

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. В. АНТИПИНА и А. В. ФРОСТ

**О НОВОМ ВИДЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЕЛИЧИНЫ АДСОРБЦИИ  
ОТ ДАВЛЕНИЯ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 18 IV 1952)

В настоящей работе проводилось измерение сорбции паров этилового спирта при температурах 108, 150 и 188° и этилового эфира при температуре 188° на окиси алюминия, полученной в парообразной фазе гидролизом спектроскопически чистого хлористого алюминия (1). Полученная окись алюминия использовалась в качестве катализатора для дегидратации этилового спирта.

Сорбция паров этилового спирта и этилового эфира изучалась на двух образцах катализаторов: на катализаторе, доведенном до постоянной активности («стабильный»), и на катализаторе, только прокаленном при температуре 550°.

Измерение адсорбции проводилось на установке, подробно описанной в предыдущей работе (2).

Результаты измерений сорбции паров этилового спирта и этилового эфира показали, что при малых давлениях наблюдается быстрое возрастание сорбированного количества с увеличением давления; однако при дальнейшем росте давления сорбированное количество сохраняет постоянное значение в большом интервале значений. Из графиков зависимости обратной величины адсорбируемого количества  $1/x$  и обратного давления  $1/p$  (см. рис. 1, 2 и 3) видно, что при больших значениях давлений появляется отрезок, параллельный оси абсцисс. То же самое имеет место при снятии сорбции паров воды при температуре 310° (см. рис. 4).

Изотермы такого рода хорошо описываются уравнением вида:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{d}{p} - a' + \sqrt{\left(\frac{b}{p} - a'^2\right)^2 + c^2 + 1}, \quad (1)$$

где  $\theta$  — доля занятой поверхности;  $p$  — давление;  $d$  — постоянная величина, имеющая размерность давления и связанная с адсорбционным коэффициентом  $b$  соотношением  $d \cong 1/b$  (следовательно, величина

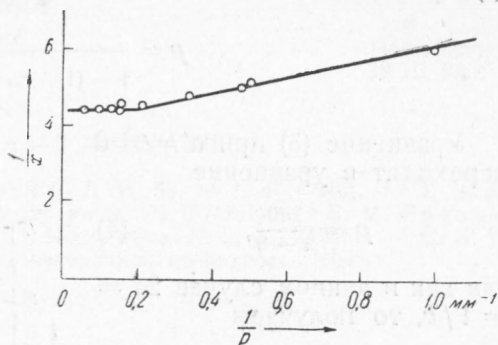


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров  $C_2H_5OH$  на  $Al_2O_3$  при 150°. Стабильный катализатор

постоянна для данного опыта и не зависит от давления и степени заполнения, а зависит только от температуры, от природы адсорбента и адсорбируемого вещества);  $a'$  — постоянная безразмерная константа, не зависит от условий опыта, а определяется только природой адсор-

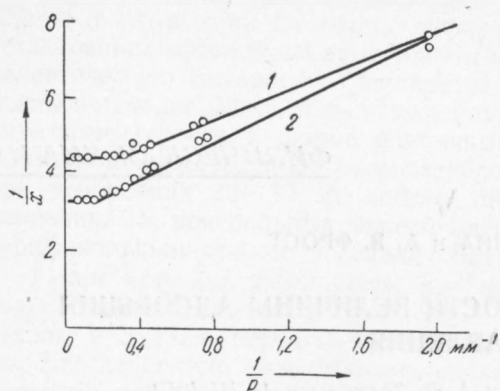


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров  $C_2H_5OH$  на  $Al_2O_3$  при  $188^\circ$ . 1 — стабильный катализатор, 2 — прокаленный

бировавшего вещества и адсорбента;  $c$  — постоянная безразмерная константа, зависящая только от природы адсорбента и адсорбируемого вещества; величина этой константы определяет плавность перехода от прямой, параллельной оси абсцисс, к прямой  $kl$  (рис. 3). При  $c = 0$  обе прямые сливаются в одну.

Из уравнения (1) можно найти выражение для давления

$$p = \frac{2d\theta(1-\theta)}{1-2(1-a')\theta + (1-2a'-c^2)\theta^2} \quad (2)$$

или, разделив числитель и знаменатель на  $1-\theta$ , получаем:

$$p = \frac{2d\theta}{1 - (1-2a')\theta - \frac{c^2\theta^2}{1-\theta}} \quad (3)$$

Уравнение (3) при  $a' = c = 0$  переходит в уравнение

$$p = \frac{2d\theta}{1-\theta}, \quad (4)$$

так как в данном случае  $2d = 1/b$ , то получаем

$$p = \frac{1}{b} \frac{\theta}{1-\theta}. \quad (5)$$

Последнее уравнение (5) есть изотерма адсорбции одного вещества на однородной адсорбционной поверхности.

Таким образом, зависимость величины адсорбции от давления и предложенное в данной статье уравнение показывают, что адсорбция проходит на однородной поверхности; на это указывают граничные условия ( $a' = c = 0$ ), при которых предложенное нами уравнение превращается в уравнение Лэнгмюра (см. уравнение (5)).

Подобное отклонение от изотермы Лэнгмюра было обнаружено и в работе В. М. Грязнова (3) при изучении кинетики гидрирования над палладиевыми катализаторами. Было показано, что зависимость скорости реакции гидрирования от давления водорода не подчиняется уравнениям, выведенным на основании изотерм Лэнгмюра и Фрейндлиха. Скорость реакции становится независимой от давления водо-

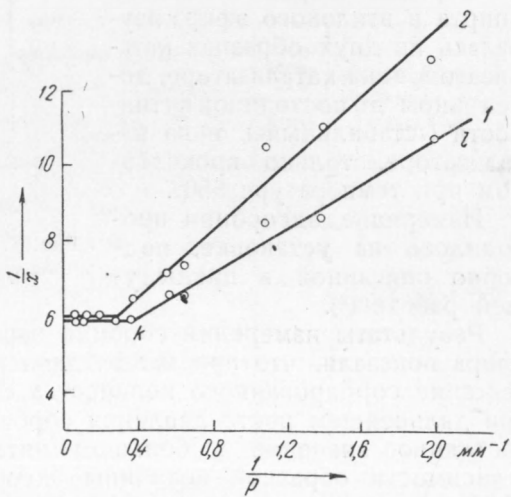


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров  $(C_2H_5)_2O$  на  $Al_2O_3$  при  $188^\circ$ . 1 — стабильный катализатор, 2 — прокаленный

рода гораздо раньше, чем этого требует изотерма Лэнгмюра. Такой результат был получен на 6 образцах катализатора, полученного нанесением палладия на силикагель.

Эти факты, а также зависимость величины адсорбции от давления, разбиравшаяся выше, интересны тем, что все до сих пор наблюдаемые отклонения от изотермы Лэнгмюра приводили к кривым (построенным в координатах  $1/\theta - 1/p$ ), в которых производная обратного значения величины адсорбции уменьшалась с ростом  $-1/p$ . Подобные отклонения объяснялись обычно уравнением изотермы Фрейндлиха и приписывались неоднородности адсорбционной поверхности (4).

Предложить какое-нибудь другое толкование наблюдаемой зависимости адсорбированного количества от давления пока еще трудно, так как представления об образовании химического соединения при температурах 100—300° и диссоциации его при более высоких температурах не согласуются с наблюдаемыми экспериментальными фактами.

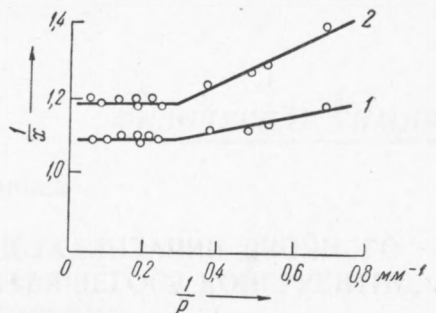


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров  $H_2O$  на  $Al_2O_3$  при 310°. 1 — стабильный катализатор, 2 — прокаленный

Поступило  
19 III 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. В. Антипина и А. В. Фрост, ДАН, 53, № 1, 47 (1946). <sup>2</sup> Т. В. Антипина и А. В. Фрост, Вестн. Моск. ун-та, № 6 (1952). <sup>3</sup> В. М. Грязнов, Л. К. Усова и А. В. Фрост, Вестн. Моск. ун-та, № 3, 107 (1949). <sup>4</sup> С. З. Рогинский, Кинетика и адсорбция на неоднородной поверхности, 1948.