

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ЛЕВИН

**К ВОПРОСУ О МЕТОДИКЕ АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ
НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 28 X 1947)

Теория адсорбционных и каталитических процессов значительно продвинулась вперед в результате того, что в рассмотрение был включен факт неоднородности поверхности твердых тел. Посвященные этому вопросу работы как иностранных (1-4), так, главным образом, советских исследователей (5-8, 12) успешно объяснили ряд наблюдаемых на опыте отклонений от элементарной теории, разработанной для однородной поверхности.

Неоднородность поверхности в отношении свойства z обычно выражают функцией распределения $\rho(z) = dS/dz$, где S — величина поверхности. Если другое свойство F зависит от z , то значение F для

всей поверхности в целом выразится интегралом $\int_{z_1}^{z_2} f(z) \rho(z) dz$, где

$f(z)$ — зависимость свойства F от z для однородной поверхности, z_1 и z_2 — соответственно, минимальное и максимальное значения z для данной поверхности. При этом для поверхности конечных размеров $\int_{z_1}^{z_2} \rho(z) dz = \text{const}$. Обычно принимают $\text{const} = 1$. Зная $f(z)$ и $\rho(z)$, можно найти закономерность, имеющую место на неоднородной поверхности.

Большой интерес представляет обратная задача: по найденным экспериментально характеристикам поверхности установить вид функции распределения. Если известна зависимость F от параметра ξ и известна функция $f(z, \xi)$ для однородной поверхности, то

$$F(\xi) = \int_{z_1}^{z_2} f(z, \xi) \rho(z) dz. \quad (1)$$

Решив интегральное уравнение (1), мы найдем неизвестную функцию $\rho(z)$.

С. З. Рогинским (6) был предложен общий метод приближенного решения обратной задачи. Для функций распределения по теплотам адсорбции $\rho_1(Q)$ и по энергиям активации активированной адсорбции $\rho_2(E)$ им были получены выражения:

$$\begin{aligned} \rho_1(Q) &\sim dq(p)/d(\ln p), & p &= b_0 \exp(-Q/RT); \\ \rho_2(E) &\sim dq(t)/d(\ln t), & t &= [\exp(E/RT)]/k_0, \end{aligned} \quad (2)$$

где $q(p)$ и $q(t)$, соответственно, равновесная и кинетическая изотермы адсорбции; $b_0 \exp(-Q/RT)$ — обратный адсорбционный коэффициент; $[\exp(E/RT)]/k_0$ — величина, обратная константе скорости адсорбции; t — время; p — давление.

Простота этих закономерностей позволила С. З. Рогиנסкому развить на их основе стройную теорию процессов на неоднородных поверхностях (6,7,12). Однако этот метод применим с удовлетворительной точностью лишь для медленно и плавно изменяющихся функций $\rho(z)$ и при условии, что $z_2 - z_1$ не меньше некоторой определенной величины. Поэтому представляет интерес найти метод определения $\rho(z)$, свободный от указанных ограничений. Для функции распределения по теплотам адсорбции $\rho(Q)$ такой метод предложен М. Темкиным и В. Левичем (9); ряд методов для решения той же задачи дан О. М. Тодесом.

В настоящей работе предлагается способ нахождения функции распределения по энергиям активации активированной адсорбции из кинетической изотермы адсорбции.

При отсутствии взаимодействия между адсорбированными частицами для необратимой адсорбции без перераспределения или при наличии последнего, но при условии антибатности энергий активации и теплот адсорбции зависимость доли свободной поверхности ψ от времени при постоянном давлении адсорбтива согласно (1) может быть выражена уравнением

$$\psi(t) = \int_{E_1}^{E_2} e^{-k_0 t \exp(-E/RT)} \rho_0(E) dE, \quad (3)$$

где $k_0 = k_0' p^\alpha$. Функцию $\psi(t)$ считаем известной из эксперимента. Надлежит найти функцию $\rho_0(E)$. Положив $E_1 = 0$, $E_2 = \infty$ и введя обозначения $y = \ln t$ и $x = E/RT$, мы получим уравнение

$$\varphi(y) = \int_0^{\infty} e^{-k_0 \exp(y-x)} \rho(x) dx, \quad (4)$$

где $\varphi(y) = \psi(e^y) = \psi(t)$, а $\rho(x) dx = \rho_0(E) dE = RT \rho_0(RTx) dx$. Можно показать, что к функции $\varphi(y)$ применимо преобразование Лапласа (10), с помощью которого из (4) получается равенство

$$\Phi(s) = k_0^s \Gamma(-s) R(s), \quad (5)$$

где $\Phi(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-sy} \varphi(y) dy$; $R(s) = \int_0^{\infty} e^{-sx} \rho(x) dx$; $s = \sigma + i\tau$,

причем σ — постоянная ($\sigma < 0$), а τ — вещественная переменная. Из (5) обращением преобразования Лапласа находим

$$\rho(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{e^{sx} \Phi(s) ds}{k_0^s \Gamma(-s)}. \quad (6)$$

Если функция $\psi(t)$ задана аналитически, то, вычислив $\Phi(s)$, трудно определить искомую функцию $\rho_0(E) = \rho(x) dx/dE = \rho(E/RT)/RT$. Представим решение (6) в несколько ином виде. $1/\Gamma(-s)$ есть регулярная функция (11) и может быть разложена в степенной ряд:

$1/\Gamma(-s) = \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m (-1)^m s^m$. Подставив этот ряд в (6), мы получим

$$\begin{aligned} \rho(x) &= \frac{1}{2\pi i} \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m (-1)^m \frac{d^m}{dx^m} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} e^{s(x - \ln k_0)} \Phi(s) ds = \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m (-1)^m \varphi^{(m)}(x - \ln k_0). \end{aligned} \quad (7)$$

Нетрудно видеть, что первый член ряда (7) совпадает с формулой (2) С. З. Рогинского (коэффициент α_1 равен единице):

$$\rho(x) \cong \varphi'(x - \ln k_0) \sim -d\psi(t)/d(\ln t) \sim dq(t)/d(\ln t), \quad t = [\exp(E/RT)]/k_0.$$

Для практического пользования решением (6) необходимо предварительно аппроксимировать экспериментальные данные эмпирической формулой. Однако не всякая формула годится для этой цели. Прежде всего для вычисления $\Phi(s)$ требуется знание $\varphi(y)$ на отрезке $-\infty < y < +\infty$ и, следовательно, аппроксимирующая функция должна правильно отражать $\varphi(y)$ на этом отрезке; кроме того, необходимо получение экспериментальных данных в возможно большем интервале времен. Далее, так как $\varphi(y)$ удовлетворяет исходному интегральному уравнению (4), то и аппроксимирующая функция должна удовлетворять этому уравнению. Последнее ограничение весьма суживает класс функций, пригодных для аппроксимации. Ниже излагается другой метод нахождения $\rho(x)$, свободный от указанных трудностей.

Уравнение (4) может быть записано также в виде

$$\psi(t) = \int_0^{k_0} e^{-kt} \vartheta(k) dk, \quad (8)$$

где $\vartheta(k) dk = \rho(x) dx$ и $k = k_0 e^{-x}$. Допустим, что $\vartheta(k)$ представима в виде ряда $\vartheta(k) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n k^{n-1}$. Тогда уравнение (8) после интегрирования примет вид

$$\psi(t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \Gamma(n) \left(1 - e^{-k_0 t} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(k_0 t)^m}{m!} \right) / t^n. \quad (9)$$

Оборвав ряд (9) на каком-либо члене $n=l$, мы получим выражение

$$\psi(t) \cong \sum_{n=1}^l a_n \Gamma(n) \left(1 - e^{-k_0 t} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(k_0 t)^m}{m!} \right) / t^n. \quad (10)$$

Можно показать, что при больших значениях $k_0 t$ членами с $\exp(-k_0 t)$ в (10) можно пренебречь и представить $\psi(t)$ в виде

$$\psi(t) \cong \sum_{n=1}^l a_n \Gamma(n) / t^n. \quad (11)$$

Представив опытные данные в виде полинома (11), нетрудно определить коэффициенты a_n и затем найти $\rho(x)$: $\rho(x) = \sum_{n=1}^l a_n k_0^n \exp(-nx)$. Величину k_0 определим из следующих соображений. Согласно (11) $\rho_0(E) \cong \sum_{n=1}^l b_n e^{-\mu n E}$, где $b_n = a_n k_0^n / RT$, а $\mu = 1/RT$, причем b_n и μ не зависят от T . Пусть теперь $\mu \neq 1/RT$. Тогда

$$\vartheta(k) \cong \sum_{n=1}^l b_n RT k^{\mu n RT - 1} / k_0^{\mu n RT}$$

и, согласно (8), аналогично (11) $\psi(t) \cong \sum_{n=1}^l b_n RT \Gamma(\mu n RT) / (k_0 t)^{\mu n RT}$ (можно показать, что выражения типа (11) справедливы и при $\mu n RT$ нецелых). При достаточно больших значениях $k_0 t$ можно пренебречь высшими степенями $k_0 t$ и тогда $\psi(t) \cong b_1 RT \Gamma(\mu RT) / (k_0 t)^{\mu RT}$, откуда при

двух различных температурах T_1 и T_2 и одинаковых значениях ψ :
 $\ln k_0 = (T_2 \ln t_2 - T_1 \ln t_1) / (T_1 - T_2) + \{ \ln [T_1 \Gamma(\mu RT_1) / T_2 \Gamma(\mu RT_2)] \} / \mu R (T_1 - T_2)$.
 Выбрав какое-либо определенное значение μ , мы можем по данным опытов при двух различных температурах определить k_0 .

Если из опыта известна не величина свободной поверхности ψ , а количество адсорбированного вещества q , то из очевидного соотношения:

$$q = S(1 - \psi) / s_0 = (1 - \psi) \beta, \quad (12)$$

где S — поверхность адсорбента, а s_0 — величина поверхности, приходящаяся на одну адсорбированную молекулу, с помощью (11) мы по-

лучим выражение $q(t) \cong \beta - \sum_{n=1}^t c_n / t^n$, где $c_n = a_n \beta \Gamma(n)$, в котором коэффициенты β и c_n легко определяются с помощью опытных данных.

Применяя изложенную методику, оказывается возможным попутно оценить величину эффективной поверхности адсорбента, а также определить порядок, которому следует процесс адсорбции по давлению адсорбтива. Как ясно из (12), коэффициент β равен числу молекул, уместяющихся на поверхности при полном покрытии последней. Очевидно, $S = s_0 \beta$. Приняв из каких-либо соображений величину s_0 , мы можем вычислить поверхность S .

Согласно нашим обозначениям, $k_0 = k'_0 p^\alpha$, где k'_0 не зависит от давления. Определив значения k_0 при двух различных давлениях, мы можем узнать порядок α из очевидного равенства $\alpha = (\log k_{0,1} - \log k_{0,2}) / (\log p_1 - \log p_2)$, где $k_{0,1}$ и $k_{0,2}$ — значения, определенные, соответственно, при давлениях p_1 и p_2 . Можно определить α и несколько иначе. При двух различных давлениях, но одинаковых значениях ψ , согласно уравнению (4) имеет место равенство $\exp(-k'_0 p_1^\alpha t_1 e^{-x}) = \exp(-k'_0 p_2^\alpha t_2 e^{-x})$, откуда $\alpha = (\log t_2 - \log t_1) / (\log p_1 - \log p_2)$.

Все изложенное справедливо при условии постоянства давления в течение процесса адсорбции. В случае же меняющегося давления ядром уравнения (3) вместо $\exp(-k_0 t e^{-E/RT})$ будет выражение

$$\exp \left[-k''_0 e^{-E/RT} \int_0^t (p/p_0)^\alpha dt \right] = \exp(-k''_0 \tau e^{-E/RT}),$$

где $k''_0 = k'_0 p_0^\alpha$; $\tau = \int_0^t (p/p_0)^\alpha dt$ и p_0 — начальное давление адсорбтива.

Очевидно, что все предыдущие рассуждения, проведенные для постоянного давления, останутся справедливыми и для меняющегося давления, если повсюду вместо времени t подставить условное время τ , а вместо k'_0 подставить k''_0 . Зная из опыта зависимость давления от времени, величину τ можно подсчитать, например, графически.

Отдел катализа и топочимии
 Института физической химии
 Академии Наук СССР

Поступило
 28 X 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Palmer and H. Constable, Proc. Roy. Soc., A, 108, 356 (1925). ² R. Pease, J. Amer. Chem. Soc., 45, 2296 (1923). ³ X. Тейлор и Н. Джонс, ЖФХ, 6, 181 (1935). ⁴ E. Cremer u. K. Flügge, Z. Phys. Chem., 41 (B), 453 (1938). ⁵ L. B. Zeldowitsch, Acta Phys. Chim. URSS, 1, 961 (1935). ⁶ С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 14 (1945); ДАН, 45, №№ 2, 5 (1944); Acta Phys. Chim. URSS, 20, 927 (1945); ЖФХ, 19, 186 (1945). ⁷ S. Roginsky and O. Todes, Acta Phys. Chim. URSS, 20, 308 (1945). ⁸ М. И. Темкин, ЖФХ, 15, 296 (1941). ⁹ М. Темкин и В. Левич, ЖФХ, 20, 1441 (1946). ¹⁰ В. И. Смирнов, Курс высшей математики, IV. ¹¹ В. И. Смирнов, Курс высшей математики, III, 1933. ¹² С. З. Рогинский, Абсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, изд. АН СССР, 1948.