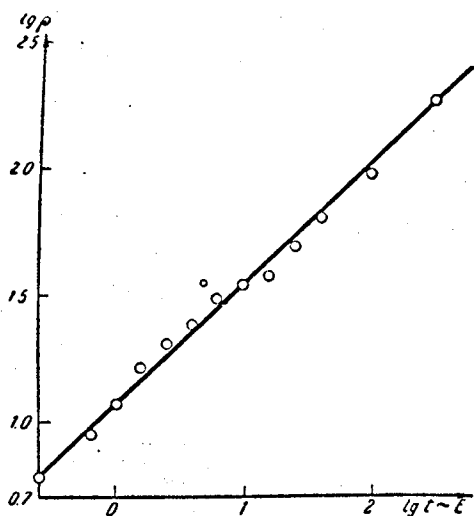
Фиг. 2. Воспроизводимость опытов;
Оп. 29: $\circ$ $p_0=6,23$ мм рт. ст.; $T=204^\circ\text{C}$
Оп. 12: $\bullet$ $p_0=6,23$ мм рт. ст.; $T=204^\circ\text{C}$



Фиг. 3. Опыт 12. Адсорбция кислорода на
уголь
 $p_0=6,22$ мм рт. ст.; $T=204^\circ\text{C}$



Фиг. 4. Функция распределения $\rho(E)$,
полученная графическим дифференцированием
графика 3, в зависимости от $\lg t \approx E$



Фиг. 5. Функция распределения $\rho(E)$ в координатах $\lg \rho$ от $\lg t$

в распределении активных мест по энергиям активации. Количество активных мест резко возрастает с ростом энергии активации.

На фиг. 5 эта же кривая представлена в координатах $\lg p$ от $\lg t$. Легко видеть, что кривая выпрямляется в этих координатах. Это свидетельствует об экспоненциальном виде зависимости p от энергии активации

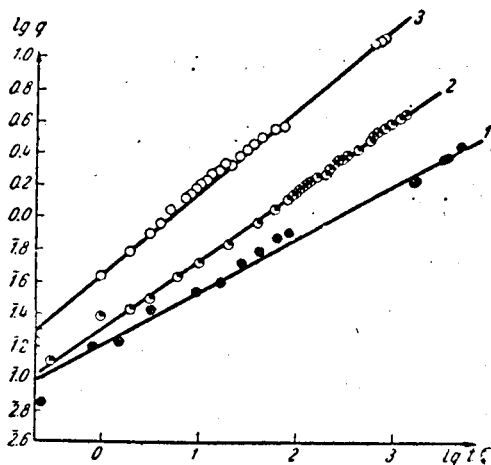
$$p(E) \approx He^{aE}, \quad (3)$$

что находится в согласии с полученным ранее на основании литературных данных представлением о типе функций распределения на поверхности угля.

Обработка кинетических данных по уравнению Бенхема

$$q = At^{1/n}, \quad (4)$$

где $\frac{1}{n} = \alpha RT$ и $A = f(p)$, дана на фиг. 6. Как показано одним из авторов [2], это уравнение является типичным кинетическим уравнением активиро-



Фиг. 6. Влияние температуры на кинетику активированной адсорбции кислорода

Оп. 4; $p_0 = 6,23$ мм рт. ст.; $T = 0^\circ\text{C}$
 Оп. 7; $p_0 = 6,23$ мм рт. ст.; $T = 100^\circ\text{C}$
 Оп. 12; $p_0 = 6,23$ мм рт. ст.; $T = 204^\circ\text{C}$

ванной адсорбции для поверхности, характеризующейся экспоненциальным видом функции распределения по энергиям активации адсорбционного процесса.

На фиг. 6 представлены три кинетические кривые, снятые при постоянном исходном давлении $p_0 = 6,23$ мм рт. ст. при температурах 0, 100 и 204°C . Из фиг. 6 видно, что кинетические кривые хорошо выпрямляются в билгарифмических координатах $\lg q$ и $\lg t$; точки ложатся на прямую в диапазоне времени, меняющемся в 20—25 тысяч раз. Наклон прямых, характеризующийся значением показателя степени $\frac{1}{n}$ в уравнении (4), изменяется с температурой. Проверка равенства $\frac{1}{n} = \alpha RT$ представлена в табл. 1. Здесь даны значения коэффициента неоднородности α , найденные делением $\frac{1}{n}$ на RT .

Таблица 1

Таблица значений показателя $\frac{1}{n}$ в формуле (4) и коэффициента неоднородности α для адсорбции кислорода

№ опыта	$T^{\circ}\text{C}$	P_0 мм рт. ст.	$\frac{1}{n}$	$\alpha \cdot 10^{-3}$ г-мол/кал
4	0	6,23	0,327	0,60
8	0	6,23	0,343	0,63
7	100	6,23	0,447	0,64
12	204	6,23	0,510	0,54
29	204	6,23	0,570	0,60

Из табл. 1 видно, что коэффициент $\frac{1}{n}$ закономерно увеличивается при повышении температуры. В то же время найденные в различных опытах значения α незначительно колеблются вокруг величины $0,6 \cdot 10^{-3}$ г-мол/кал.

Таким образом, оправдывается температурная зависимость показателя $\frac{1}{n}$ в формуле (4), предсказанная статистической теорией.

До сих пор зависимость коэффициента $\frac{1}{n}$ от температуры не принималась во внимание и часто на основании близости значения $\frac{1}{n}$ к половине, при одной частной температуре, делались неправильные выводы о диффузионном характере процесса.

Таблица 2

Величины сдвига по координате $RT \lg t$ для различных значений адсорбции кислорода при изменении температуры от 0 до 204°C

q мм рт. ст.	$\Delta RT \lg t$ кал/г-мол	q мм рт. ст.	$\Delta RT \lg t$ кал/г-мол	q мм рт. ст.	$\Delta RT \lg t$ кал/г-мол
0,3	460	1,3	400	2,3	390
0,4	440	1,4	390	2,4	390
0,5	420	1,5	390	2,5	390
0,6	410	1,6	390	2,6	390
0,7	420	1,7	390	2,7	390
0,8	410	1,8	385	2,8	390
0,9	415	1,9	390	2,9	390
1,0	415	2,0	390		
1,1	400	2,1	390		
1,2	400	2,2	390		

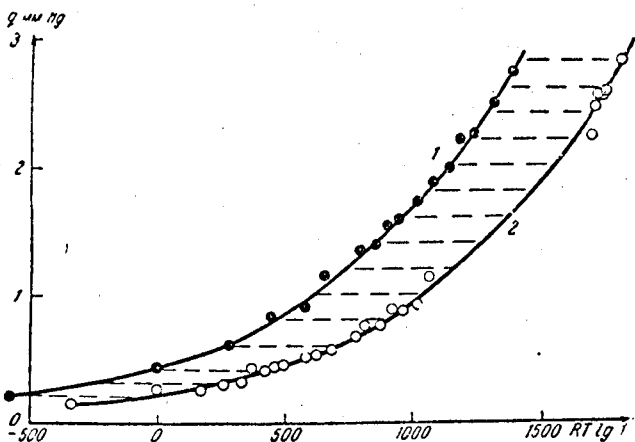
В предыдущей работе (2) отмечалось, что для широко неоднородных поверхностей кинетические кривые, полученные при различных температурах, отложенные в координатах q от $RT \lg t$, должны быть смещены по координате $RT \lg t$ на постоянную величину. Величина смещения по координате $RT \lg t$ при постоянном q равняется

$$R(T_1 \ln t, -T_2 \ln t_2)_{q=\text{const}} = R(T_1 - T_2) \ln \tau_0, \quad (5)$$

где $\tau_0 = \frac{1}{K_0 p^s}$; K_0 —множитель, входящий в константу скорости; p —давление; s —число молекул, входящих в активный комплекс.

На фиг. 7 представлены кинетические кривые для $T=204^\circ$ —кривая 1 и $T=0^\circ$ —кривая 2. В табл. 2 даны разности значений $RT \lg t$ для различных величин адсорбции.

Из приведенных таблицы и фиг. 7 легко видеть, что величина сдвига мало меняется во всем интервале адсорбции за исключением небольшого начального участка, для которого точность измерения смещения пониже-



Фиг. 7. Проверка правила постоянства «сдвига» по координате $RT \lg t$ при изменении температуры

Кривая 1; оп. 12; $p_0=6,22$ мм рт. ст.; $T=204^\circ\text{C}$
Кривая 2; оп. 8; $p_0=6,23$ " " " $T=0^\circ\text{C}$

на. Величина сдвига в среднем равна $0,4$ кал/моль; ее постоянство свидетельствует о неизменности t_0 для активных центров с различной энергией активации.

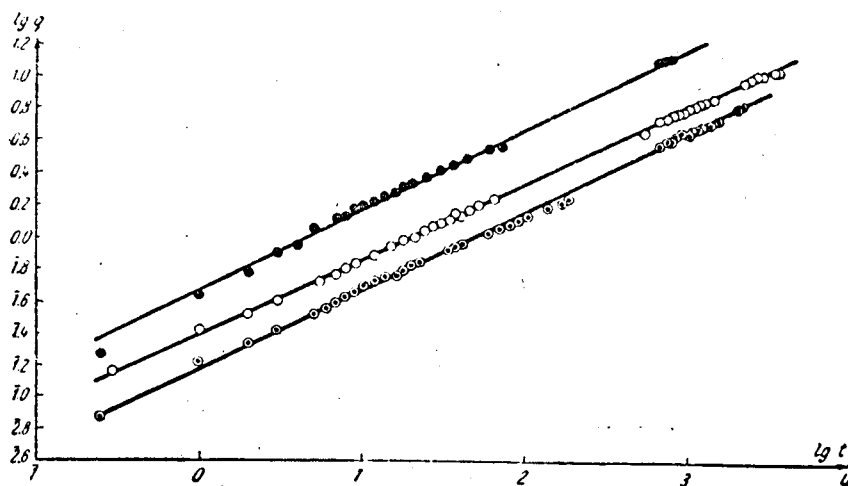
Влияние давления на кинетику представлено на фиг. 8, где даны в билогарифмических координатах кинетические кривые, снятые при постоянной температуре, равной $204-208^\circ$, и давлениях $0,85$, $2,72$ и $6,22$ мм рт. ст. Как видно из фиг. 8, изменение давления не влияет на наклон кинетической кривой, но меняет величину A , в результате чего прямые идут параллельно друг другу. Это находится в согласии с теорией, так как величина $\frac{1}{n}$ зависит только от температуры и не зависит от давления, в то время как величина A , характеризующая сдвиг прямых, зависит от давления.

По виду зависимости величины A от давления в принципе можно попытаться судить о составе активного комплекса. Однако диапазон изменения давления в наших опытах недостаточен для такого использования кинетических данных.

Резюмируя, можно сказать, что кинетика активированной адсорбции кислорода на сахарном угле, снятая при постоянном давлении в диапазоне времени, изменяющемся в $20-25$ тысяч раз, хорошо описывается уравнением:

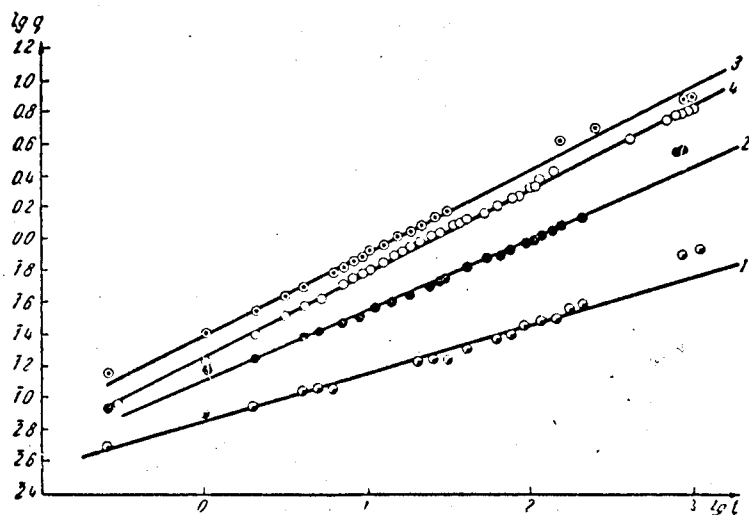
$$q = A \cdot t^{1/n}, \quad (4a)$$

которое справедливо для неоднородной поверхности с экспоненциальным типом функции распределения. При этом соблюдаются правила постоянства сдвига по координате $RT \lg t$ при изменении температуры и параллельного смещения кинетических кривых в билогарифмических координатах при изменении давления при постоянной температуре.



Фиг. 8. Влияние давления на кинетику активированной адсорбции кислорода при $T = \text{const}$

Кривая 1; оп. 11; $p_0 = 0,85$ мм рт. ст.; $T = 216^\circ\text{C}$
 • 2; оп. 10; $p_0 = 2,72$ • • • $T = 216^\circ\text{C}$
 • 3; оп. 12; $p_0 = 6,22$ • • • $T = 204^\circ\text{C}$



Фиг. 9. Влияние температуры на кинетику активированной адсорбции водорода

Кривая 1; оп. 14; $p_0 = 2,22$ мм рт. ст.; $T = 280^\circ\text{C}$
 • 2; оп. 15; $p_0 = 2,31$ • • • $T = 426^\circ\text{C}$
 • 3; оп. 20; $p_0 = 2,25$ • • • $T = 540^\circ\text{C}$
 • 4; оп. 13; $p_0 = 6,832$ • • • $T = 540^\circ\text{C}$

Адсорбция водорода

Адсорбция водорода исследовалась описанным выше методом при постоянном давлении в широком диапазоне времени. Изучалась зависимость кинетики от давления и температуры.

Функция распределения $p(E)$, полученная дифференцированием кинетической кривой в координатах $q = f(\ln t)$, так же как и в случае кислорода, имеет экспоненциальный вид, поэтому здесь также можно было ожидать следования кинетики уравнению Бенхема.

На фиг. 9 представлены кинетические кривые, снятые при одинаковом давлении 2,2 мм рт. ст. при температурах 540, 426 и 280°, в билогарифмических координатах. Здесь, так же как и в случае кислорода, имеет место хорошее соблюдение формулы Бенхема. Величины $\frac{1}{n}$, найденные из наклона этих прямых, даны в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость показателя $\frac{1}{n}$ и коэффициента неоднородности $\alpha = \frac{1}{nRT}$ от температуры для адсорбции водорода

№ опыта	$T^{\circ}\text{C}$	p_0 мм рт. ст.	$\frac{1}{n}$	$\alpha \cdot 10^3$ г-мол/кал
14	280	2,22	0,29	0,25
15	426	2,21	0,44	0,25
20	540	2,26	0,53	0,33
13	540	0,89	0,53	0,33
27	545	5,56	0,51	0,31

Из табл. 3 видно, что с ростом температуры показатель степени $\frac{1}{n}$ закономерно растет. Величина $\alpha = \frac{1}{nRT}$ колеблется вблизи $0,3 \cdot 10^{-3}$ г-мол/кал, ее постоянство хуже, чем при адсорбции кислорода.

Проверка правила «сдвига» по координате $RT \lg t$ представлена на фиг. 10. Здесь даны три кинетические кривые, снятые при одинаковом давлении $p_0 = 2,2$ мм рт. ст. и при температурах 540, 426 и 280°, в координатах q от $RT \lg t$. В табл. 4 представлены величины сдвига, соответствующие различным количествам адсорбируемого вещества.

Таблица 4

Проверка правила постоянства сдвига по координате $RT \lg t$ для адсорбции водорода при изменении температуры

q мм рт.ст.	$\Delta RT \lg t$ кал/г-мол	q мм рт.ст.	$\Delta RT \lg t$ кал/г-мол	q мм рт.ст.	$\Delta RT \lg t$ кал/г-мол	q мм рт.ст.	$\Delta RT \lg t$ кал/г-мол
------------------	--------------------------------	------------------	--------------------------------	------------------	--------------------------------	------------------	--------------------------------

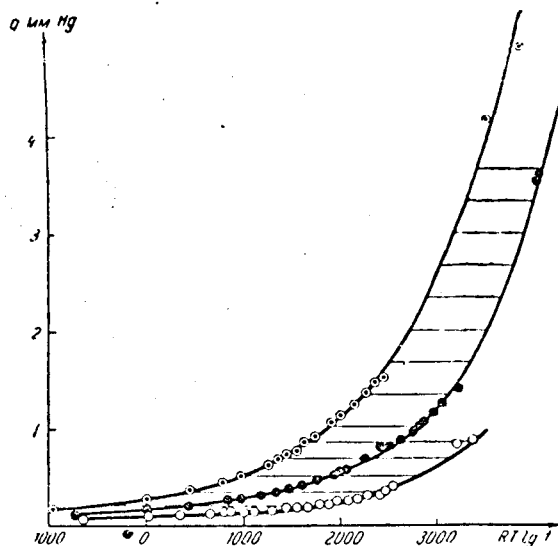
При изменении температуры от 280 (оп. 11) до 426° (оп. 15)

0,1	900	0,3	1020	0,5	880	0,7	830
0,2	1100	0,4	940	0,6	840	0,8	770

Продолжение

q мм рт. ст.	$\Delta RT \lg t$ кал/г-мол	q мм рт. ст.	$\Delta RT \lg t$ кал/г-мол	q мм рт. ст.	$\Delta RT \lg t$ кал/г-мол	q мм рт. ст.	$\Delta RT \lg t$ кал/г-мол
При изменении температуры от 426° (оп. 15) до 540° (оп. 20)							
0,3	860	1,1	900	2,0	860	2,9	780
0,4	880	1,2	900	2,1	860	3,0	780
0,5	880	1,3	900	2,2	860	3,1	780
0,6	880	1,4	900	2,4	860	3,2	780
0,7	900	1,5	900	2,5	820	3,3	760
0,8	900	1,6	900	2,6	800	3,4	760
0,9	900	1,7	880	2,7	800		
1,0	900	1,9	860	2,8	800		

Сравнение сдвигов, полученных в опытах 14, 15 и 15, 20, показывает (см. табл. 4), что в первом приближении величину смещения можно считать пропорциональной разности температур согласно уравнению (5),



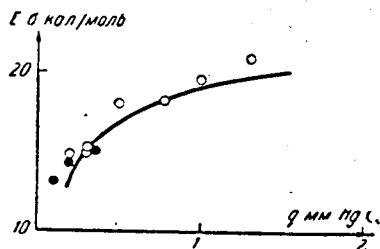
Фиг. 10. Проверка правила постоянства сдвига по координате при изменении температуры для кинетики активированной адсорбции водорода

Кривая 1; оп. 20; $p_0=2,11$ мм рт. ст.; $T=540^\circ\text{C}$
 • 2; оп. 15; $p_0=2,20$ • • • $T=426^\circ\text{C}$
 • 3; оп. 14; $p_0=2,21$ • • • $T=280^\circ\text{C}$

а константу τ_0 —не зависящей от температуры. Приняв τ_0 постоянным, можно найти $\lg \tau_0$ из величины смещения, используя равенство (5). Подставив найденный $\lg \tau_0$ в формулу (2), найдем абсолютное значение энергии активации для величин адсорбции, соответствующих взятому времени.

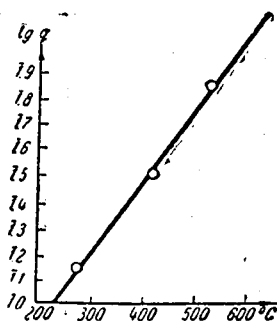
На фиг. 11 сплошной кривой изображено изменение энергии активации в зависимости от заполнения, вычисленное по формуле (2). Кружками помечены энергии активации, найденные из опытов, проведенных при температуре 540 и 426° по зависимости скорости от температуры, используя закон Аррениуса, крестиками—энергии активации, найденные из опытов при температуре 280 и 426°. Из фиг. 11 видно, что порядок величин энер-

гии активации и закономерность их изменения в зависимости от заполнения хорошо передаются равенством (2). Это является дополнительным доводом в пользу применимости излагаемых представлений к активному углю.



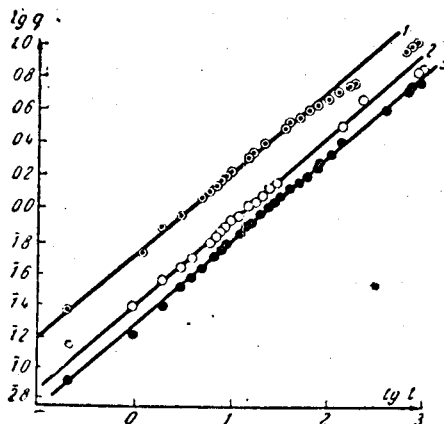
Фиг. 11. Сравнение величин энергии активации, полученных по уравнению $E \approx RT \lg 1/q_0$ (сплошная линия) с данными, полученными из уравнения Арениуса

О — Энергии активации, вычисленные на опытах, проведенных при температуре 540 и 426 °C; ● — на опытах, проведенных при температурах 426 и 280 °C



Фиг. 12. Уравнение изохроны адсорбции водорода в координатах $\lg q_1 = \text{const}$ от температуры

Как показано одним из авторов [2], уравнение изохроны имеет характерный вид для каждого вида функции распределения. На фиг. 12 представлена изохрона для активированной адсорбции водорода в координатах



Фиг. 13. Зависимость кинетики активированной адсорбции водорода от давления

Кривая 1; оп. 27; $p_0 = 5,56$ мм рт. ст.; $T = 545$ °C
2; оп. 29; $p_0 = 2,11$ мм рт. ст.; $T = 536$ °C
3; оп. 13; $p_0 = 0,892$ мм рт. ст.; $T = 535-545$ °C

$\lg q_1 = \text{const}$ от температуры. В этих координатах точки изохроны ложатся на прямую, следовательно, изохрона имеет вид:

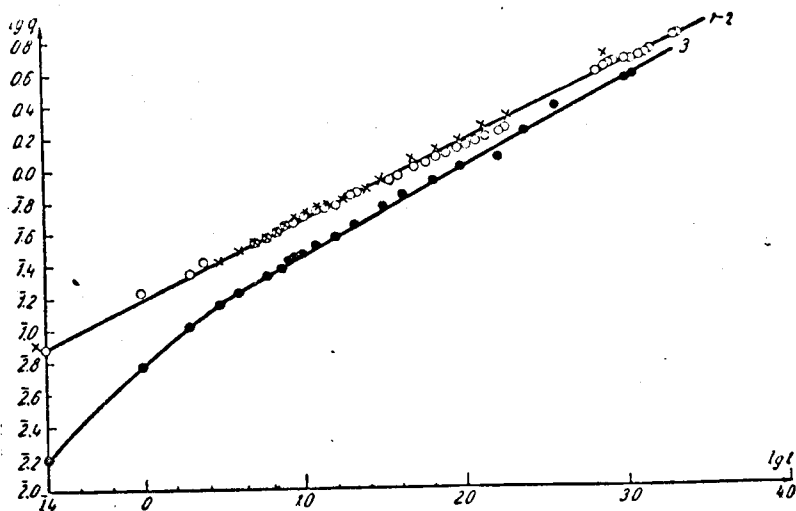
$$q = q_0 \cdot e^{\frac{E}{T}}, \quad (8)$$

т. е. соответствует экспоненциальному виду функции распределения (2). Влияние давления на кинетику активированной адсорбции водорода представлено на фиг. 13.

Как видно из рисунка, изменение давления не влияет на наклон прямых в билогарифмических координатах; прямые идут параллельно друг другу.

Сумма изложенных данных показывает большое сходство в кинетике активированной адсорбции кислорода и водорода. Для обоих случаев закономерности хорошо согласуются с представлениями о существовании экспоненциальной функции распределения от энергии активации.

Критерии неоднородности, вытекающие из статистической теории, также оправдывается для адсорбции обоих газов на сахарном угле. Ранее



Фиг. 14. Влияние адсорбированного водорода на кинетику активированной адсорбции кислорода

Кривая 1; оп. 11; $p_0 = 0,85$ мм рт. ст.; $T = 208^\circ\text{C}$; чистый уголь

2; оп. 19; $p_1 = 0,85$ мм рт. ст.; $T = 208^\circ\text{C}$
 $q_{H_2} = 3,35 \cdot 10^{19}$ молекул H_2

Кривая 3; оп. 27; $p_2 = 0,856$ мм рт. ст.; $T = 208^\circ\text{C}$
 $q_{H_2} = 7,05 \cdot 10^{19}$ молекул H_2

сделанный предварительный анализ литературного материала [3] указывает на существование тех же закономерностей и для других сортов активных углей.

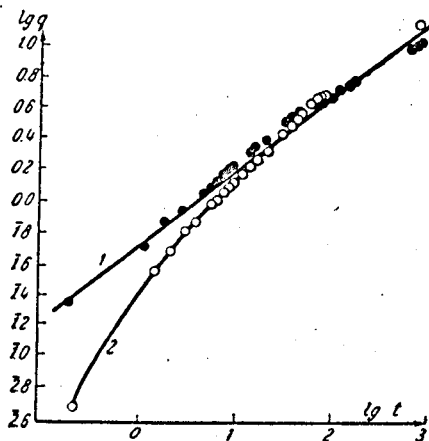
Таким образом, представляется весьма вероятным, что указанные кинетические закономерности являются следствием неоднородности поверхности с экспоненциальным видом функции распределения по энергиям активации.

Представлялось интересным, изучая взаимное влияние активированной адсорбции одного газа на адсорбцию другого, выяснить, являются ли одни и те же места активными для обоих газов. Эти опыты могли бы также пролить свет на возможность объяснения наблюдаемого самоторможения процесса активированной адсорбции существованием сил отталкивания между адсорбированными молекулами. Для этой цели были поставлены опыты, в которых измерялась активированная адсорбция кислорода на угле, содержащем активированно-адсорбированный водород в разном количестве, и, наоборот, адсорбция водорода на угле, содержащем активированно-адсорбированный кислород.

На фиг. 14 дано влияние количества адсорбированного водорода на кинетику активированной адсорбции кислорода. Кинетика дана в билогарифмических координатах. Прямая 1 представляет кинетику на чистом

угле; 2—на угле, содержащем $1,24 \text{ см}^3 \text{H}_2$ ($3,35 \cdot 10^{19}$ молекул H_2). Из графика следует, что присутствие этого количества водорода не влияет на адсорбцию кислорода, кинетические кривые совпадают. В то же время это же количество снижает начальную скорость адсорбции водорода в три раза. При увеличении адсорбированного количества водорода до $2,6 \text{ см}^3$ ($7,05 \cdot 10^{19}$ молекул H_2) наблюдается небольшое замедление процесса адсорбции кислорода, которое сильнее сказывается на начальном участке кинетической кривой, соответствующей наиболее активным участкам. Вероятно, при увеличении заполнения по водороду постепенно начинают заполняться участки, активные и по кислороду. Скорость адсорбции в начальный момент в 4,5 раза меньше, чем на чистом угле. Это же количество водорода снижает скорость адсорбции водорода в 4670 раз, т. е. адсорбция водорода практически прекращается.

Обратное влияние сидящего на поверхности угля кислорода на адсорбцию водорода представлено на фиг. 15. Здесь прямая 1 изображает в били-



Фиг. 15. Влияние адсорбированного кислорода на кинетику активированной адсорбции водорода
 Кривая 1; оп. 27; $p_0 = 5,65$ мм рт. ст.; $T = 545^\circ \text{C}$; чистый уголь
 2; оп. 30; $p_0 = 5,48$ мм рт. ст.; $T = 545^\circ \text{C}$
 $q_{O_2} = 12,1 \cdot 10^{19}$ молекул O_2

гарифмических координатах кинетику адсорбции водорода на чистом угле; кривая 2—кинетику адсорбции на угле, содержащем $4,5 \text{ см}^3$ кислорода ($12,1 \cdot 10^{19}$ молекул O_2). Только на небольшом начальном участке точки выпадают, свидетельствуя о выходе из строя наиболее активных участков. Затем кривые сближаются и сливаются с исходной. В то же время данное количество кислорода полностью тормозит процесс адсорбции кислорода.

Эти опыты показывают, что наиболее активные места для адсорбции кислорода не являются такими же для адсорбции водорода; лишь небольшая доля менее активных мест для одного газа попадает в число активных для другого газа. Эти опыты трудно совместить с представлениями о самоторможении процесса адсорбции из-за существования сил отталкивания между молекулами, адсорбированными на однородной поверхности. Точно так же здесь не применима концепция Ленгмюра [5], объясняющая самоторможение процесса адсорбции стерческими факторами и необходимостью перераспределения молекул на поверхности для ее наиболее полного использования. Против последней интерпретации говорит также малая величина заполнения поверхности, которая ни в одном случае не превышала 1% всего молекулярного покрытия.

Данные хорошо согласуются с представлением о неоднородной поверхности, характеризующейся экспоненциальным видом функции распределения активных мест по энергиям активации

$$\rho(E) = H \cdot e^{\alpha E} \quad (3)$$

с различными константами H и α — для кислорода и водорода. Активные места не совпадают для обоих исследованных газов. Лишь небольшое количество малоактивных мест одного газа попадает на высокоактивные места другого газа. Природа происхождения такого вида функции распределения представляет самостоятельный интерес и не будет здесь обсуждаться.

Выводы

1. Данные хорошо согласуются с представлением о неоднородности поверхности угля с экспоненциальным типом функции распределения.

2. В согласии с таким типом функции распределения по энергии активации $\rho = H e^{\alpha E}$ кинетика во всем интервале времени следует уравнению $q = A t^{1/n}$, где $\frac{1}{n}$ линейно зависит от температуры; $\frac{1}{n} = \alpha RT$, а $A = f(p)$.

3. Показано выполнение правила постоянства сдвига по координате $RT \lg t$ при постоянном q в опытах, проведенных при различной температуре.

4. Изохроны описываются уравнением

$$q_{t-\text{const}} = q_0 \cdot e^{\alpha T},$$

которое соответствует экспоненциальному виду функции распределения.

5. Найдена зависимость энергии активации от величины адсорбции из соотношения, даваемого статистической теорией неоднородной поверхности

$$E \approx RT \lg \frac{t}{t_0},$$

и зависимость энергии активации от величины адсорбции по закону Аррениуса. Сопоставление обеих зависимостей дает хорошее количественное согласие.

6. Показано слабое влияние ранее адсорбированного кислорода на кинетику адсорбции водорода и последнего на кинетику адсорбции кислорода. Это, повидимому, связано с несовпадением наиболее активных мест для обоих газов.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
26. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, ДАН СССР (1944).
2. С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН 1, 14 (1945).
3. Н. Кейер и С. Рогинский. Проблемы кинетики и катализа, 5, Acta Phys.-Chim. URSS 22, 61, 1947.
4. B. M. Barrer, Proc. Roy. Soc. L, 149, 253 (1935).
5. Langmuir, J. Chem. Soc. 1940, 339