

Н. П. КЕЙЕР и Н. М. МАНЬКО

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АКТИВИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ
КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА НА УГЛЯХ С РАЗЛИЧНЫМ
СОДЕРЖАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 16 II 1952)

В качестве основного угля изучался активированный березовый уголь. Этот уголь обеззоливался обработкой раствором фтористого натрия в азотной кислоте, при этом содержание зольных примесей снижалось почти в 10 раз — от 3,0 до 0,4%. В обеззоленный уголь искусственно вводились* соли металлов: К, Са, Fe, Ni, Ag и Pt в количестве 1% к весу угля в расчете на металл.

Изучение активированной адсорбции** кислорода и водорода на серии углей, содержащих различные минеральные примеси, показало, что эти угли обладают сильно различающимися адсорбционными свойствами. Адсорбция изучалась в интервале времени, меняющемся более чем в 1000 раз. На рис. 1 и 2 представлены кинетические изотермы адсорбции кислорода при 182° и водорода при 485°; по оси ординат отложена величина адсорбции (в см³/г НТД), по оси абсцисс — время. Эти графики показывают, что содержание минеральных примесей может влиять в двух направлениях: некоторые добавки, как, например, Fe, снижают скорость адсорбции; Са, К и Pt, напротив, сильно увеличивают ее по сравнению со скоростью на исходном обеззоленном угле. Величина степени изменения не сохраняется по мере протекания адсорбции.

Адсорбционная способность металлических солей проверялась нами нанесением их на силикагель марки ШС. Адсорбция водорода на силикагеле невелика (рис. 2, 9); адсорбция на силикагеле с указанными добавками практически не отличается от адсорбции на чистом силикагеле.

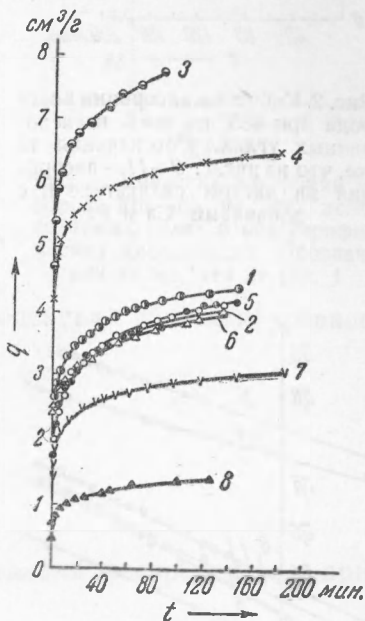


Рис. 1. Кинетика адсорбции кислорода при 182° на всех исследованных углях: 1—зольном, 2—очищенном, 3—с добавкой 1% калия, 4—с добавкой 1% кальция, 5—с добавкой 1% платины, 6—с добавкой 1% серебра, 7—с добавкой 1% никеля, 8—с добавкой 1% железа

* Введение этих металлов, за исключением К и Pt, производилось в одинаковых условиях, пропиткой навески угля в растворе азотнокислотных солей металлов с последующим высушиванием углей при температуре 150—200° в сушильном шкафу. Калий вводился в виде карбоната.

** Измерение адсорбции и условия тренировки почти не отличались от описанных ранее (1).

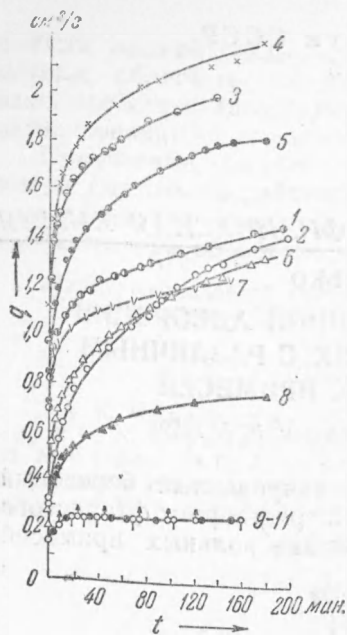


Рис. 2. Кинетика адсорбции водорода при 485° на всех исследованных углях. Обозначения те же, что на рис. 1. 9—11— адсорбция на чистом силикагеле и с добавками Са и Pt

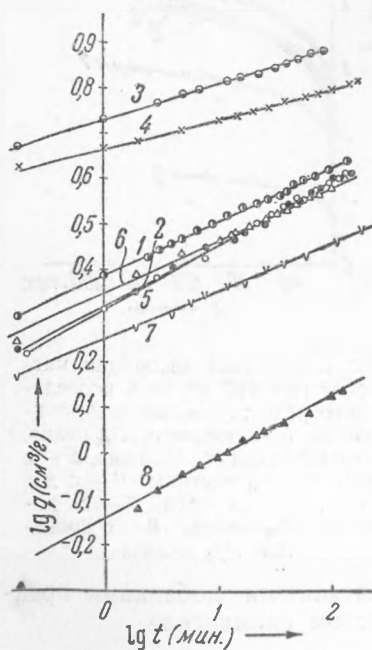


Рис. 3. Кинетика адсорбции кислорода при 182° на всех исследованных углях в билогарифмических координатах. Обозначения те же, что на рис. 1

Как и для адсорбции на сахарном угле, все кинетические изотермы удовлетворяют зависимости

$$q = At^{\alpha RT}. \quad (1)$$

На рис. 3 и 4 представлены графики кинетических изотерм в билогарифмических координатах. В этих координатах кинетические изотермы адсорбции изображаются прямыми; адсорбция на углях с различными добавками отличается наклоном и расположением прямых. В табл. 1 приведены значения постоянных A и αRT , определяющих кинетическую изотерму адсорбции.

Как уже отмечалось ранее (1), отклонение кинетики адсорбции от закона для однородной поверхности может быть объяснено либо наличием сил взаимодействия между адсорбированными молекулами, либо неоднородностью активных центров на поверхности. Применяя обычный водород и дейтерий, с помощью дифференциального изотопного метода был однозначно доказан неоднородный характер активных адсорбционных центров для ряда активных контактов, в том числе и для сахарного угля (2).

Считая, что причиной отклонения кинетики адсорбции от уравнения первого порядка является неоднородность активных центров по энергиям активации адсорбции, мы произвели обработку опытных данных, руководствуясь теорией процессов на неоднородных поверхностях С. З. Рогинского (3). В этой теории показано, что неоднородная поверхность с набором активных центров по энергиям активации, характеризующимся экспоненциальным типом функции распределения

$$\rho(E) = He^{\alpha E}, \quad (2)$$

приводит к билогарифмическому закону кинетики, полученному нами экспериментально. Коэффициент «неоднородности» α и предэкспоненциальная постоянная H определяются параметрами кинетической изотермы адсорбции (4). В табл. 2 представлены найденные константы функции распределения активных центров по энергиям активации адсорбции.

При вычислении постоянных A и H величины адсорбции подставлялись в долях заполнения поверхности.

Присутствие минеральных добавок значительно изменяет набор активных центров. Например, добавка Са, К, Pt, Ni

дает повышенное число активных центров с низкими значениями энергий активации; на угле с Fe, напротив, активные центры с малыми энергиями активации почти отсутствуют.

Из табл. 2 следует, что присутствие зольных элементов может как увеличивать, так и уменьшать постоянную H , характеризующую функцию распределения, постоянная же α во всех случаях уменьшается, но в различной степени, в зависимости от химической природы добавки.

Характерно, что одна и та же добавка влияет неодинаково на функцию распределения активных центров для адсорбции кислорода и водорода. Это согласуется со сделанным ранее выводом, что адсорбция этих газов происходит на различных адсорбционных центрах (1).

Для Са исследовалось влияние количества введенной добавки на адсорбцию и статистику активных центров. Наиболее сильное действие оказывает первая малая доля вводимой добавки; увеличение добавки сверх 0,1% почти не влияет на адсорбцию.

Из табл. 3 видно, что по мере увеличения количества вводимой добавки меняются обе постоянные: α уменьшается, а H растет.

Степень неоднородности активной поверхности ϵ приблизительно может быть оценена с помощью уравнения, предложенного Левиным и Манько

$$\epsilon = \frac{1}{\rho(E)} = \frac{1}{\int_{E_0}^{E_{\max}} \rho^2(E) dE}, \quad (3)$$

которое для экспоненциального вида функции распределения приводит к выражению

Таблица 1

Значение постоянных A и αRT кинетических изотерм адсорбции водорода и кислорода

Уголь	Адсорбция водорода				Адсорбция кислорода			
	350°		485°		100°		182°	
	A	αRT	A	αRT	A	αRT	A	αRT
Зольный	0,6	0,097	0,8	0,107	1,7	0,090	2,4	0,120
Обеззолненный	0,2	0,233	0,3	0,300	1,3	1,050	2,1	0,135
С добавкой: 1% Ni	0,7	0,075	0,8	0,089	1,1	0,091	1,8	0,109
1% Pt	0,7	0,107	0,9	0,141	1,4	0,102	2,1	0,135
1% K	1,0	0,092	1,2	0,106	4,3	0,063	5,3	0,078
1% Ca	1,2	0,070	1,3	0,098	4,0	0,045	4,6	0,062
1% Ag	0,3	0,169	0,43	0,221	1,7	0,086	2,2	0,115
1% Fe	0,1	0,158	0,31	0,183	0,4	0,103	0,8	0,135

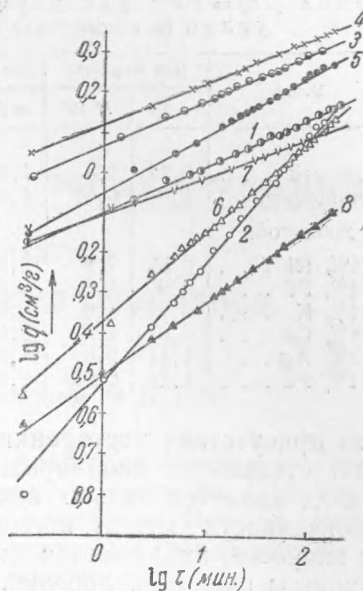


Рис. 4. Кинетика адсорбции водорода при 485° на всех исследованных углях в билгарифмических координатах. Обозначения те же, что на рис. 1

Таблица 2

Значение постоянных, характеризующих функцию распределения $\rho(E) = He^{\alpha E}$ для изученных углей (в г-моль/кал)

Уголь	Для водорода		Для кислорода	
	$\alpha \cdot 10^4$	$H \cdot 10^7$	$\alpha \cdot 10^4$	$H \cdot 10^7$
Зольный	0,74	1,4	1,25	3,92
Очищенный . . .	1,93	0,07	1,45	1,41
С добавкой:				
1% Ni	0,59	1,9	1,21	2,02
1% Pt	0,90	1,9	1,42	2,89
1% K	0,72	2,0	0,81	9,31
1% Ca	0,63	2,9	0,64	8,90
1% Ag	1,41	0,5	1,20	3,98
1% Fe	1,24	0,014	1,40	0,30

Таблица 3

Уголь	$\alpha \cdot 10^4$ г-моль/кал	$H \cdot 10^7$ г-моль/кал
Очищенный . . .	1,93	0,07
0,01% Ca	1,00	0,7
0,1% Ca	0,61	2,1
1,0% Ca	0,6	2,8

$$e = \frac{2}{\alpha + 2He^{\alpha E_0}} \approx \frac{2}{\alpha} \quad (4)$$

Таким образом, обратная величина коэффициента α непосредственно характеризует степень неоднородности поверхности.

Из наших данных следует, что присутствие посторонних примесей на поверхности угля увеличивает степень ее неоднородности. Следует, однако, отметить, что этот вывод является только качественным, так как нет прямой пропорциональности между количеством примеси вообще и коэффициентом α ; напротив, наблюдается сильнейшая зависимость α и H от химической природы вводимой добавки. Из табл. 3 следует, что коэффициент α в области малых заполнений ниже 0,1% Ca приблизительно пропорционален логарифму количества введенной добавки (считая в исходном угле 10^{-5} % Ca), однако при дальнейшем ее увеличении наблюдается более слабая зависимость как α , так и H , которые при определенном содержании примеси стабилизируются. Сходные закономерности следуют из данных Р. Х. Бурштейн⁽⁵⁾ по зависимости кинетики адсорбции от количества введенной Pt на сахарном угле. Это говорит в пользу единого механизма действия указанных добавок на структуру активной поверхности. Можно предположить, что действие оказывает только та часть примеси, которая адсорбирована на поверхности угля. При введении же примеси свыше определенного количества начинается кристаллизация ее на поверхности, которая обнаруживается с помощью рентгена. Вещество, образующее кристаллики, по всей вероятности, не оказывает влияния на свойства активной поверхности.

Обнаруженное в работе сильное влияние примесей на формирование активной поверхности, несомненно, имеет глубокую физическую связь с влиянием промоторов, модификаторов и ядов в катализе.

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинскому за ценные советы и интерес к работе.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
5 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. П. Кейер и С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 571 (1947).
² Н. П. Кейер, Тр. Всесоюз. совещ. по катализу, Киев, 1950. ³ С. З. Рогинский, Теория процессов на неоднородных поверхностях, изд. АН СССР, 1948.
⁴ Н. П. Кейер, ДАН, 72, 1071 (1950). ⁵ Р. Х. Бурштейн, Докт. диссертация, Ин-т им. Карпова, М., 1940.