

С. З. РОГИНСКИЙ

ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ БЛОКИРОВКОЙ ПРИ НЕКОРРЕЛИРОВАННОМ ПОГЛОЩЕНИИ ЯДА

Исследованы особенности отравления катализаторов блокировкой при некоррелированном расположении контактного яда. Весовые изотермы отравления неотличимы от изотерм отравления однородных поверхностей. Для неоднородных поверхностей получаются характерные концентрационные изотермы отравления, разные для различных функций распределения участков поверхности по теплотам адсорбции яда.

Несмотря на огромное количество качественных наблюдений по отравлению катализаторов, накопившихся в научной и технической литературе, закономерности этого важнейшего явления весьма мало исследованы и в теории катализа более или менее подробно рассмотрены только отдельные типы отравления, казавшиеся интересными в связи с результатами определенных частных экспериментальных работ. В результате вместо законченной систематической теории, охватывающей область отравления в целом, имеются отдельные, плохо связанные друг с другом фрагменты.

Наиболее характерным случаем ослабления активности, соответствующим общепринятому понятию об отравлении, является отравление контактов блокировкой части их поверхности посторонними неактивными материалами, без изменения свойства остающейся свободной части поверхности [1]. Для этого классического типа отравления теория до сих пор рассматривала преимущественно случаи, когда контактный яд поглощается, начиная с наиболее активных участков. Такая последовательность блокировки поверхности не является не только единственно возможной, но и наиболее вероятной, так как одинаково равноправны случаи симбатного, антибатного и некоррелированного поглощения реагирующих веществ и блокирующих ядов [2].

В настоящем исследовании рассмотрены основные особенности блокировки при полном отсутствии корреляции между активностью контакта и топографией поглощения.

В качестве модели мы будем исходить из широко неоднородной поверхности, характеризующейся определенным видом функции распределения участков по энергиям активации $\rho(E)$ и будем считать, что каждый участок работает совершенно автономно и безотносительно от свойств и состояния соседних участков. Для характеристики отравления мы будем пользоваться функциями, введенными в наших предыдущих работах [3], — весовыми, барическими и концентрационными изотермами отравления. При этом независимыми переменными будут: количество поглощенного яда Γ , его парциальное давление π и его концентрация c_Γ .

1. Изотермы мигрскопической блокировки при заполнении участков поверхности ядом безотносительно от их активности

Отправным фактором, определяющим вид изотерм и изобар отравления, является последовательность заполнения ядом участков с разными активностями.

Примем для простоты, что каталитическая активность однозначно определяется величиной энергии активации, и выразим функцией $\rho(E)$ и графиком $\rho = \rho(E)$ статистику распределения участков по энергиям активации. Все конкретные случаи отравления ограничены тремя предельными вариантами [2] (см. рис. 1). Один из них, составляющий предмет настоящей статьи, имеет место, когда контактный яд располагается на поверхности безотносительно от величины энергии активации участков. При таком некоррелированном распределении блокирующего вещества θ_i —доля занятых участков с любым значением энергии активации E_i равна доле всей занятой поверхности Φ и равна отношению поглощенного количества яда Γ к предельному его количеству Γ_∞ при полном отравлении

$$\theta_{E_i} = \theta_{E_j} = \dots = \Phi = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \quad (1)$$

и, соответственно этому, доля остаточной активности для всей поверхности

$$1 - \Phi = 1 - \theta_{E_i} = 1 - \theta_{E_j} = \dots = 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}. \quad (1a)$$

Введем понятие активности $A = \sum_{i \rightarrow N} n_i k_i$ для всей поверхности, или, при наличии функций распределения $\rho(k)$ и $\rho(E)$,

$$A = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \rho(E) k(E) dE = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \rho(k) \cdot k dk, \quad (2)$$

где k —константа скорости, а $k_{\max}$ и $k_{\min}$ —ее максимальное и минимальное значение для данной поверхности.

Каково бы ни было участие в процессе участков с разными E и где бы ни располагалась контролирующая полоса, остаточная активность отравленного контакта A_Γ оказывается равной

$$A_\Gamma = A_0 (1 - \Phi) = A_0 \Psi(\Gamma) = A_0 \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right). \quad (3)$$

Воспользуемся безразмерной величиной относительной остаточной активности

$$\lambda = \frac{A_\Gamma}{A_0}. \quad (4)$$

Очевидно, что λ всегда меньше единицы.

При отсутствии корреляции имеет место соотношение

$$\lambda = \Psi(\Gamma) = 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = 1 - \gamma\Gamma, \quad (3a)$$

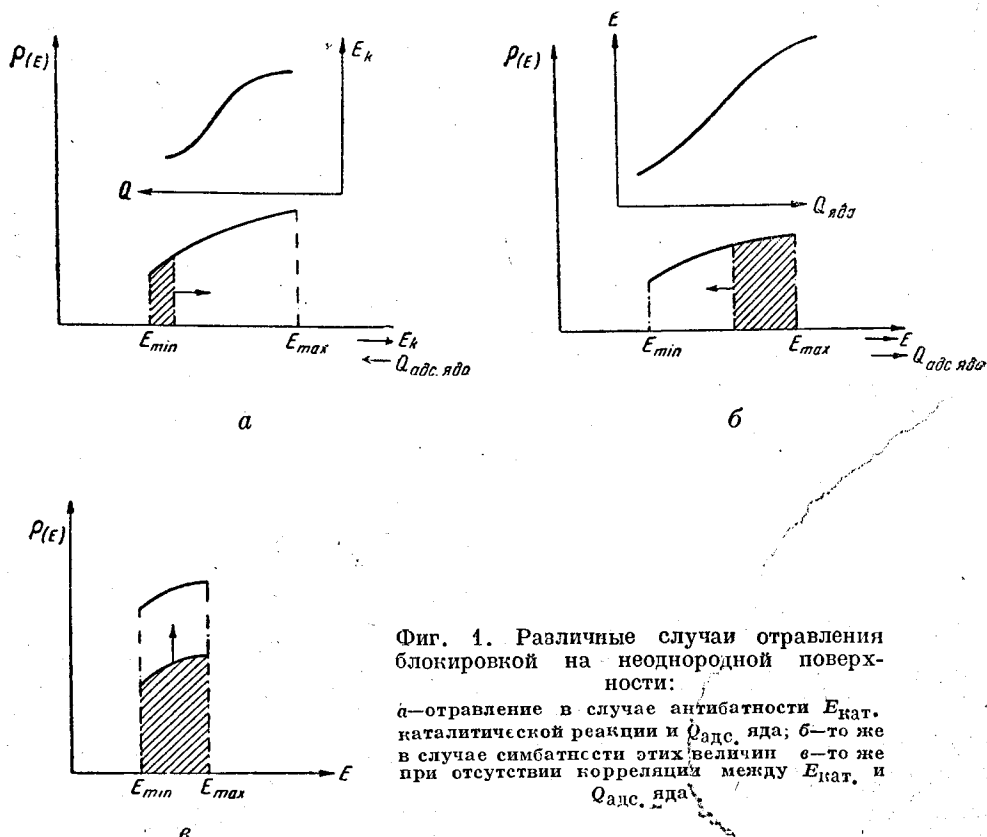
причем этот закон должен быть справедливым для любого типа распределения и для любого кинетического уравнения.

Отсутствие корреляции между величиной E_i и последовательностью поглощения может иметь разные причины.

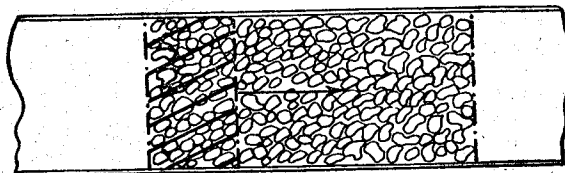
1. Оно может возникать при отсутствии корреляции между E контролирующей стадии катализа и Q адсорбции контактного яда. В этом случае некоррелируемость сохраняется сколь угодно долго и не накладывает никаких дополнительных ограничений на кинетику поглощения яда и на свойства адсорбированного газа. Изменение температуры и парциального давления яда, в этом случае не изменяет закона отравления.

2. Отсутствие корреляции может иметь кинетические причины. Можно представить себе несколько механизмов поглощения яда, при которых

блокирующие молекулы располагаются на поверхности безотносительно к величине E , несмотря на наличие функциональной связи E контролирующей стадии и Q адсорбции яда. Один такой механизм был открыт Русселом и Герингом и сделан общеизвестным Тейлором [4]. Руссель и Геринг нашли,



что для медных контактов, при реакции гидрирования этилена, активность линейно падает с количеством поглощенного кислорода, несмотря на явную неоднородность поверхности. Как показало более подробное исследование, контактный яд в этом случае располагается послойно (см. фиг. 2). Сперва полностью блокируется самый внешний на фигуре левый слой шихты, затем менее доступные глубинные части шихты, расположенные на фиг. 2, справа. Поэтому при данном содержании яда суммарная поверх-



Фиг. 2. Схема послойного поглощения яда поверхностью, обладающего участками различной доступности:

а—послойное отравление катализатора в контактной трубке (заштрихованная часть соответствует отравленной части катализатора. Стрелкой указано направление распространения яда по мере течения процесса)

ность снижена пропорционально $1-\gamma\Gamma$, хотя при этом для более глубоких слоев шихты на поверхности свободны от яда все участки—и самые активные и самые неактивные, а для внешней части шихты, напротив, участки с любыми E заняты полностью ядом. По мере повышения Γ граница между отравленной и неотравленной поверхностью продвигается (по длине шихты или вглубь щелей и капилляров) в направлении стрелки.

Для того чтобы механизм Русселя и Геринга приводил к строгой линейности, необходимо, чтобы в катализе на равных началах действовали слои и участки разной доступности. В противоположном случае блокировка наиболее доступных участков снизит удельную активность. Это условие выполняется для кинетической области и не выполнимо ни для диффузионной, ни для смешанной диффузионно-кинетической. Особенности работы контакта в последней разбирались с учетом разной доступности глубинных и внешних частей поверхности Зельдовичем [5], а также Пшежецким и Рубинштейном [6]. Это дает простую возможность доказательства геометрической неравномерности распределения яда в трактовке Русселя и Геринга.

Изменяя внешние условия, каталитический процесс переводят в диффузионную область. При этом линейный закон отравления должен исчезнуть, заменяясь иным, более сложным. В частности, в предельном случае глубоких узких пор средняя толщина диффузионного слоя может оказаться прямо пропорциональной Γ , и тогда скорость процесса w для частиц катализатора, имеющих пластинчатую форму, будет равна¹

$$w = S \cdot D \frac{dc}{dL} \simeq S \cdot D \frac{c - c_0}{L\Gamma} \simeq \frac{D\Gamma \cdot S \cdot c}{L\Gamma} = K \frac{c}{\Gamma}. \quad (5)$$

Зональное распределение яда представляет один из предельных случаев распределения, при котором последовательность заполнения поверхности определяется различием в концентрациях яда у разных частей поверхности. Легко представить себе второй предельный случай, при котором зональность отсутствует, но одновременно в слое отсутствуют как десорбция, так и латеральная подвижность. Тогда каждая молекула длительно остается там, где она оказалась в момент поглощения. При этом расположение яда окажется некоррелированным с энергией активации каталитического процесса, если поглощение яда происходит без энергии активации или с энергией активации порядка нескольких RT . К тому же результату приводит поглощение, связанное с большими энергиями активации в тех случаях, когда между энергией активации поглощения молекулы яда участком поверхности и энергией активации каталитического процесса на этом же участке отсутствует функциональная связь. Поскольку это энергии активации разных процессов, идущих с участием различных веществ, отсутствие корреляции двух E вполне возможно.

Каково бы ни было происхождение некоррелированного распределения яда, при отсутствии корреляции доля заполнения участков с любой энергией активации равна доле заполнения всей поверхности, и выполняются уравнения (3) и (3а). Поэтому при некоррелированной блокировке сохраняется в неизменном виде значение наблюдаемой энергии активации

$$E_{\Gamma} = E_{\text{неотр.}} = \text{const.} \quad (6)$$

¹ Мы не будем разбирать других кинетических вариантов этого типа, получающихся при $L \sim \Gamma^n$, где $n > 1$ (т. е. для сужающегося сечения) и $n < 1$ (для расширяющегося), и заметим только, что весьма любопытные законы отравления получаются в промежуточной области при заметном, но не равном участии частей поверхности разной доступности.

Таким образом, для неоднородных поверхностей линейный закон спада активности с количеством поглощенного яда, характерный для расположения яда, некоррелированного с энергией активации участков, может возникать в одном статическом и в двух кинетических случаях. В тех случаях, когда такое распределение имеет кинетическое происхождение, оно, вообще говоря, неустойчиво и должны существовать процессы перераспределения, приводящие в конечном счете к расположению яда, коррелированному с теплотами адсорбции участков.

Такое перераспределение может происходить путем ползания или вторичной десорбции и адсорбции. В обоих случаях удлинение экспозиции и повышение температуры способствует перераспределению. Это указывает путь для установления кинетического характера некоррелированного распределения. Заметим, что такого рода некоррелированное распределение реально только для необратимого поглощения яда, так как обратимость неизбежно ведет к расположению блокирующего вещества в соответствии с потенциалом адсорбции участка и безотносительно от его энергии активации, т. е. для обратимого отравления возможен только статический механизм некоррелированности.

Мы отмечали уже, что переход из кинетической области в диффузионную в русселевском случае должен сопровождаться резким изменением закона отравления. И при двух других типах линейного отравления изменение контролирующей стадии процесса приводит к любопытным результатам. Влияние числа свободных участков на скорость суммарного процесса реально до тех пор, пока каждый участок работает независимо и автономно. Это возможно только в чисто кинетической области.

При переходе в диффузионную область решающим делается градиент концентрации и сечение диффузионного потока. Обе эти величины изменяются от блокировки некоторой доли участков по всей поверхности значительно медленнее, чем растет эта доля, поэтому при таком характере отравления переход из кинетической области в диффузионную должен сопровождаться если не исчезновением, то, во всяком случае, резким ослаблением различий между отравленными и неотравленными контактами.

Таким образом, имеются простые возможности установления кинетического или статического происхождения линейного закона микроблокировки и доказательства зонального или некоррелированного равномерного распределения яда.

Заметим, что зональное или равномерное распределение яда зависит от кинетических условий поглощения. Изменяя температуру, концентрацию и способ введения яда, можно один и тот же необратимо поглощенный и обладающий слабой латеральной подвижностью яд заставить распределиться равномерно или зонально. Интересные примеры такого рода эффектов описаны в цитированной работе Русселя и Геринга.

Путем изменения условий проведения каталитического процесса обычно бывает также нетрудно перевести реакцию из кинетической области в диффузионную и обратно; таким образом, в распоряжении экспериментатора имеется полная возможность установить детальный характер процесса, приводящего к линейной изотерме отравления. К сожалению, такого рода несложные вариации условий в большинстве работ отсутствуют и при широком распространении линейного закона отравления трудно сказать, каково происхождение этого закона в каждом частном случае и как часто встречается каждый из трех рассмотренных типов.

Все сказанное выше относится к весовым изотермам. Концентрационные изотермы имеют реальный смысл только для обратимого отравления,

т. е. в нашем случае только для статических условий и при кинетическом характере контролирующей стадии процесса.

Поскольку функции $A=A(\Gamma)$ и $\lambda=\lambda(\Gamma)$ для всех рассматриваемых вариантов линейны, зависимость остаточной активности и относительной отравленности от π должна целиком определяться зависимостью Γ от π

$$A=A(\pi)=A[\Gamma(\pi)] \quad (7)$$

и

$$\lambda=\lambda(\pi)=\lambda[\Gamma(\pi)] \quad (7a)$$

Отсутствие корреляции между $E_{\text{кат.}}$ и Q адсорбции яда допускает различные соотношения между Γ и π .

Поверхность может быть однородна в отношении адсорбции яда, тогда

$$\lambda=1-\frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}=(1+a\pi)^{-1}=\frac{b/\pi}{1+b/\pi}, \quad (8)$$

поскольку

$$\Gamma=\frac{\Gamma_{\infty}a\pi}{1+a\pi}, \quad (8a)$$

где a —адсорбционный коэффициент

$$a=a_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad (9)$$

b —обратный адсорбционный коэффициент

$$b=\frac{1}{a}=b_0 e^{-Q/RT} \quad (9a)$$

Введем функцию y , безразмерную меру убыли активности при отравлении, связанную с λ соотношением

$$y=1-\lambda, \quad (4b)$$

При этом

$$y=1-\lambda=\left(1+\frac{b}{\pi}\right)^{-1}=\frac{a\pi}{1+a\pi}. \quad (10)$$

Таким образом действует лэнгмюровское уравнение блокировки со всеми его частными вариантами от

$$A=A_0(1-a\pi) \quad (11)$$

при

$$a\pi \ll 1$$

и до

$$A=\frac{A_0}{a\pi}=\frac{A'_0}{\pi} \quad (12)$$

при

$$a\pi \gg 1.$$

Также и в других отношениях этот тип отравления неотличим от блокировки однородной поверхности, что естественно, поскольку по отношению к адсорбции яда поверхность однородна и отсутствует какое-либо влияние неоднородности поверхности по энергии активации каталитического процесса на размещение яда.

Учет изменения молекулы яда при адсорбции

Приведенный вывод относится к микроблокировке обратимой адсорбцией без диссоциации и ассоциации адсорбированных молекул. При наличии последних $\Gamma = \Gamma(\pi)$ принимает вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{a\pi^r}{1 + a\pi^r}, \quad (13)$$

где $r=1/n$ при диссоциации на n -частей и $r=s$ при ассоциации s молекул в одну новую, отсюда

$$A(\pi) = A_0 (1 - \Gamma/\Gamma_{\infty}) = A_0 \left(1 - \frac{a\pi^r}{1 + a\pi^r} \right) = A_0 (1 + a\pi^r)^{-1}, \quad (14)$$

$$\lambda = (1 + a\pi^r)^{-1} \cong (a\pi^r)^{-1} \quad (15)$$

и

$$y = \frac{a\pi^r}{1 + a\pi^r}. \quad (16)$$

Следовательно, при отсутствии корреляции E и Q линейная зависимость A от Γ при диссоциации и ассоциации может приводить к обратной пропорциональности A и π со степенями, отличными от первой.

Диссоциация дает $r=1/n$, где n всегда целое число, не зависящее от температуры и чаще всего равное двум.

Ассоциация, напротив, дает $r=2; 3$ и т. д.

Некоррелированное поглощение яда для поверхностей, неоднородных по Q адсорбции яда

В этом случае, в зависимости от типа распределения, изотерма адсорбции $\Phi = \Phi(\pi)$ или, соответственно, $\Gamma = \Gamma(\pi)$ будет выражаться одним из известных нам уравнений [7].

При экспоненциальном распределении

$$\rho(Q) = H_{\text{exp}} (-\alpha Q) \quad (16a)$$

Изотерма будет иметь вид:

$$\Gamma \cong a\pi^{\frac{1}{n}} \quad (16b)$$

для степенного распределения

$$\rho(Q) = H(Q_{\text{max}} - Q)^{n-1}$$

соответственно

$$\Gamma^{\frac{1}{n}} \cong a \ln \pi + C \quad (16b)$$

и, наконец, для равномерного распределения $\rho(Q) = H = \text{const}$ и т. д.

$$\Gamma \cong a \ln \pi + C$$

Подстановка этих выражений для $\Gamma = \Gamma(\pi)$ в уравнение для $\lambda = \lambda(\Gamma)$ и $y = y(\Gamma)$ приводит к серии концентрационных изотерм отравления:

$$\lambda \cong 1 - a_1 \pi^{\frac{1}{n}}; \quad y \cong a_1 \pi^{\frac{1}{n}}. \quad (17)$$

$$\lambda \cong 1 - [a \ln \pi + C]^n; \quad y \cong (a \ln \pi + C)^n. \quad (18)$$

$$\lambda = 1 - a_1 \ln \pi - C; \quad y \cong a_1 \ln \pi + C \quad (19)$$

и т. д.

Для всех этих случаев характерна слабая зависимость λ и A от π при простой линейной зависимости λ и A от Γ .

Без доказательств ясно, что сравнение весовых и концентрационных изотерм в разбираемом случае является методом установления характера

изотерм адсорбции яда в тех случаях, когда прямая съемка таких изотерм затруднена.

Изостеры и изобары отравления

Пока остается в силе отсутствие корреляции между расположением яда и энергией активации каталитического процесса величина $\Psi = \Psi(\Gamma)$ не зависит от температуры, поэтому при повышении температуры $\lambda(\Gamma)$ вовсе не изменяется. При $\Gamma = \text{const}$

$$\lambda(\Gamma) = \text{const} = \Psi_{\Gamma}. \quad (20)$$

Это уравнение справедливо независимо от типа распределения по Q и E , а также независимо от происхождения линейного закона отравления. Остаточная активность

$$A_{\Gamma} = A_0 \lambda = A_0 \Psi_{\Gamma}. \quad (21)$$

изменяется с температурой в соответствии с изменением A_0 . В большинстве случаев

$$A_0 = A_{01} e^{-E_1/RT}, \quad (21a)$$

где E_1 — энергия активации наиболее активных участков.

Об изобаре отравления можно говорить только для обратимого отравления. Изобары относительного и остаточного отравления легко получить из уравнений для изотерм, записав в явном виде зависимость адсорбционных коэффициентов от температуры и приняв в уравнениях для λ и y парциальное давление яда постоянным.

Проанализируем этот вопрос подробнее для однородной поверхности и неоднородной поверхности с экспоненциальным, степенным и равномерным распределениями (по теплотам адсорбции яда).

Из уравнения (8) в первом случае следует

$$\lambda^{-1} = 1 + a\pi = 1 + a_0 \exp \left[\frac{Q}{RT} \right] \pi. \quad (22)$$

При адсорбции яда, сопровождающейся диссоциацией и ассоциацией

$$\lambda^{-1} = 1 + a\pi^r = 1 + a_0 \pi^r \exp \left[\frac{Q}{RT} \right]. \quad (23)$$

В обоих случаях, в силу постоянства π , зависимость остаточной активности от температуры одинакова:

$$\lambda^{-1} - 1 = a^1 \exp \left[\frac{Q}{RT} \right] \quad (24)$$

где $a^1 = a_0 \pi^r$ зависит различным образом от выбранного постоянного давления для адсорбции с различными изменениями молекулы и с сохранением размеров последней в неизменном виде. Заметим далее, что простой экспоненциальной функцией оказывается

$$\frac{y}{\lambda} = \lambda^{-1} - 1 = a^1 \exp \left[\frac{Q}{RT} \right]. \quad (25)$$

Отношение степени затравленности к остаточной активности экспоненциально падает с температурой. В показателе входит безразмерная теплота адсорбции яда, отнесенная к его граммолекуле и выраженная в единицах RT . Очевидно, что

$$\frac{Q}{RT} = \ln \left(\frac{y}{\lambda a^1} \right) \quad (26)$$

или

$$Q = RT \ln \left(\frac{y}{\lambda a'} \right) = RT \ln \left(\frac{y}{\lambda} \right) - C. \quad (27)$$

Но по определению $Q = \text{const}$, значит

$$\ln \frac{y}{\lambda} = \frac{C'}{T} - C. \quad (27a)$$

Для экспоненциально неоднородной поверхности с коэффициентом неоднородности α

$$y = a_1 \pi^{1/n} = a_1 \pi^{\alpha RT}, \quad (28)$$

поскольку $n = \frac{1}{\alpha RT}$ (см. [7]), откуда

$$\ln y = C_0 - \alpha RT \ln \frac{b_0}{\pi} = C_0 - C_1 T \quad (28a)$$

Наконец, для степенных и равномерных распределений

$$y^{1/n} = a \ln \pi + C \text{ и } y = a \ln \pi + C^*,$$

откуда при $\pi = \text{const}$ получаются следующие уравнения изобар:

$$y^{1/n} = C_1 - C_2 T \quad \text{и} \quad y = C_1 - C_2 T, \quad (29)$$

где:

$$C_1 = HQ_{\max}, \quad \text{а} \quad C_2 = HR(\ln b_0 - \ln \pi).$$

Все сказанное выше справедливо при любом характере контролирующей стадии в равной мере для катализа и адсорбции.

Выводы

В кинетике адсорбционных и каталитических процессов на широко неоднородных поверхностях при постоянном давлении возможны три основных случая [8]:

- 1) Постоянство скорости, т. е. ее независимость от времени с различными зависимостями скорости от парциальных давлений реагирующих веществ (от полной независимости от этой величины и до выражений, включающих концентрацию компонентов реакции в дробных степенях).
- 2) Резкое замедление скорости со временем по закону

$$w = \frac{a_1}{t^m},$$

где $m \geq 1$ при постоянстве внешних условий.

- 3) Постоянство скорости при постоянных парциальных давлениях и пропорциональность ее парциальным давлениям $p_1^{\alpha_1}$; $p_2^{\alpha_2}$, взятым в степенях α_1 , α_2 и т. д. при меняющихся парциальных давлениях, где α_1 , α_2 и т. д. целые числа.

Этим случаям соответствуют различные соотношения между E и Q процесса (адсорбции или химической гетерогенной реакции), определяющего равновесное заполнение.

Во всех этих случаях, при пренебрежении возможностью вытеснения яда молекулами компонентов реакции и обратным процессом, сохраняются те же кинетические законы, так как нелокализованное отравле-

* В этом уравнении $C = HQ_{\max} - HRT \ln b_0$.

ние соответствует пропорциональному снижению распределения без изменения его прочих свойств. Попрежнему при процессах, идущих с ростом E , справедливо равенство $E = RT \ln k_0 t$ с тем же k_0 , попрежнему для процессов с постоянным E и симбатностью E и Q

$$w = \text{const} = \rho_{E_1} \cdot k_2 = \rho_{E_1} \cdot k_{\text{exp}} \left[-\frac{E_1}{RT} \right]. \quad (30)$$

Тип кинетического уравнения и все особенности процесса, кроме абсолютного значения скорости, сохраняются прежние. Блокировка изменяет все начальные и текущие скорости в Ψ_T раз. При этом во столько же раз меняется и суммарная свободная поверхность. Действие яда вполне эквивалентно уменьшению количества катализатора или его суммарной свободной поверхности в Ψ_T раз.

Осложнения в простую картину могут вносить процессы перераспределения яда по поверхности, т. е. появление запоздалой корреляции там, где она возможна, и процессы взаимного вытеснения молекул яда реагирующими веществами, которыми мы пока пренебрегаем.

Для некоррелированного отравления характерны барические изотермы, которые при неоднородности поверхности по теплотам адсорбции яда, сочетающейся с равновесным распределением последнего по поверхности, различны для разных типов функций распределения. Пока неизвестны случаи применения этих или сходных уравнений к конкретным случаям отравления, но во всех случаях, когда зависимость λ от π слаба, разумно проверить, не окажется ли одно из уравнений от (17) до (19a) или, соответственно, от (23) до (29) лучшим выражением наблюдаемой зависимости, чем обычное уравнение блокировки Лэнгмюра. В сочетании с линейностью весовых изотерм это могло бы служить хорошим доказательством неоднородности поверхности по Q и доводом в пользу отсутствия корреляции Q_T и $E_{\text{кат}}$, как основной причины линейности весовых изотерм. Можно надеяться, что в определенных случаях указанные уравнения смогут быть успешно использованы для установления вида изотермы адсорбции контактного яда. Препятствием здесь является отмечавшаяся в начале статьи скудость количественных данных по отравлению. Это делает невозможным выяснение распространенности разобранных типа отравления по литературным данным. Для этого потребуются специальные экспериментальные работы, постановка которых весьма актуальна.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
30. VIII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, ЖПХ (1947). Юбилейный номер.
2. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Монография. 1948 изд. АН СССР; С. З. Рогинский, О. М. Тодес, Acta Phys.-Chim. 20, 307, 695 (1945).
3. С. З. Рогинский, ДАН 47, 497, 579 (1945).
4. W. W. Russell and L. I. Ghering, 5. Am. Chem. Soc. 57, 2544 (1935); H. S. Taylor, 12 Rep. of the Com. of Cont. Catalys. 91, New York, 1940.
5. Я. Б. Зельдович, К теории реакций на порошкообразном материале, ЖФХ 13, 163 (1939).
6. С. Я. Пшежецкий и Р. Н. Рубинштейн, ЖФХ, 20, 1127 (1946), 21, 449 (1947).
7. С. З. Рогинский, ЖФХ 19, 185 (1945).
8. С. З. Рогинский, ДАН 47, 430 (1945).